相 变

- **相变：**系统从一个物态转变成另一个物态。
- 相变点各相化学势及自由能（单组份）相等。
- **相变级数：**自由能的第几阶导数开始不连续就称为几级相变。
- **连续相变：**二级和二级以上相变。
- **临界点：**二级相变点；**临界现象：**二级相变。
- **一级相变特征：**（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。
- **二级相变特征：**（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 $\chi=\dfrac{\partial M}{\partial H}$ 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“饱合磁矩”，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。

7.2. 序参量（order parameter）

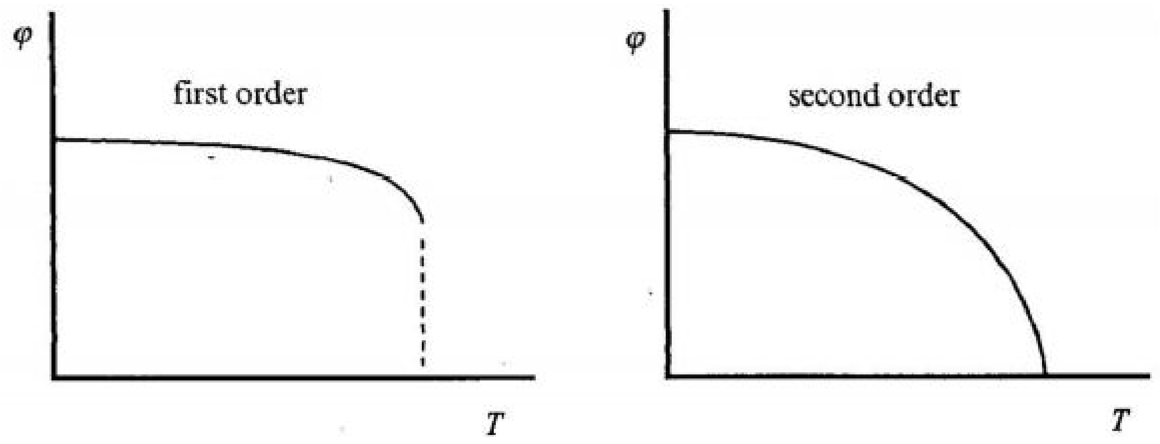


Fig. 4.6. Order parameter in first- and second-order transitions.

