

# Σημειώσεις σε συνεχείς μεταβάσεις φάσης

Χ. Αναστόπουλος

Για το μεταπτυχιακό μάθημα Στατιστικής Φυσικής

Τμήμα φυσικής Πανεπιστήμιο Πατρών

8 Μαΐου 2009

## Περίληψη

Οι σημειώσεις αυτές ασχολούνται με τα παρακάτω θέματα: γενική θεώρηση των μεταβάσεων φάσης, θερμοδυναμική περιγραφή αυτών, η καθολικότητα στις συνεχείς μεταβάσεις φάσης, κρίσιμοι εκθέτες και διακλιμάκωση, η θεωρία Landau για τις μεταβάσεις φάσης, η στατιστική μηχανική περιγραφή των μεταβάσεων φάσης, οι βασικές αρχές της θεωρίας μέσου πεδίου. Στις σημειώσεις περιλαμβάνονται προβλήματα προς επίλυση και σχετική βιβλιογραφία.

## 1 Γενικά περί μεταβάσεων φάσης

Οι μεταβάσεις φάσης αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες φαινομένων που εξετάζονται από τη στατιστική μηχανική (και από τη φυσική της συμπυκνωμένης ύλης). Η αιτία είναι προφανής: οι μεταβάσεις φάσης είναι από τα πιο εντυπωσιακά φυσικά φαινόμενα, με μεγάλη τεχνολογική σημασία από την αρχαιότητα (π.χ. το λιώσιμο των μετάλλων) ως σήμερα (π.χ. η εξάτμιση της βενζίνης στο καρμπυρατέρ).

Οι σημειώσεις αφορούν τη μελέτη μίας συγκεκριμένης υποκατηγορίας μεταβάσεων φάσης, τις λεγόμενες *συνεχείς μεταβάσεις φάσης*. Αυτού του είδους οι μεταβάσεις έχουν *ιδιάζοντα* χαρακτηριστικά, η περιγραφή των οποίων θα είναι το κύριο θέμα του μαθήματος.

Οι περισσότερες μεταβάσεις φάσεως που παρατηρούμε είναι μεταβάσεις *πρώτης τάξης*, δηλαδή κατά την αλλαγή φάσης απορροφάται ή εκλύεται *λανθάνουσα θερμότητα*. Όταν θερμαίνουμε το νερό στην υγρή του φάση και φτάσουμε στο σημείο βρασμού, τότε το νερό αρχίζει να εξαερώνεται, αλλά η θερμοκρασία του δεν αλλάζει όση θερμότητα κι αν του προσφέρουμε μέχρι να εξαερωθεί πλήρως. Η προσδιδόμενη θερμότητα απορροφάται από τα μόρια του νερού, έτσι ώστε να αυξήσει την κινητική τους ενέργεια και να τους επιτρέψει να ξεφύγουν από το έντονα ελκτικά δυναμικό αλληλεπίδρασης που χαρακτηρίζει την υγρή φάση. Με αυτόν τον τρόπο η ουσία μεταβαίνει στην αέρια φάση, όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι αμελητέες (εκτός από τις στιγμές των μεταξύ τους συγκρούσεων.).

Η αντίστροφη συμπεριφορά χαρακτηρίζει τη μετάβαση από την υγρή στη στερεά φάση. Ψύχουμε το υγρό και φτάνουμε στην κρίσιμη θερμοκρασία, όπου σχηματίζεται ο πάγος. Τότε το νερό εκλύει θερμότητα—αυτή σηματοδοτεί το γεγονός ότι τα μόρια του νερού

επαναδιατάσσονται σε ένα εξαγωνικό πλέγμα (αντί να κινούνται ελεύθερα), του οποίου η εσωτερική ενέργεια είναι μικρότερη αυτής της υγρής φάσης. Υπάρχει λοιπόν ένα ενεργειακό φράγμα μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων.

Στις συνεχείς μεταβάσεις φάσης δεν εκλείπει ή απορροφάται λανθάνουσα ενέργεια. Παραδειγματική συνεχής μετάβαση είναι η μετατροπή του σιδήρου στη θερμοκρασία Κιουρί  $T_c = 1043K$  από παραμαγνητικό σε σιδηρομαγνητικό υλικό. Για  $T > T_c$  ο σίδηρος είναι παραμαγνητικό μέταλλο (όπως ο χαλκός): απουσία μαγνητικού πεδίου το υλικό δεν είναι μαγνητισμένο και αν ένα δείγμα σιδήρου βρεθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$ , τότε η μαγνήτιση ανά μονάδα μάζας  $\mathbf{m}$  του υλικού είναι (για ασθενή πεδία) ανάλογη του  $\mathbf{B}$ , δηλαδή  $\mathbf{m} = \mu\mathbf{B}$ . Στη σιδηρομαγνητική φάση ( $T < T_c$ ), το δείγμα είναι μόνιμα μαγνητισμένο ακόμα και απουσία εξωτερικού πεδίου. Αν εφαρμοστεί εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{B}$ , η μαγνήτιση γίνεται σχεδόν στιγμιαία παράλληλη στο  $\mathbf{B}$ .

Το σημαντικό στην παραπάνω μετάβαση φάσης είναι ότι η μαγνήτιση του υλικού είναι συνεχής συνάρτηση της θερμοκρασίας. Αν θερμάνουμε ένα κομμάτι σιδήρου στη σιδηρομαγνητική του φάση (απουσία εξωτερικού πεδίου) η μαγνήτιση του μειώνεται συνεχώς, έως ότου να μηδενιστεί για  $T = T_c$ . Αυτό είναι το βασικό χαρακτηριστικό των συνεχών μεταβάσεων φάσης: οι άμεσα παρατηρήσιμες ιδιότητες του υλικού δεν αλλάζουν ασυνεχώς στη θερμοκρασία μετάβασης. (Στη συνέχεια θα δούμε ότι αυτό που αλλάζει ασυνεχώς είναι οι παράγωγοί τους.)

Το δεύτερο υπόδειγμα συνεχούς μεταβάσεως φάσης με το οποίο θα ασχοληθούμε είναι η μετατροπή υγρού σε αέριο κάτω από υψηλές πιέσεις. Σε συνήθεις πιέσεις η μετάβαση υγρού σε αέριο είναι πρώτης τάξεως. Αν όμως το υγρό βρεθεί κάτω από εξαιρετικά υψηλές πιέσεις, η διάκριση μεταξύ υγρής και αέριας φάσης είναι δυσδιάκριτη: σε υψηλές πιέσεις τα μόρια του αερίου αναγκάζονται να βρεθούν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, οπότε αναγκαστικά αλληλεπιδρούν έντονα ακόμα και όταν δε συγκρούονται.

Για να εξηγήσουμε το παραπάνω ως θεωρήσουμε ένα δοχείο σταθερού όγκου  $V$  στο οποίο βάζουμε μία ποσότητα νερού μάζας  $m$ . (Έτσι ανάλογα με την ποσότητα νερού που βάζουμε στο δοχείο αλλάζει η συνολική πυκνότητα  $\rho = m/V$ .) Στις κανονικές συνθήκες ένα μέρος του νερού θα εξατμιστεί και θα έχουμε συνύπαρξη των δύο φάσεων. Στα τοιχώματα του δοχείου θα ασκηθεί πίεση από τους ατμούς. Αν τώρα ελαττώσουμε την ποσότητα του νερού στο δοχείο διατηρώντας τη θερμοκρασία σταθερή, η πίεση δε θα αλλάξει, καθώς η τάση των ατμών εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία—βλ. εξίσωση Clausius-Clapeyron. Οπότε σε ένα διάγραμμα της πίεσης  $p$  σε συνάρτηση της πυκνότητας  $\rho$ , η ισόθερμος καμπύλη θα είναι παράλληλη στον άξονα των πυκνοτήτων. Αν όμως ελαττώσουμε πολύ την ποσότητα του νερού στο δοχείο, τότε κάποια στιγμή θα σταματήσει να υπάρχει υγρή φάση και όλο το νερό θα είναι σε μορφή ατμών. Κάτω από μία κρίσιμη τιμή της πυκνότητας λοιπόν (πάντα για σταθερή θερμοκρασία) η πίεση θα επιδεικνύει μία εξάρτηση από την πυκνότητα χαρακτηριστική ενός αερίου: για ιδανικό αέριο αυτή η σχέση είναι γραμμική  $p \sim \rho$ .

Αν πάλι αυξάνουμε συνεχώς την ποσότητα νερού μέσα στο δοχείο θα φτάσουμε σε ένα σημείο που όλο το δοχείο θα είναι κατηλειμμένο από νερό: δε θα υπάρχει ελεύθερος χώρος από τον ατμό. Οποιαδήποτε αύξηση της πυκνότητας πέρα από αυτό το σημείο θα έχει καταστροφικές συνέπειες: η πίεση που ασκεί το νερό στα τοιχώματα αυξάνεται εξαιρετικά γρήγορα με την πυκνότητα επειδή η υγρή φάση είναι πρακτικά ασυμπίεστη. Αν επιμείνουμε να αυξάνουμε την ποσότητα του νερού στο δοχείο, μοιραία τα τοιχώματα θα διαρραγούν.

Από την παραπάνω ανάλυση προκύπτει ότι μία ισόθερμος για ένα υγρό στο χώρο  $p - \rho$  χαρακτηρίζεται από τρεις περιοχές. Για μικρές πυκνότητες υπάρχει μόνο η αέρια φάση και η εξάρτησή των μεταβλητών είναι σχεδόν γραμμική, από μία τιμή της πυκνότητας και πάνω έχουμε συνύπαρξη των δύο φάσεων και σταθερή τιμή της πίεσης, και τέλος από μία τιμή της πίεσης και πάνω έχουμε μόνο υγρή φάση και εξαιρετικά γρήγορη αύξηση της πίεσης με την πυκνότητα.

Αν επαναλάβουμε την παραπάνω ανάλυση σε υψηλότερη θερμοκρασία, θα δούμε ότι η περιοχή της ισόθερμου καμπύλης που χαρακτηρίζεται από συνύπαρξη των δύο φάσεων είναι μικρότερη: σε υψηλότερη θερμοκρασία το νερό εξατμίζεται ευκολότερα, ενώ ο όγκος που καταλαμβάνει μία ποσότητα μάζας  $m$  είναι μεγαλύτερη, οπότε το δοχείο γεμίζει από υγρό για μικρότερες τιμές της μάζας  $m$  του υγρού που περιέχει. Όσο αυξάνει η θερμοκρασία συρρικνώνεται το τμήμα της ισόθερμου που χαρακτηρίζει την συνύπαρξη φάσεων. Σε κάποια θερμοκρασία  $T = T_c$ , αυτό το τμήμα της ισόθερμου γίνεται σημείο και για  $T > T_c$  εξαφανίζεται. Για το νερό η κρίσιμη θερμοκρασία είναι  $T_c = 647K$ . Η ισόθερμος για  $T = T_c$  καλείται *κρίσιμη ισόθερμος*. Το μοναδικό σημείο της κρίσιμης ισόθερμου που αντιστοιχεί σε ισορροπία φάσεων χαρακτηρίζεται από πυκνότητα  $\rho_c = 0.323g/cm^3$ . Η καμπύλη που αποτελεί το σύνορο της περιοχής όπου συνυπάρχουν οι δύο φάσεις καλείται *καμπύλη συνύπαρξης*: προφανώς το κρίσιμο σημείο αποτελεί ένα μέγιστο της συνάρτησης που αντιστοιχεί στην καμπύλη συνύπαρξης στο επίπεδο  $p - \rho$ .

Η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  σηματοδοτεί την ύπαρξη μίας μετάβασης φάσης: για  $T > T_c$  η ουσία βρίσκεται σε αέρια φάση, ενώ για  $T < T_c$  και  $\rho > \rho_{cr}$  βρίσκεται σε υγρή φάση με τη μετάβαση μεταξύ των φάσεων να είναι συνεχής<sup>1</sup>.

Σε αυτό το μάθημα θα επικεντρωθούμε στα δύο παραπάνω παραδείγματα συνεχών μεταβάσεων φάσης. Ωστόσο τα συμπεράσματα που θα βγάλουμε έχουν πολύ γενικότερη ισχύ. Θα δούμε στη συνέχεια ότι οι συνεχείς μεταβάσεις φάσεως χαρακτηρίζονται από μία καθολικότητα και επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά ακόμα κι αν αναφέρονται σε τελείως διαφορετικά φυσικά συστήματα και στη συμπεριφορά τελείως διαφορετικών φυσικών μεγεθών.

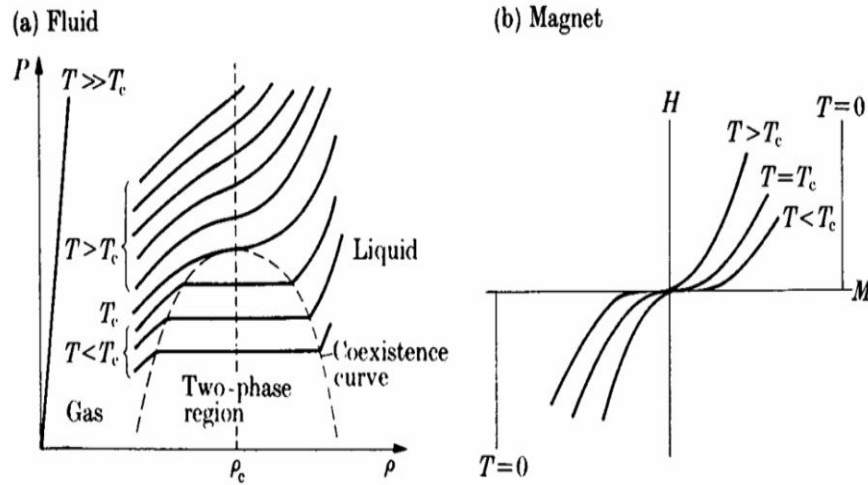
Άλλα παραδείγματα συνεχών μεταβάσεων φάσης είναι:

- η μετάβαση από αγωγό σε υπεραγωγό,
- η μετάβαση από υγρό σε υπερυγρό,
- η μετάβαση από διηλεκτρικό σε σιδηροηλεκτρικό υλικό,
- η μετάβαση από ομογενές σε ανομοιογενές μίγμα δύο υγρών με την πτώση της θερμοκρασίας.

**Άσκηση 1.1.** Αναφερθείτε στην προτεινόμενη βιβλιογραφία για εξοικείωση με τη φαινομενολογία των συνεχών μεταβάσεων φάσης, όπως εμφανίζονται σε διαφορετικά φυσικά συστήματα.

