

量子统计

王延颢

2015 年 5 月 3 日

11. 相变与临界现象

11.1. 相变及其分类

系统从一个物态转变为另一个物态称为**相变**。在相变点各相的化学势及自由能(单组份)相等。在相变点,自由能的第几阶导数开始不连续就称为几级相变。也把二级和二级以上的相变称为**连续相变**。二级相变也称为**临界现象**,二级相变点称为**临界点**。

一级相变的特征有:(1)有相变潜热及体积变化;(2)宏观状态发生突变;(3)有过冷过热的亚稳态存在,相变点为两相共存区;(4)两相均为自由能极小态,相变点即自由能曲线的交点。

二级相变的特征有:(1)没有相变潜热及体积变化;(2)宏观状态连续变化,而微观对称性产生突变;(3)没有亚稳态和两相共存区;(4)自由能一阶导数连续,二阶导数不连续。

顺磁性(paramagnetism)是指材料对磁场响应很弱的磁性。如用磁化率 $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ 来表

示(M 和 H 分别为磁化强度和磁场强度),从这个关系来看,磁化率 χ 是正的,即磁化强度的方向与磁场强度的相同,数值为 10^{-6} — 10^{-3} 量级。从原子结构来看,组成顺磁性物体的原子、离子或分子具有未被电子填满的内壳层,这类材料的原子、离子或分子中存在固有磁矩,因其相互作用远小于热运动能,磁矩的取向无规,使材料不能形成自发磁化。在经典理论中,磁矩在磁场中可取任意方向。所有这些材料中的原子或离子在磁场作用下所产生的磁矩都很小。如许多过渡金属和稀土元素的绝缘化合物,有机化合物中的自由基,以及少数顺磁性气体(如 NO , O_2),在一般情况下磁化率随温度的变化遵从居里定律: $\chi = C/T$, 式中 C 称为居里常数, T 为温度。

抗磁性(diamagnetism)是指一种弱磁性。组成物质的原子中,运动的电子在磁场中受电磁感应而表现出的属性。外加磁场使电子轨道动量矩绕磁场进动,产生与磁场方向相反的附加磁矩,故磁化率为很小的负值(10^{-5} — 10^{-6} 量级)。因此,所有物质都具有抗磁性。大多数物质的抗磁性被其顺磁性所掩盖,只有一小部分物质表现出抗磁性。惰性气体原子表现出的抗磁性可直接测量。一些离子的抗磁性只能从其他测量结果中推算得到。

铁磁性(ferromagnetism)是指物质中相邻原子或离子的磁矩由于它们的相互作用而在某些区域中大致按同一方向排列,当所施加的磁场强度增大时,这些区域的合磁矩定向排列

程度会随之增加到某一极限值的现象。通常过渡族金属（如铁）及它们的合金和化合物会具有铁磁性。在铁磁性物质内部，如同顺磁性物质，有很多未配对电子。由于交换作用(exchange interaction)，这些电子的自旋趋于与相邻未配对电子的自旋呈相同方向。由于铁磁性物质内部又分为很多磁畴，虽然磁畴内部所有电子的自旋会单向排列，造成“饱和磁矩”，磁畴与磁畴之间，磁矩的方向与大小都不相同。所以，未被磁化的铁磁性物质，其净磁矩与磁化矢量都等于零。

反铁磁性是指在原子自旋（磁矩）受交换作用而呈现有序排列的磁性材料中，如果相邻原子自旋间是受负的交换作用，自旋为反平行排列，则磁矩虽处于有序状态，但总的净磁矩在不受外场作用时仍为零。

11.2. 序参量 (order parameter)

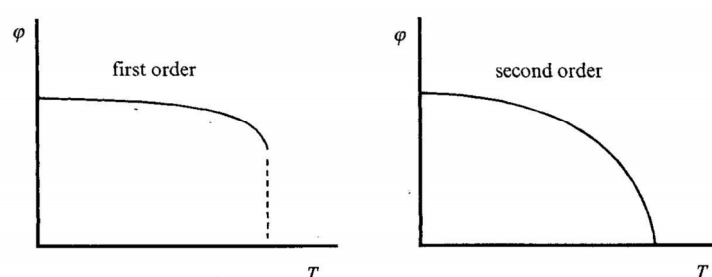
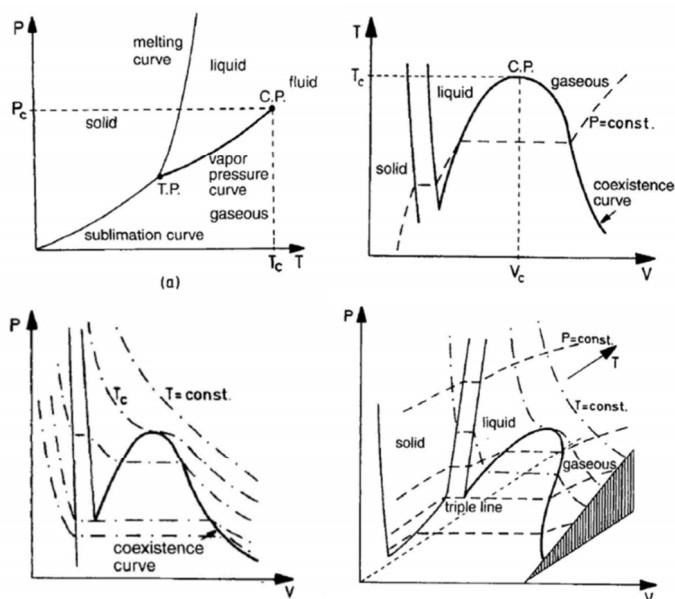