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

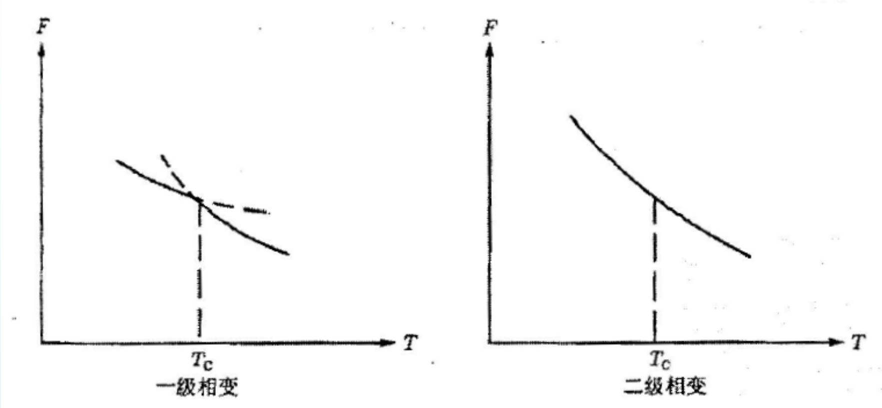
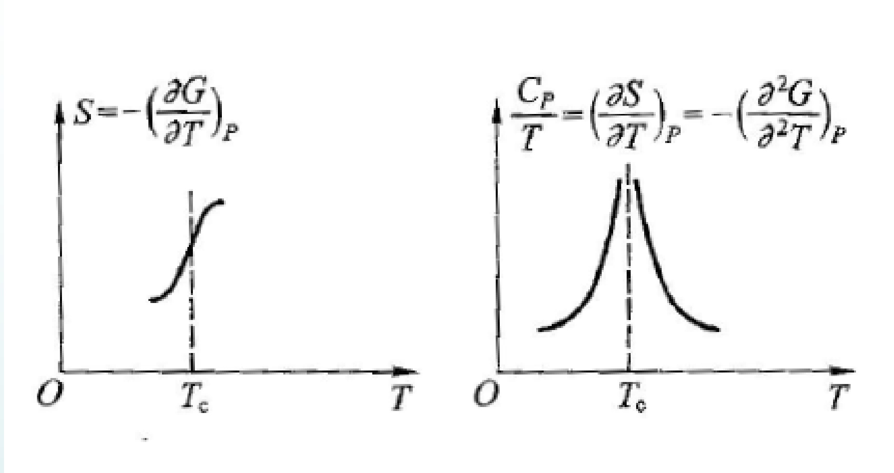
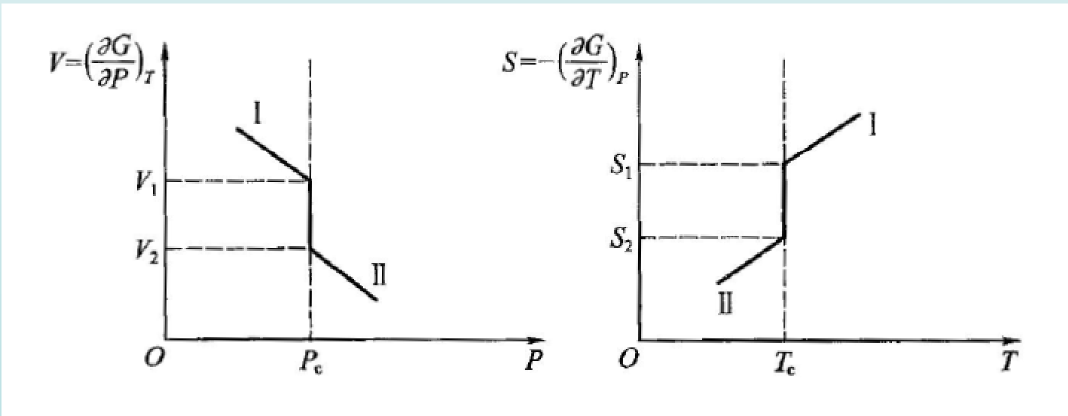
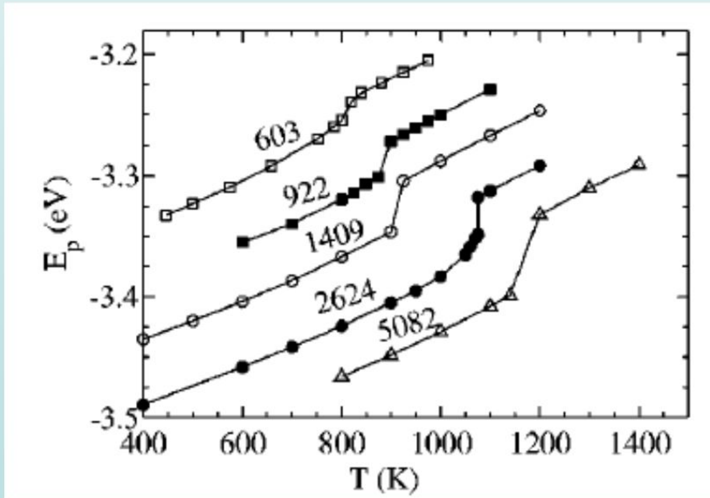