---

<sup>1</sup> Αυτό σημαίνει ότι για  $T > T_c$  είναι αδύνατη η υγροποίηση ενός αερίου, όσο μεγάλη πίεση κι αν ασκηθεί πάνω σε αυτό. Μέχρι τις αρχές του 20ου αιώνα κανείς υπέθετε ότι μερικές ουσίες είναι πάντα αέρια γιατί δεν μπορούσαν να τις υγροποιήσουν ακόμα και κάτω από εξαιρετικά μεγάλες πιέσεις. Για να υγροποιηθούν πρέπει να ψυχθούν σε θερμοκρασίες  $T < T_c$ . Η κρίσιμη θερμοκρασία για ελαφριά αέρια είναι εξαιρετικά χαμηλή: για το Ήλιο για παράδειγμα είναι  $T_c = 5.2K$ .



Σχήμα 1: Διάγραμμα  $\rho - p$  για μετάβαση αερίου-υγρού και  $M - B$  για σιδηρομαγνητική μετάβαση. [Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena].

**Άσκηση 1.2.** Σχεδιάστε τα διαγράμματα  $T - P$  και  $T - \rho$  για τη μετάβαση αερίου-υγρού. Ομοίως, σχεδιάστε το διάγραμμα  $T - m$  για τη σιδηρομαγνητική μετάβαση.

## 2 Θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά των μεταβάσεων φάσης

### 2.1 Παράμετροι τάξεως

Η έννοια της παραμέτρου τάξης είναι θεμελιώδης για την ποσοτική μελέτη των μεταβάσεων φάσης. Η παράμετρος τάξης είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος, το οποίο εμφανίζει την ακόλουθη συμπεριφορά σε μία μετάβαση φάσης:

- για  $T > T_c$  η τιμή της παραμέτρου φάσης μηδενίζεται σε κατάσταση ισορροπίας.
- για  $T < T_c$  η τιμή της είναι διάφορη του μηδενός.

Για παράδειγμα, στη μετάβαση παραμαγνητικού υλικού σε σιδηρομαγνητικό, η εύλογη παράμετρος τάξης είναι η μαγνήτιση ανά μονάδα μάζας  $\mathbf{m}$  του υλικού, η οποία όντως εμφανίζει την απαιτούμενη συμπεριφορά. Για τη μετάβαση αερίου-υγρού είναι βολική η χρήση της ποσότητας  $\rho_l - \rho_g$ , όπου  $\rho_l$  είναι η πυκνότητα της υγρής φάσης και  $\rho_g$  η πυκνότητα της αέριας φάσης. Για  $T > T_c$ , η υγρή και η αέρια φάση δεν ξεχωρίζουν, οπότε  $\rho_l - \rho_g = 0$ , ενώ για  $T < T_c$   $\rho_l - \rho_g \neq 0$ .

Ωστόσο οι παραπάνω προσδιορισμοί δεν είναι πλήρεις. Όταν συνυπάρχουν η υγρή και η αέρια φάση, κατανέμονται σε διαφορετικά τμήματα του δοχείου, δηλαδή η πυκνότητα δεν είναι ομογενής συνάρτηση της θέσης. Ομοίως σε έναν πραγματικό σιδηρομαγνήτη η μαγνήτιση αλλάζει τιμή από ένα μέρος του μαγνήτη σε άλλο (οι λεγόμενες περιοχές Weiss). Για αυτό το λόγο ορίζουμε τις παραμέτρους τάξης όχι σαν αριθμούς αλλά σα συναρτήσεις

που παίρνουν διαφορετικές τιμές σε διαφορετικά σημεία του χώρου. Έτσι για τη μετάβαση παραμαγνητικού–σιδηρομαγνητικού υλικού η παράμετρος τάξης είναι το διανυσματικό πεδίο  $\mathbf{m}(x)$ , ενώ για το μετάβαση αερίου-υγρού το βαθμωτό πεδίο  $\rho_l(x) - \rho_g(x)$ .

Σε αυτό το σημείο πρέπει να κάνουμε κάποιες παρατηρήσεις:

1. Η μελέτη των μεταβάσεων φάσης αναφέρεται στη θερμοδυναμική ισορροπία. Όταν αναφερόμαστε σε αλλαγή θερμοκρασίας υπονοούμε ότι αυτή γίνεται με εξαιρετικά αργό τρόπο, έτσι ώστε να αποκαθίσταται πάντα στο σύστημα η θερμοδυναμική ισορροπία. Για αυτό το λόγο οι φυσικές παράμετροι του συστήματος (και κατά συνέπεια οι παράμετροι τάξης) δεν εξαρτώνται από το χρόνο: οι τιμές τους ουσιαστικά αναφέρονται σε μία μέση τιμή ως προς το χρόνο για μεγάλο χρονικό διάστημα ισορροπίας σε σταθερή θερμοκρασία.

2. Αυστηρά μιλώντας είναι λάθος να θεωρούμε τις παραμέτρους τάξης σε συνεχή πεδία. Η ύλη αποτελείται από άτομα και η προσέγγιση συνεχούς σπάει. Αυτό που υπονοείται είναι η σύνηθης υδροδυναμική προσέγγιση να θεωρούμε το υλικό διατεταμένο σε τμήματα μικρά ως προς τα μακροσκοπικά μεγέθη που μετρούμε, αλλά μεγάλα σε σχέση με το μέγεθος των ατόμων, έτσι ώστε να μπορεί κανείς να ορίσει εύλογα μία μέση τιμή για την ποσότητα που μελετούμε μέσα σε κάθε τμήμα. Το συνεχές όριο αυτών των ποσοτήτων είναι μία προσέγγιση που είναι εξαιρετικά καλή στο μακροσκοπικό επίπεδο. Ωστόσο πρέπει να θυμάται κανείς πάντα ότι είναι μόνο μία προσέγγιση, καθώς πολλοί υπολογισμοί στη στατιστική μηχανική δίνουν παράλογα αποτελέσματα αν κανείς χρησιμοποιήσει άκριτα την προσέγγιση του συνεχούς.

3. Δεν υπάρχει κάποιος γενικός κανόνας για τον ορισμό των παραμέτρων τάξης. Κάθε φυσικό σύστημα έχει τη δική του συμπεριφορά και η παράμετρος τάξης που του αντιστοιχεί είναι διαφορετική. Σε πολλά συστήματα μάλιστα μπορεί κανείς να ορίσει διαφορετικά φυσικά μεγέθη ως παράμετρο τάξης. Βέβαια η φυσική συμπεριφορά του συστήματος δεν εξαρτάται με κανέναν τρόπο από αυτήν την επιλογή.

4. Στα δύο παραδείγματα παραπάνω οι παράμετροι τάξης ήταν ένα διανυσματικό και ένα βαθμωτό πεδίο αντίστοιχα. Εν γένει η παράμετρος τάξης μπορεί να είναι ένα οσοδήποτε πολύπλοκο μαθηματικό αντικείμενο, χαρακτηριζόμενο από πολλές συνιστώσες. Ο αριθμός των συνιστωσών της παραμέτρου τάξης ορίζει τη διάσταση  $D$  της παραμέτρου αυτής. Για τη μετάβαση αερίου-υγρού έχουμε προφανώς  $D = 1$  και για τη μετάβαση παραμαγνητικού-σιδηρομαγνητικού υλικού έχουμε  $D = 3$ .

## 2.2 Θερμοδυναμικές μεταβλητές

Είναι γνωστό ότι οι διάφορες φυσικές ποσότητες που χαρακτηρίζουν ένα θερμοδυναμικό σύστημα είναι εξαρτημένες μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι έχει κανείς πολλές επιλογές για το ποιες θα θεωρήσει ως ανεξάρτητες μεταβλητές και ποιες ως συνάρτηση αυτών. Η επιλογή των βασικών μεταβλητών καθορίζει αυτόματα και την καταστατική συνάρτηση, η οποία θα χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή. Για παράδειγμα, σε ένα αέριο η επιλογή της θερμοκρασίας  $T$  και του όγκου  $V$  ως ανεξάρτητες μεταβλητές, οδηγεί στη χρήση της

ελεύθερης ενέργειας Helmholtz  $F(T, V)$  ως βασική καταστατική συνάρτηση.

Στην περίπτωση της μελέτης των μεταβάσεων φάσης, είναι πλέον βολικό να θεωρήσουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές αυτές τις οποίες μπορούμε να μεταβάλλουμε άμεσα στο πείραμα. Μία από αυτές τις μεταβλητές θα είναι πάντα η θερμοκρασία  $T$ , δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι η πιο εύκολα ελεγχόμενη εξωτερική παράμετρος. Η επιλογή των άλλων ανεξάρτητων μεταβλητών εξαρτάται από το σύστημα.

**Σύστημα αερίου-υγρού** Για τη μετάβαση αερίου σε υγρό η άμεσα ελεγχόμενη πειραματικά παράμετρος είναι η πίεση  $P$ , καθώς δεν μπορεί να ελεγχθεί εξωτερικά ο όγκος που θα καταλάβει κάθε φάση μέσα σε ένα δοχείο. Οι ανεξάρτητες μεταβλητές θα είναι οι  $P, T$  και κατά συνέπεια η σχετιζόμενη καταστατική συνάρτηση θα είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $G(T, P)$ , η οποία ορίζεται ως  $G = U - TS + PV$ , όπου  $U$  η εσωτερική ενέργεια και  $S$  η εντροπία.

Είναι πιο βολικό να χρησιμοποιήσουμε την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ανά μονάδα μάζας  $g(T, P)$ , οπότε ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής γράφεται

$$dg = -sdT + vdP \quad (1)$$

όπου  $v$  είναι ο ειδικός όγκος (το αντίστροφο της πυκνότητας) και  $s$  η εντροπία ανά μονάδα μάζας. Οπότε μπορεί κανείς να προσδιορίσει

$$s = - \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_P \quad (2)$$

$$v = \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (3)$$

Επίσης η συμπιεστότητα υπό σταθερή θερμοκρασία  $\kappa_T$  γράφεται

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T \quad (4)$$

Η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα μάζας  $u$  γράφεται ως

$$u = g - T \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_P - P \left( \frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (5)$$

από την οποία μπορεί κανείς να προσδιορίσει την ειδική θερμότητα ανά μονάδα μάζας υπό σταθερό όγκο  $c_v$

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (6)$$

**Μαγνητικό σύστημα** Σε ένα μαγνητικό σύστημα ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής γράφεται ως

$$dU = TdS - MdB, \quad (7)$$

όπου  $B$  το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και  $M$  η μαγνήτιση. (Δεδομένου ότι για τα περισσότερα υλικά η μαγνήτιση είναι πάντα παράλληλη στο εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, αγνοούμε το διανυσματικό χαρακτήρα των μεγεθών  $B$  και  $M$ .) Συγκρίνοντας με την αντίστοιχη σχέση για τα αέρια ( $dU = TdS - PdV$ ), βλέπουμε την αντιστοιχία

$$P \longleftrightarrow M \quad V \longleftrightarrow B.$$

Η εξωτερικά ελεγχόμενη παράμετρος σε ένα μαγνητικό σύστημα είναι το μαγνητικό πεδίο  $B$ . Αυτό σημαίνει ότι ο βασικός θερμοδυναμικός χώρος θα προσδιορίζεται από τα  $B, T$ , και λόγω της αναλογίας  $B$  με  $V$  η βασική καταστατική συνάρτηση θα είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz  $F(T, B)$ .

Κανονικοποιούμε πάλι τις ποσότητες μας ανά μονάδα μάζας, οπότε  $F \rightarrow f$  και  $M \rightarrow m$ , κάτι που μας δίνει την εξίσωση

$$df = -sdT - mdB, \quad (8)$$

από τις οποίες προκύπτει

$$s = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_B \quad (9)$$

$$m = - \left( \frac{\partial f}{\partial B} \right)_T. \quad (10)$$

Το αντίστοιχο της συμπιεστότητας σε ένα μαγνητικό σύστημα είναι η μαγνητική διαπερατότητα σε σταθερή θερμοκρασία  $\chi_T = \left( \frac{\partial m}{\partial B} \right)_T$ , η οποία γράφεται

$$\chi_T = - \left( \frac{\partial^2 f}{\partial B^2} \right)_T. \quad (11)$$

Η εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα μάζας  $u$  δίνεται από τη σχέση  $u = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_B$ , οπότε η ειδική θερμότητα ανά μονάδα μάζας σε σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $c_B$  είναι

$$c_B = -T \left( \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_B. \quad (12)$$

### 2.3 Η συμπεριφορά των καταστατικών συναρτήσεων στο κρίσιμο σημείο

Οι μεταβάσεις φάσης που θα μελετήσουμε αναφέρονται πάντα σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι στο σημείο ισορροπίας πρέπει οι καταστατικές συναρτήσεις που περιγράφουν το σύστημα στις διαφορετικές φάσεις να παίρνουν την ίδια τιμή.

Στα παρακάτω θα αναφερθούμε στη μετάβαση φάσης σε ένα μαγνητικό σύστημα. Συμβολίζουμε με  $+$  τη φάση που αντιστοιχεί σε  $T > T_c$  και με  $-$  αυτή που αντιστοιχεί σε  $T < T_c$ . Στην κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  η τιμή της  $f$  πρέπει να είναι ίδια και στις δύο φάσεις. Ωστόσο η εσωτερική ενέργεια μπορεί να διαφέρει. Για τη φάση  $+$  η εσωτερική ενέργεια είναι  $u_+ = f_+ - T_c \left( \frac{\partial f_+}{\partial T} \right)_B$ , ενώ για τη φάση  $-$  ισούται με  $u_- = f_- - T \left( \frac{\partial f_-}{\partial T} \right)_B$ . Υπάρχει λοιπόν μία διαφορά ενέργειας ανά μονάδα μάζας που ουσιαστικά αντιστοιχεί σε λανθάνουσα θερμότητα

$$\Delta Q = u_+ - u_- = -T_c \left[ \left( \frac{\partial f_+}{\partial T} \right)_B - \left( \frac{\partial f_-}{\partial T} \right)_B \right] = T_c(s_+ - s_-). \quad (13)$$

Σε μία συνεχή μετάβαση δεν υπάρχει λανθάνουσα θερμότητα, άρα η παράγωγος της  $f$  ως προς τη θερμοκρασία είναι συνεχής στο κρίσιμο σημείο. Αυτό όμως δεν απαγορεύει τις παραγώγους υψηλότερης τάξης να παρουσιάζουν ασυνεχή συμπεριφορά στο κρίσιμο σημείο. Θα δούμε στη συνέχεια ότι η συμπεριφορά τους όχι μόνο είναι ασυνεχής, αλλά ότι σε πολλά φυσικά συστήματα απειρίζονται γύρω από αυτό το σημείο.