Fig. 4.6. Order parameter in first- and second-order transitions.

相变的最本质特征是系统的对称性（序）发生变化，因此合适的序参量应该能定量地反映相变过程中对称性的变化。一般来说，序参量在对称性高的相取值应为零，而在对称性低的相取值非零。一级相变点附近序参量会有跃变，而连续相变点附近序参量连续地趋于零。序参量可以是标量，也可以是矢量；可以是实数，也可以是复数。以下是一些相变现象相应的序参量：

相变	序参量	类型
顺磁 — 铁磁	磁化强度 $\mathbf{M}$	矢量
顺磁 — 反磁	交错磁化强度 $\mathbf{N} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2$	矢量
气 — 液	密度差 $\rho - \rho_c$	实标量
固 — 液	键序参量 (bond order parameter)	实标量
He I — He II	基态波函数 ψ_0	复标量
正常导体 — 超导体	对波函数 ψ_s	复标量
伊辛模型	伊辛“磁化强度” m	实标量

11.3. 相平衡与一级相变



11.3.1. 克拉珀龙方程

在一级相变的等压相变点，化学势必须相等：

$$\mu_1(T, P_0(T)) = \mu_2(T, P_0(T)) \quad (11.1)$$

其中 P_0 是相变点上的压强。对温度求导得

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \frac{dP_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T \frac{dP_0}{dT} \quad (11.2)$$

对于单组份体系有

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P N \\ V &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T N \end{aligned} \quad (11.3)$$

代入得

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (11.4)$$

而一级相变的潜热为

$$Q_L = T \Delta S \quad (11.5)$$

所以最终得到克拉珀龙方程

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{Q_L}{T\Delta V} \quad (11.6)$$

11.3.2. 吉布斯—杜厄姆关系 (Gibbs—Duhem Relation)

由

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (11.7)$$

得到

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (11.8)$$

因此有

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V} = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{N,E} = \frac{P}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (11.9)$$

现在考虑均匀的热力学 NVE 系统和比它大 α 倍的相似系统。因为熵是广延量，所以有

$$S(\alpha E, \alpha V, \alpha N) = \alpha S(E, V, N) \quad (11.10)$$

对 α 求导，得

$$\begin{aligned} S &= \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha E} \frac{\partial \alpha E}{\partial \alpha} \right|_{N,V} + \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha V} \frac{\partial \alpha V}{\partial \alpha} \right|_{N,E} + \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha N} \frac{\partial \alpha N}{\partial \alpha} \right|_{V,E} \\ &= \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha E} E \right|_{N,V} + \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha V} V \right|_{N,E} + \left. \frac{\partial S}{\partial \alpha N} N \right|_{V,E} \end{aligned} \quad (11.11)$$

令 $\alpha = 1$ ，并利用式(11.9)，得

$$E = TS - PV + \mu N \quad (11.12)$$

这就是吉布斯—杜厄姆关系。对上式作全微分并代入式(11.7)，得到微分形式的吉布斯—杜厄姆关系

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (11.13)$$

这一关系说明在均匀热力学系统中，内禀量 T ， P 和 μ 不能独立变化。由此可得吉布斯自由能

$$G(T, P, N) = E - TS + PV = \mu(T, P)N \quad (11.14)$$

以及热力学势

$$\Omega(\mu, V, T) = E - TS - \mu N = -PV \quad (11.15)$$

11.3.3. 吉布斯相律 (Gibbs' Phase Rule)

由 n 个组分组成的 r 个物相中，温度 T 和压强 P 必须处处相等，同时每个组分在不同相中的化学势也必须相等：

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \cdots \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \cdots \mu_2^{(r)} \\ &\vdots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \cdots \mu_n^{(r)} \end{aligned} \quad (11.16)$$

