

Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za matematiku

Marija Pec
Klasične teorije kritičnih pojava

Diplomski rad

Voditelj: doc. dr. sc. Zvonko Glumac

Osijek, 2008.

Sadržaj

Uvod	iv
1 Sustavi fluida	1
1.1 Fazni dijagram u $P - T$ ravnini	1
1.2 Izoterme u $P - \rho$ ravnini	2
1.3 Rešetka - plin model	3
1.4 Kritična opalescencija	3
2 Magnetski sustavi	6
2.1 Analogija magnetskog sustava sa sustavom fluida	6
2.2 Isingov model	8
2.3 Heisenbergov model	8
3 Moderno doba kritičnih pojava	9
3.1 Rezultati za Isingov i Heisenbergov model	9
4 Kritični eksponenti	11
4.1 Definicija kritičnih eksponenta	11
4.2 Značaj kritičnog eksponenta	12
4.3 Kritični eksponenti $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$ i η	12
4.3.1 Kritični eksponent β	12
4.3.2 Kritični eksponent γ	13
4.3.3 Kritični eksponent δ	13
4.3.4 Kritični eksponent α	14
4.3.5 Kritični eksponent ν	14
4.3.6 Kritični eksponent η	14
4.4 Tablični pregled kritičnih eksponenata	15
4.5 Numeričke vrijednosti kritičnih eksponenata	17
5 Van der Waalsova teorija prijelaza tekuće - plinovito stanje	19
5.1 Jednadžba stanja idealnog plina	19
5.2 Heuristički izvod van der Waalsove jednadžbe stanja	20
5.3 Van der Waalsove izoterme i Maxwellovo pravilo jednakih površina	22
5.4 Van der Waalsova kritična točka	23
5.5 Zakon korespondentnih stanja	24
5.6 Kritični eksponenti van der Waalsove teorije	25

6	Teorija srednjeg polja za magnetske fazne prijelaze	28
6.1	Magnetski sustav bez međudjelovanja	28
6.2	Pretpostavke efektivnog molekularnog polja	30
6.3	Kritični eksponenti za teoriju srednjeg polja	31
6.3.1	EkspONENT magnetizacije β	32
6.3.2	Kritični izotermni eksponent δ	32
6.3.3	EkspONENTI specifične topline α i α'	32
6.3.4	EkspONENTI susceptibilnosti γ i γ'	33
6.4	Zakon korespodentnih stanja	33
6.5	Teorija srednjeg polja kao aproksimacija za Heisenbergov model	34
6.6	Ekvivalencija teorije srednjeg polja i međudjelovanja beskonačnog dosega .	35
7	Parna korelacijska funkcija i	
	Ornstein - Zernike teorija	37
7.1	Gustoća - gustoća korelacijska funkcija za fluide	37
7.2	Veza između gustoće fluktuacija, izotermne kompresibilnosti i korelacijske funkcije	38
7.3	Strukturni faktor	40
7.4	Ornstein - Zernike teorija amplitude raspršenja	41
7.5	Daljnji razvoj Ornstein - Zernike teorije	42
	Literatura	42
	Sažetak	44
	Summary	45
	Životopis	46

Popis slika

1.1	Fazni dijagram u $P - T$ ravnini	1
1.2	Dijagram u $P - \rho$ ravnini	2
1.3	Spoj metanola i heksana na temperaturi višoj od kritične	4
1.4	Početak kritične opalescencije	4
1.5	Kritična opalescencija	5
1.6	Razdvajanje metanola i heksana na temperaturi nižoj od kritične temperature	5
1.7	Razvojeni metanol i heksan na sobnoj temperaturi	5
2.1	Projekcija na $H - T$ ravninu	6
2.2	Projekcija na $H - M$ ravninu	7
2.3	Projekcija na $M - T$ ravninu	7
3.1	Logaritamska divergencija specifične topline u T_c	9
4.1	Mjerenja za helij u blizini kritične točke T_c	12
5.1	Maxwellovo pravilo jednakih površina	23
5.2	Usporedba van der Waalsovih predviđanja s tipičnim eksperimentalnim mjerjenima	27
6.1	Grafičko rješenje jednadžbe $M = M_0 B_S \{ \beta \bar{\mu} S(H + \lambda M) \}$	30
6.2	Usporedba tipičnih eksperimentalnih mjerjenja na feromagnetu s predviđanjima teorije srednjeg polja	35
7.1	Geometrija raspršenja korištena u jednadžbi (7.24)	40
7.2	Ilustracija razlike između $C(\mathbf{r})$ i $\Gamma(\mathbf{r})$	42
7.3	Odstupanje od ravne linije koje je karakteristično za mnoge sustave	43

Uvod

Zadatak ovog diplomskog rada je pregled klasičnih teorija kritičnih pojava. Iako su kritične pojave moguće i u mnogim drugim sustavima, u ovom radu posebna pažnja je posvećena sustavima fluida i magnetskim sustavima. To je učinjeno radi jednostavnosti, jer je moguće uspostaviti čvrstu analogiju za navedene sustave. U radu je opisana pojava zvana kritična opalescencija koja se pojavljuje kod fluida u blizini kritične točke, kao i karakteristični modeli; za fluide je to "rešetka - plin" model, za magnetske sustave to su Isingov i Heisenbergov model.

Ne postoji točno određena vremenska granica između klasičnih i modernih teorija, ali postoje eksperimentalne vrijednosti koji su jednake za sve teorije koje zovemo klasične. Radi se o kritičnim eksponentima čija je svrha opisivanje ponašanja fizičkih veličina blizu kritične točke. Stoga su u ovom radu definirani neki od kritičnih eksponenata, a u tablici se mogu naći i njihove numeričke vrijednosti.

Nakon uvoda i upoznavanja s osnovama kritičnih pojava u navedenim sustavima, ukratko su objašnjenje tri najpoznatije teorije:

- van der Waalsova teorija
- teorija srednjeg (molekularnog) polja
- Ornstein - Zernikova teorija

Za opis van der Waalsove teorije je napravljen izvod van der Waalsove jednadžbe. Zatim je obrađena Maxwellovo pravilo jednakih površina koje služi kao ispravak dane teorije. Spomenut je zakon korespondentnih stanja i izračunate su vrijednosti kritičnih eksponenata za ovu teoriju.

Kod teorije srednjeg polja su prvo promatrani sustavi bez međudjelovanja, zatim je navedena glavna pretpostavka efektivnog polja. Također su izračunate vrijednosti kritičnih eksponenata. Navedenom teorijom je aproksimiran Heisenbergov model, a pokazana je i ekvivalencija teorije sa međudjelovanjem beskonačnog dosega.

U razmatranju posljednje teorije, Ornstein - Zernike, prvo je uvedena gustoća - gustoća korelacijska funkcija za sustav fluida, zatim je pokazana veza između te funkcije, gustoće fluktuacija i izotermne kompresibilnosti. Definiran je strukturni faktor kao relacija između parne korelacijske funkcije i raspršenja elektromagnetskog zračenja. Razmatranje završava kratkim osvrtom na daljnji razvoj ove teorije.

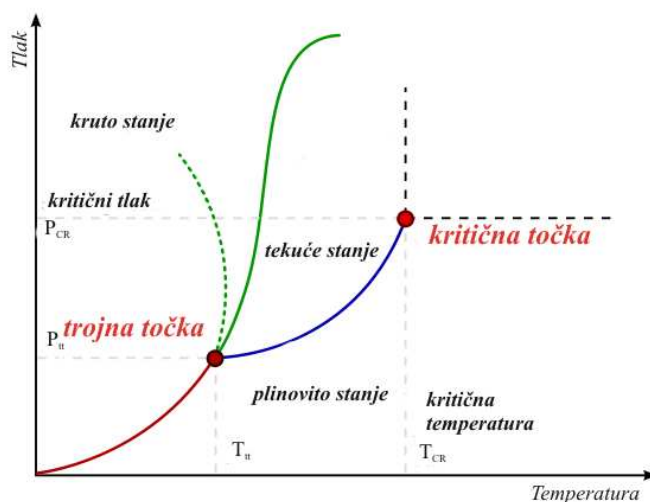
Poglavlje 1

Sustavi fluida

Mnogo se osnovnih činjenica o kritičnim pojavama razmatralo već prije osamdeset ili čak sto trideset godina, dok su drugačija gledišta otkrivena dosta kasnije. To je razlog zašto se i teorije dijele u klasične i moderne. Iako je mnogo različitih fizikalnih sustava koji pokazuju kritične pojave, radi jednostavnosti su izabrane magnetska kritična točka i kritična točka za prijelaz tekućeg stanja u plinovito.

