

临界现象的普适性及其理论描述

林 光 海

(中国科学院力学研究所)

自 1869 年安德鲁斯第一次发现 CO_2 具有临界现象后,人们陆续发现很多物理系统具有类似的临界现象。例如,在低于某个特征的临界温度,流体分成液体和蒸气;某些液体混合物,分成了不同组分的两个相;铁磁体自发地出现了磁化强度,铁电体自发地出现极化强度;液氮变成了超流体;很多金属变成了超导体。在研究这些临界现象时,发现非相似系统具有相似的临界行为。人们把这种非相似系统临界行为的相似性叫做临界现象的普适性。

在七十年代以前,已经有不少近似理论对临界现象进行了研究,但得到的结果不能定量地描述临界现象。1971 年,威尔逊将量子场论中处理多体问题的重正化群方法用于处理临界现象,取得了突破性的进展。从那时起,临界现象的研究就成为一个令人瞩目的发展方向。

一、临界现象的普适性

上面提到的相变系统都是一种连续相变系统。指的是二类以上的相变点和一类相变线的结束点——临界点。在那里,发生了一种有序-无序相变。低于临界温度的相是有序相,它能用一个有序参数来表征。在气液临界系统中,有序参数为 $(\rho_L - \rho_C)$,即液体的密度和临界点密度之差;而在磁系统中,有序参数则为自发磁化强度 M 。在临界点,有序参数为零。有序参数的特征函数,称做响应函数,表示系统对外应力的响应。在气液系统中,响应函数为等温压缩率 κ_T ,在磁系统中则为磁化率 χ 。响应函数在临界点发散,表示系统已达到了稳定性的极限。微小的外界影响就能使系统发生很大的变化,因此,在临界点附近,系统能以低的自由能损耗,产生有序参数的大范围涨落。这种涨落在气液系统中表现为强烈的光散射,使气液系统在临界点附近呈现乳白色。在物理上,可以用相关长度来描述。相关长度是粒子有显著关联的距离。临界点附近出现的大范围涨落表明系统的相关长度变得很大。事实上,在临界点的相关长度变成了无穷大。这样,就变成了一个典型的多体问题。在数学上,相似于场论中的无穷个自由度。

由于在临界点附近长程涨落的存在,因此,临界现象就与涨落区很多粒子的相互作用有关。这样,临界现象就取决于空间的维数和相互作用的内部自由度数目,反而与相互作用的类型和细节无关。于是,这些非相似系统就出现了普适性。因而,非相似系统在临界点附近的行为可以用相同的公式来描述。也就是用具有相同临界指数的幂定律来描述。例如,对于 $T > T_c$, 气液系统的定容比热为

$$C_V \propto [(T - T_c)/T_c]^{-\alpha} \quad (1)$$

在磁系统则有

$$C_H \propto [(T - T_c)/T_c]^{-\alpha} \quad (2)$$

在表 1 列出了气液系统和磁系统的幂定律和临界指数,表中的 $\epsilon = (T - T_c)/T_c$

主要的临界指数有九个,但它们并不独立,从热力学关系可以得到它们之间的关系。例如,由热力学关系

$$\chi_T(C_H - C_M) = T(\partial M / \partial T)_H^2 \quad (3)$$

则

$$C_H \geq T(\partial M / \partial T)_H^2 / (\partial M / \partial H)_T$$

代入 C_H 、 $(\partial M / \partial T)_H$ 和 χ_T 的幂定律, 得到

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (4)$$

类似地可以得到一系列不等式, 如

$$\gamma' \geq \beta(\delta - 1) \quad (5)$$

$$\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2 \quad (6)$$

实验发现, 这些不等式实际上作为等式成立。这就是标度律。所以, 求出任意两个临界指数, 就能得到所有的临界指数。四种理论模型得到的临界指数及实验值所在范围见表 2。

表 1 幂定律和临界指数

临界指数	性质	气液系统	磁系统	幂定律	条件
α' α	比热	C_V	C_H	$\sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$ $\sim (\epsilon)^{-\alpha}$	$\epsilon < 0$ $\epsilon > 0$
β	有序参数	$\rho - \rho_C$	M	$\sim (-\epsilon)^\beta$	$\epsilon < 0$
γ' γ	响应函数	κ_T	χ_T	$\sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$ $\sim (\epsilon)^{-\gamma}$	$\epsilon < 0$ $\epsilon > 0$
δ	临界等温线	$\rho - \rho_C$	$ M $	$\sim \rho - \rho_C ^\delta$ 或 $ M ^\delta$	$\epsilon = 0$
ν' ν	相关长度	ξ	ξ	$(-\epsilon)^{-\nu'}$ $(\epsilon)^{-\nu}$	$\epsilon < 0$ $\epsilon > 0$
η	临界相关函数	$G(r)$	$G(r)$	$ r ^{-(d-2+\eta)}$	$\epsilon = 0$