**Άσκηση 2.1.** Επαναλάβετε την παραπάνω επιχειρηματολογία για την περίπτωση της μετάβασης υγρού-αερίου, όπου η σχετική καταστατική συνάρτηση είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $g$ .

## 2.4 Οι βασικοί κρίσιμοι εκθέτες

Σε πολλά μαγνητικά συστήματα η ειδική θερμότητα  $c_B$  (που ορίζεται ως δεύτερη παράγωγος του  $f$ ) απειρίζεται στο κρίσιμο σημείο έχοντας την ακόλουθη συμπεριφορά  $c_B \sim |T - T_c|^{-\alpha}$ , όπου  $\alpha > 0$ . Για να είναι συνεχής η μετάβαση, είναι απαραίτητο η παράγουσα συνάρτηση της  $c_B$  να μηδενίζεται στο  $T_c$ , κατά συνέπεια  $\alpha < 1$ . Ο αριθμός  $\alpha$  αναφέρεται ως *κρίσιμος εκθέτης της ειδικής θερμότητας*.

Σε πολλά φυσικά συστήματα ο εκθέτης  $\alpha$  παίρνει αρνητικές τιμές. Αυτό σημαίνει, ότι η ειδική θερμότητα παίρνει πεπερασμένες τιμές στο κρίσιμο σημείο. Επίσης, είναι βολικό να χρησιμοποιήσει κανείς τη σχέση

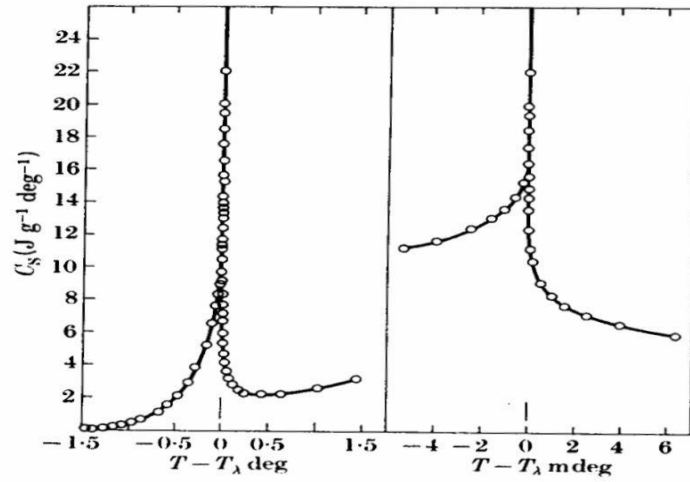
$$c_B \sim \alpha^{-1}(t^{-\alpha} - 1), \quad (14)$$

όπου  $t = (T - T_c)/T_c$  για να αναφερθεί και στην περίπτωση λογαριθμικής απόκλισης του  $c_B$  για  $\alpha = 0$ , δεδομένου ότι  $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \alpha^{-1}(t^{-\alpha} - 1) = \log(t^{-1})$ .<sup>2</sup> Σε κάποια υλικά, η ειδική θερμότητα παρουσιάζει απλά μία ασυνέχεια στο κρίσιμο σημείο χωρίς να απειρίζεται. Και σε αυτήν την περίπτωση θεωρούμε συμβατικά ότι το  $\alpha = 0$ . Σημειώνεται ότι όταν το  $\alpha$  παίρνει αρνητικές τιμές η ειδική θερμότητα δεν αποκλίνει με τη θερμοκρασία, αλλά μπορούν να αποκλίνουν οι παράγωγοί της.

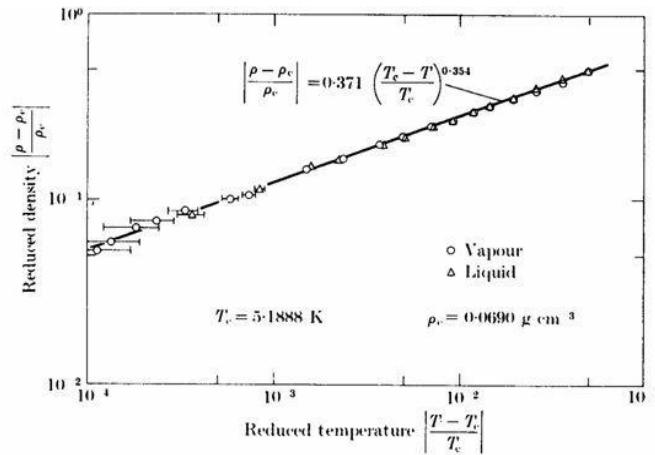
Ένα σιδηρομαγνητικό υλικό χαρακτηρίζεται από αυθόρμητη μαγνήτιση  $m_0$  απουσία μαγνητικού πεδίου όταν  $T < T_c$ , η οποία τείνει να μηδενιστεί για  $T = T_c$ . Η συμπεριφορά της αυθόρμητης μαγνήτισης κοντά στο  $T_c$  δίνεται από έναν εκθετικό νόμο:  $m_0 = (-t)^\beta$ , όπου  $\beta$  είναι ένας άλλος κρίσιμος εκθέτης (για το σίδηρο και το νικέλιο  $\beta \simeq 0.36$ ).

<sup>2</sup>Στα δύο σημαντικότερα σιδηρομαγνητικά υλικά η τιμή του  $\alpha$  είναι πολύ κοντά στο μηδέν και δεν είναι εφικτό να διαπιστωθεί αν η τιμή του είναι θετική ή αρνητική.





Σχήμα 2: Μετρήσεις της ειδικής θερμότητας του He γύρω από την κρίσιμη θερμοκρασία. Δίνονται δύο διαφορετικές κλίμακες. [M. J. Buckingham and W. M. Fairbank, Progress in Low Temperature Physics, vol 3, p.80, North Holland 1961].



Σχήμα 3: Προσδιορισμός του κρίσιμου εκθέτη  $\beta$  για το He. [P. R. Roach, Phys. Rev. 170, 213, 1968]

Ο τρίτος κρίσιμος εκθέτης  $\gamma$  αναφέρεται στη συμπεριφορά της μαγνητικής διαπερατότητας, όπως προσεγγίζουμε το σημείο Curie από υψηλότερες θερμοκρασίες:  $\chi_T \sim t^{-\gamma}$ . Για το σίδηρο και το νικέλιο  $\gamma \simeq 1.33$ .

Τέλος, υπάρχει ο κρίσιμος εκθέτης  $\delta$ , ο οποίος αναφέρεται στη συμπεριφορά της μαγνητισής  $m$  παρουσία εξωτερικού πεδίου  $B$ :  $m \sim B^{1/\delta}$ . Καταδεικνύει ότι η μαγνητική απόκριση του υλικού είναι εξαιρετικά μη-γραμμική στο σημείο Curie. Η τιμή του στο σίδηρο και στο νικέλιο είναι περίπου 4.3.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι κρίσιμοι εκθέτες  $\alpha$  και  $\gamma$  αναφέρονται στην προσέγγιση της κρίσιμης θερμοκρασίας από υψηλότερες τιμές. Μπορούν να οριστούν διαφορετικοί κρίσιμοι εκθέτες  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  για την προσέγγιση από θερμοκρασίες  $T < T_c$ :  $c_v \sim (-t)^{-\alpha'}$ ,  $\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$ . Ωστόσο τόσο η θεωρία όσο και το πείραμα (στο βαθμό που επιτρέπει η ακρίβεια των μετρήσεων) δίνουν ότι  $\alpha = \alpha'$  και  $\gamma = \gamma'$ .

**Άσκηση 2.2** Γράψτε τους αντίστοιχους ορισμούς των κρίσιμων εκθετών  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  για τη μετάβαση φάσεως από αέριο σε υγρό.

## 2.5 Καθολικότητα

Εκ πρώτης όψεως οι κρίσιμοι εκθέτες δε φαίνονται σαν τίποτα περισσότερο από φαινομενολογικοί αριθμοί που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά ενός υλικού κοντά στο κρίσιμο σημείο. Δεδομένου ότι κάθε υλικό χαρακτηρίζεται από διαφορετικής μορφής ενδομοριακές δυνάμεις θα περίμενε κανείς οι κρίσιμοι εκθέτες να είναι διαφορετικοί από υλικό σε υλικό. Πολύ περισσότερο θα περίμενε να είναι διαφορετικοί για μεταβάσεις φάσης διαφορετικού τύπου.

Τα πειραματικά δεδομένα όμως δίνουν μία διαφορετική εικόνα. Οι κρίσιμοι εκθέτες συστημάτων που χαρακτηρίζονται από την ίδια διάσταση  $D$  της παραμέτρου τάξης είναι ίδιοι, ακόμα κι αν αναφέρονται σε μεταβάσεις φάσης τελείως διαφορετικού τύπου. Αυτό το φαινόμενο καλείται *καθολικότητα*, και η εξήγησή του αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της μελέτης των μεταβάσεων φάσης. Όλα τα φυσικά συστήματα που έχουν την ίδια τιμή του  $D$ , λέγονται ότι ανήκουν στην ίδια *κλάση καθολικότητας*<sup>3</sup>.

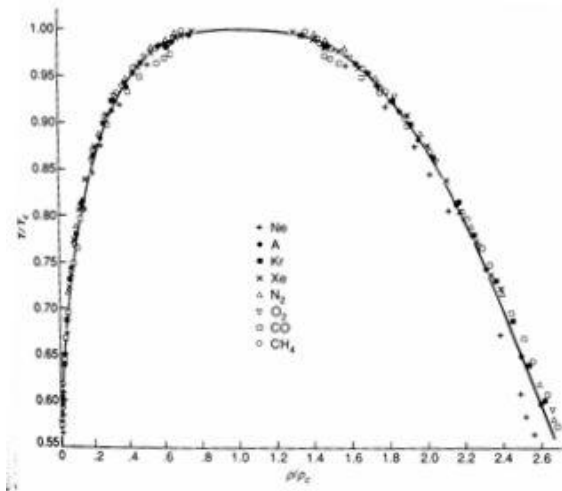
Η καθολικότητα στη συμπεριφορά των θερμοδυναμικών συστημάτων δεν εξαντλείται μόνο στους κρίσιμους εκθέτες. Αν κανείς επιφέρει μία κατάλληλη αλλαγή κλίμακας στις τιμές των θερμοδυναμικών ποσοτήτων ενός αερίου, τότε πολλές συναρτήσεις που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά του αερίου παίρνουν την ίδια μορφή για αέρια τελείως διαφορετικού τύπου—βλ. ασκήσεις 2.4, 2.5. Αυτή η διαπίστωση καλείται νόμος των *αντίστοιχων καταστάσεων*.

**Άσκηση 2.3. Μελέτη της μετάβασης αερίου-υγρού κατά van der Waals.** Η εξίσωση van der Waals για μη ιδανικό αέριο είναι

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - b) = NT, \quad (15)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των μορίων σε ένα αέριο (Η θερμοκρασία γράφεται σε μονάδες ενέργειας). Οι σταθερές  $b, a$  είναι χαρακτηριστικές του κάθε αερίου, και περιγράφουν φαινομενολογικά τον όγκο που καταλαμβάνουν τα μόρια και τη συνεισφορά των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ

<sup>3</sup>Για την ακρίβεια μία κλάση καθολικότητας προσδιορίζεται και από τη συμμετρία του συστήματος, η οποία βέβαια δεν είναι ανεξάρτητη του  $D$ .



Σχήμα 4: Καμπύλη που προσδιορίζει τη συνύπαρξη της υγρής και αέριας φάσης για διαφορετικά αέρια, γραμμένη ως προς τις ανηγμένες μεταβλητές. Αποτελεί μία ξεκάθαρη επιβεβαίωση του νόμου των αντίστοιχων καταστάσεων. [E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. 13, 253 (1945)].

των μορίων. (Βλ. τη σχετική βιβλιογραφία για περαιτέρω εξηγήσεις.)

α) Δείξτε ότι για δεδομένες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας, η τιμή του όγκου (και κατά συνέπεια της πυκνότητας μορίων  $n = N/V$ ) δίνεται από τη λύση μίας τριτοβάθμιας εξίσωσης. Μελετήστε ποιοτικά τη συμπεριφορά των λύσεων και δείξτε ότι αυτή η συμπεριφορά αντιστοιχεί σε μία μετάβαση φάσης. Προσδιορίστε τις τιμές των παραμέτρων  $T_c, P_c, V_c$ . Υπολογίστε την ποσότητα  $Z_c = \frac{P_c V_c}{N T_c}$ . Σε ρεαλιστικά αέρια η τιμή της  $Z_c$  κυμαίνεται μεταξύ 0.23 και 0.31. Τι συμπεραίνετε για την ακρίβεια της εξίσωσης van der Waals κοντά στο κρίσιμο σημείο;

β) Σχεδιάστε τις ισόθερμους που αντιστοιχούν στην παραπάνω εξίσωση. Θα δείτε ότι για  $T < T_c$  η συμπεριφορά των ισόθερμων στην περιοχή της συνύπαρξης φάσεων είναι αφύσικη. Εξηγήστε γιατί.

γ) Γράψτε την εξίσωση van der Waals σε συνάρτηση των ανηγμένων μεταβλητών  $\theta = T/T_c, \pi = P/P_c, v = V/V_c$ . Η ανηγμένη εξίσωση δεν εξαρτάται πλέον από παραμέτρους που μεταβάλλονται από αέριο σε αέριο και επιδεικνύει μία καθολικότητα. Αυτή αποτελεί ιστορικά την πρώτη διαπίστωση του νόμου των αντίστοιχων καταστάσεων.

δ) Μελετήστε την ανηγμένη εξίσωση van der Waals γύρω από το κρίσιμο σημείο: κρατήστε μόνο γραμμικούς όρους ως προς τις ποσότητες  $\pi - 1, \theta - 1$ . Υπολογίστε τους κρίσιμους εκθέτες  $\beta, \gamma, \delta$ . (Για να αποφύγετε να λύσετε τριτοβάθμια αλγεβρική εξίσωση θεωρείστε ότι  $\rho_l \gg \rho_g$ .) Ο εκθέτης  $\alpha$  δεν υπολογίζεται άμεσα από την καταστατική εξίσωση, καθώς χρειάζεται η γνώση της έκφρασης της ελεύθερης ενέργειας. Πληροφοριακά αναφέρουμε ότι η τιμή του είναι ίση με το 0.