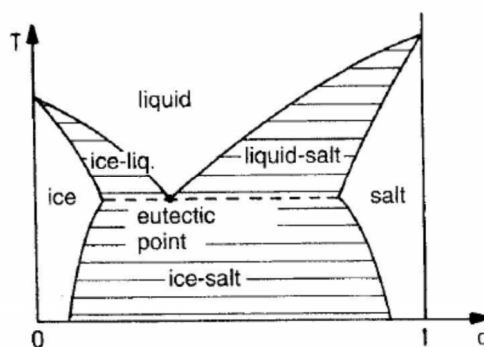
上式中有 $n(r-1)$ 个关于 $2+(n-1)r$ 个内禀自变量 $(P, T, c_1^{(1)}, \cdots, c_{n-1}^{(1)}, \cdots, c_1^{(r)}, \cdots, c_{n-1}^{(r)})$ 的方程，其中 c_i^j 是第 i 个组分在第 j 个相中的浓度。因此系统的独立内禀变量个数为

$$f = 2 + (n-1)r - n(r-1) = 2 + n - r \quad (11.17)$$

这就是吉布斯相律。

例如：(1) 对于单组份系统 $n=1$ ，只有一个相 $r=1$ ， $f=2$ ， T 和 P 可以任意变化；对于两个相 $r=2$ ， $f=1$ ，压强 $P=P_0(T)$ 的变化形成相变曲线；对于三个相 $r=3$ ， $f=0$ ，对应于 P 和 T 都固定的三相共存点，此时广延量体积和熵还可以在一定范围内变化。

(2) 以氯化铵 (NH_4Cl) 的水溶液为例， $n=2$ ，液态 $r=1$ ， $f=3$ ，三个变量 P, T, c 可以自由变化；液态+水蒸气 $r=2$ ， $f=2$ ， P, T 可以自由变化， $c=c(P, T)$ ；液态+水蒸气+一个固相 $r=3$ ， $f=1$ ，只有一个自由变量，比如 T 或者 P ；液态+水蒸气+冰+盐 $r=4$ ， $f=0$ ，共熔点 (eutectic point)。



11.3.4. 双切构造 (Double Tangent Construction)

在气液共存区，对于不同比例的气液混合态，系统的压强和温度保持不变，随着内能的增加体积膨胀。共存区存在着一些线性组合的性质。系统在共存区的比容可以写作两个单纯物态的线性组合

$$v = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 \quad (11.18)$$

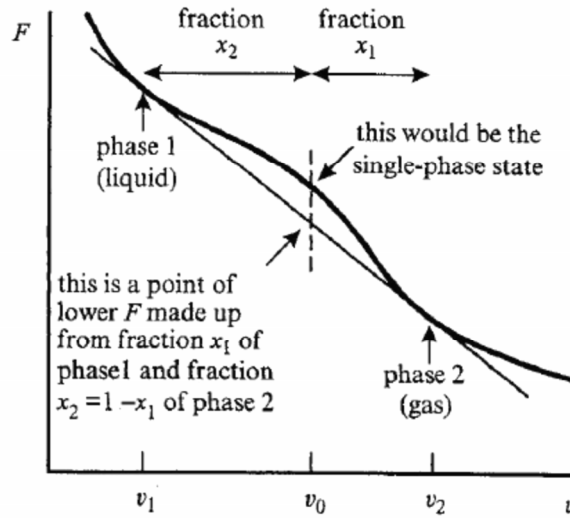
其中比例

$$\alpha_1 = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \alpha_2 = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1} \quad (11.19)$$

则共存区的自由能为

$$F = \alpha_1 F_1 + \alpha_2 F_2 = \frac{v_2 F_1 - v_1 F_2}{v_2 - v_1} - \frac{F_1 - F_2}{v_2 - v_1} v \quad (11.20)$$

当此直线与系统的自由能曲线有两个切点时，每个切点对应于一个纯相(例如气相和液相)，而切点之间的直线对应于共存区体系的自由能。这一确定共存区自由能的方法称为**双切构造**(见下图)。



此直线的斜率 $\partial F / \partial V|_T$ 为常数，而

$$dF = -SdT - pdV \quad (11.21)$$

所以有

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \text{const.} \quad (11.22)$$

即在共存区内压强不变。

11.3.5. 麦克斯韦构造 (Maxwell Construction)

范德华流体状态方程

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T \quad (11.23)$$

对于给定的 T ，依照方程可以描绘出**范德华等温线**（见下图）。在临界点之下的共存区，该线在低密度时很好地描述了气态行为，高密度时很好地描述了液态行为，但是由于方程保持系统的均匀性，出现过冷和过热区。但是方程在描述过冷过热区的连接处会出现压强随体积增大而增大的非物理现象。

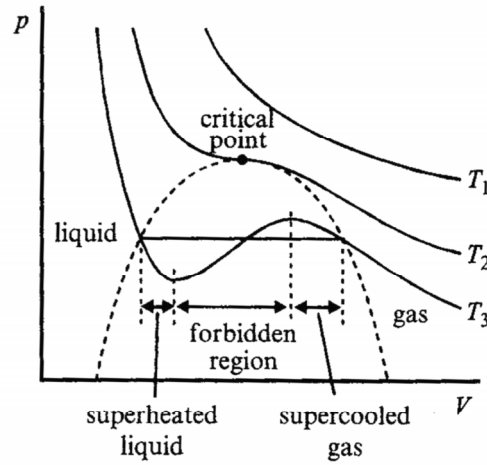


Fig. 4.10. Isotherms of the van der Waals equation.