1.1 Fazni dijagram u $P - T$ ravnini

Kad govorimo o sustavu fluida, neizostavna je jednadžba stanja, funkcionalna veza oblika $f(P, \rho, T) = 0$ koja povezuje termodinamičke parametre: tlak, gustoću i temperaturu. Jednadžba stanja određuje plohu u 3 - D prostoru čije su koordinate P, ρ, T i svaka od točaka na plohi odgovara stanju ravnoteže sustava. Radi lakše vizualizacije P, ρ, T prostora, uzimamo projekcije na $P - T$, $P - \rho$ i $\rho - T$ ravnine.



Slika 1.1: Fazni dijagram u $P - T$ ravnini

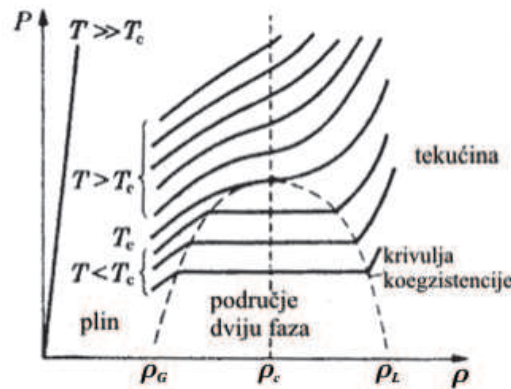
Iz slike (1.1) vidimo da nam projekcija na $P - T$ ravninu daje tri razdvojena područja koja odgovaraju trima poznatim fazama tvari: krutoj, tekućoj i plinovitoj. Kruta i plinovita faza su u ravnoteži duž *krivulje sublimacije*, kruta i tekuća faza su u ravnoteži duž *krivulje taljenja*, a tekuća i plinovita duž *krivulje isparavanja* . Svaka točka na ove tri krivulje predstavlja ravnotežno stanje u kojemu koegzistiraju dvije ili tri faze .

Na slici možemo uočiti da krivulja isparavanje nije beskonačna, kao što je slučaj s krivuljom taljenja, nego završava u točki. Tu točku zovemo **kritična točka**, a određena je koordinatama (P_c, ρ_c, T_c) , tj. kritičnim tlakom, kritičnom gustoćom i kritičnom temperaturom

Činjenica da krivulja isparavanja završava u kritičnoj točki znači da može doći do neprekidnog pretvaranja tekućine u plin, bez prelaženja linije faznog prijelaza. U tom smislu, nema u osnovi razlike između tekuće i plinovite faze. Vjeruje se da krivulja taljenja ne završava u drugoj kritičnoj točki, iako se to još nije uspjelo dokazati. Postojanje kritične točke se dugo nije prihvaćalo, znanstvenici su tu pojavu objašnjavali postojanjem *stalnih* plinova koji se nisu mogli ukapljiti bez obzira na povećanje tlaka. Po svemu sudeći, proučavali su plinove na temperaturama većim od kritične temperature, dok je preduvjet za dobivanje kapljica kondenzirane faze temperatura koje je niža od kritične.

1.2 Izoterme u $P - \rho$ ravnini

Promatrajući sliku (1.2) koja prikazuje projekciju na ravninu $P - \rho$, vidimo da pri niskim temperaturama postoji prilično velika razlika u gustoćama tekuće i plinovite faze ρ_L i ρ_G , dok se približavanjem kritičnoj točki razlika smanjuje i teži nuli. Kažemo za $\rho_L - \rho_G$ da je *parametar uređenja*.



Slika 1.2: Dijagram u $P - \rho$ ravnini

Pri vrlo visokim temperaturama vrijedi jednadžba stanja idealnog plina, pa stoga izoterme poprimaju oblike ravnih linija. Zakon glasi

$$P = \frac{\rho k T}{m},$$

gdje je k Boltzmannova konstanta, a m masa molekule. Uočljiva je narušenost linearnosti izoterme pri nižim temperaturama, tj. u uvjetima kada se ne može primijeniti jednadžba stanja idealnog plina. Isto tako na slici vidimo da u neposrednoj blizini kritične točke, izoterme poprimaju i ravne dijelove, tj da je nagib $(\frac{\partial P}{\partial \rho})$ jednak nuli kad $T \rightarrow T_c^+$. Defini-ramo izotermnu kompresibilnost fluida:

$$K_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T,$$

pa stoga ravni dio izoterme odgovara izotermalnoj kompresibilnosti koja divergira prema beskonačno kada $T = T_c$. Beskonačna vrijednost $(\frac{\partial \rho}{\partial P})$ odgovara beskonačnoj gustoći pri malom tlaku fluktuacija. Dakle, do divergencije izotermalne kompresibilnosti dolazi zbog do fluktuacije velike gustoće koja je povezana s kritičnom opalescencijom, opisanoj u odjeljku 1.4.

1.3 Rešetka - plin model

Da bismo lakše objasnili što se događa u blizini kritične točke u fluidu, primjenju-jemo ovaj model, po kojem zamišljamo da je makroskopski volumen V podijeljen u fiksne mikroskopske ćelije volumena približnih veličini sastavnih molekula fluida. Kažemo da je ćelija u zauzetom stanju ako je zauzeta središtem molekule. Ćelija smije biti zauzeta samo jednom molekulom.

Približavanjem kritičnoj točki, sve više ćelija postaje zauzeto, a u samoj kritičnoj točki su zauzete sve ćelije. Konstruiramo analogiju magnetskog sustava sa sustavom fluida, uzimajući svaku ćeliju kao čvor rešetke na kojem se nalazi magnetski moment. Magnetski moment je usmjeren prema gore ako je odgovarajuća ćelija zauzeta centrom molekule, s u suprotnom slučaju je usmjeren prema dolje. Za temperature iznad kritične temperature, slobodno kretanje molekula plina u našem fluidnom sustavu će odgovarati brzom i slučajnom "preokretanju" magnetskog momenta iz jedne orijentacije u drugu. Što se temperatura više bliži kritičnoj, pojavljuju se male "kapljice" povezanih spinova koje se sve više povećavaju.

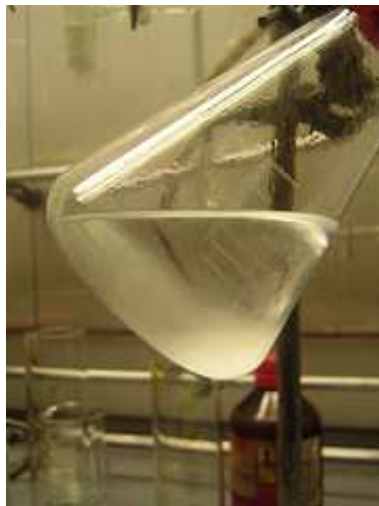
1.4 Kritična opalescencija

Eksperimentalno je moguće fluid približiti dovoljno blizu kritične točke da kapljice povezanih spinova, tj. fluktuacija gustoće postigne dimenziju reda veličine valne duljine svjetlosti, pri čemu se svjetlost snažno raspršuje. Ta pojava, zvana kritična opalescencija, otkrivena je 1869. godine, zahvaljujući Thomasu Andrews koji je proučavao kritično ponašanje ugljičnog dioksida. Ta pojava se smatra jednom od najneobičnijih manifestacija kritične točke. Posljedica je da normalni, prozirni fluid postane mutan. Najlakše se može ova pojava demonstrirati na dvojnomo sustavu metanola i heksana. Pri sobnoj temperaturi ne mogu se pomiješati izrazito polarne molekule metanola i nepolarne molekule heksana. Stoga se u tikvici mogu razlikovati pri dnu tikvice metanol i iznad njega