## 2.6 Σχέσεις μεταξύ των κρίσιμων εκθετών

Οι κρίσιμοι εκθέτες μπορεί να ορίστηκαν ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, αλλά οι μεταβολές των σχετικών θερμοδυναμικών ποσοτήτων δεν είναι τελείως ελεύθερες. Ικανοποιούν κάποιες συνθήκες που σχετίζονται με τη θερμοδυναμική ισορροπία, όπως για παράδειγμα η θετικότητα του συντελεστή ειδικής θερμότητας, ή της συμπιεστότητας ενός αερίου.

Οι απαιτήσεις της ύπαρξης θερμοδυναμικής ισορροπίας οδηγούν σε δύο θεμελιώδεις ανισότητες οι οποίες πρέπει να ικανοποιούνται από τους κρίσιμους εκθέτες:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2, \quad (16)$$

$$\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2. \quad (17)$$

Οι παραπάνω ανισότητες είναι γνωστές ως νόμοι των Rushbrook και Griffiths αντίστοιχα. Εδώ θα δώσουμε μία σύντομη απόδειξη της πρώτης ανισότητας για μαγνητικό σύστημα: η δεύτερη αφήνεται ως άσκηση.

Το κρίσιμο σημείο απουσία μαγνητικού πεδίου ( $T_c, B = 0$ ) πρέπει να είναι ακρότατο της ελεύθερης ενέργειας  $f(T, B)^4$ . Οι πρώτες παράγωγοι μίας συνάρτησης μπορεί να μηδενίζονται και σε ένα σελλοειδές σημείο. Για να αποφύγουμε αυτό το ενδεχόμενο πρέπει να απαιτήσουμε ότι  $\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\partial^2 f}{\partial B^2} - [\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial B}]^2 > 0$  γύρω από το σημείο  $(T_c, 0)$ . Αυτό σημαίνει ότι η ποσότητα  $R = \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \frac{\partial^2 f}{\partial B^2} / [\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial B}]^2 > 1$  σε κάθε καμπύλη που περνά από το σημείο  $(T_c, 0)$ . Επιλέγοντας μία καμπύλη που χαρακτηρίζεται από  $B = 0, T \geq T_c$  βλέπουμε ότι  $R = c_B \chi T / (\frac{\partial m}{\partial T})^2$  και αντικαθιστώντας τους ορισμούς των κρίσιμων εκθετών παίρνουμε αμέσως το νόμο του Rushbrook.

Είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον ότι στα περισσότερα φυσικά συστήματα η ανισότητα στους νόμους Rushbrook και Griffiths είναι κορεσμένη, δηλαδή οι πειραματικές τιμές των εκθετών είναι τέτοιες ώστε να καθιστούν τις παραπάνω ανισότητες ισότητες. Αυτή η συμπεριφορά δεν εξηγείται από τη θερμοδυναμική μονάχα: η εξήγηση της προήλθε από τη σύγχρονη θεωρία των μεταβάσεων φάσης που αναπτύχθηκε στη δεκαετία του '70, η οποία όμως είναι έξω από τα πλαίσια του μαθήματος. (Βλ. ωστόσο την άσκηση 2.5).

**Άσκηση 2.4** Αποδείξτε το νόμο του Griffiths. (Υπόδειξη: χρησιμοποιήστε το ίδιο επιχείρημα με το νόμο του Rushbrook, αλλά προσεγγίστε το κρίσιμο σημείο με άλλη καμπύλη).

**Άσκηση 2.5.** Μία εξήγηση για το γεγονός ότι οι ανισότητες Rushbrook και Griffiths είναι στην ουσία ισότητες δόθηκε από τον Widom το 1965, ο οποίος παρατήρησε ότι η ισότητα προκύπτει αν περιορίσει κανείς τις δυνατές μορφές που μπορεί να παίρνει η ελεύθερη ενέργεια γύρω από το σημείο ισορροπίας. Ο Widom έδειξε ότι αν η ελεύθερη ενέργεια παίρνει τη μορφή

$$f(T, B) = t^{1/y} \psi(Bt^{-x/y}), \quad t = |T - T_c|/T_c, \quad (18)$$

όπου  $\psi$  συνάρτηση μίας μεταβλητής, τότε οι ανισότητες Rushbrook και Griffiths γίνονται ισότητες. Αποδείξτε το. Η παραπάνω έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια καλείται *υπόθεση*

<sup>4</sup>Στο κρίσιμο σημείο  $m = -\left(\frac{\partial f}{\partial B}\right)_T = 0$ , ενώ καθώς η μετάβαση είναι συνεχής, η εντροπία  $s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_B$  είναι συνεχής και μπορεί να επιλέξουμε κατά σύμβαση να μηδενίζεται.

διακλιμάκωσης (scaling) του Widom και η ισχύς της αποδείχτηκε εκ των υστέρων από την περαιτέρω ανάπτυξη της θεωρίας των μεταβάσεων φάσης.

## 3 Φαινομενολογική περιγραφή των μεταβάσεων φάσεως

### 3.1 Συμμετρία και σπάσιμο αυτής

Ένα βασικό χαρακτηριστικό πολλών μεταβάσεων φάσης είναι το λεγόμενο σπάσιμο συμμετρίας: το φυσικό σύστημα χαρακτηρίζεται από μία συμμετρία για  $T > T_c$ , η οποία εξαφανίζεται όταν περνά το κρίσιμο σημείο. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα υλικό στην παραμαγνητική του φάση. Απουσία εξωτερικού πεδίου, η μαγνήτισή του είναι μηδέν. Δεν υπάρχει λοιπόν κάποια προτιμητέα κατεύθυνση μέσα στο υλικό. Αν φανταστούμε ότι έχουμε μία νανοσκοπική μετρητική συσκευή μέσα στο υλικό, θα καταγράψει την ίδια συμπεριφορά προς όποια κατεύθυνση κι αν στραφεί.

Δεν ισχύει το ίδιο για τη σιδηρομαγνητική φάση. Η κατεύθυνση του διανύσματος της μαγνήτισης σπάει την ισοτροπία του υλικού. Η υποθετική μας μετρητική συσκευή μέσα στο υλικό θα καταγράφει διαφορετικές συμπεριφορές ανάλογα με το σχετικό προσανατολισμό της ως προς τη μαγνήτιση. Να σημειωθεί ότι η συμμετρία δε σπάει εντελώς. Εξακολουθεί να υπάρχει συμμετρία περιστροφής ως προς τον άξονα της μαγνήτισης: δύο προσανατολισμοί της μετρητικής συσκευής που σχηματίζουν ίδια γωνία με το διάνυσμα της μαγνήτισης θα αναδείξουν την ίδια φυσική συμπεριφορά.

Το σπάσιμο συμμετρίας μπορεί να διατυπωθεί στη γλώσσα της στατιστικής μηχανικής πιο κομψά. Η Χαμιλτόνια αλληλεπίδρασης των ατόμων σε ένα μαγνητικό υλικό προφανώς δεν περιέχει η ίδια κάποια προτιμητέα κατεύθυνση: είναι πλήρως ισοτροπική όσον αφορά τη συμμετρία. Το ότι μία Χαμιλτονιανή χαρακτηρίζεται από μία συμμετρία δε σημαίνει βέβαια και ότι οι εξισώσεις της κίνησης (ή οι ιδιοκαταστάσεις της στην κβαντική περίπτωση) θα χαρακτηρίζονται από την ίδια συμμετρία. Για παράδειγμα, μόνο οι καταστάσεις  $s$  στο άτομο του υδρογόνου αναδεικνύουν τη σφαιρική συμμετρία που χαρακτηρίζει τις δυνάμεις Coulomb. Στη στατιστική μηχανική τα θερμοδυναμικά μεγέθη κατασκευάζονται από τη συνάρτηση επιμερισμού, η οποία εξαρτάται μόνο από τη Χαμιλτονιανή, και κατά χαρακτηρίζεται από την συμμετρία της Χαμιλτονιανής. Ωστόσο η καταστατική εξίσωση που προκύπτει από τη συνάρτηση επιμερισμού, μπορεί να επιδέχεται πολλές λύσεις, π.χ. διαφορετικές τιμές της μαγνήτισης για ίδιες τιμές εξωτερικού πεδίου και θερμοκρασίας που να αντιστοιχούν σε παραμαγνητική και σιδηρομαγνητική φάση. Η λύση η οποία επιλέγεται σε κάθε περίπτωση αντιστοιχεί στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας: δεν υπάρχει κανένας λόγος η επιλεγόμενη λύση να αντιστοιχεί σε διατήρηση της αρχικής συμμετρίας του συστήματος. Στο μαθηματικό επίπεδο αυτή είναι η αιτία του σπασίματος συμμετρίας και κατά συνέπεια της ύπαρξης μεταβάσεων φάσης.

Συνήθως σε επαρκώς υψηλές θερμοκρασίες η κατάσταση ισορροπίας σέβεται τη συμμετρία της Χαμιλτονιανής. Απλουστευτικά, μπορεί να πει κανείς ότι η άτακτη θερμική κίνηση (που ως χαοτική δεν μπορεί να ξεχωρίσει κατευθύνσεις) υπερκαλύπτει οποιαδήποτε άλλα ενδογενή χαρακτηριστικά του συστήματος και πνίγει κάθε εμφάνιση ασυμμετρίας. Όσο ε-

λαττώνεται η θερμοκρασία όμως, η ένταση των άτακτων θερμικών κινήσεων μειώνεται και κατά συνέπεια μπορεί να αναδειχθεί η οποιαδήποτε ασυμμετρία. Αν συμβεί κάτι τέτοιο τότε έχουμε μετάβαση φάσης.

Το σπάσιμο συμμετρίας είναι συνήθως αυθόρμητο: σε ένα μαγνητικό υλικό δεν μπορεί κανείς να προσδιορίσει εκ των προτέρων σε ποια κατεύθυνση θα μαγνητιστεί, όταν περάσει στη σιδηρομαγνητική φάση. Αυτό δε σημαίνει ότι η επιλογή της κατεύθυνσης είναι τυχαία, αλλά ότι καθορίζεται από παράγοντες που είναι έξω από τον κάθε πειραματικό έλεγχο και οι οποίοι μπορεί να εξαρτώνται από την ιδιαίτερη ιστορία κάθε δείγματος (π.χ. ατέλειες στο πλέγμα λόγω της κατασκευής του, ή το σήμα από ένα κινητό τηλέφωνο τη στιγμή της μετάβασης).

Σε πολλές περιπτώσεις δεν έχουμε σπάσιμο συμμετρίας, αλλά *αλλαγή συμμετρίας*. Για παράδειγμα, ο πάγος κάτω από υψηλή πίεση και σε χαμηλή θερμοκρασία αναδιατάσσει το πλέγμα του και από το εξαγωνικό πλέγμα του συνήθους πάγου μεταπίπτει σε κυβικό πλέγμα που χαρακτηρίζει μία φάση που καλείται πάγος II. Επίσης υπάρχουν μεταβάσεις φάσης, οι οποίες δε χαρακτηρίζονται ούτε από σπάσιμο, ούτε από αλλαγή συμμετρίας. Αυτές καλούνται μεταβάσεις φάσης *άπειρης διάστασης* και είναι γενικά σπάνιες.

**Άσκηση 3.1.** Διαβάστε στη σχετική βιβλιογραφία για το σπάσιμο συμμετρίας που χαρακτηρίζει διαφορετικά είδη μεταβάσεων φάσης.

## 3.2 Θεωρία Λαντάου

Η καθολικότητα που εμφανίζεται στους κρίσιμους εκθέτες υποδηλώνει ότι θα μπορούσε ίσως κανείς να προσδιορίσει τους κρίσιμους εκθέτες με απλά θερμοδυναμικά επιχειρήματα, χωρίς να χρειαστεί να εισαγάγει πολύπλοκα μοντέλα στατιστικής μηχανικής που να περιγράφουν τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Μία τέτοια θερμοδυναμική προσέγγιση προσφέρει η θεωρία Λαντάου, την εφαρμογή της οποίας σε μαγνητικά συστήματα θα αναπτύξουμε στη συνέχεια.

Οι βασικές υποθέσεις της θεωρίας Λαντάου είναι οι εξής:

1. Αγνοούμε τον πεδιακό χαρακτήρα της παραμέτρου τάξης, δηλαδή θεωρούμε ότι η παράμετρος τάξης (για ένα μαγνητικό σύστημα η μαγνήτιση ανά μονάδα μάζας  $\mathbf{m}$ ) παίρνει την ίδια τιμή σε όλα τα σημεία του υλικού.
2. Η καταστατική συνάρτηση που εξαρτάται από την παράμετρο τάξης (για μαγνητικό υλικό η ελεύθερη ενέργεια Gibbs  $g$ ) είναι αναλυτική συνάρτηση των μεταβλητών της.

Υποθέτουμε επίσης σε ένα μαγνητικό υλικό η ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι ισοτροπική συνάρτηση του  $\mathbf{m}$ , δηλαδή ότι δεν ξεχωρίζει εκ των προτέρων μία κατεύθυνση στο χώρο για μαγνήτιση. Αυτό είναι εύλογο δεδομένου ότι οι καταστατικές συναρτήσεις διατηρούν τη συμμετρία της Χαμιλτονίας που περιγράφει τις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος. Από τις παραπάνω υποθέσεις προκύπτει ότι η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να γραφτεί σαν ένα ανάπτυγμα δυνάμεων του  $\mathbf{m}^2$ . Κρατώντας όρους μέχρι δεύτερης τάξης ως προς  $\mathbf{m}^2$  παίρνουμε

$$g(t, \mathbf{m}) = g_0 + \frac{1}{2} \mu(t) \mathbf{m}^2 + \frac{\lambda(t)}{4!} \mathbf{m}^4 + \dots \quad (19)$$

όπου  $t = (T - T_c)/T_c$ .

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πρέπει να είναι φραγμένη από κάτω (αλλιώς θα μπορούμε να παίρνουμε απεριόριστα μεγάλες ποσότητες ενέργειας από το υλικό όσο πιο πολύ το μαγνητίζουμε), οπότε  $\lambda(t) > 0$ .

Το μαγνητικό πεδίο γράφεται ως  $\mathbf{B} = \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{m}}\right)_T$ . Απουσία πεδίου έχουμε  $\left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{m}}\right)_T = 0$ . Αυτό μας δίνει δύο ενδεχόμενα για τις τιμές της μαγνήτισης σε κατάσταση ισορροπίας:

- αν  $\mu(t) > 0$ , υπάρχει μόνο ένα μέγιστο, για  $\mathbf{m}_0 = 0$ .
- αν  $\mu(t) < 0$ , υπάρχει μία απειρία μεγίστων που χαρακτηρίζονται από τα σημεία της σφαίρας  $\mathbf{m}_0^2 = -6\mu(t)/\lambda(t)$ .