图 5.1.1 自由能曲线



二级相变

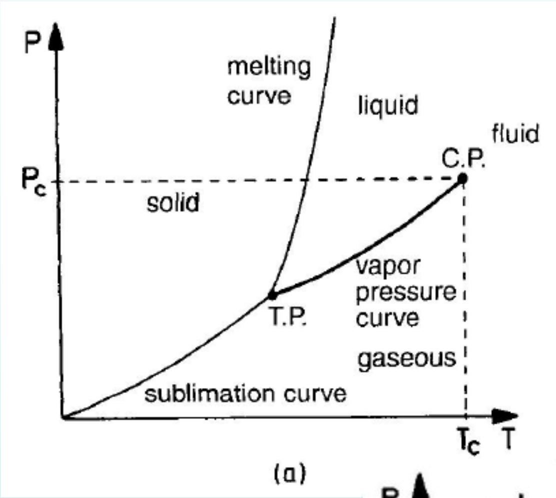


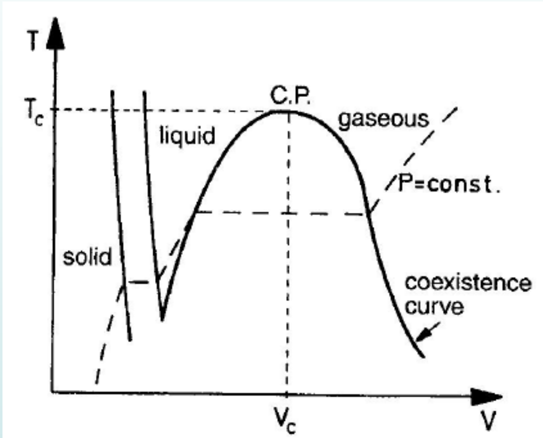


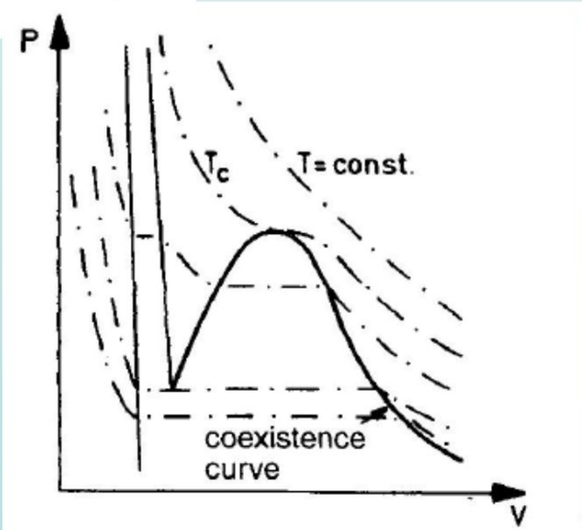
一级相变

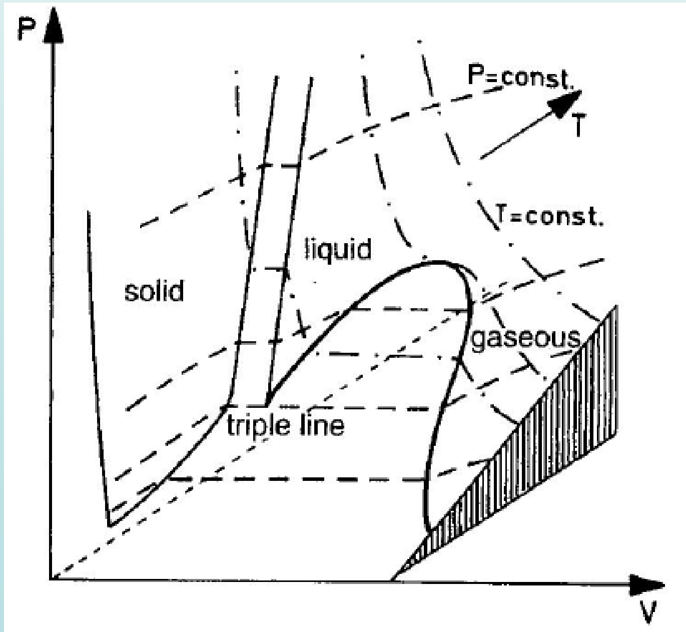
气 液 固 相 图

- 状态点：$\left(P,V,T\right)$ 一个参数是另两个参数的函数，如 $P=P(V,T)$
- **相图**：反映相变的状态点集合组成的图形。









克拉珀龙方程

一级相变的等压相变点有： $\frac{\mathrm{d}P_0}{\mathrm{d}T}=\frac{Q_L}{T\Delta V}$ 潜热： $Q_L = T\Delta S$