因为在共存区压强必须保持不变，所以范德华等温线在相变的共存区应该是平行直线。因为在共存区的两端的亥姆霍兹自由能差

$$F_1 - F_2 = \int_{V_2}^{V_1} P dV \quad (11.24)$$

等于曲线下的面积。因为自由能差不依赖于具体路径，对于范德华等温线和等压平行线两种方法都应该成立，所以**麦克斯韦构造**的方法说明该平行线的位置应该使得范德华等温线与该平行线所形成的上下两个区域的面积应该相等。

也可以从吉布斯自由能差出发得到麦克斯韦构造。由吉布斯—杜厄姆关系式(11.13)可知

$$dG = -SdT + VdP \quad (11.25)$$

对于等温线右边第一项为零，因此可以沿范德华等温线求得共存区两端的吉布斯自由能差

$$G_B - G_A = \int_{P_A}^{P_B} V dP \quad (11.26)$$

等温等压过程中吉布斯自由能不变，所以分部积分后得到

$$G_B - G_A = PV \Big|_{V_A}^{V_B} - \int_{V_A}^{V_B} P dV = P(V_B - V_A) - \int_{V_A}^{V_B} P dV = 0 \quad (11.27)$$

同样要求两区域的面积相等。

11.3.6. 对应状态定理 (Law of Corresponding States)

由于范德华等温线的临界点是数学上定义的“拐点”，所以

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0 \quad (11.28)$$

由此可求得临界点的值

$$V_c = 3Nb \quad T_c = \frac{8a}{27k_B b} \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (11.29)$$

从而有普适量

$$\frac{P_c V_c}{Nk_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (11.30)$$

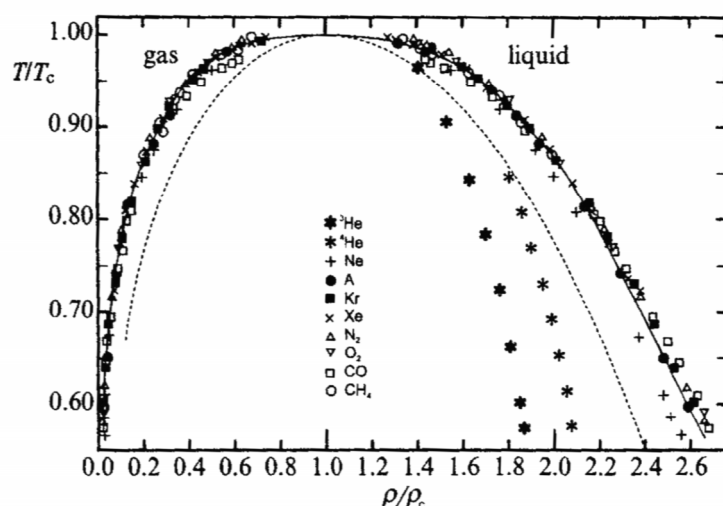
令

$$\pi \equiv P / P_c, \quad \nu \equiv V / V_c, \quad \tau \equiv T / T_c \quad (11.31)$$

则范德华方程式(11.23)变为

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) \left(\nu - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \tau \quad (11.32)$$

系统依赖的参数 a, b 不显式出现于上式。所有可以用范德华方程近似描述的流体都应该满足上式。这一规律被称为**对应状态定理**。



从上图可以看出很多物质的约化 $P-V$ 图曲线确实重合，但是与范德华方程的结果有偏差。原因在于范德华曲线假定粒子间相互作用的形式为

$$U(r) = \varepsilon f(r/\sigma) \quad (11.33)$$

其中泛函 f 对所有物质相同，只有 ε 和 σ 两个量表示不同的物质，这与实际物质有差异。

另外实验测得的 $\frac{P_c V_c}{N k_B T_c} = 0.292 \pm 0.002$ ，与 0.375 有较大偏差。

从上图还可以看到 ^3He ， ^4He 和 Ne 在低温高密度处与其它物质的行为有较大偏差，这是因为对这三种小质量粒子，德布罗意平均热波长 $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}}$ 与粒子间距离 $\sigma \sim v^{1/3}$ 相当，因此量子效应明显。