Στη δεύτερη περίπτωση η κατάσταση συμμετρίας  $\mathbf{m}_0 = 0$  δεν αποτελεί θερμοδυναμικά ευσταθή κατάσταση: δεν αντιστοιχεί σε ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας  $g$ . Οι θερμοδυναμικά ευσταθείς καταστάσεις χαρακτηρίζονται από μη μηδενική τιμή της μαγνήτισης και κατά συνέπεια ύπαρξη ανισοτροπίας στο υλικό. Αυτό είναι ακριβώς αυτό που χαρακτηρίζει τη μετάβαση παραμαγνητικού υλικού σε σιδηρομαγνητικό. Άρα η κρίσιμη θερμοκρασία, που αντιστοιχεί στο  $t = 0$ , θα πρέπει να αντιστοιχεί στην αλλαγή προσήμου στο  $\mu(t)$ . Δηλαδή  $\mu(0) = 0$ . Αναπτύσσοντας τη συνάρτηση  $\mu(t)$  γύρω από το  $t = 0$  έχουμε  $\mu(t) = bt + \dots$ . Για τον υπολογισμό των κρίσιμων εκθέτων αρκεί μόνο ο πρώτος όρος, αρκεί βέβαια  $b \neq 0$ . Η ακριβής συμπεριφορά της συνάρτησης  $\lambda(t)$  γύρω από το σημείο ισορροπίας δεν επηρεάζει τους κρίσιμους εκθέτες, οπότε μπορούμε να την αντικαταστήσουμε με τη σταθερά  $\lambda = \lambda(0)$ , αρκεί αυτή να μη μηδενίζεται.

Όπως αναφέραμε νωρίτερα το σπάσιμο συμμετρίας στο κρίσιμο σημείο είναι αυθόρμητο, δηλαδή δεν είναι δυνατό να προβλεφθεί η κατεύθυνση της μαγνήτισης. Επιλέγοντας μία οποιαδήποτε κατεύθυνση μπορούμε να γράψουμε την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σα συνάρτηση του μέτρου  $m_0$  της μαγνήτισης

$$g(t, m_0) = g_0 + \frac{1}{2}\mu(t)m_0^2 + \frac{\lambda}{4!}m_0^4. \quad (20)$$

Για  $t < 0$ , η ευσταθής κατάσταση χαρακτηρίζεται από μαγνήτιση  $m_0 = \sqrt{-6\mu(t)/\lambda} \sim (-t)^{1/2}$ , οπότε ο κρίσιμος εκθέτης  $\beta = \frac{1}{2}$ .

Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz  $f = g + \mathbf{B} \cdot \mathbf{m}$ , οπότε για  $B = 0$

$$f(t, 0) = g(t, m_0) = \begin{cases} g_0, & t > 0 \\ g_0 - 3b^2t^2/2\lambda, & t < 0 \end{cases} \quad (21)$$

και είναι συνεχής συνάρτηση στο  $t = 0$  με συνεχή πρώτη παράγωγο. Αυτό καταδεικνύει ότι η μετάβαση είναι συνεχής. (Επιβεβαιώστε το παραπάνω, μελετώντας τη συμπεριφορά της εσωτερικής ενέργειας στο κρίσιμο σημείο).

Μπορούμε να υπολογίσουμε και την τιμή της ειδικής θερμότητας  $c_B$  για  $B = 0$ . Διαπιστώνεται εύκολα ότι υπάρχει ασυνέχεια (και όχι απειρισμός). Αυτή η συμπεριφορά τυπικά χαρακτηρίζεται ότι αντιστοιχεί σε τιμή του κρίσιμου εκθέτη  $\alpha = 0$ .

Για να υπολογίσουμε τους εκθέτες  $\gamma$  και  $\delta$  πρέπει να θεωρήσουμε μη μηδενική τιμή του μαγνητικού πεδίου. Από τη σχέση  $\mathbf{B} = \left(\frac{\partial g}{\partial \mathbf{m}}\right)_T$  βλέπουμε ότι η μαγνήτιση είναι παράλληλη

στο μαγνητικό πεδίο, οπότε χρησιμοποιώντας μόνο τα μέτρα των διανυσμάτων

$$B = \mu(t)m + \frac{\lambda}{6}m^3. \quad (22)$$

Στο κρίσιμο σημείο  $\mu = 0$ , οπότε  $B \sim m^3$  και κατά συνέπεια  $\delta = 3$ .

Διαφορίζοντας την εξίσωση (22) παίρνουμε

$$(\mu(t) + \frac{\lambda}{2}m^2)\chi_T = 1. \quad (23)$$

Για  $B = 0$ , θέτουμε  $m = 0$  για  $t > 0$  και  $m = -6\mu/\lambda$  για  $t < 0$ , οπότε

$$\chi_T|_{B=0} = \begin{cases} \mu^{-1}, & t > 0 \\ -\frac{1}{2}\mu^{-1}, & t < 0 \end{cases}. \quad (24)$$

Προκύπτει λοιπόν ότι ο κρίσιμος εκθέτης  $\gamma = 1$ , τόσο για  $t > 0$  όσο και για  $t < 0$ .

Αν συγκρίνει κανείς τα αποτελέσματα της θεωρίας Λαντάου με αυτά της θεωρίας van der Waals για τη μετάβαση αερίου-υγρού, θα δει ότι προκύπτουν ακριβώς οι ίδιοι κρίσιμοι εκθέτες. Αυτό θα αποτελούσε μία εντυπωσιακή επιβεβαίωση της καθολικότητας, αν οι τιμές αυτών των εκθετών ήταν ρεαλιστικοί. Δυστυχώς όμως οι προβλέψεις της θεωρίας Λαντάου δεν είναι πολύ ακριβείς. Σε συνήθη μαγνητικά συστήματα έχουμε μεν  $\alpha \simeq 0$ , αλλά οι τιμές για τους υπόλοιπους εκθέτες απέχουν αρκετά από αυτούς που προβλέπει η θεωρία Λαντάου. (Θα δούμε στη συνέχεια ότι η ταύτιση των αποτελεσμάτων της θεωρίας Λαντάου με αυτά της θεωρίας van der Waals οφείλεται στο ότι και οι δύο θεωρίες αντιστοιχούν στην ίδια προσέγγιση: αυτή της θεωρίας μέσου πεδίου.)

Δύο είναι τα βασικά μειονεκτήματα της θεωρίας Λαντάου:

1. Η υπόθεση της αναλυτικής συμπεριφοράς της καταστατικής συνάρτησης γύρω από το σημείο ισορροπίας είναι πολύ περιοριστική. Σε ρεαλιστικά συστήματα υπάρχουν και μη-αναλυτικοί όροι, οι οποίοι συνεισφέρουν σημαντικά στις τιμές των κρίσιμων εκθετών.
2. Η θεωρία Λαντάου αγνοεί τις διακυμάνσεις της παραμέτρου τάξης μέσα στο υλικό. Αυτή η προσέγγιση, ενώ είναι αρκετά καλή στη συνήθη θερμοδυναμική ισορροπία, είναι τελείως άστοχη για φυσικά συστήματα κοντά στο κρίσιμο σημείο. Θα δούμε στη συνέχεια ότι οι διακυμάνσεις είναι εξαιρετικά έντονες και ότι το υλικό είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο ακόμα και σε εξαιρετικά ασθενείς εξωτερικές παρεμβάσεις όταν βρίσκεται στο κρίσιμο σημείο.

**Άσκηση 3.2.** Στη θεωρία Λαντάου υπάρχει η περίπτωση η παράμετρος  $\lambda(t)$  στο ανάπτυγμα της ελεύθερης ενέργειας Gibbs να μηδενίζεται στο κρίσιμο σημείο. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει κανείς να συμπεριλάβει τον όρο τρίτης τάξης ως προς  $\mathbf{m}^2$  στο ανάπτυγμα, δηλαδή να γράψει

$$g(t, \mathbf{m}) = \frac{1}{2}\mu(t)\mathbf{m}^2 + \frac{\kappa(t)}{6!}\mathbf{m}^6 + \dots \quad (25)$$

Να υπολογιστούν οι κρίσιμοι εκθέτες.



**Άσκηση 3.3.** Θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από βαθμωτή παράμετρο τάξης  $\phi$ , ως προς την οποία η ελεύθερη ενέργεια Gibbs γράφεται

$$g(T, \phi) = \frac{1}{2}\phi^2 + \frac{a(T)}{3!}\phi^3 + \frac{b(T)}{4!}\phi^4, \quad (26)$$

όπου  $a(T), b(T) > 0$ . Να βρεθούν οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούν οι συναρτήσεις  $a, b$  ώστε το σύστημα να χαρακτηρίζεται από αλλαγή φάσης. Αυτή η αλλαγή φάσης είναι πρώτης τάξης ή συνεχής; Εξηγήστε.

**Άσκηση 3.4.** Φυσικό σύστημα που χαρακτηρίζεται από μετάβαση φάσης περιγράφεται από μία βαθμωτή παράμετρο τάξης  $\phi \geq 0$ . Η ελεύθερη συνάρτηση Gibbs σε συνάρτηση της παραμέτρου τάξης και της ανηγμένης θερμοκρασίας  $t = (T - T_c)/T_c$  ( $T_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία) είναι

$$g(t, \phi) = \frac{1}{2}\mu(t)\phi^2 + \frac{a}{6}\phi^3,$$

όπου για τιμές του  $t$  κοντά στο 0,  $\mu(t) \simeq bt$ ,  $b > 0$ , και  $a > 0$ . Η συζυγής θερμοδυναμική ποσότητα του  $\phi$  καλείται  $\epsilon$ , προσδιορίζεται ως  $\epsilon = \frac{\partial g}{\partial \phi}$ , αντιστοιχεί σε εντατική παράμετρο του συστήματος που καθορίζεται εξωτερικά και παίρνει πάντα θετικές τιμές.

α) Επιβεβαιώστε ότι το  $t = 0$  αντιστοιχεί σε μετάβαση φάσης για  $\epsilon = 0$  και δείξτε ότι αυτή είναι συνεχής.

β) Μελετήστε τη συμπεριφορά της ανηγμένης θερμοχωρητικότητας  $c_0$  γύρω από το κρίσιμο σημείο, και προσδιορίστε τον κρίσιμο εκθέτη  $\alpha$ .

γ) Βρείτε τη σχέση που δίνει το  $\phi$  σε συνάρτηση του  $\epsilon$  για  $t > 0$  και  $t < 0$  και κάντε τα αντίστοιχα γραφήματα  $\phi - \epsilon$ . Τι συμβαίνει στο όριο  $\epsilon \rightarrow \infty$ ;

δ) Υπολογίστε τον κρίσιμο εκθέτη  $\gamma'$ .

## 4 Η στατιστική μηχανική περιγραφή των μεταβάσεων φάσεως

Υπενθυμίζουμε ότι η στατιστική μηχανική βασίζεται στη δυνατότητα κατασκευής της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz από τη Χαμιλτονιανή που περιγράφει τη μικροσκοπική συμπεριφορά των σωματιδίων που αποτελούν ένα θερμοδυναμικό σύστημα. Έστω  $\hat{H}$  η Χαμιλτονιανή που αντιστοιχεί στα μικροσκοπικά συστατικά του συστήματος. Αυτή είναι συνάρτηση κάποιων εξωτερικών παραμέτρων  $X$ , όπως για παράδειγμα του όγκου του δοχείου  $V$  μέσα στο οποίο βρίσκεται το αέριο, ή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου  $\mathbf{B}$  κλπ. Οι ιδιοτιμές της,  $E_a$ , θα είναι και αυτές συναρτήσεις των παραμέτρων  $Q$ , οπότε γράφονται ως  $E_a(X)$ . Αν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία με μία δεξαμενή θερμότητας  $T = \beta^{-1}$ , η πιθανότητα να βρίσκεται το σύστημα στην κατάσταση  $a$  για δεδομένες τιμές των εξωτερικών παραμέτρων  $X$  δίνεται από την κατανομή Gibbs

$$\rho_a = \frac{1}{Z(\beta, X)} e^{-\beta E_a(X)}, \quad (27)$$

όπου  $Z[\beta, X] = \sum_a e^{-\beta E_a(X)}$  η συνάρτηση επιμερισμού του συστήματος. Η σύνδεση με τη θερμοδυναμική περιγραφή προκύπτει από την ταύτιση της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος με τη μέση ενέργεια της κατανομής Gibbs

$$U(\beta, X) := \sum E_a(X)\rho_a = -\frac{1}{Z(\beta, X)} \left( \frac{\partial Z(\beta, X)}{\partial \beta} \right)_X, \quad (28)$$

από την οποία προκύπτει η βασική σχέση για την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz  $F = U - TS$ , που είναι η βασική καταστατική θερμοδυναμική συνάρτηση στο χώρο  $(T, Q)$

$$F(\beta, X) = -\beta^{-1} \log Z[\beta, X]. \quad (29)$$

Από τη γνώση του  $F$  μπορεί να κατασκευάσει πλήρως όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη και να βρει την καταστατική εξίσωση του συστήματος.

#### 4.1 Συναρτήσεις σύζευξης

Η κατανομή Gibbs επιτρέπει τον προσδιορισμό στατιστικών ποσοτήτων, πέρα από τα φυσικά μεγέθη της θερμοδυναμικής. Μπορούμε για παράδειγμα να υπολογίσουμε τις θερμικές διακυμάνσεις της εσωτερικής ενέργειας

$$(\delta E)^2 = \sum_a E_a^2 \rho_a - \left[ \sum_a E_a \rho_a \right]^2. \quad (30)$$

Αυτή η ποσότητα ερμηνεύεται ως η στατιστική διασπορά των τιμών της ενέργειας, για μετρήσεις που γίνονται διαδοχικά πάνω στο θερμοδυναμικό σύστημα χωρίς να μετατρέπουν την κατάσταση ισορροπίας.