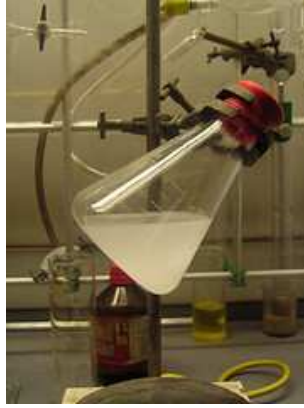
heksan. Ako se tikvica protrese pri temperaturi višoj od 42,4C, neće doći do razdvajanja sastojaka, nego do njihovog međusobnog ispreplitanja. Kada bi se neprekidno, postupno hladila tikvica, pri temperauri od 42,4C bila bi vidljiva kritična opalescencija što prikazuju i sljedeće slike:



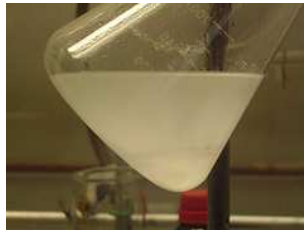
Slika 1.3: Spoj metanola i heksana na temperaturi višoj od kritične



Slika 1.4: Početak kritične opalescencije



Slika 1.5: Krična opalescencija



Slika 1.6: Razdvajanje metanola i heksana na temperaturi nižoj od kritične temperature



Slika 1.7: Razdvojeni metanol i heksan na sobnoj temperaturi

Tri godine nakon što je Andrews objavio rad o kritičnoj točki ugljičnog dioksida, van der Waals je u svojoj doktorskoj disertaciji objavio teorijski opis kritičnih područja za temperature koje nisu jako blizu T_c . Početkom dvadesetog stoljeća ovim fenomenom su se bavili mnogi teoretičari kao što su : Smoluchowski, Einstein, Ornstein i Zernike.

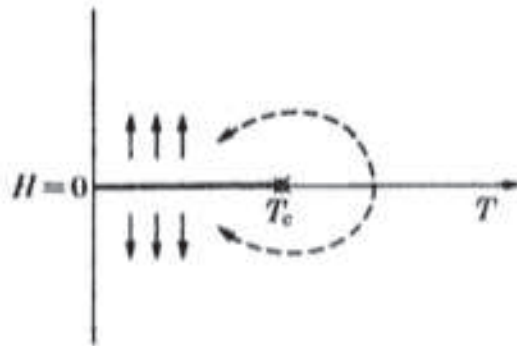
Poglavlje 2

Magnetski sustavi

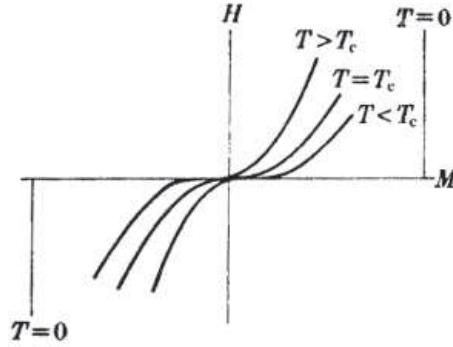
Uobičajeno se naglašava analogija između magnetskih i fluidnih prijelaza. Povećanjem tlaka u sustavima fluida, povećava se gustoća, dok se primjenom magnetskog polja H u feromagnetičnim sustavima povećava magnetizacija M . Stoga ima smisla analogija između veličina H i P , kao i između M i ρ . Ravnoteža u sustavu fluida na plohi $P\rho T$ odgovara ravnoteži magnetskog sustava na plohi HMT .

2.1 Analogija magnetskog sustava sa sustavom fluida

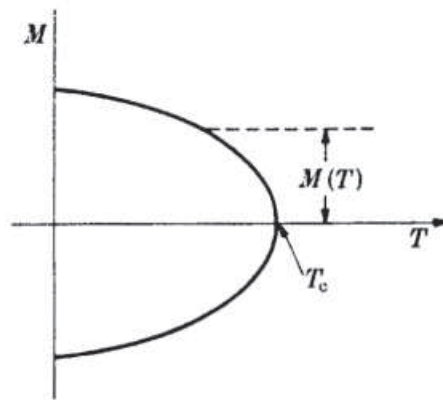
Sljedeće slike prikazuju projekcije jednadžbe stanja na $H - T$, $H - M$, $M - T$ ravninu.



Slika 2.1: Projekcija na $H - T$ ravninu



Slika 2.2: Projekcija na $H - M$ ravninu



Slika 2.3: Projekcija na $M - T$ ravninu

Većina kvalitativnih podataka već rečenih o sustavima fluida vrijedi i za magnetske sustave. Izotermalnoj kompresibilnosti K_T odgovara izotermalna susceptibilnost, definirana kao:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T,$$

koja teži u beskonačno kada $T \rightarrow T_c$, što odgovara "ravnanju" kritične izoterme.

U ranim godinama dvadesetog stoljeća došlo je do teorijskog napretka vezanog za magnetske prijelaze. Pristup je bio sličan klasičnom radu van der Waalsa za sustave fluida. U 1907., nekoliko godina nakon eksperimentalnog rada Curiea, Hopkinsona i ostalih, Pierre Weiss je predložio teoriju feromagnetizma u kojoj je pretpostavio da se međudjelovanje magnetskih polja odvija u umjetnom *molekularnom polju*, koje je srazmjerno prosječnoj magnetizaciji. Kroz nekoliko sljedećih godina je nastalo više modela o međudjelovanju magnetskih momenata. Tim modelima je zajednička pretpostavka da su magnetski momenti lokalizirani na fiksnim čvorovima rešetke. Energija međudjelovanja postiže svoju maksimalnu vrijednost J kada su momenti paralelni.

Do danas su posebno zanimljiva dva modela međudjelovanja, a to su Isingov i Heisenbergov model.

2.2 Isingov model

Pravi tvorac ovog modela je Wilhelm Lenz, iako je ime dobio po Ernstu Isingu. Magnetski momenti se razmatraju kao jednodimenzijske *strelice* koji mogu imati samo dvije orijentacije: gore i dolje. Prema tome, Isingov model je magnetski model analogan "rešetka - plin" modelu za sustav fluida. U svojoj doktorskoj disertaciji 1925. Ising je riješio model za 1 - D slučaj: u jednodimenzijском sustavu nema faznih prijelaza. Na osnovi svojih rezultata, netočno je zaključio da za njegov model ne dolazi do faznog prijelaza ni u jednoj dimenziji.

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da se fluktuacije feromagneta blizu Curieove točke, te fluida blizu kritične točke ponašaju točno kao i kritične fluktuacije prema ovom modelu.

Originalna motivacija za ovaj model je bila u pojavi feromagnetizma. Željezo je magnetično, jednom magnetizirano, ostaje takvo dugo vremena u usporedbi s atomskim vremenom. Od početka 19. stoljeća, bilo je jasno da su magnetska polje povezana sa strujom u tvarima, a Ampère je postulirao da su trajni magneti prouzrokovani stalnim atomskim strujama.

Larmor je pokazao da gibanja klasičnih nabijenih čestica ne mogu objasniti stalne struje. Da bi tvar imala svojstvo feromagnetizma, atomi moraju imati stalni magnetski moment koji nije u vezi sa gibanjem klasičnih naboja.

Nakon što je otkriven elektronski spin, bilo je jasno da magnetizam treba povezati sa spinovima jednake orijentacije. Bilo je prirodno pitanje kako elektroni znaju u kom smjeru se okretati, kad elektroni s jednog kraja magneta nisu u vezi s elektronima s druge strane magneta. Zaključeno je da to mora biti zbog utjecaja susjednih elektrona. Isingov model je napravljen kako bi istražio može li veliki broj elektrona imati jednako orijentirane spinove koristeći samo lokalne sile.