11.3.7. 范德华方程在临界点附近的行为

在临界点附近 $\Delta P = P - P_c$ ， $\Delta v = v - v_c$ ， $\Delta T = T - T_c$ 。把范德华方程(11.23)在临界点附近相对于 Δv 和 ΔT 进行展开得到

$$\begin{aligned} P &= \frac{k_B(T_c + \Delta T)}{2b + \Delta v} - \frac{a}{(3b + \Delta v)^2} \\ &= \frac{k_B(T_c + \Delta T)}{2b} \left(1 - \frac{\Delta v}{2b} + \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^2 - \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^3 + \left(\frac{\Delta v}{2b}\right)^4 - \dots \right) \\ &\quad - \frac{a}{9b^2} \left(1 - 2\frac{\Delta v}{3b} + 3\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^2 - 4\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^3 + 5\left(\frac{\Delta v}{3b}\right)^4 - \dots \right) \end{aligned} \quad (11.34)$$

所以由定义式(11.31)，在临界点附近状态方程可以写为

$$\Delta\pi = 4\Delta\tau - 6\Delta\tau\Delta v - \frac{3}{2}(\Delta v)^3 \quad (11.35)$$

其中舍去了 $\Delta\tau\Delta v^2$ 项，因为 $\Delta\tau \sim \Delta v^2$ ，所以 $\Delta\tau\Delta v^2$ 是等价于 Δv^4 的高阶项。

以下根据上式考察临界点附近的一些物理量的表现：

(1) 蒸气压曲线：在临界点等压线收缩为一个点，所以 $\Delta v \rightarrow 0$ ，因而式(11.35)变成

$$\Delta\pi = 4\Delta\tau \quad (11.36)$$

(2) 共存线：把式(11.36)代入式(11.35)，得到

$$6\Delta\tau\Delta v = -\frac{3}{2}(\Delta v)^3 \Rightarrow \Delta v_G = -\Delta v_L = \sqrt{-4\Delta\tau} + O(\Delta\tau) \quad (11.37)$$

(3) 热容：当 $T > T_c$ 时，由范德华方程对应的内能

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \quad (11.38)$$

可以求得

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B \quad (11.39)$$

与理想气体相同。当 $T < T_c$ 时，内能表达式可以写为

$$E = N \left(\frac{3}{2}k_B T - a \left(\frac{c_G}{v_G} + \frac{c_L}{v_L} \right) \right) = N \left(\frac{3}{2}k_B T - a \frac{v_c + \Delta v_G + \Delta v_L}{(v_c + \Delta v_G)(v_c + \Delta v_L)} \right) \quad (11.40)$$

其中 $c_G = \frac{v_c - v_L}{v_G - v_L}$ 和 $c_L = \frac{v_G - v_c}{v_G - v_L}$ 分别是气相和液相所占的比例。代入式(11.37)，得到

$$E = N \left(\frac{3}{2}k_B T - \frac{a}{v_c} + \frac{9}{2}k_B (T - T_c) + \frac{56a}{25v_c} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 + O(\Delta T)^{5/2} \right) \quad (11.41)$$

热容

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + \frac{9}{2}Nk_B \left(1 + \frac{58}{25} \frac{T - T_c}{T_c} + \dots \right) \quad (11.42)$$

与式(11.39)不同，在临界点呈现不连续，正是二级相变的特征。

(4) 临界等温线：在式(11.35)中令 $\Delta\tau = 0$ ，得到

$$\Delta\pi = -\frac{3}{2}(\Delta\nu)^3 \quad (11.43)$$

(5) 等温压缩率：由式(11.35)可得

$$N \left. \frac{\partial\pi}{\partial\nu} \right|_T = -6\Delta\pi - \frac{9}{2}(\Delta\nu)^2 \quad (11.44)$$

当 $T > T_c$ 时，沿等容线 ($\Delta\nu = 0$) 有

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{6P_c \Delta\tau} = \frac{T_c}{6P_c (T - T_c)} \quad (11.45)$$

当 $T < T_c$ 时，沿共存线 ($\Delta\nu = \Delta\nu_G = -\Delta\nu_L$)，把式(11.37)代入式(11.44)，得到

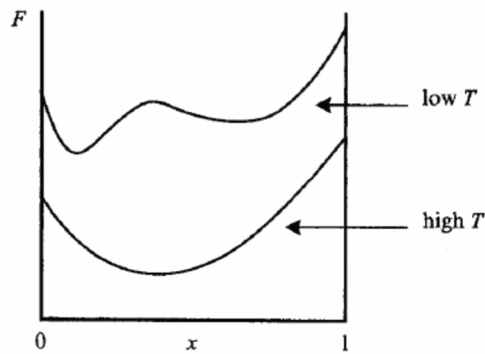
$$N \left. \frac{\partial\pi}{\partial\nu} \right|_T = -6\Delta\tau - \frac{9}{2}(\Delta\nu)^2 = 24\Delta\tau \quad (11.46)$$

所以有

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T = -\frac{T_c}{12P_c (T - T_c)} \quad (11.47)$$

因此等温压缩率在临界点上下都以 $(T - T_c)^{-1}$ 的形式趋于发散。

11.3.8. 双节线 (binodal line) 和旋节线 (spinodal line)