Στην πράξη βέβαια δεν μπορούμε να μετρήσουμε την τιμή εκατοικών ποσοτήτων όπως η ενέργεια: οι μετρήσεις εκατοικών ποσοτήτων σε ένα θερμοδυναμικό σύστημα είναι κυρίως τοπικές. Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα σύστημα από  $N$  σωματία και ας ονομάσουμε  $s$  μία φυσική ποσότητα που χαρακτηρίζει κάθε ένα από αυτά. Στο χώρο των φάσεων του συστήματος θα έχουμε συναρτήσεις  $s_1, s_2, \dots, s_N$ , κάθε μία που θα δίνει την τιμή της ποσότητας για κάθε σωματίο. Το  $s$  μπορεί να αντιστοιχεί σε μία συνιστώσα της θέσης ή της ορμής ενός αερίου, ή στην κινητική του ενέργεια, ενώ σε ένα μαγνητικό σύστημα μπορεί να είναι η προβολή του σπιν κάθε ατόμου ως προς έναν άξονα. Το άθροισμα  $S = \sum_{i=1}^N s_i$  θα είναι η ολική τιμή αυτής της ποσότητας στο υλικό, π.χ. η συνολική κινητική ενέργεια των ατόμων για ένα αέριο, ή η προβολή της συνολικής μαγνήτισης ενός μαγνητικού υλικού ως προς έναν άξονα.

Προφάνως μπορούμε κατά αναλογία με τη σχέση (30) να ορίσουμε τις διακυμάνσεις της ποσότητας  $S$ , ή ακόμα και της  $s_i$  για κάθε  $i$  χωριστά. Περισσότερο ενδιαφέρον όμως έχουν οι συναρτήσεις σύζευξης για διαφορετικές τιμές του  $i$ , όπως

$$G_{ij}^2 = \sum_a s_i(a)s_j(a)\rho_a - \left( \sum_a s_i(a)\rho_a \right) \left( \sum_b s_j(b)\rho_b \right), \quad (31)$$

όπου  $s_i(a)$  είναι η τιμή της ποσότητας  $s_i$  όταν το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση  $a$ .

Η φυσική ερμηνεία της παραπάνω ποσότητας μπορεί να κατανοηθεί πιο εύκολα να θεωρήσουμε ότι τα  $s_i$  αντιστοιχούν στα ατομικά σπιν ενός μαγνητικού υλικού. Σε αυτήν την περίπτωση ο δείκτης  $i$  αναφέρεται στα σημεία του πλέγματος ενός στερεού. Η συνάρτηση σύζευξης μας προσδιορίζει πόσο έντονα είναι συσχετισμένες οι τιμές του σπιν σε διαφορετικά σημεία του πλέγματος, δηλαδή πόση πληροφορία σε σχέση με το σπιν  $j$  μπορούμε να πάρουμε αν μετρήσουμε την τιμή του σπιν  $i$ . Αν η συνάρτηση σύζευξης παίρνει μικρές τιμές τα σπιν  $i$  και  $j$  δε σχετίζονται μεταξύ τους: αν γνωρίζουμε την τιμή του  $s_i$  δεν μπορούμε να κάνουμε καμία εκτίμηση για την τιμή του  $s_j$ . Αντίθετα, αν η συνάρτηση σύζευξης παίρνει μεγάλη τιμή, τότε η γνώση της τιμής του  $s_i$  μας προσδιορίζει (ίσως και πλήρως) την τιμή του  $s_j$ . Η συνάρτηση σύζευξης επίσης αναφέρεται και στην αλληλεπίδραση των σπιν στο πλέγμα: αν η σύζευξη μεταξύ  $i$  και  $j$  είναι έντονη, τότε αν συμβεί κάτι στο σημείο  $i$  (π.χ. το σπιν αντιστρέψει την κατεύθυνση του επειδή αλληλεπίδρασε με κάποιο φωτόνιο), τότε αυτή η μεταβολή μπορεί να διαδοθεί μέσα στο πλέγμα από σημείο σε σημείο και να φτάσει ως το σημείο  $j$ .

Μπορεί κανείς να ορίσει και συναρτήσεις σύζευξης υψηλότερης τάξης  $G_{i_1 i_2 \dots i_n}^m$ , οι οποίες αναφέρονται στο πόσο σχετίζονται μεταξύ τους  $n$ -άδες σωματιδίων. Υπάρχει ένας αλγοριθμικός τρόπος να κατασκευάζει κανείς τις θερμικές συναρτήσεις σύζευξης από την κατανομή Gibbs. 'Ορίζουμε την γεννήτρια συνάρτηση

$$Z[\beta, J] = \sum_a e^{-\beta E_a - \sum_i J_i s_i(a)}, \quad (32)$$

για κάποιους αριθμούς  $J_i$ . (Είναι σα να προσθέτουμε έναν όρο μαγνητικής αλληλεπίδρασης  $J_i/\beta$  για κάθε σπιν στη Χαμιλτονιανή, οπότε η γεννήτρια συνάρτηση ταυτίζεται με τη συνάρτηση επιμερισμού της νέας Χαμιλτονιανής). Μπορεί κανείς να διαπιστώσει πολύ εύκολα ότι οι θερμικές μέσες τιμές γινομένων από  $s_i$  προκύπτουν από την παραγωγή της γεννήτριας συνάρτησης

$$\langle s_{i_1} s_{i_2} \dots s_{i_n} \rangle = \frac{\partial^n Z[\beta, J]}{\partial J_{i_1} \partial J_{i_2} \dots \partial J_{i_n}} \Big|_{J=0}. \quad (33)$$

Η θερμική μέση τιμή  $\langle s_{i_1} s_{i_2} \dots s_{i_n} \rangle$  δεν αποτελεί όμως σωστό μέτρο της έννοιας της σύζευξης. Αποδεικνύεται ότι η σωστή συνάρτηση σύζευξης προκύπτει αν πάρει κανείς ως γεννήτρια συνάρτηση το λογάριθμο της  $Z[\beta, J]$ . Έχουμε δηλαδή

$$G_{i_1 i_2 \dots i_n}^m = \frac{\partial^n \log Z[\beta, J]}{\partial J_{i_1} \partial J_{i_2} \dots \partial J_{i_n}} \Big|_{J=0}. \quad (34)$$

**Άσκηση 4.1.** Επιβεβαιώστε ότι για  $n = 2$  η σχέση (34) δίνει την (31). Γράψτε επίσης τη συνάρτηση σύζευξης  $G_{ijk}^3$ . Ποια είναι η φυσική της σημασία;

## 4.2 Κρίσιμοι εκθέτες σύζευξης

Σε ένα στερεό, όπου τα άτομα βρίσκονται σε συγκεκριμένα σημεία ενός πλέγματος, οι δείκτες  $i$  των ποσοτήτων  $s_i$  αναφέρονται σε σημεία του πλέγματος, δηλαδή σε σημεία του

χώρου. Σε προσέγγιση συνεχούς μπορούμε να γράψουμε μία συνάρτηση σύζευξης, ως συνάρτηση των διανυσμάτων θέσεως αυτών των σημείων. Έτσι

$$G_{ij}^2 \rightarrow G^2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \quad (35)$$

Σε ένα ομοιογενές υλικό, οι φυσικές ποσότητες δε θα πρέπει να εξαρτώνται από την επιλογή της αρχής των αξόνων, άρα η συνάρτηση  $G^2$  θα πρέπει να είναι συνάρτηση μόνο της διαφοράς  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Αν το υλικό είναι και ισότροπο η διεύθυνση του  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  δεν παίζει κανένα ρόλο, οπότε η συνάρτηση σύζευξης εξαρτάται μόνο από το μέτρο του και κατά συνέπεια αντιστοιχεί σε μία συνάρτηση  $G^2(r)$  της απόστασης μεταξύ δύο ατόμων.

Ας εξειδικεύσουμε τώρα τη συζήτησή μας και ας θεωρήσουμε ότι οι ποσότητες  $s_i$  οι οποίες μελετούμε αντιστοιχούν σε κάποια παράμετρο τάξης που σχετίζεται με μία μετάβαση φάσης. Υπενθυμίζουμε ότι οι παράμετροι τάξης ορίζονται εν γένει ως πεδιακές μεταβλητές με εξάρτηση ως προς το χώρο. Σε ένα μαγνητικό υλικό η επιλογή για  $s_i$  ως το σπιν του ατόμου στη θέση  $i$  είναι ουσιαστικά επιλογή της μαγνήτισης ως παράμετρο τάξης, δεδομένου ότι η μαγνήτιση προέρχεται από την άθροιση των μαγνητικών ροπών των ατόμων, οι οποίες είναι ανάλογες του σπιν αυτών<sup>5</sup>. Η συνάρτηση  $G^2$  προσδιορίζεται πειραματικά από τη σκέδαση νετρονίων σε μαγνητικά υλικά: τα νετρόνια είναι ηλεκτρικά ουδέτερα, αλλά έχουν μη-μηδενική μαγνητική ροπή και έτσι αλληλεπιδρούν με τις μαγνητικές ροπές των ατόμων.

Κάτω από κανονικές συνθήκες η συνάρτηση  $G^2$  μηδενίζεται γρήγορα όσο αυξάνει η απόσταση  $r$ . Αυτό είναι εύλογο δεδομένου ότι οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι μικρής εμβέλειας. Όταν πλησιάζουμε στο κρίσιμο σημείο, η συνάρτηση σύζευξης πέφτει περίπου εκθετικά

$$G^2(r) \sim e^{-r/\xi}. \quad (36)$$

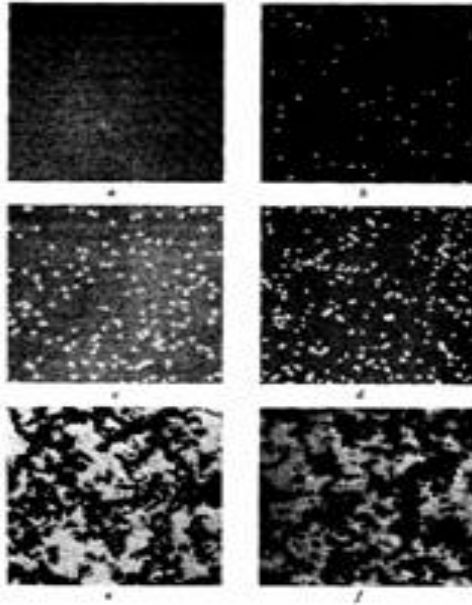
Η ποσότητα  $\xi$  έχει διαστάσεις μήκους, και καλείται *μήκος σύζευξης*. Βλέπουμε λοιπόν ότι για  $r \sim \xi$  η σύζευξη είναι σχετικά έντονη, οπότε υπάρχουν περιοχές μέσα στο υλικό με χαρακτηριστικό μέγεθος  $\xi$ , μέσα στις οποίες όλα τα σπιν δείχνουν στην ίδια κατεύθυνση. Το μήκος σύζευξης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν πλησιάζουμε την κρίσιμη θερμοκρασία αυξάνει συνεχώς με έναν εκθετικό νόμο  $\xi(t) \sim |t|^{-\nu}$ . Ο αριθμός  $\nu$  είναι ένας άλλος κρίσιμος εκθέτης, ο οποίος στα περισσότερα μαγνητικά υλικά παίρνει τιμή περίπου 0.66.

Για  $T = T_c$ , η συμπεριφορά της συνάρτησης σύζευξης για τιμές του  $r$  μεγαλύτερες από τις ενδοατομικές αποστάσεις προσεγγίζεται από την έκφραση

$$G^2(r) \sim \frac{1}{r^{1+\eta}}. \quad (37)$$

Ο αριθμός  $\eta$  είναι ένας άλλος κρίσιμος εκθέτης, καλείται *ανώμαλη διάσταση* του συστήματος και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 0.1. Βλέπουμε λοιπόν ότι στην κρίσιμη θερμοκρασία το σύστημα εμφανίζει εντονότατη σύζευξη. Το μέγεθος των περιοχών του υλικού που χαρακτηρίζονται από την ίδια τιμή του σπιν σε κάθε άτομο αυξάνει συνεχώς, και μία μικρή μεταβολή σε ένα σπιν μπορεί να διαδοθεί σε εξαιρετικά μεγάλη απόσταση.

<sup>5</sup>Για αέρια το αντίστοιχο της  $G^2(r)$  είναι η λεγόμενη συνάρτηση ακτινικής κατανομής σωματιδίων, που προσδιορίζει πόσο συχνά μπορούν να βρεθούν δύο μόρια του αερίου σε απόσταση μεταξύ  $r$  και  $r + dr$ .



Σχήμα 5: Η κατανομή των σπιν σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό στα πλαίσια του μοντέλου του Ising, για διάφορες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας,  $t = (T - T_c)/T_c$ . a)  $t = -1$ , b)  $t = -0,75$ , c)  $t = -0,5$ , d)  $t = -0,25$ , e)  $t = 0$ , f)  $t > 0$ . Οι λευκές περιοχές αντιστοιχούν σε τμήματα του υλικού όπου τα σπιν έχουν ίδιο προσανατολισμό. Το μέγεθός τους αντιστοιχεί στο μήκος σύζευξης. [Ogita et al, J. Phys. Soc. Japan 26S 145, 1969].

Το βασικό χαρακτηριστικό της συμπεριφοράς της συνάρτησης σύζευξης πάνω στο κρίσιμο σημείο είναι η συμμετρία διακλιμάκωσης (scaling symmetry). Αυτό σημαίνει ότι η συμπεριφορά του συστήματος παραμένει αναλλοίωτη σε οποιαδήποτε κλίμακα μετρήσεων. Αν για παράδειγμα κάνουμε ένα γράφημα του  $G^2(r)$  της σχέσης (37) για αποστάσεις από  $1 - 10\mu m$ , και ένα άλλο για αποστάσεις από  $1 - 10mm$  και ξεχάσουμε ποιες μονάδες χρησιμοποιήσαμε σε κάθε διάγραμμα, είναι αδύνατο να πούμε ποιο είναι ποιο. Το παραπάνω είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των συναρτήσεων της μορφής  $f(r) = r^a$ , και καταδεικνύει ότι η συμπεριφορά του συστήματος εμφανίζεται με τον ίδιο τρόπο σε όλες τις κλίμακες. Σε αντίθεση, ένας νόμος εκθετικής πτώσης, χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη σταθερά με διαστάσεις μήκους (το μήκος σύζευξης), οπότε η γραφική παράσταση της αντίστοιχης συνάρτησης συμπεριφέρεται με διαφορετικό τρόπο σε διαφορετικές κλίμακες απόστασης.