表 2 四种理论模型的临界指数及实验值范围

临界指数	平均场理论 任意维数	三维模型 $d = 3$			实验范围
		艾辛 ($n = 1$)	XY ($n = 2$)	海森堡 ($n = 3$)	
$\alpha\alpha'$	0	0.110	-0.007	-0.115	0-0.1
β	0.5	0.325	0.346	0.365	0.3-0.38
$\gamma\gamma'$	1	1.240	1.316	1.387	1.2-1.4
δ	3	4.82	4.80	4.80	
$\nu\nu'$	0.5	0.630	0.669	0.705	0.6-0.7
η	0	0.03	0.03	0.03	0-0.1

二、临界现象的理论描述

(一) 讨论临界现象的模型 临界现象是涉及大量粒子的集体现象, 所以只要模型的“分辨率”短于相关长度即可, 一般不需要研究电子相互作用的细节。通常用自旋模型, 把一个元胞用一个自旋来代替。这样哈密顿量可以写成

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} S_i^\alpha S_{i+j}^\alpha \quad (7)$$

式中 J 是耦合常数, i 是对所有空间格点求和, j 是对 i 格点的所有近邻求和, α 是自旋分量的角标。角标数 $n = 1$ 称艾辛模型, $n = 2$ 称 XY 模型, $n = 3$ 称海森堡模型。原则上可讨论任何 n 数的模型。模型的空间维数 d 也可改变。理论发现, $d \geq 4$ 的结果等价于经典的平均场理论。

(二)平均场理论 早在1873年,凡德瓦尔考虑了分子的大小及分子间的相互作用引力,得到了著名的凡德瓦尔状态方程。1907年,韦斯得到了磁状态方程。以后,不少作者从不同角度推出了状态方程。这些工作都把格点的运动看成在周围格点的平均场中运动,因此称做平均场理论。其中最具有代表性的工作是朗道理论。他假定在接近临界点时, M 是小量,因此,亥姆霍兹自由能 A 可以对 $T = T_c, M = 0$ 点作泰勒展开

$$A(T, M) = \sum_{\substack{j=0 \\ (\text{偶数})}}^{\infty} L_j(T) M^j \quad (8)$$

$$L_j(T) = \sum_{k=0}^{\infty} l_{jk}(T - T_c)^k \quad (9)$$

j 取偶数是因为晶格中自旋上下的对称性,因而 A 是 M 的偶函数。按照热力学公式

$$H = \left(\frac{\partial}{\partial M} A(T, M) \right)_T = 2L_2(T)M + 4L_4(T)M^3 + \dots \quad (10)$$

$$\chi_T^{-1} = \left(\frac{\partial^2 A(T, M)}{\partial M^2} \right)_T = 2L_2(T) + 12L_4(T)M^2 + \dots \quad (11)$$

由 $\chi_T(T_c, 0)$ 发散,得到 $l_{20} = 0$,于是代入(10)式,令 $H = 0$ 就得到

$$M = (l_{21}/2l_{40})^{1/2} (T_c - T)^{1/2} \quad (12)$$

即 $\beta = 1/2$,用类似的方法,可得到表2中的全部临界指数,并证明标度律。

朗道理论是一种经典近似理论,它不能完满地解决临界问题,它得到的临界指数与实验值不符合(见表2)。同时,在作自由能展开时,实际上假定了 $A(TM)$ 对 T, M 的各阶微商存在并有限。但是计算到高阶时,发现 $T \rightarrow T_c$ 时,比热趋于无穷大,这显然不符合实验结果。所以平均场理论只是一个粗糙的近似,可以作为较精确计算的零级近似。

(三)标度律 1965年,威多姆用一个简单的齐次假定,推导出所有的幂定律,并得出标度律。

假定吉布斯自由能是一个广义的齐次函数,即

$$G(\lambda^{\alpha_\epsilon} \epsilon, \lambda^{\alpha_H} H) = \lambda G(\epsilon, H) \quad (13)$$