吉布斯—杜厄$_d$姆关系

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

说明温度、压强、化学势三个强度量不能独立变化。

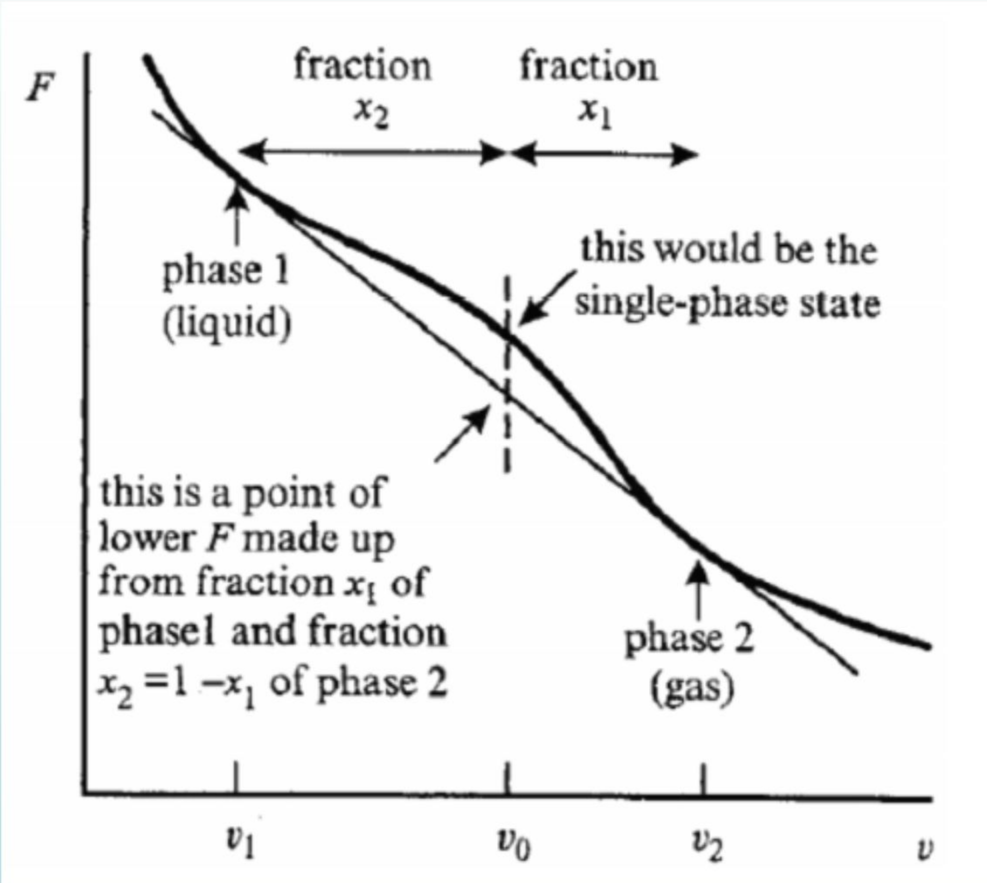
吉布斯相律

由 n 个组分组成的 r 个物相中，系统的独立强度变量个数为

$$f = 2 + n - r$$

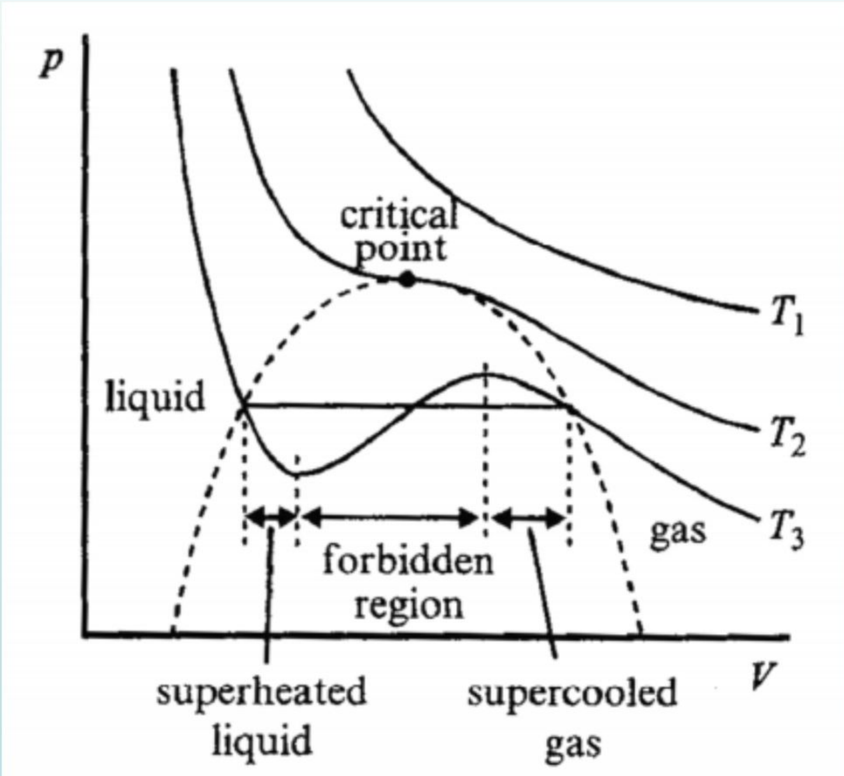
双 切 构 造

构造一直线与系统的自由能曲线有两个切点，每个切点对应于一个纯相，而切点之间的直线对应于共存区体系的自由能。



麦克斯韦构造

范德华曲线在共存区的线段是非物理的，根据麦克斯韦构造应该是水平直线，直线上下由曲线围成的面积必须相等，因此也叫等面积构造。

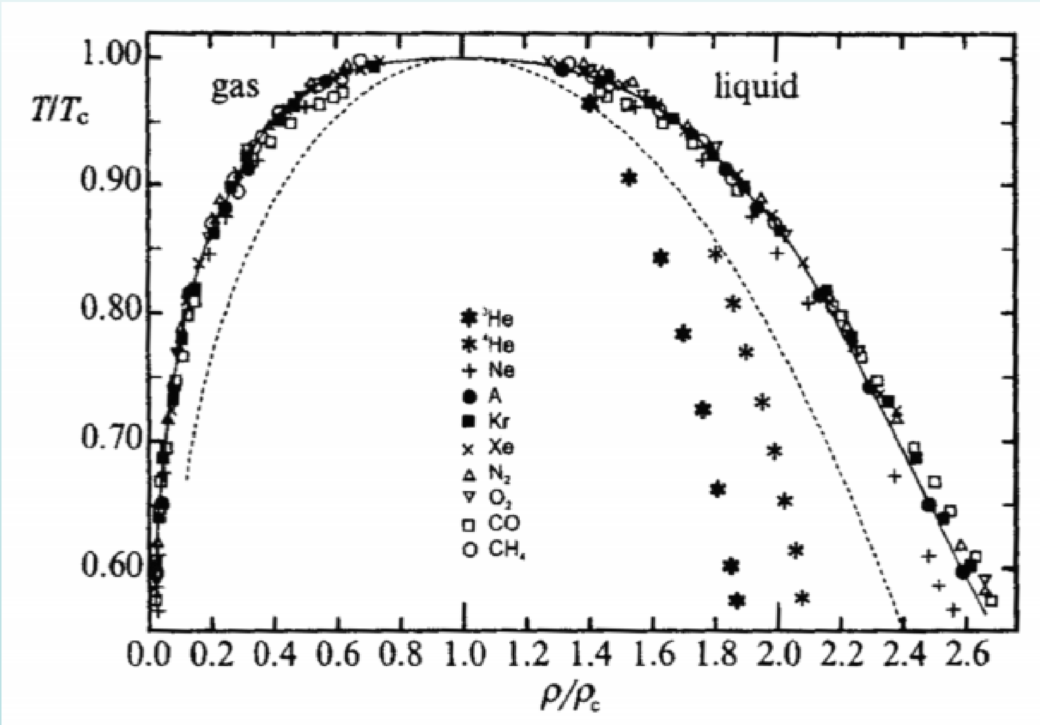


对 应 状 态 定 理

所有可以用范德华范德华方程近似描述的流体都应该满足如下公式：