两相共存时，设 A 相的归一化浓度为 x ，B 相为 $(1-x)$ 。对于离散系统，设共有 N 个

空间位点，每个位点有 z 个临近位点，则共有 $\frac{Nz}{2}$ 条临近的边。假设系统充分混合，则 A 相的原子占据空间某位点的几率为 x ，B 相的原子为 $1-x$ 。假设系统只有最临近相互作用，且 A-A 相互作用的能量为 ε_{AA} ，A-B 相互作用的能量为 ε_{AB} ，B-B 相互作用的能量为 ε_{BB} 。系统总能量为

$$U = \frac{Nz}{2} \left(x^2 \varepsilon_{AA} + (1-x)^2 \varepsilon_{BB} + 2x(1-x) \varepsilon_{AB} \right) \quad (11.48)$$

$$= U_0 + U_m$$

其中

$$U_0 = \frac{Nz}{2} \left(x \varepsilon_{AA} + (1-x) \varepsilon_{BB} \right)$$

$$U_m = Nz x(1-x) \varepsilon \quad (11.49)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

系统的熵为

$$S = -Nk_B \left(x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right) \quad (11.50)$$

自由能

$$F = U - TS$$

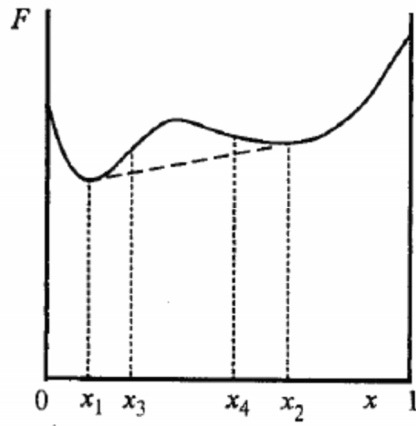
$$= \frac{Nz}{2} \left(x \varepsilon_{AA} + (1-x) \varepsilon_{BB} + 2x(1-x) \varepsilon \right) + Nk_B T \left(x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right) \quad (11.51)$$

其示意图见上。

当 $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} < 0$ 时，系统不稳定，相关区域（下图中 (x_3, x_4) ）称为旋节区域。而系统在亚

稳区域（下图中 (x_1, x_3) 和 (x_4, x_2) ）可以稳定一段时间，直至偶然出现一个足够大的密度

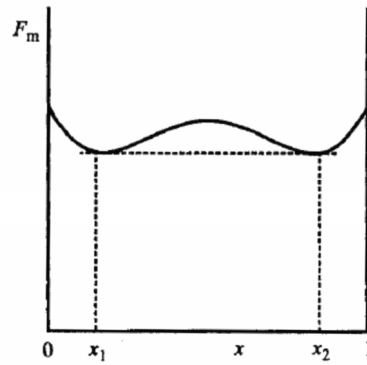
涨落。在 $x-T$ 图上，分割稳定相和亚稳相的曲线称为**双节线**，分割亚稳相和旋节区域的曲线称为**旋节线**。



11.3.8.1. 双节线的计算

由双切构造（double tangent construction）可以得到以下两个方程：

$$\begin{cases} \frac{dF(x)}{dx}\bigg|_{x_1} = \frac{dF(x)}{dx}\bigg|_{x_2} \\ F(x_2) = F(x_1) + (x_2 - x_1) \frac{dF(x)}{dx}\bigg|_{x_1} \end{cases} \quad (11.52)$$



一般来说这个方程组不容易求解。但是因为式(11.49)中的 U_0 是 x 的线性方程，定义混合自由能

$$\begin{aligned} F_m &= U_m - TS \\ &= Nz x(1-x)\varepsilon + Nk_B T (x \ln x + (1-x) \ln(1-x)) \end{aligned} \quad (11.53)$$

则

$$F_m(x_1) = F_m(x_2) \quad (11.54)$$

其双切构造是一条平行线，因此有

$$\frac{dF_m(x)}{dx} = Nz\varepsilon(1-2x) - Nk_B T \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) = 0 \quad (11.55)$$

由上式无法求得 x 相对于 T 的解析表达式，但是可以把 T 表达成 x 的函数：

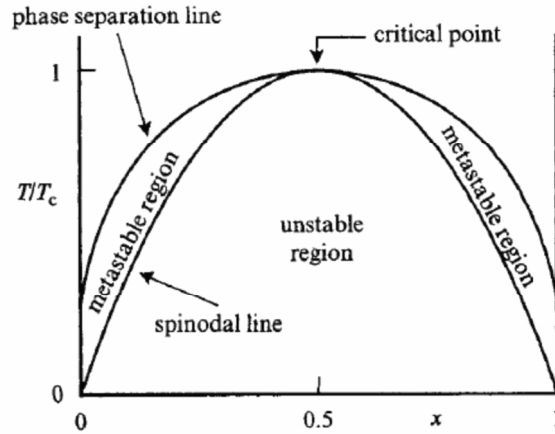
$$T_{bn} = \frac{z\varepsilon(1-2x)}{k_B \ln((1-x)/x)} \quad (11.56)$$