对 H 微商,令 $H = 0, \lambda = [1/(-E)]^{1/\alpha_\epsilon}$,当 $\epsilon \rightarrow 0_-$ 时得到

$$M(\epsilon, 0) = \left. \frac{\partial G}{\partial H} \right|_{H=0} \propto (-\epsilon)^{(1-\alpha_H)/\alpha_\epsilon} \quad (14)$$

于是

$$\beta = (1 - \alpha_H)/\alpha_\epsilon \quad (15)$$

再令 $\epsilon = 0, \lambda = H^{-1/\alpha_H}$,则当 $H \rightarrow 0$ 时,有

$$M(0, H) \propto H^{(1-\alpha_H)/\alpha_H} \quad (16)$$

于是

$$\delta = \alpha_H/(1 - \alpha_H) \quad (17)$$

从(15)和(17)式,得到

$$\alpha_\epsilon = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\delta + 1}, \alpha_H = \delta \frac{1}{(\delta + 1)} \quad (18)$$

用相似的方法,可得到幂定律,并证明标度律。例如, G 对 H 二次微商,令 $H = 0$,选择 $\lambda = (-\epsilon)^{-1/\alpha_\epsilon}$,则

$$\chi_T(\epsilon, 0) = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right|_{H=0} \propto (-\epsilon)^{-\gamma} \quad (19)$$

且

$$\gamma' = (2a_H - 1)/a_e \quad (20)$$

将式(18)代入

$$\gamma' = \beta(\delta - 1) \quad (21)$$

威多姆的结果是很有用的,但是齐次假定有多强,它的物理意义是什么,却看不清楚。

1966年,卡登诺夫考虑到自由能在临界点的奇异性是由长程涨落所引起,所以可以用一个比晶格空间粗的标度,也就是用自旋集团来描述自旋系统,不会影响对临界奇异特性的分析。于是,他考虑每边由 l 个自旋组成的自旋集团,假定元胞问题和集团问题在临界点附近是等价的,吉布斯自由能为

$$G(e_l, H_l) = l^d G(e, H) \quad (22)$$

d 是空间维数。进一步认为集团参数与元胞参数只差一个与 l 有关的比例因子

$$e_l = e \cdot l^e \quad H_l = H \cdot l^h \quad (23)$$

立即得到 G 为 e, H 的广义齐次函数,于是就能得到标度律。卡登诺夫关于自旋集团的想法是很有启发性的,它为以后的重正化群理论建立了基础。

(四)重正化群理论 由于临界问题是一个有很多自由度的多体问题,它不能归结为少数粒子的关联,所以人们就设法找出减少自由度的方法。1971年,威尔逊提出用重正化群方法处理临界现象,在临界理论上取得了突破性的进展。

例如简单的二维艾辛模型。每个晶格用自旋代替[图 1(a)], 设自旋只有近邻相互作用,耦合常数为 K_1 。如果变成 2×2 的自旋集团后[图 1(b)], 仍为近邻相互作用,新的耦合常数为 K_2 , 则

$$K_2 = f(K_1) \quad (24)$$

这样,对于新的等效自旋来说图 1(c), 尺子变长了,关联长度就相应减少一倍

$$\xi(K_2) = \xi(K_1)/2 \quad (25)$$

但当 $T \rightarrow T_c$ 时, $\xi(K_{1c})$ 和 $\xi(K_{2c})$ 都应趋于 ∞ 。因此

$$\xi(K_{2c}) = \xi(K_{1c}) = \infty \quad (26)$$

所以在临界点,必定有

$$K_{2c} = f(K_{1c}) = K_{1c} \equiv K_c \quad (27)$$

这说明,对于 f 变换来说, K_c 是一个“不动点”。如果考虑临界点附近的现象,则对 K_c 点展开

$$K_2 = f(K_c) + \lambda(K_1 - K_c) \quad (28)$$

式中 $\lambda = (df/dK)|_{K=K_c}$, 关联长度 $\xi \sim (K - K_c)^{-\nu}$, 于是

$$\frac{\xi(K_2)}{\xi(K_1)} = \frac{(K_2 - K_c)^{-\nu}}{(K_1 - K_c)^{-\nu}} = \lambda^{-\nu} = \frac{1}{2} \quad (29)$$