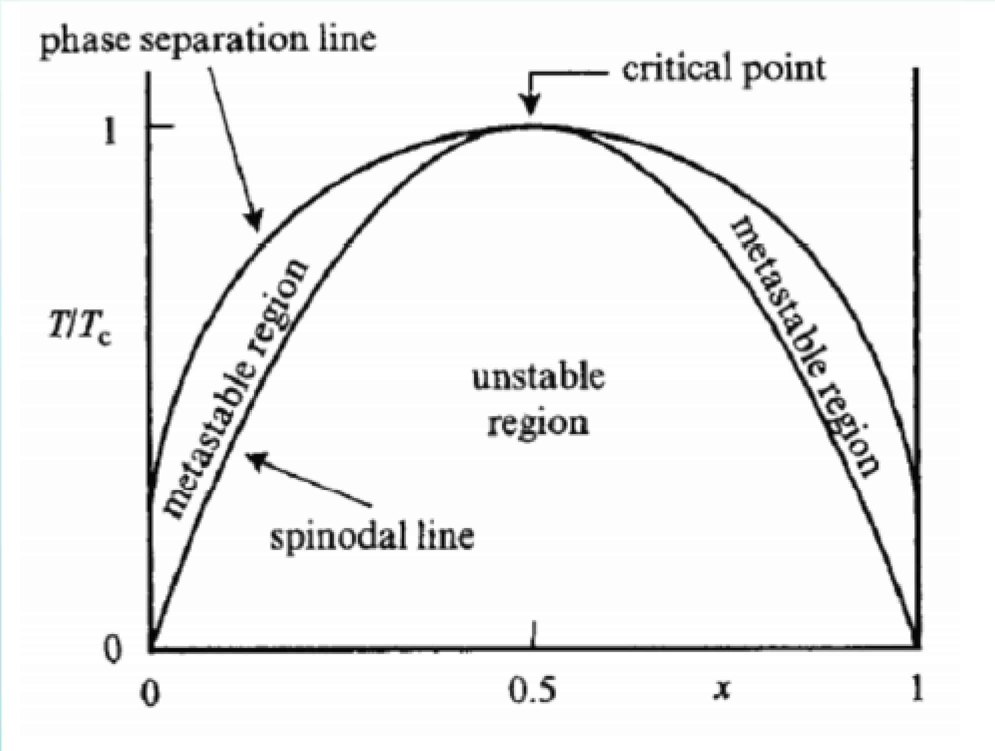
$$\left(\pi+\frac{3}{v^2}\right)\left(v-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\tau$$

$$\pi \equiv P/P_c, \quad v \equiv V/V_c, \quad \tau \equiv T/T_c$$



范德华方程在临界点附近的行为

双节线和旋节线



临 界 指 数

二级相变点处有四个对应于热力学函数的临界指数和两个描述关联的临界指数。

标 度 律

六个临界指数中只有两个是独立的：

$$\gamma = \nu\left(2-\eta\right) \quad \text{(Fisher Law)}$$

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad \text{(Rushbrooke Law)}$$

$$\gamma = \beta\left(\delta - 1\right) \quad \text{(Widom Law)}$$

$$\nu d = 2 - \alpha \quad \text{(Josephson Law)}$$

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

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。

标度理论等效于假设在临界点附近约化自由能有形式

$$f(T,h)=\frac{\Delta F}{k_{\mathrm{B}}TV}=A|t|^{2-\alpha}Y\left(D\frac{h}{|t|^{\Delta}}\right) \tag{7.92}$$

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 $y\to\infty$ 时相交。

7.4.5. 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。