Η συμμετρία διακλιμάκωσης είναι πολύ σπάνια στη φυσική και για αυτόν το λόγο είναι ιδιαίτερα αξιοσημείωτη η κάθε εμφάνισή της. Το εντυπωσιακό της διακλιμάκωσης στις συνεχείς μεταβάσεις φάσης είναι ότι το φυσικό σύστημα έχει μία ενγενή κλίμακα απόστασης (αυτή των ενδοατομικών αποστάσεων), η οποία φαίνεται να μην παίζει κανέναν απολύτων ρόλο στη φυσική συμπεριφορά του συστήματος κατά τη μετάβαση φάσης. Αυτή η παρατήρηση είναι ουσιαστικά η βασική αρχή πάνω στην οποία στηρίχθηκε η σύγχρονη θεωρία μεταβάσεων φάσης, μέσω της οποίας μπόρεσαν να προσδιοριστούν επακριβώς οι κρίσιμοι εκθέτες.

**Άσκηση 4.2.** Έστω ότι  $m_i$  η μαγνητική ροπή ενός ατόμου. Δείξτε ότι η διακύμαν-

ση  $(\delta M)^2$  της ολικής μαγνήτισης  $M = \sum_i m_i$  ισούται στο συνεχές όριο με  $V \int d^3\mathbf{r} G^2(r)$ , όπου  $G^2(r)$  η συνάρτηση σύζευξης για τη μαγνήτιση. Στη συνέχεια δείξτε ότι  $(\delta M)^2 \sim \chi_T$  (γράψτε τη σταθερά αναλογίας), καταλήγοντας έτσι στο λεγόμενο θεώρημα της γραμμικής απόκρισης για μαγνητικό υλικό

$$\int d^3\mathbf{r} G^2(r) = \frac{1}{\rho} \frac{\chi_T}{\beta}, \quad (38)$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα του υλικού.

**Άσκηση 4.3.** Οι κρίσιμοι εκθέτες  $\eta, \nu$  δεν είναι μεταξύ τους ανεξάρτητοι. Προκύπτει πειραματικά ότι ικανοποιούν τις σχέσεις  $3\nu + \alpha = 2$  και  $(2 - \eta)\nu = \gamma$ , που είναι γνωστές ως νόμοι των Josephson και Fisher αντίστοιχα. Δείξτε ότι οι δύο παραπάνω εξισώσεις μπορούν να παραχθούν από την υπόθεση (που οφείλεται στον Kadanoff) ότι η συνάρτηση σύζευξης δίνεται από τη σχέση

$$G^2(r, t) = \frac{f(rt^{(2-\alpha)/3})}{r^{1+\eta}}, \quad t = |T - T_c|/T_c, \quad (39)$$

όπου  $f$  συνάρτηση μίας μεταβλητής.

**Άσκηση 4.4.** Η έκφραση (37) είναι ασυμπτωτική για τιμές του  $r$  πολύ μεγαλύτερες από τις ενδοατομικές αποστάσεις. Στη γενική περίπτωση η συνάρτηση σύζευξης θα είναι της μορφής  $G^2(r) = \frac{f(r/a)}{r^{1+\eta}}$ . Υπολογίστε το μετασχηματισμό *Fourier* της συνάρτησης σύζευξης  $\int d^3\mathbf{r} G^2(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  και δείξτε ότι για μικρές τιμές του  $k = |\mathbf{k}|$  συμπεριφέρεται σαν  $k^{-2+\eta}$ .

### 4.3 Το μοντέλο του Ising

Στη συνέχεια θα μελετήσουμε κάποια απλά στατιστικά μοντέλα με τα οποία μπορούμε να καταλάβουμε καλύτερα τη μετάβαση φάσης στα μαγνητικά υλικά. Προτού προχωρήσουμε σε κάποια ρεαλιστικά μοντέλα ας κάνουμε πρώτα κάποιους ποιοτικούς προσδιορισμούς.

Για ευκολία θα θεωρήσουμε το σπιν σαν ένα κλασικό σύστημα δύο επιπέδων, δηλαδή ότι αντιστοιχεί σε μία διάκριτη ποσότητα  $s$ , η οποία παίρνει τιμές  $-1$  και  $1$ . Όταν ένα σπιν βρίσκεται σε ένα μαγνητικό πεδίο η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι  $-\mu s B$ , όπου  $\mu$  μία σταθερά με διαστάσεις μαγνητικής ροπής. Τα σπιν που βρίσκονται σε διαφορετικά άτομα αλληλεπιδρούν εν γένει μεταξύ τους με μαγνητικές δυνάμεις. Ας θεωρήσουμε την ακραία περίπτωση όπου η μεταξύ τους αλληλεπίδραση είναι αμελητέα. Τότε η συνάρτηση επιμερισμού υπολογίζεται εύκολα ως  $Z = [2 \cosh(\mu\beta B)]^N$ . Η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz είναι ανάλογη του  $N$ , και κατά συνέπεια η μέση μαγνήτιση ανά σπιν  $m$  δεν εξαρτάται από το  $N$ . Συγκεκριμένα

$$m = \mu \tanh(\mu\beta B) \quad (40)$$

και για μικρές τιμές του  $B$  παίρνουμε  $m = \mu^2\beta B$ . Η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική ενός παραμαγνητικού υλικού.

Στο άλλο όριο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν είναι τόσο ισχυρές που αναγκάζουν κάθε σπιν να κάνει ακριβώς το ίδιο με το γειτονικό του. Τότε το σύστημα των  $N$  σπιν συμπεριφέρεται σαν ένα μεγάλο σπιν με τιμές  $N, -N$ . Η συνάρτηση επιμερισμού τότε υπολογίζεται  $Z = 2 \cosh(N\mu\beta B)$ . Η μαγνήτιση ανά σπιν εξαρτάται έντονα από το  $N$ . Βρίσκουμε ότι  $m = \mu \tanh(N\mu B)$ . Εδώ δεν έχει νόημα το όριο των μικρών  $B$ . Ο αριθμός  $N$  είναι τόσο τεράστιος σε ένα ρεαλιστικό σύστημα ( $N \simeq 10^{23}$ ) που ακόμα και για εξαιρετικά μικρές τιμές του  $B$ ,  $N\mu B \gg 1$ , οπότε  $m = \mu$ . Αυτή είναι ξεκάθαρα συμπεριφορά σιδηρομαγνητικού υλικού. Καταλήγουμε λοιπόν στο εξής συμπέρασμα: η σιδηρομαγνητική συμπεριφορά (που σχετίζεται με το σπάσιμο της συμμετρίας) εμφανίζεται όταν οι αλληλεπιδράσεις των σπιν είναι τόσο έντονες, ώστε να αναγκάζουν τα σπιν να δείχνουν συλλογικά προς την ίδια κατεύθυνση. Για να μελετήσουμε τις μεταβάσεις φάσης πρέπει να προσδιορίσουμε μοντέλα αλληλεπίδρασης για γειτονικά σπιν, τα οποία να βρίσκονται κάπου στο ενδιάμεσο μεταξύ αυτών των ακραίων συμπεριφορών.

Αν μας ενδιαφέρει κυρίως η συμπεριφορά του συστήματος γύρω από το κρίσιμο σημείο, δε χρειάζεται να κατασκευάσουμε κάποιο ρεαλιστικό μοντέλο βασισμένο σε πρώτες αρχές. Η παρατηρούμενη καθολικότητα στις μεταβάσεις φάσεις υποδηλώνει ότι αρκεί ένα μοντέλο να έχει σωστή ποιοτική συμπεριφορά ώστε να μας προσδιορίσει αξιόπιστα τους κρίσιμους εκθέτες.

Το σημαντικότερο και απλούστερο μοντέλο που μπορεί να περιγράψει τη σιδηρομαγνητική μετάβαση είναι το μοντέλο του Ising, το οποίο ορίζεται για κλασικά σπιν όπως στα παραπάνω μας παραδείγματα. Η Χαμιλτονιανή που το περιγράφει είναι εξαιρετικά απλή.

$$H = -B \sum_i s_i + \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} s_i s_j, \quad (41)$$

όπου  $\mathcal{J}_{ij} = J$  αν  $i, j$  γειτονικά σπιν, αλλιώς  $\mathcal{J}_{ij} = 0$ .

Για να καθοριστεί πλήρως το μοντέλο του Ising, πρέπει να προσδιορίσουμε το πλέγμα πάνω στο οποίο είναι τοποθετημένα τα σπιν. Υπό αυτήν την έννοια το μοντέλο μπορεί να οριστεί σε μονοδιάστατο, δισδιάστατο ή και τρισδιάστατο πλέγμα. Η τελευταία περίπτωση είναι βέβαια η ρεαλιστική, αλλά δυστυχώς στα 85 χρόνια της ύπαρξης του μοντέλου δεν έχει βρεθεί ακόμα αναλυτική λύση. Προσεγγιστικές και αριθμητικές μέθοδοι δίνουν τιμές  $\alpha = 0, 12, \beta = 0, 33, \gamma = 1, 24, \delta = 4.8, \eta = 0.03, \nu = 0.63$ . Αυτές οι τιμές είναι αρκετά κοντά στα πειραματικά δεδομένα, αλλά όχι ακριβώς. Αντιθέτως, υπάρχουν αναλυτικές λύσεις για το μοντέλο του Ising σε 1 και 2 διαστάσεις. Για τη μία διάσταση, η λύση δόθηκε από τον ίδιο τον Ising το 1925 και το σύστημα δε χαρακτηρίζεται από σιδηρομαγνητική φάση. Για τις δύο διαστάσεις, η λύση δόθηκε από τον Onsager το 1944 για  $B = 0$  και ολοκληρώθηκε για  $B \neq 0$  από τον Zamalodchikov μόλις το 1989: στις δύο διαστάσεις υπάρχει όντως σιδηρομαγνητική μετάβαση φάσης.<sup>6</sup>

Υπάρχουν αρκετά άλλα μοντέλα που έχουν προταθεί για τη μελέτη της σιδηρομαγνητικής φάσης (βλ. σχετική βιβλιογραφία), αλλά κανένα δε φτάνει την απλότητα του μοντέλου του Ising και κανένα από τα επιλύσιμα δεν προσφέρει βελτίωση ως προς τα αποτελέσματα αυτού.

<sup>6</sup>Στη διεύθυνση <http://homepages.ed.ac.uk/s0095122/Applet2-page.htm> υπάρχει μία πολύ καλή προσομοίωση του μοντέλου του Ising σε δύο διαστάσεις, όπου μπορείτε να δείτε τη συμπεριφορά των μαγνητικών περιοχών για διαφορετικές τιμές της σταθεράς σύζευξης και της θερμοκρασίας.

## 4.4 Η θεωρία μέσου πεδίου

Η απλούστερη προσέγγιση για την επίλυση προβλημάτων που σχετίζονται με συνεχείς μεταβάσεις φάσης είναι η λεγόμενη προσέγγιση μέσου πεδίου. Αυτή δεν αναφέρεται μόνο σε μεταβάσεις φάσης, αλλά χρησιμοποιείται εν γένει σαν πρώτη προσέγγιση για τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ποσοτήτων σε στατιστικά συστήματα που δεν επιδέχονται ακριβή λύση. Η βασική ιδέα είναι να θεωρήσει κανείς ότι σε κάθε σωματίο ασκείται μία εξωτερική δύναμη, η οποία προκύπτει σα μέση τιμή από τις δυνάμεις που του ασκούν όλα τα άλλα σωματίδια. Αυτό φαίνεται εύλογο εξ' αρχής, αλλά ως προσέγγιση δε λαμβάνει κάτι υπ' όψη της. Αν θεωρήσουμε ότι ένα σωματίον κινείται κάτω από τη δράση μίας μέσης δύναμης, ξεχνάμε το γεγονός ότι στην πραγματικότητα η δύναμη που του ασκούν τα άλλα σωματίδια παρουσιάζει θερμικές διακυμάνσεις, που προέρχονται τόσο από τις αλληλεπιδράσεις των άλλων σωματιδίων μεταξύ τους, αλλά και από τη επανδράση του ίδιου του σωματιδίου που ξεχωρίσαμε σε αυτά που το περιβάλλουν. Η προσέγγιση μέση πεδίου λοιπόν υποτιμά, αν δεν αγνοεί τελείως την ύπαρξη σύζευξης μεταξύ των διαφορετικών σωματιδίων και για αυτό το λόγο δε θα πρέπει να περιμένει κανείς να δίνει ακριβή αποτελέσματα για τις τιμές των κρίσιμων εκθετών.

Θα μελετήσουμε την προσέγγιση μέσου πεδίου στο μοντέλο του Ising. Η Χαμιλτονιανή του μοντέλου αυτού μπορεί να γραφτεί σαν

$$H = - \sum_i (B - \sum_j \mathcal{J}_{ij} s_j) s_i. \quad (42)$$

Από την παραπάνω εξίσωση φαίνεται ότι το σπιν  $s_i$  βρίσκεται κάτω από τη δράση ενός ενεργού μαγνητικού πεδίου  $B_{eff} = - \sum_j \mathcal{J}_{ij} s_j$  που προέρχεται από τις αλληλεπιδράσεις του με τα άλλα σπιν. Η προσέγγιση μέσου πεδίου συνίσταται στην αντικατάσταση του  $s_j$  στη σχέση για το  $B_{eff}$  με τη θερμική μέση τιμή  $\langle s_j \rangle$  αυτού. Δηλαδή γράφουμε  $B_{eff} = - \sum_j \mathcal{J}_{ij} \langle s_j \rangle$ , οπότε παίρνουμε την ενεργό Χαμιλτονιανή  $H_{eff} = -(B + B_{eff}) \sum_i s_i$ . Ωστόσο η μέση τιμή  $\langle s_i \rangle$  προσδιορίζεται μέσω της κατανομής Gibbs για την ενεργό Χαμιλτονιανή  $H_{eff}$ . Παίρνουμε λοιπόν

$$\begin{aligned} \langle s_i \rangle &= \frac{e^{\beta(B+B_{eff})} - e^{-\beta(B+B_{eff})}}{e^{\beta(B+B_{eff})} + e^{-\beta(B+B_{eff})}} = \tanh[\beta(B + B_{eff})] \\ &= \tanh[\beta(B - \sum_j \mathcal{J}_{ij} \langle s_j \rangle)]. \end{aligned} \quad (43)$$

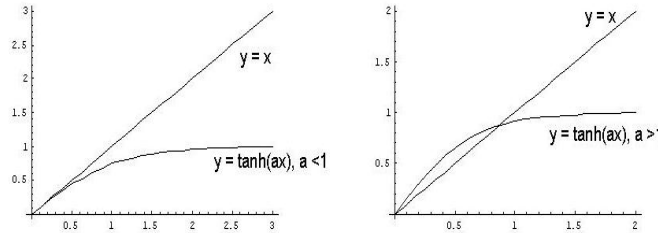
Αν θεωρήσουμε το σύστημα ομοιογενές δεν περιμένουμε η μέση τιμή του σπιν να μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο, οπότε μπορούμε να ταυτίσουμε το  $\langle s_i \rangle$  με τη σταθερή μέση μαγνήτιση ανά σπιν  $m$ . Κατ' αυτόν τον τρόπο παίρνουμε

$$m = \tanh[\beta(B - Jzm)], \quad (44)$$

όπου  $z$  ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων σε κάθε σημείο του πλέγματος ( $z = 2$  σε μία διάσταση,  $z = 4$  για τετραγωνικό πλέγμα σε δύο διαστάσεις,  $z = 3$  για κυβικό πλέγμα σε τρεις διαστάσεις κλπ.) Για  $B = 0$  η εξίσωση (44) επιδέχεται λύση πέρα από την τετριμμένη  $m = 0$  μόνο αν  $J < 0$ . Γράφοντας  $J = -\epsilon$  παρατηρούμε ότι η εξίσωση  $m = \tanh(\beta \epsilon z m)$



αποδέχεται μη-μηδενική λύση, μόνο όταν  $\tanh(\beta \epsilon z m) > m$  για μικρά  $m$ , δηλαδή αν  $\beta \epsilon z > 1$ , καθώς για τιμές του  $m > 1$ ,  $\tanh(\beta \epsilon z m) \simeq 1 < m$ . Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μη μηδενική μαγνήτιση, άρα και σιδηρομαγνητική φάση. Άρα η τιμή  $\beta_c = \frac{1}{\epsilon z}$  είναι η κρίσιμη θερμοκρασία.