所以

$$\nu = \ln 2 / \ln \lambda \quad (30)$$

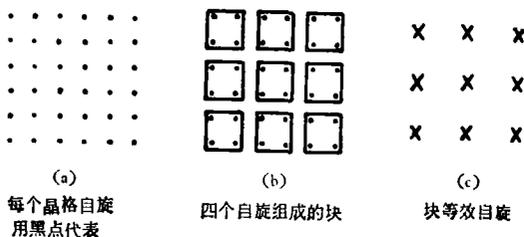


图 1 自旋集团模型

这个结果虽然简单,却体现了重正化群变换的基本思想: 不直接计算配分函数,而研究保持配分函数形状不变的变换性质,从而求出临界指数。

重正化群的方法分两步: 第一步,粗粒平均,即将富氏变换中小波长部分积分掉,以降低分辨率;第二步,对尺度重新定标,使哈密顿形式

与原来形式一致,求出变换的循环公式,不动点;在不动点附近展开,再求出临界指数.下面我们以一个简单的例子看重正化群的方法.

将系统的哈密顿写成:

$$\mathcal{H}(\sigma) = \int_q -\frac{1}{2}(q^2 + \gamma)\sigma_q\sigma_{-q}d^d q - u \int_{q_1, q_2, q_3} \sigma_{q_1}\sigma_{q_2}\sigma_{q_3}\sigma_{-q_1-q_2-q_3} \delta(q_1 + q_2 + q_3 + q_4)d^d q_1 d^d q_2 d^d q_3 d^d q_4 = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (31)$$

式中 σ 为自旋 s 的富氏分量, d 为空间维数. 且认为 $\mathcal{H}_1 \ll \mathcal{H}_0$. 因为研究临界点附近问题,很多粒子的相互作用起着主要作用,即长波长部分起主要作用. 所以积分区间用 $0 < |q| < 1$ 来代替不会带来太大的误差. 将自旋分量写成 $\sigma_q = \sigma_{0q} + \sigma_{1q}$, 其中

$$\begin{cases} \sigma_{1q} = \sigma_q & \text{如果 } \frac{1}{2} < |q| < 1 \text{ 其余处为零} \\ \sigma_{0q} = \sigma_q & \text{如果 } 0 < |q| < \frac{1}{2} \text{ 其余处为零} \end{cases}$$

则配分函数 Z 为

$$Z = \int_{\sigma} \exp\{\mathcal{H}(\sigma)\} = \int_{\sigma_0} \int_{\sigma_1} \exp\{\mathcal{H}(\sigma_0 + \sigma_1)\} \quad (32)$$

对 σ_1 积分,即粗粒平均;然后重新定标 $\sigma_{0q} = \zeta\sigma'_q$, 并按照 σ_1 积分后留下的对 q 多重积分的数目重新排列级数,就可以将新的哈密顿写成与原来哈密顿相同的形式,其结果为

$$Z = \int_{\sigma'} \exp\{\mathcal{H}'(\sigma')\} \quad (33)$$

$$\mathcal{H}'(\sigma') = -\frac{1}{2} \int_q u'_2(q)\sigma'_q\sigma'_{-q}d^d q - \int_{q_1, q_2, q_3} u'_4(q_1, q_2, q_3, q_4)\sigma'_{q_1}\sigma'_{q_2}\sigma'_{q_3}\sigma'_{q_4}$$

$$\delta(q_1 + q_2 + q_3 + q_4)d^d q_1 d^d q_2 d^d q_3 d^d q_4 + \text{六重积分小量} \quad (34)$$

为简单起见,取下列近似

$$\left. \begin{aligned} \int_{\frac{1}{2} < |p| < 1} \frac{d^d p}{p^2 + \gamma} &\approx \frac{1}{1 + \gamma} \int_{\frac{1}{2} < |p| < 1} d^d p = \frac{c}{4} \cdot \frac{1}{1 + \gamma} \\ \int_{\frac{1}{2} < |p| < 1} \frac{1}{p^2 + \gamma} \cdot \frac{d^d p}{\left(\frac{1}{2}q_1 + \frac{1}{2}q_2 - p\right)^2 + \gamma} &\approx \\ \frac{1}{(1 + \gamma)^2} \int_{\frac{1}{2} < |p| < 1} d^d p &= \frac{1}{(1 + \gamma)^2} \cdot c \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