因为 x 和 $1-x$ 等价，所以上式一般有两个解。由对称性，临界点必须出现在 $\frac{1}{2}$ 处，因此

$$T_c = \frac{z\varepsilon}{2k_B} \quad (11.57)$$

从而双节线上的温度可以用临界点温度表示为

$$T_{bn} = \frac{2(1-2x)}{\ln[(1-x)/x]} T_c \quad (11.58)$$



11.3.8.2. 旋节线的计算

因为旋节区域要求 $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} < 0$ ，所以旋节线必须满足

$$\frac{d^2 F}{dx^2} = \frac{d^2 F_m}{dx^2} = -2Nz\varepsilon + Nk_B T \left(\frac{1}{1-x} + \frac{1}{x} \right) = 0 \quad (11.59)$$

从而得到

$$T_{sn} = \frac{2z\varepsilon}{k_B} x(1-x) = 4x(1-x) T_c \quad (11.60)$$

11.4. 二级相变

11.4.1. 热力学函数的临界指数

热力学量在临界点可以分为正常和奇异两部分。定义约化温度

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (11.61)$$

铁磁系统的四个热力学函数在临界点附近的临界指数为：

(1) 序参量

$$m = -\frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial h} \Big|_{V,T} \sim |t|^\beta \quad (11.62)$$

(2) 单位热容

$$c_V = -\frac{T}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_{V,h} \sim |t|^{-\alpha} \quad (11.63)$$

(3) 磁化率

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_{V,T} \sim |t|^{-\gamma} \quad (11.64)$$

(4) T_c 点的状态方程

$$m \sim h^{1/\delta} \quad (11.65)$$

其中序参量 m 是单位体积的磁化强度， h 是外加磁场。

气液系统的四个热力学函数在临界点附近的临界指数为：

(1) 序参量

$$\Delta\rho = \rho_L - \rho_G \sim |t|^\beta \quad (11.66)$$

(2) 单位热容

$$c_V \sim |t|^{-\alpha} \quad (11.67)$$

(3) 等温压缩率

$$\chi_T \sim |t|^{-\gamma} \quad (11.68)$$

(4) 临界点的状态方程

$$\Delta\rho \sim |P - P_c|^{1/\delta} \quad (11.69)$$

11.4.2. 关联函数

两个热力学量 A 和 B 的关联函数定义为

$$C(A, B) = \langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (11.70)$$

归一化的相关系数为

$$c(A, B) = \frac{\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle}{\sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}}, \quad c \in [0, 1] \quad (11.71)$$

时间互相关函数

$$C(A, B, t) = \langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle \quad (11.72)$$

时间自相关函数

$$C(A, t) = \langle A(t_0) A(t_0 + t) \rangle \quad (11.73)$$

铁磁系统的自旋涨落空间关联函数为

$$C(r_{ij}) = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \quad (11.74)$$

其中 r_{ij} 是 i 和 j 两点的距离, s_i 是 i 点的自旋。

空间关联函数还与两点的值相同的概率有关。以伊辛模型为例, 自旋只能有两个取值 $s_i = \pm 1$, 两点自旋相同的概率为

$$P_{ij} \equiv \langle \delta_{s_i s_j} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} (1 + s_i s_j) \right\rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} [C(r_{ij}) + \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle] \quad (11.75)$$

实验表明

$$C(r) \sim r^{-p} \exp(-r / \xi) \quad (11.76)$$

式中 p 是衰减幂指数, ξ 是关联长度, 与温度有关。引入临界指数 ν 和 η , 有关系

$$\begin{aligned}\xi &\sim |t|^{-\nu} \\ p &= d - 2 + \eta\end{aligned}\tag{11.77}$$

其中 d 是空间维数， η 称为**关联函数临界指数**。

当 $T < T_c$ 时，大部分区域都处于有序态，只有小范围的空间涨落区域，因此关联长度有限；当 $T \rightarrow T_c$ 时，涨落区域的范围急剧增大，在 T_c 点 $\xi \rightarrow \infty$ ；当 $T > T_c$ 时，大部分区域处于无序态，空间关联被大幅度的热涨落湮没，因此关联长度也有限。 T_c 点发散的原因也可以理解为系统在临界点这一单一状态点必须由所有单元参与，协同完成从一个相到另一个相的转变，因此在热力学极限下这种协同运动导致空间关联的发散。

11.4.3. 标度律 (Scaling Law)