2.3 Heisenbergov model

U Heisenbergovom modelu magnetski momenti su vezani za kvantno - mehanički trodimenzijski operator spina. Također, pretpostavlja da je energija srazmjerna skalarnom umnošku tih operatora. Iako se za Weissov model magnetskih sustava prilično jednostavno mogu dobiti točna rješenja, niti Isingov, niti Heisenbergov model nisu dali egzaktne rješenja za 3 - D rešetku. Unatoč tomu, oba modela su važna za teorijski opis određenih fizikalnih sustava.

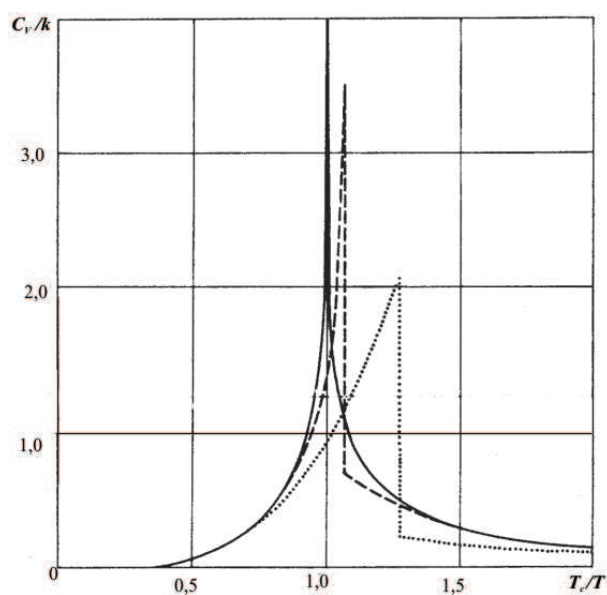
Poglavlje 3

Moderno doba kritičnih pojava

Ne postoji jasna granica koja dijeli klasično i moderno doba kritičnih pojava. Neki za tu granicu uzimaju 1940. kada je Guggenheim shvatio da krivulja koegzistencije za sustav fluida nije parabolična. Nedugo nakon toga je i Onsager dao egzaktno rješenje za dvodimenzijски Isingov model. Drugi, pak, uzimaju 1960. kada su Heller, Benedek i Jacrot uvidjeli važnost proučavanja kritičnih eksponenata kao zasebnih veličina.

3.1 Rezultati za Isingov i Heisenbergov model

Isingov model, odnosno particijsku funkciju na dvodimenzijskoj kvadratnoj rešetci bez magnetskog polja, tj. $H = 0$, analitički je riješio Lars Onsager 1944. Iz particijske funkcije, Onsager je mogao pokazati da specifična toplina sadrži logaritamsku divergenciju u T_c s obje strane prijelaza. Ovaj rezultat je bio u velikoj kontradikciji sa svim dotadašnjim teorijama koje su predviđale da je specifična toplina neprekidna.



Slika 3.1: Logaritamska divergencija specifične topline u T_c

Na slici (3.1) puna linija predstavlja specifičnu toplinu u dvodimenzijском Isingovom modelu dobivenu kao Onsagerovo egzaktno rješenje. Istočkanom linijom prikazana je Betheova aproksimacija, a isprekidanom Kramer-Wannierova aproksimacija.

Kako nitko nije uspio riješiti Isingov model u 3 - D, pa čak postoje mišljenja kako je problem nerješiv, razmatraju se drugi modeli. Heisenbergov model nije rješiv ni u dvodimenzijском sustavu, pa je besmisleno govoriti o njegovu rješavanju u trodimenzijском sustavu. Unatoč tome, sedamdesetih godina prošlog stoljeća, Berlin i Kac su uspjeli pronaći rješenje i za dvodimenzijску i trodimenzijскую rešetku, ali u nefizikalnom modelu zvanom *sferični model* koji je sličan Isingovu modelu. On predstavlja jedan od rijetkih netrivialnih primjera mnogočestičnog sustava koji se egzaktno može riješiti u 3 - D.

Poglavlje 4

Kritični eksponenti

Sedamdesetih godina središte proučavanja kritičnih pojava čine kritični eksponenti koji opisuju ponašanje različitih veličina u blizini kritične točke .

4.1 Definicija kritičnih eksponenta

Na početku razmatramo općenitu definiciju kritičnog eksponenta koji opisuje ponašanje u blizini kritične točke za neku općenitu funkciju $f(\epsilon)$, gdje je ϵ definiran kao:

$$\epsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1, \quad (4.1)$$

i služi kao bezdimenzijska varijabla koja mjeri razliku između temperature i kritične temperature. Pretpostavimo da je funkcija $f(\epsilon)$ pozitivna i neprekidna za dovoljno malu, pozitivnu vrijednost ϵ , tako da limes

$$\lambda \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (4.2)$$

postoji. Ovaj limes, λ , zovemo *kritični eksponent pridružen funkciji $f(\epsilon)$* , a to možemo zapisati na sljedeći način:

$$f(\epsilon) \sim \epsilon^\lambda.$$

Važno je naglasiti da relacija $f(\epsilon) \sim \epsilon^\lambda$ ne implicira relaciju

$$f(\epsilon) = A\epsilon^x \quad [x = \lambda], \quad (4.3)$$

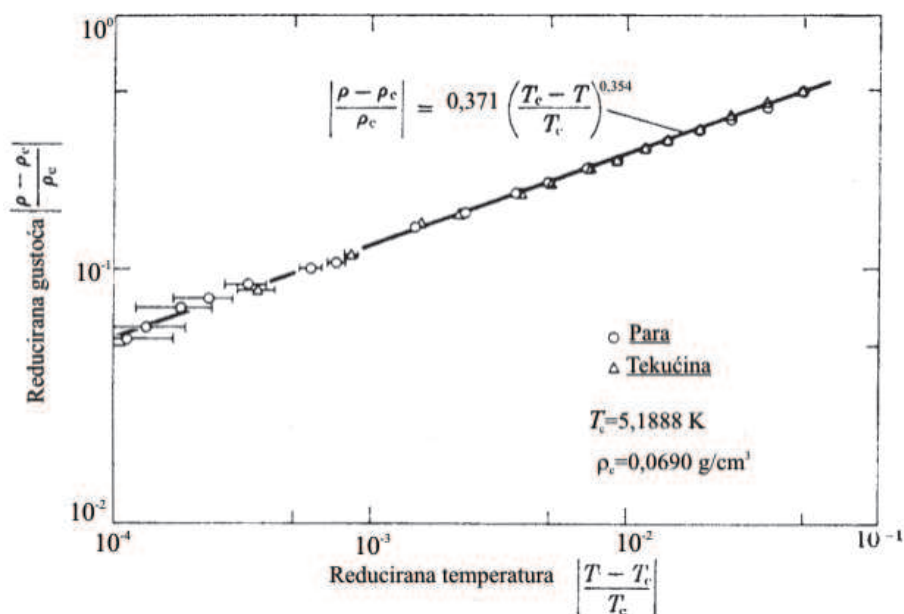
iako je obrat istinit. Zapravo, relativno je rijetko da je ponašanje tipične termodinamičke funkcije jednostavno kao što je (4.3); općenito postoje korekcijski elementi, pa se (4.3) zamjenjuje izrazom kao što je:

$$f(\epsilon) = A\epsilon^x(1 + B\epsilon^y + \dots) \quad [y > 0]. \quad (4.4)$$

Vidimo da definicija (4.2) kritičnog eksponenta ne razlikuje funkcijske oblike (4.3) i (4.4), za obje funkcije vrijedi $\lambda = x$.