则(34)式中的 u'_2, u'_4 为

$$\left. \begin{aligned} u'_2(q) &= \zeta^{2-d} \left\{ \frac{1}{4} q^2 + \gamma + \frac{3cu}{1 + \gamma} + \dots \right\} \\ u'_4(q) &= \zeta^4 \cdot 2^{-3d} \left\{ u - \frac{9cu^2}{(1 + \gamma)^2} + \dots \right\} \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

令 $\zeta = 2^{\frac{d}{2}+1}$, $\epsilon = 4 - d$, 则得到变换的循环公式

$$\left. \begin{aligned} r_{l+1} &= 4\{r_l + 3cu_l/(1 + r_l)\} \\ u_{l+1} &= 2^\epsilon \{u_l - 9cu_l^2/(1 + r_l)^2\} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

假定 r^*, ϵ 为小量,则变换的不动点 r^*, u^* 为

$$u^* \approx \frac{1}{9c} (2^\epsilon - 1) \approx \frac{1}{9c} \epsilon \ln 2$$

$$\gamma^* \approx -4cu^* \approx -\frac{4}{9}\epsilon \ln 2 \quad (38)$$

如果 l 足够大, 将式(37)在不动点附近线性化, 得

$$\begin{pmatrix} \gamma_{l+1} - \gamma^* \\ u_{l+1} - u^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 - \frac{12cu^*}{(1+\gamma^*)^2} & \frac{12c}{1+\gamma^*} \\ \frac{2^\epsilon \cdot 18cu^{*2}}{(1+\gamma^*)^3} & 2^\epsilon \left(1 - \frac{18cu^*}{(1+\gamma^*)^2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_l - \gamma^* \\ u_l - u^* \end{pmatrix} \quad (39)$$

式(39)变换矩阵的二个本征值为

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 &= 4 - \frac{4}{3}\epsilon \ln 2 \\ \lambda_2 &= 1 - \epsilon \ln 2 \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

由于粗粒平均的次数可以非常多, 因此, 较大的本征值起主要作用, 将 λ_1 代入式(30), 得到

$$\nu \approx \frac{1}{2} + \frac{\epsilon}{12} \quad (41)$$

这就是精确到 ϵ 一阶项的结果, 更精确的结果已经在表 2 列出。

三、临界现象的实验验证

从表 2 可以看出, 重正化群理论与实验是非常符合的。

对于固体系统(如磁系统)来说, 要完成精确的实验是困难的, 因为固体总存在晶体缺陷和力的各向异性问题。因此, 重正化群理论实验验证最好在液体中完成。贝尔实验室的阿勒斯对液氮的超流现象做了精确的实验, 得到 $\alpha = -0.02 \pm 0.02$; $\nu = 0.67 \pm 0.01$, 与 XY 模型符合的很好。对最早发现临界现象的气液系统, 理论认为应符合艾辛模型, 但在很长一段时间里, 实验却与理论值不符。其原因是液体接近临界点时, 压缩率发散, 使液体在自重的作用下变成可压缩的。例如, 当温度达到临界温度附近的 0.01% 以内时, 就有很显著的密度梯度, 使得实验结果不符合精确的理论计算值。因此, 人们正在研究将临界实验搬到无重力影响的宇宙飞船上去做的可能性。1976 年, 霍肯和莫尔多考虑到密度梯度的作用, 利用一束激光穿过液体后的干涉图案, 改进了温度控制。他们使用多层温度控制的恒温器, 使得中心温度的偏差在几个月的实验周期内达到 20 微度, 成功地得到液体的临界指数。对 Xc , CO_2 , SiF_6 , 得到 $\beta = 0.321 \sim 0.328$, $\gamma = 1.23 \sim 1.28$, 与艾辛模型的重正化群理论一致。

总之, 由实验发现的临界现象的普适性, 已经在理论上得到较为严格的证明。最近, 重正化群这种方法已开始用于处理动态临界现象和某些非平衡现象。这就使这门古老的临界学科又重新成为引人注目的一个中心。

参 考 文 献

- [1] Sengers, A. L. et al., *Phys. Today*, **30**, 12(1977), 42.
- [2] *Phase Transitions and Critical Phenomena*, 1—6, (1972—1977).
- [3] Stanley, H. E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (1971).
- [4] Wilson, K. G., *Phys. Rev.*, **B4**, 9(1971), 3174, 3184.
- [5] Wilson, K. G., *Phys. Reports*, **C12**, 2(1974), 75.