四个描述热力学函数临界行为的临界指数 $\beta, \alpha, \gamma, \delta$ 和两个描述关联的临界指数 η 和 ν 之间存在的关系称为**标度律**：

$$\begin{aligned}\gamma &= \nu(2 - \eta) \quad (\text{Fisher Law}) \\ \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \quad (\text{Rushbrooke Law}) \\ \gamma &= \beta(\delta - 1) \quad (\text{Widom Law}) \\ \nu d &= 2 - \alpha \quad (\text{Josephson Law})\end{aligned}\tag{11.78}$$

因此六个临界指数中只有两个是独立的。以下是几类系统的临界指数的数值。

临界指数	二维伊辛模型	三维伊辛模型	三维海森堡模型	平均场
α	0	0.12	-0.14	0
β	1/8	0.31	0.3	1/2
γ	7/4	1.25	1.4	1
δ	15	5	—	3
ν	1	0.64	0.7	1/2
η	1/4	0.05	0.04	0

11.4.4. 标度理论

临界点附近的热力学函数和关联函数呈幂律形式的奇异行为以及临界指数所满足的标度律都可以由标度理论获得。**标度理论的基本假设是在临界点附近与长度有关的量的每一维都正比于关联长度**。标度理论是一个形式理论，只给出理论框架，不能求出临界指数的具

体数值。

(1) 考虑体系的亥姆霍兹自由能 F 。定义 $f \equiv \beta F / V$ ，则 f 的量纲为 $1/V$ 。根据标度假设及式(11.77)，有

$$f \sim \xi^{-d} \sim |t|^{\nu d} \quad (11.79)$$

因为 c_V 是 F 的二阶导数，由式(11.67)得到

$$f \sim |t|^{2-\alpha} \quad (11.80)$$

所以我们得到 Josephson 关系

$$\nu d = 2 - \alpha \quad (11.81)$$

(2) 考虑铁磁系统的序参量磁化强度的关联函数

$$C(r) = \langle \delta m(0) \delta m(r) \rangle \sim r^{-p} \exp(-r / \xi) \quad (11.82)$$

其中 $\delta m(r) \equiv m(r) - \langle m \rangle$ 是在 r 点单位体积磁化强度的涨落。考虑到磁化强度的临界指数形式(11.62)，并利用式(11.77)代入上式得到

$$|t|^{2\beta} \sim \xi^{-d+2-\eta} \sim |t|^{\nu(d-2+\eta)} \quad (11.83)$$

所以有

$$2\beta = \nu(d - 2 + \eta) \quad (11.84)$$

(3) 由 $\chi = \frac{\beta}{V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2)$ 和 $M = \int m(\mathbf{r}) d^n r$ ，可以证明磁化率为

$$\chi = \beta \int d^n r \langle \delta m(0) \delta m(\mathbf{r}) \rangle \sim \xi^d \xi^{-p} \exp(-r / \xi) \quad (11.85)$$

与式(11.64)比较得 Fisher 关系

$$\gamma = \nu(d - p) = \nu(2 - \eta) \quad (11.86)$$

(4) 考虑状态方程的临界指数 δ ，根据定义

$$m \sim |t|^\beta \quad m \sim h^{1/\delta} \quad (11.87)$$

得到

$$h \sim |t|^{\beta\delta} \quad (11.88)$$

而由单位体积磁化强度

$$m = -\frac{\partial f}{\partial h} \quad (11.89)$$

可得

$$h \sim \frac{\xi^{-d}}{\xi^{-p/2}} \sim |t|^{v(d+2-\eta)/2} \quad (11.90)$$

由式(11.88)和(11.90)可知

$$\beta\delta = v(d+2-\eta)/2 \quad (11.91)$$

式(11.81)、(11.84)、(11.86)、(11.91)和标度律表达式(11.78)等价。

标度理论等效于假设在临界点附近约化自由能有形式

$$f(T, h) = \frac{\Delta F}{k_B TV} = A|t|^{2-\alpha} Y\left(D \frac{h}{|t|^\Delta}\right) \quad (11.92)$$

其中 ΔF 是对临界自由能的奇异部分的偏离， A 是与体系相关的能量系数， D 是与体系相关的磁化系数， $\Delta = 2 - \alpha - \beta$ 。普适函数 $Y(y)$ 满足 $Y(0) = 1$ ，并且在 $t > 0$ 和 $t < 0$ 时各有一个分支，两个分支在 $y \rightarrow \infty$ 时相交。

11.4.5. 普适性 (Universality)

普适性是指自然界中所有系统的临界现象可以分为几大类，每一类具有相同的临界指数。划分不同普适类的依据是系统的**组分数目**、**序参量的对称性**、**空间维数**和**作用力的性质**（**短程还是长程**）。系统的微观细节不影响标度指数，只体现在标度系数中。普适性的物理根源

是：在临界点，系统的协同作用使得关联长度 $\xi = \xi_0 \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu}$ 趋向无穷，成为唯一重要的

微观尺度，系统的其它微观细节在这种全局的协同作用中成为次要因素。