4.2 Značaj kritičnog eksponenta

S pravom se postavlja pitanje zašto se uopće treba baviti veličinom kao što je kritični eksponent, kada on sadrži očito manje informacija nego cijeli funkcijski izraz. Odgovor se nalazi u eksperimentalnim činjenicama da kod ponašanja u dovoljnoj blizini kritične točke dominiraju vodeći članovi. Iz tog razloga log- log dijagram eksperimentalnih podataka pokazuje pravac u dovoljnoj blizini kritične točke, a otuda se jednostavno može odrediti kritični eksponent kao nagib pravca.



Slika 4.1: Mjerenja za helij u blizini kritične točke T_c

Zaključujemo da je kritični eksponent mjerljiv, što ne mora biti slučaj za cijeli funkcijski izraz koji uključuje i korekcijske članove.

Drugi razlog leži u postojanju velikog broja relacija između kritičnih eksponenata koji proistječu iz osnovnih termodinamičkih i statističkih razmatranja i time imaju univerzalno značenje.

4.3 Kritični eksponenti $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \nu$ i η

U ovom odjeljku ćemo upoznati najčešće korištene kritične eksponente koji vrijede, kako za sustave fluida, tako i za magnetne sustave, slijedeći analogiju objašnjenu u odjeljku 2.1.

4.3.1 Kritični eksponent β

Promatramo ovisnost o temperaturi u okolini T_c :

$$\frac{\rho_L(T) - \rho_G(T)}{2\rho_c} = \mathcal{B} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta [1 + \dots] \quad (4.5)$$

$$\frac{M_0(T)}{M_0(0)} = \mathcal{B} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta [1 + \dots]. \quad (4.6)$$

Često se koriste i sljedeće oznake: $\Delta\rho \equiv \rho_L - \rho_G \sim (-\epsilon)^\beta$, ili $M \sim (-\epsilon)^\beta$.

4.3.2 Kritični eksponent γ

Vratimo se na slike (1.2) i (2.2). Nagib izoterme u $P - V$ dijagramu je razmjernan inverzu izotermalne kompresibilnosti K_T^{-1} , a nagib izoterme u $H - M$ dijagramu srazmjernan inverzu izotermalne susceptibilnosti χ_T^{-1} . Iako K_T i χ_T oboje divergiraju u beskonačno kad $T \rightarrow T_c$, postoji razlika približavamo li se kritičnoj točki s više ili niže temperature. Zato definiramo eksponente γ i γ' na sljedeći način:

$$\frac{K_T}{K'_T} = \begin{cases} \mathcal{C}'(-\epsilon)^{-\gamma'}(1 + \dots) & [T < T_c, \quad \rho = \rho_L(T) \quad \text{ili} \quad \rho = \rho_G(T)] \\ \mathcal{C}\epsilon^{-\gamma}(1 + \dots) & [T > T_c, \quad \rho = \rho_c] \end{cases} \quad (4.7)$$

za sustav fluida, i za magnetski sustav:

$$\frac{\chi_T}{\chi'_T} = \begin{cases} \mathcal{C}'(-\epsilon)^{-\gamma'}(1 + \dots) & [T < T_c, \quad H = 0] \\ \mathcal{C}\epsilon^{-\gamma}(1 + \dots) & [T > T_c, \quad H = 0] \end{cases} \quad (4.8)$$

Pri tome je $K'_T = 1/P'_c \equiv m/kT_c\rho_c$ kompresibilnost idealnog plina gustoće ρ_c pri $T = T_c$. Slično, χ'_T je susceptibilnost sustava za $H = 0$ pri $T = T_c$. Mjerenjima se moguće dovoljno približiti temperaturi T_c , tako da faktor K_T/K'_T postane reda veličine 10^6 . U definiciju eksponenata γ i γ' uključeni su negativni predznaci, kako bi oba eksponenta bila pozitivna.

4.3.3 Kritični eksponent δ

Eksponent δ opisuje varijaciju $P - P_c$ sa $\rho - \rho_c$ (analogno H sa M) duž kritične izoterme, $T = T_c$:

$$\frac{P - P_c}{P'_c} = \mathcal{D} \left| \frac{\rho}{\rho_c - 1} \right|^\delta \text{sgn}(\rho - \rho_c) \quad [T = T_c] \quad (4.9)$$

$$\frac{H}{H_c} = \mathcal{D} \left| \frac{M_{H(T=T_c)}}{M_{0(T=0)}} \right|^\delta \quad [T = T_c] \quad (4.10)$$

Pri tome je $P'_c = kT_c\rho_c/m$ tlak koji sustav ima u slučaju kad vrijedi $\rho = \rho_c$, $T = T_c$ i kad mu čestice nisu u interakciji. Također, $H'_c = kT_c/m_0$, gdje je m_0 magnetski moment po spinu. Stoga, možemo vidjeti da nam eksponent δ služi za opisivanje stupnja kritične izoterme. Eksperimentalno su utvrđene vrijednosti za δ između ~ 4 i ~ 6 . Često se koristi oznaka $\Delta P \sim (\Delta\rho)^\delta$, kao i $H \sim M^\delta$. Što je veća vrijednost eksponenta δ , to je ravnija kritična izoterma, a isto tako je i teže eksperimentalno odrediti vrijednost δ .

4.3.4 Kritični eksponent α

Eksponenti specifične topline se definiraju na sljedeći način:

$$C_v = \begin{cases} \mathcal{A}'(-\epsilon)^{-\alpha'}(1 + \dots) & [T < T_c, \quad \rho = \rho_L(T) \quad \text{ili} \quad \rho = \rho_G(T)] \\ \mathcal{A}\epsilon^{-\alpha}(1 + \dots) & [T > T_c, \quad \rho = \rho_c] \end{cases} \quad (4.11)$$

za sustav fluida, i za magnetski sustav :

$$C_H = \begin{cases} \mathcal{A}'(-\epsilon)^{-\alpha'}(1 + \dots) & [T < T_c, \quad H = 0] \\ \mathcal{A}\epsilon^{-\alpha}(1 + \dots) & [T > T_c, \quad H = 0] \end{cases} \quad (4.12)$$

Eksperimentalno, eksponenti α i α' ili su jednaki nuli, ili su mali pozitivni brojevi, npr. predviđa se $\alpha \simeq \frac{1}{8}$ za 3-D Isingov model.

4.3.5 Kritični eksponent ν

Eksponenti ν i ν' vezuju se za ponašanje parne korelacijske funkcije $G(r)$ u kritičnom području. Korelacijska duljina ξ je mjera dosega korelacijske funkcije. Pretpostavlja se sljedeće:

$$\xi = \begin{cases} \xi'_0(1 - \frac{T}{T_c})^{-\nu'} & [T < T_c, \quad H = 0] \\ \xi_0(\frac{T}{T_c} - 1)^{-\nu} & [T > T_c, \quad H = 0] \end{cases} \quad (4.13)$$

4.3.6 Kritični eksponent η

Kao i eksponent ν , eksponent η je vezan za parnu korelacijsku funkciju. Kada pri $T = T_c$ funkcija $G(r)$ pada u nulu sa udaljenošću r , vrijedi jednostavna potencijalna ovisnost koja definira kritični eksponent η :

$$G(r) \sim \frac{W}{r^{d-2+\eta}} \quad [T = T_c; \quad P = P_c \quad (\text{ili} \quad H = 0)], \quad (4.14)$$

pri tome je d dimenzija sustava.

4.4 Tablični pregled kritičnih eksponenata

Sljedeće dvije tablice sadrže preglede kritičnih eksponenata za sustav fluida i magnetski sustav.