Σχήμα 6: Η ισότητα  $x = \tanh(ax)$ , επιδέχεται μία μη-μηδενική λύση αν  $a > 1$ .

Η προσέγγιση μέσου πεδίου είναι τελείως άστοχη για το μοντέλο Ising στη μία διάσταση, αφού εκεί η ακριβής λύση δείχνει ότι δεν υπάρχει αλλαγή φάσης. Στις δύο διαστάσεις η προσέγγιση μέσου πεδίου προβλέπει  $\beta_c = 0.25\epsilon^{-1}$ , ενώ η ακριβής λύση δίνει  $\beta_c = 0.44\epsilon^{-1}$ . Στις τρεις διαστάσεις πάλι η προσέγγιση μέσου πεδίου δίνει  $\beta_c = 0.133\epsilon^{-1}$ , ενώ η αριθμητική μελέτη του μοντέλου δίνει  $\beta_c = 0.222\epsilon^{-1}$ .

Για να υπολογίσουμε τους κρίσιμους εκθέτες γράφουμε  $t = (T - T_c)/T_c$ ,  $b = \beta B$ , οπότε η εξίσωση (44) γράφεται ως

$$m = \tanh\left(\frac{m}{1+t} + b\right). \quad (45)$$

Αναπτύσσοντας  $\tanh(x) = x - \frac{1}{3}x^3 + \dots$  βρίσκουμε για  $b = 0$ :  $m = \frac{m}{1+t} \left(1 - \frac{m^2}{3(1+t)^2}\right)$ , η οποία αποδέχεται τη μη-μηδενική λύση:  $m^2 = -3t(1+t)^2$ , για  $t < 0$ . Οπότε για μικρό  $|t|$ ,  $m \sim |t|^{1/2}$ . Άρα ο κρίσιμος εκθέτης  $\beta = 1/2$ .

Για  $t > 0$ , αρκεί να κρατήσουμε κανείς τον πρώτο όρο του αναπτύγματος της υπερβολικής εφαπτομένης, οπότε  $m = b + \frac{m}{1+t}$ , από το οποίο προκύπτει ότι η μαγνητική διαπερατότητα  $\chi \sim t^{-1}$ . Ο εκθέτης  $\gamma$  ισούται λοιπόν με 1. Με ανάλογο τρόπο δείχνει κανείς ότι και για  $t < 0$ , ο εκθέτης  $\gamma' = 1$ . (Η απόδειξη αφήνεται σαν άσκηση).

Για  $t = 0$  το ανάπτυγμα της υπερβολικής εφαπτομένης δίνει  $m = m + b - \frac{1}{3}(m+b)^3$ , οπότε  $m + b = (3b)^{1/3}$ . Για τιμές του  $b$  πολύ κοντά στο 0,  $b \ll b^{1/3}$ , οπότε παίρνουμε  $3b = m^3$ . Άρα ο κρίσιμος εκθέτης  $\delta = 3$ .

Για να υπολογίσουμε τη μέση τιμή της ενέργειας, χρησιμοποιούμε την ενεργό Χαμιλτόνια  $H_{eff}$ , από την οποία προκύπτει τετριμμένα ότι η μέση ενέργεια ανά σπιν (άρα και η εσωτερική ενέργεια ανά σπιν  $u$ ) δίνεται από τη σχέση

$$u = -(B + \epsilon z m)m. \quad (46)$$

Για  $B = 0$ , παίρνουμε  $u = -\epsilon z m^2$ . Όταν  $t > 0$ ,  $m = 0$ , οπότε  $u = 0$  και κατά συνέπεια  $c_B = 0$ . Για  $t < 0$  χρησιμοποιούμε την τιμή της μη μηδενικής λύσης  $m^2 \simeq -3t$ , οπότε  $u = -3\epsilon z t$ . Καθώς για  $t = 0$ , η εσωτερική ενέργεια μηδενίζεται, η μετάβαση είναι συνεχής,

ενώ παραγωγίζοντας βρίσκουμε ότι υπάρχει πεπερασμένη ασυνέχεια του  $c_B$  στο  $t = 0$ . Άρα ο κρίσιμος εκθέτης  $\alpha = 0$ .

Ο υπολογισμός των εκθετών  $\nu, \eta$  είναι αρκετά πιο πολύπλοκος και δίδεται υπό τη μορφή της άσκησης 4.6. Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα για τους κρίσιμους εκθέτες για τη θεωρία μέσου πεδίου ταυτίζονται με αυτά της θεωρίας Λαντάου. Αυτό δεν είναι σύμπτωση: οι υποθέσεις της θεωρίας Λαντάου είναι το αντίστοιχο της θεωρίας μέσου πεδίου στο επίπεδο των θερμοδυναμικών συναρτήσεων. Στη θεωρία μέσου πεδίου αγνούμε τη συνεισφορά των διακυμάνσεων της παραμέτρου τάξεως μελετώντας μόνο τη μέση της τιμή  $m$ . Οι εξισώσεις (44) δεν οδηγούν σε λύσεις που να αντιστοιχούν σε απειρισμούς των καταστατικών συναρτήσεων, άρα οι βασικές προϋποθέσεις της προσέγγισης Λαντάου ικανοποιούνται. Για αυτό το λόγο ταυτίζονται και τα αποτελέσματα. Οποιαδήποτε πρόοδος πέρα από τη θεωρία πεδίου, πρέπει να λαμβάνει υπόψη και τις συναρτήσεις σύζευξης της παραμέτρου τάξεως. Η θεωρία που επιτρέπει αυτό καλείται θεωρία επακανονικοποίησης (renormalization), οι προβλέψεις της οποίας για τους κρίσιμους εκθέτες βρίσκονται πέρα από τα πλαίσια του συγχεκριμένου μαθήματος

**Άσκηση 4.5. Υπολογισμός των εκθετών  $\nu, \epsilon$  στη θεωρία μέσου πεδίου.** Ο υπολογισμός των παραπάνω εκθετών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος, δεδομένου ότι η μέση θεωρία πεδίου φαίνεται να αγνοεί τη συνεισφορά των συναρτήσεων σύζευξης. Μπορούμε όμως να κατασκευάσουμε τις συναρτήσεις σύζευξης χρησιμοποιώντας το θεώρημα της γραμμικής απόκρισης. Τα βήματα είναι τα ακόλουθα.

α) Θεωρήστε το μοντέλο Ising με ανομοιογενές σπιν, δηλαδή θεωρήστε ότι το μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο του πλέγματος. (Αντί για  $B$  έχουμε ξεχωριστή τιμή του  $B_i$  για κάθε  $i$ . Αποδείξτε τη σχέση γραμμικής απόκρισης υπό τη μορφή

$$G_{ij}^2 = \beta^{-1} \frac{\partial \langle s_i \rangle}{\partial B_j}. \quad (47)$$

β) Η προσέγγιση μέσου πεδίου παρουσία του ανομοιογενούς μαγνητικού πεδίου δίνει

$$\langle s_i \rangle = \tanh \left[ \beta (B_i + \epsilon \sum_j^{\gamma \epsilon \ell \tau} \langle s_j \rangle) \right], \quad (48)$$

όπου η άθροιση στο δεξί μέρος της εξίσωσης αναφέρεται στα γειτονικά σπιν. Θεωρήστε πρώτα την περίπτωση  $t > 0$ . Θεωρώντας μικρές τιμές της μαγνήτισης κρατήστε μόνο το γραμμικό όρο στο ανάπτυγμα. Θα λάβετε ένα σύνολο γραμμικών εξισώσεων. Παραγωγίστε ως προς  $B_j$  για να πάρετε μία έκφραση για τη συνάρτηση σύζευξης βάσει της σχέσης γραμμικής απόκρισης. Πάρτε το συνεχές όριο αντιστοιχίζοντας  $\langle s_i \rangle \rightarrow m(\mathbf{r}_i)$ . Θεωρήστε κυβικό πλέγμα σε τρεις διαστάσεις με χαρακτηριστικό βήμα  $a$ . Από τους όρους στο άθροισμα προς τα γειτονικά σπιν κρατήστε μόνο τις παραγώγους της χαμηλότερης τάξης που συνεισφέρει μη-μηδενικά. Θα κατασκευάσετε έτσι μία γραμμική διαφορική εξίσωση για το  $G^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Βρείτε τη λύση της με μετασχηματισμό Fourier. Από τη μορφή της μετασχηματισμένης κατά Fourier συνάρτησης σύζευξης προσδιορίστε το μήκος σύζευξης. Δείξτε ότι ο κρίσιμος εκθέτης  $\nu = \frac{1}{2}$ . Για  $t = 0$  προσδιορίστε το  $\eta$  χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα της άσκησης 4.3.

γ) Επαναλάβετε το βήμα (β) για  $t < 0$ . Σε αυτήν την περίπτωση αναπτύξτε το  $\langle s_i \rangle$  γύρω από τη μέση τιμή του  $m$  ως  $\langle s_i \rangle = m + \delta_i$ . Πάρτε ένα σύστημα γραμμικών εξισώσεων αναπτύσσοντας την υπερβολική εφαπτομένη ως προς  $\delta_i$ . Τα υπόλοιπα βήματα είναι ανάλογα με την περίπτωση (β).

**Άσκηση 4.6** Θα αναπτύξουμε εδώ μία άλλη μορφή της θεωρίας μέσου πεδίου για μαγνητικά υλικά. Ξεκινά κανείς από την κβαντική έκφραση της αλληλεπίδρασης  $N$  σπιν μεγέθους  $s$  (όχι απαραίτητα  $s = 1/2$ ) με το μαγνητικό πεδίο:

$$\hat{H} = -\mu \sum_{i=1} \hat{S}_i \cdot \hat{B}. \quad (49)$$

Το γινόμενο  $\hat{S}_i \cdot \hat{B}$  παίρνει τις  $2s+1$  διαφορετικές τιμές  $(m_s)_i B$ ,  $m_s = -s, -s+1, \dots, s-1, s$ .

α) Δείξτε ότι η συνάρτηση επιμερισμού δίνεται από τη σχέση  $Z = \left[ \frac{\sinh((s+\frac{1}{2})\beta\mu B)}{\sinh(\frac{1}{2}\beta\mu B)} \right]^N$ . Προφανώς δεδομένου ότι δε λάβαμε υπόψη μας αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπιν, η συμπεριφορά του συστήματος αντιστοιχεί σε αυτή ενός παραμαγνητικού υλικού. Γράψτε εκπεφρασμένα την καταστατική εξίσωση, δηλαδή τη σχέση της μαγνήτισης ανά σπιν  $m$  με το μαγνητικό πεδίο.

β) Στη συνέχεια επεισέρχεται η υπόθεση μέσου πεδίου. Θεωρούμε ότι το συνολικό αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των σπιν μπορεί να δοθεί από μία μεταβολή της τιμής του πεδίου που δρά σε κάθε σπιν ξεχωριστά κατά  $B_{eff}$ , όπου  $B_{eff} = \lambda Nm$ , όπου  $\lambda$  μία φαινομενολογική σταθερά. Αντικαθιστώντας στην καταστατική εξίσωση του σκέλους (α) την τιμή  $B + B_{eff}$  στη θέση του  $B$  γράψτε μία εξίσωση, που συνδέει τη μαγνήτιση  $m$  με το πεδίο  $B$ . Δείξτε ότι για  $s = \frac{1}{2}$  αυτή η σχέση ταυτίζεται με τη σχέση (44). Βρείτε τις τιμές του  $\beta$  για τις οποίες υπάρχει σιδηρομαγνητική φάση και προσδιορίστε την κρίσιμη θερμοκρασία.

γ) Υπολογίστε τους κρίσιμους εκθέτες  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ . Το αποτέλεσμα δε θα πρέπει να σας εκπλήσσει.

## Βιβλιογραφία

Απαραίτητο υπόβαθρο: θερμοδυναμικές συναρτήσεις και οι μεταξύ τους σχέσεις. (π.χ. κεφ. 2 του βιβλίου X. Ζεγκίνογλου, *Στατιστική Φυσική*).

### Βιβλία:

1. J. J. Biney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman, *The theory of critical phenomena*, Oxford 1992. (Κεφάλαια 1-3, 6).
2. H. E. Stanley, *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, (Oxford 1987). (Πολλά διαγράμματα και υπερ-αναλυτική παρουσίαση).
3. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Mechanics*, (Oxford 1980). (Κεφάλαιο πάνω σε μεταβάσεις φάσης).

### Άρθρα:

1. H. E. Stanley, *Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern*

*critical phenomena*, Rev. Mod. Phys. 71, S358 (1999).

**Περαιτέρω διάβασμα:**

1. M. E. Fisher, *Renormalization group theory: Its basis and formulation in statistical physics*, Rev. Mod. Phys. 70, 653 (1998).
2. Το βιβλίο των Biney, Dowrick,... (Τα κεφάλαια 7-13 περιέχουν βήμα προς βήμα την ανάπτυξη της θεωρίας της επακανονικοποίησης).