Tablica 1
Pregled definicija kritičnih eksponenata za fluide
 $\epsilon \equiv T/T_c - 1$

Eksponent	Definicija	Uvjeti			Veličina
		ϵ	$P - P_c$	$\rho - \rho_c$	
α'	$C_v \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	specifična toplina pri konst. volumenu $V = V_c$
α	$C_V \sim \epsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0	
β	$\rho_L - \rho_G \sim (-\epsilon)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$	razlika gustoće tekućina - plin (ili oblik krivulje koezistencije)
γ'	$K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$	izotermalna kompresibilnost
γ	$K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0	kritična izoterma
δ	$P - P_c \sim \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	
ν'	$\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$	< 0	0	$\neq 0$	korelacijska duljina
ν	$\xi \sim \epsilon^{-\nu}$	> 0	0	0	
η	$G(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0	parna korelacijska funkcija (d =dimenzija)

EkspONENT	Definicija	Uvjeti		
		ϵ	$P - P_c$	$\rho - \rho_c$
α'	$C_v \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0
α	$C_V \sim \epsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0
β	$\rho_L - \rho_G \sim (-\epsilon)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$
γ'	$K_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$
γ	$K_T \sim \epsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0
δ	$P - P_c$ $\sim \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$	0	$\neq 0$	$\neq 0$
ν'	$\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$	< 0	0	$\neq 0$
ν	$\xi \sim \epsilon^{-\nu}$	> 0	0	0
η	$G(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0

• Zakon korespondentnih stanja

Eliminacijom parametra molekularnog polja λ dobije se:

$$\sigma = \frac{M}{M_0} = B_S \left(\tilde{H} + \frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{\tilde{T}} \right)$$

gdje su $\tilde{H} \equiv \beta \bar{\mu} S H$ i $\tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c}$
To je zakon korespondentnih stanja.

Tablica 2

Pregled definicija kritičnih eksponenata za magnetske sustave
 $\epsilon \equiv T/T_c - 1$

EkspONENT	Definicija	Uvjeti			Veličina
		ϵ	H	M	
α'	$C_H \sim (-\epsilon)^{-\alpha'}$	< 0	0	0	specifična toplina pri konst. magnetskom polju
α	$C_H \sim \epsilon^{-\alpha}$	> 0	0	0	
β	$M \sim (-\epsilon)^\beta$	< 0	0	$\neq 0$	polje nulte magnetizacije
γ'	$\chi_T \sim (-\epsilon)^{-\gamma'}$	< 0	0	$\neq 0$	
γ	$\chi_T \sim \epsilon^{-\gamma}$	> 0	0	0	izotermalna susceptibilnost nultog polja
δ	$H \sim M ^\delta \text{sgn}(M)$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	
ν'	$\xi \sim (-\epsilon)^{-\nu'}$	< 0	0	$\neq 0$	korelacijska duljina
ν	$\xi \sim \epsilon^{-\nu}$	> 0	0	0	
η	$\Gamma(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	0	0	0	parna korelacijska funkcija (d =dimenzija)

4.5 Numeričke vrijednosti kritičnih eksponenata

U sljedećoj tablici su dane numeričke vrijednosti eksponenata: α , α' , β , γ , γ' , δ, ν , ν' i η za odabrane fluide i magnetske sustave, kao i za nekoliko teorijskih modela.

Tablica 3
Vrijednosti kritičnih eksponenata za odabrane sustave

Sustav	$T < T_c$				$T = T_c$		$T > T_c$		
	α'	β	γ'	ν'	δ	η	α	γ	ν
Fluidi									
CO_2	$\sim 0,1$	0,34	$\sim 1,0$	-	4,2	-	$\sim 0,1$	1,35	-
Xe	$< 0,2$	0,35	$\sim 1,2$	0,57	4,4	-	-	1,3	-
Magneti									
Ni	-0,3	0,42	-	-	4,22	-	0	1,35	-
EuS	-0,15	0,33	-	-	-	-	0,05	-	-
$CrBr_3$	-	0,36	-	-	4,3	-	-	1,21	-
Rješivi modeli									
klasični	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	3	0	0	1	$\frac{1}{2}$
Orstein - Zernike	-	-	-	-	5	0	-1	2	1
$d = 3$ sferi- čni model	-	$\frac{1}{2}$	-	-	5	0	-1	2	1
$d = 2$ Isin- gov model	0	$\frac{1}{8}$	$\sim \frac{7}{4}$	1	~ 15	$\frac{1}{4}$	0	$\sim \frac{7}{4}$	1
Aproksimacije									
$d = 3$ Isin- gov model	$\sim \frac{1}{8}$ ili $\sim \frac{1}{16}$	$\sim \frac{5}{16}$	$\sim \frac{5}{4}$ ili $\sim \frac{21}{16}$	-	~ 5	0,04	$\sim \frac{1}{8}$	$\sim \frac{5}{4}$	0,63
$d = 3$ Heisen - bergov model	-	0,345	-	-	~ 5	0,03	$\sim -0,1$	$\sim 1,4$	0,7

Unatoč činjenici da se kritične temperature mijenjaju od tvari do tvari, uočava se jasna sličnost između eksperimentalnih podataka za svaki eksponent. Čak se jedno vrijeme mislilo da sve tvari imaju iste eksponente, ali se ubrzo dokazalo suprotno.

Što nam mogu teorijski modeli reći o kritičnim eksponentima?

Prije svega, dani model predviđa određeni skup kritičnih eksponenata, neovisno o tome gdje se nalazi kritična točka. Nadalje, van der Waalova teorija fluida, teorija molekularnog polja za magnete i Landauova teorija daju jednake vrijednosti kritičnih eksponenata. Ove teorije se zajedničkim imenom zovu *klasične*, kako bi se naglasilo da su one prve teorije o kritičnim eksponentima. Iz Tablice 3 vidimo da klasične teorije nisu uspjele predvidjeti promatrane vrijednosti eksponenata. Tu su također doživjele neuspjeh Orstein - Zernike teorija i različiti rješivi modeli kao što su 2 - D Isingov model, sferični model i Boseova teorija idealnog plina.

Poglavlje 5

Van der Waalsova teorija prijelaza tekuće - plinovito stanje

Johannes Diderik van der Waals je u svom doktorskom radu "O kontinuitetu tekućeg i plinovitog stanja" 1873. prikazao aproksimativnu jednadžbu stanja fluida. Njegov rad je pružio jedno od najranijih kvalitativnih objašnjenja kritičnih pojava, iako za mnoga kvantitativna predviđanja nije imao detaljnu eksperimentalnu pozadinu.

Najjednostavnija teorija sustava fluida pretpostavlja da je međudjelovanje čestica sustava tako slabo da se može zanemariti.

Takvo razmatranje rezultira jednadžbom stanja idealnog plina.

5.1 Jednadžba stanja idealnog plina

Da bismo došli do te jednadžbe, promatramo idealni plin sastavljen od N jednakih molekula mase m koje se gibaju u posudi volumena V . Neka se plin nalazi u stanju termičke ravnoteže. To znači da se termodinamički parametri ne mijenjaju s vremenom, te da su tlak i temperatura isti u cijelom plinu.

S mikorskopskog gledišta, tlak plina prvi je objasnio D. Bernoulli (1738.). Prema Bernoulliju, tlak je posljedica kaotičnog gibanja molekula koje udaraju o stijenke posude. Svakim udarom, molekule predaju stijenci neki impuls. Broj molekula u plinu je velik, pa one udaraju o stijenu posude kontinuirano. U termičkoj ravnoteži tlak je vremenska konstanta. Neuređeno mikorskopsko gibanje rezultira određenom vrijednošću makroskopske veličine koju nazivamo tlakom plina. Radi jednostavnosti, pretpostavljamo da se plin nalazi u posudi oblika kocke, duljine brida a , stoga joj je pripadni volumen:

$$V = a^3 \tag{5.1}$$

Računamo tlak plina na stijenu koja stoji okomito na os x :

$$P = \frac{F}{a^2} \tag{5.2}$$

Ukupna sila jednaka je zbroju sila od svih molekula:

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \tag{5.3}$$

Prema jednadžbi gibanja, izraz za silu i - te molekule možemo pisati u obliku:

$$F_i = \frac{\Delta p_i}{\Delta t} \quad (5.4)$$

Pretpostavljamo da se molekule ponašaju poput elastičnih kuglica. U elastičnom sudaru sa stijenkom, x - komponenta impulsa i - te molekule promijeni se od mv_{ix} na $-mv_{ix}$:

$$\Delta p_i = 2mv_{ix} \quad (5.5)$$

Taj impuls preuzima stijenka posude. Vrijeme između dva uzastopna sraza molekule na promatranoj stijenci jednako je :

$$\Delta t = \frac{2a}{v_{ix}} \quad (5.6)$$

Uvrštavajući (5.5) i (5.6) u (5.4) dobivamo za tlak plina:

$$P = \frac{1}{a^2} \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{a} = \frac{m}{V} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 \quad (5.7)$$

Uz zanemarivanje vanjskih sila, prosječne vrijednosti kvadrata brzina u smjerovima x, y i z su međusobno jednake:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (5.8)$$

Iz (5.7) i (5.8) dobivamo:

$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V} \quad (5.9)$$

Koristeći poznati izraz za kinetičku energiju translacije E_k , dobivamo :

$$PV = \frac{2}{3} N\overline{E} \quad (5.10)$$

Koristeći Boltzmannovu konstanu k , definiramo temperaturu idealnog plina:

$$kT = \frac{2}{3} \overline{E} \quad (5.11)$$

i dobivamo da je:

$$PV = NkT \quad (5.12)$$

Tu jednadžbu zovemo jednadžba stanja idealnog plina.

5.2 Heuristički izvod van der Waalove jednadžbe stanja

Razmotrimo jednadžbu stanja idealnog plina:

$$PV = NkT = n\mathcal{R}T, \quad (5.13)$$

gdje je N broj molekula, $n \equiv N/N_A$ broj molova u sustavu, N_A Avogadrov broj, k Boltzmannova konstanta i $\mathcal{R} \equiv kN_A$ je plinska konstanta. Za plin vrlo male gustoće i/ili visoke temperature ova jednadžba je zadovoljena. Van der Waals je pokušao ovu jednadžbu korigirati na način da njome bude moguće opisati plin normalne gustoće u kojem postoji međudjevovanje molekula. Pri tome je riješavao dva problema: zanemarivanje veličine molekula u idealnom plinu i isključivanje odbijanja i privlačenja molekula.

Radi jednostavnosti, pretpostavit ćemo da potencijalna energija ovisi samo o razmaku između molekula. Sila je određena derivacijom potencijalne energije:

$$F = -\frac{dE_p}{dr} \quad (5.14)$$

što je sila jača, to će krivulja $E_p(r)$ biti strmija.

Ravnoteža odbojnih i privlačnih sila se postiže na određenoj udaljenosti, što rezultira minimumom potencijalne energije. Tada vrijedi:

$$\frac{dE_p}{dr} = 0 \quad (5.15)$$

Relacija (5.15) određuje ravnotežni međumolekulski razmak. Efekt odbijanja uvažit ćemo pretpostavkom da molekule ne mogu prodirjeti jedna u drugu. Efektivni volumen u kojem se kreće neka molekula manji je od volumena posude V . Efektivno smanjenje volumena proporcionalno je s brojem molekula, a kako je on proporcionalan s brojem molova z plina, pišemo:

$$V_{ef} = V - zb \quad (5.16)$$

Pri tome pretpostavljamo:

$$V \gg zb.$$

Zbog uzajamnog privlačenja, efektivni broj nezavisnih molekula se smanjuje:

$$N_{ef} = N \left(1 - C \frac{z}{TV}\right) \quad (5.17)$$

gdje je C neka konstanta. Također, pretpostavljamo:

$$1 \gg C \frac{z}{TV}.$$

Odgovarajućim zamjenama, jednadžba (5.13) poprima oblik:

$$PV_{ef} = N_{ef}kT \quad (5.18)$$

Uvrstimo li (5.16) i (5.17) u (5.18), dobivamo:

$$P(V - zb) = NkT \left(1 - C \frac{z}{TV}\right) \quad (5.19)$$

što pomoću plinske konstante \mathcal{R} pišemo:

$$P(V - zb) = z\mathcal{R}T \left(1 - C \frac{z}{TV}\right) \quad (5.20)$$

Približno vrijedi:

$$1 - C \frac{z}{TV} = \frac{1}{1 + C \frac{z}{TV}},$$

pa (5.19) prelazi u :

$$\left(P + \frac{Cz}{TV}P\right)(V - zb) = z\mathcal{R}T \quad (5.21)$$

Za tlak približno vrijedi:

$$P = \frac{z\mathcal{R}T}{V},$$

uvodimo oznaku:

$$a = CR$$

i time dobivamo:

$$\left(P + a \frac{z^2}{V^2}\right)(V - zb) = z\mathcal{R}T \quad (5.22)$$

To je poznata van der Waalsova jednadžba. Važno je naglasiti da su parametri a i b uvedeni fenomenološki i karakteristični su za svaki konkretni fluid.

5.3 Van der Waalsove izoterme i Maxwellovo pravilo jednakih površina

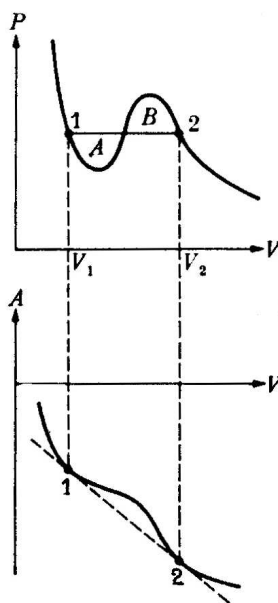
Za $z = 1$, van der Waalsovu jednadžbu možemo pisati:

$$V^3 - \left(b + \frac{\mathcal{R}T}{P}\right)V^2 + \frac{a}{P}V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (5.23)$$

tako da će za dane vrijednost P i T postojati općenito tri vrijednosti za V , a ne jedna. Za mali T će sva tri korijena biti realna. Za $T > T_c$ jedan par korijena postaje kompleksan, a za $T \gg T_c$, (5.23) postaje jednadžba stanja idealnog plina.

Za $T < T_c$ tlak bi rastao s porastom volumena. Taj dramatični slom van der Waalsove teorije ispravio je nakon dvije godine Maxwell postulirajući pravilo jednakih površina. Na slici (5.1) vidimo konstrukciju Helmholtzovog potencijala $A(T_0, V)$ za fiksnu temperaturu $T_0 < T_c$.

Vidljivo je da području u kojem vrijedi $\partial P/\partial V > 0$ odgovara područje u kojem vrijedi $\partial^2 A/\partial V^2 < 0$. Znači, $A(T_0, V)$ mora biti konveksna funkcija za svaki V kako bi sustav bio stabilan. Maxwellova konstrukcija se sastoji u zamjeni Helmholtzovog potencijala na čitavom području gdje vrijedi $V_1 < V < V_2$ označenog isprekidanom linijom. Ova promjena Helmholtzovog potencijala odgovara vodoravnoj liniji koja spaja točke 1 i 2 $P-V$ izoterme. Može se pokazati da ta vodoravna linija odgovara onoj vrijednosti tlaka za koju su površine označene sa A i B jednake. To je ujedno i razlog zašto se ova Maxwellova konstrukcija zove pravilo jednakih površina.



Slika 5.1: Maxwellovo pravilo jednakih površina

5.4 Van der Waalsova kritična točka

$P - V$ izotermu za $T = T_c$ karakterizira vodoravna tangenta i točka infleksije za $P = P_c$ i $V = V_c$. Stoga, parametre kritične točke P_c, V_c, T_c možemo dobiti rješavanjem triju jednadžbi:

- $(\partial P / \partial V)_{T=T_c} = 0$
- $(\partial^2 P / \partial V^2)_{T=T_c} = 0$
- van der Waalsova jednadžba (5.22)

gdje u sve tri jednadžbe postavimo $P = P_c, V = V_c$ i $T = T_c$.

Drugi način je izjednačavanje koeficijenata jednakih potencija iz ove dvije jednadžbe:

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V^2V_c + 3VV_c^2 - V_c^2 = 0 \quad (5.24)$$

i

$$V^3 - \left(b + \frac{\mathcal{R}T_c}{P_c}\right)V^2 + \frac{a}{P_c}V - \frac{ab}{P_c} = 0 \quad (5.25)$$

Jednadžba (5.25) jedino vrijedi za $P = P_c$ i $V = V_c$, sva tri korijena jednadžbe su jednaka i iznose V_c . Stoga, dobivamo tri jednadžbe:

$$-3V_c = -\left(b + \frac{\mathcal{R}T_c}{P_c}\right), \quad (5.26)$$

$$+3V_c^2 = \frac{a}{P_c}, \quad (5.27)$$

$$-V_c^3 = -\frac{ab}{P_c} \quad (5.28)$$

Koristeći (5.27) i (5.28) dobijemo:

$$\frac{a^3}{27P_c^3} = \frac{a^2b^2}{P_c^2}$$

odakle slijedi:

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad (5.29)$$

i

$$V_c = 3b \quad (5.30)$$

Uvrštavanjem (5.29) i (5.30) u (5.31) dobivamo:

$$\mathcal{R}T_c = \frac{8a}{27b} \quad (5.31)$$

U sljedećoj tablici imamo vrijednosti kritičnih parametara za izabrane fluide:

Fluid	T_c (K)	P_c (kPa)	ρ_c (g cm ⁻³)
Voda	647,50	22140,03	0,32
Alkohol	516,50	6383,62	0,28
Eter	467,00	3546,46	0,26
Ugljični dioksid	304,20	7295,57	0,46
Ksenon	289,75	5775,66	1,11
Kisik	154,60	4965,04	0,41
Argon	150,80	4863,71	0,53

Tablica 2

5.5 Zakon korespondentnih stanja

U prethodne tri jednadžbe, (5.29), (5.30) i (5.31) povezane su sve tri veličine P_c , T_c i V_c preko dva parametra a i b , karakteristična za dani fluid. Iz toga se zaključuje da mora postojati jedna relacija, neovisna o parametrima a i b , a koja će i dalje povezivati navedene tri veličine. Možemo dobiti:

$$Z_c \equiv \frac{P_c V_c}{\mathcal{R}T} = \left(\frac{a}{27b^2}\right) (3b) \left(\frac{27b}{8a}\right) = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (5.32)$$

Za idealan plin, koji nema kritične točke vrijedi:

$$Z \equiv \frac{PV}{\mathcal{R}T} = 1 \quad (5.33)$$

Pomnožimo li obje strane van der Waalsove jednadžbe sa $\frac{27b}{a}$, i jednadžbe (5.29)-(5.31) iskoristimo da bismo eliminirali parametre a i b , dobijemo:

$$\left(\tilde{P} + \frac{3}{\tilde{V}^2}\right)(3\tilde{V} - 1) = 8\tilde{T}, \quad (5.34)$$

gdje je

$$\tilde{P} \equiv \frac{P}{P_c}, \quad \tilde{V} \equiv \frac{V}{V_c}, \quad \tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c}$$

Ovo je novi oblik van der Waalsove jednadžbe. Ako mjerimo tlak, volumen i temperaturu, u jedinicama P_c , V_c i T_c , onda je jednadžba stanja za sve tvari jednaka. Zato vrijedi da za bilo koja dva fluida koji imaju iste vrijednosti za \tilde{P} , \tilde{V} i \tilde{T} možemo reći da su u korespondentim stanjima. Zato se jednadžba (5.34) zove *zakon korespondentih stanja*. Bilo bi opravdano očekivati da je zakon korespondentih stanja dobiven za realne plinove samo kako bi se proširila van der Waalsova jednadžba. Unatoč tome, ekperimentalno se pokazalo da se materijali stvarno slično ponašaju kad su im \tilde{P} , \tilde{V} i \tilde{T} međusobno jednaki.

5.6 Kritični eksponenti van der Waalsove teorije

Kritične eksponente za van der Waalsovju teoriju možemo dobiti pomoću van der Waalsove jednadžbe (5.34) u kojoj imamo reducirane varijable \tilde{P} , \tilde{V} i \tilde{T} . Proširimo svaku varijablu oko kritične točke definirajući:

$$p \equiv \tilde{P} - 1 = \frac{P - P_c}{P_c} \quad (5.35)$$

$$v \equiv \tilde{V} - 1 = \frac{V - V_c}{V_c} \quad (5.36)$$

$$\epsilon \equiv \tilde{T} - 1 = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (5.37)$$

i vidimo da tada jednadžba (5.34) postaje:

$$\{(1 + p) + 3(1 + v)^{-2}\}\{3(1 + v) - 1\} = 8(1 + \epsilon) \quad (5.38)$$

Pomnožimo obje strane sa $(1 + v)^2$, dobijemo:

$$\{4 + 2v + v^2 + p(1 + 2v + v^2)\}(2 + 3v) = 8(1 + \epsilon)(1 + 2v + v^2) \quad (5.39)$$

Kombinirajući uvjete dobijemo:

$$2p \left(1 + 7\frac{v}{2} + 4v^2 + 3\frac{v^3}{2}\right) = -3v^3 + 8\epsilon(1 + 2v + v^2) \quad (5.40)$$

Da bismo dobili kritični eksponent δ i koeficijent \mathcal{D} definiran u (4.9), u (5.41) postavimo $\epsilon = 0$,

$$p = -\frac{3}{2}v^3 \left(1 + 7\frac{v}{2} + 4v^2 + 3\frac{v^3}{2}\right)^{-1} = -\frac{3}{2}v^3 \left(1 - 7\frac{v}{2} + 4v^2 - 3\frac{v^3}{2}\right) \quad (5.41)$$

Vodeći član na desnoj strani je kubični, stoga je $\delta = 3$. Da bismo dobili koeficijent \mathcal{D} , promatramo sljedeći izraz:

$$\frac{P - P_c}{P'_c} = \frac{P_c}{P'_c} \quad \frac{P - P_c}{P_c} = \frac{3}{8} \left(-\frac{3}{2}v^3\right) = \frac{-9}{16}v^3, \quad (5.42)$$

koji je dobiven pomoću jednadžbe (5.32):

$$P'_c = \mathcal{R}T_c/V_c = \frac{8}{3}P_c. \text{ Kombinacijom (4.9) i (5.42) dobivamo:}$$

$$\mathcal{D} = \frac{9}{16}$$

Promotrimo što se događa sa K_T kad $T \rightarrow T_c^+$ duž kritične izohore ($v = 0$). K_T , tj. izotermna kompresibilnost se definira izrazom:

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T, \quad (5.43)$$

gdje je G Gibbsov potencijal definiran pomoću unutrašnje energije U , tlaka P , volumena V , temperature T i entropije S

$$G = U + PV - TS. \quad (5.44)$$

Uzmemo li u obzir jednadžbe (5.35), (5.36) i (5.41) dobivamo:

$$(-VK_T)^{-1} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{P_c}{V_c} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \frac{P_c}{V_c}(-6\epsilon) \quad (5.45)$$

Koristeći izraz:

$$(K'_T) = P'_c = \frac{8}{3}P_c,$$

dobivamo:

$$\frac{K_T}{K'_T} = \frac{8}{3} \left(\frac{1}{6\epsilon}\right) = \frac{4}{9\epsilon}. \quad (5.46)$$

Stoga, $\gamma = 1$ i koeficijent \mathcal{C} definiran u jednadžbi (4.7) ima vrijednost $\frac{4}{9}$. Na sličan način se može pokazati da eksponent $\gamma' = 1$, a koeficijent $\mathcal{C}' = \frac{2}{9}$. Na temelju tih vrijednosti zaključujemo da inverz kompresibilnosti raste dvostruko brže ako se kritičnoj točki približavamo s nižih temperatura, nego s viših.

Slično, za eksponent β , tj. oblik krivulje koegzistencije dobiva se vrijednost: $\beta = \frac{1}{2}$, dok koeficijent definiran jednadžbom (4.5) ima vrijednosti $\mathcal{B} = 2$.

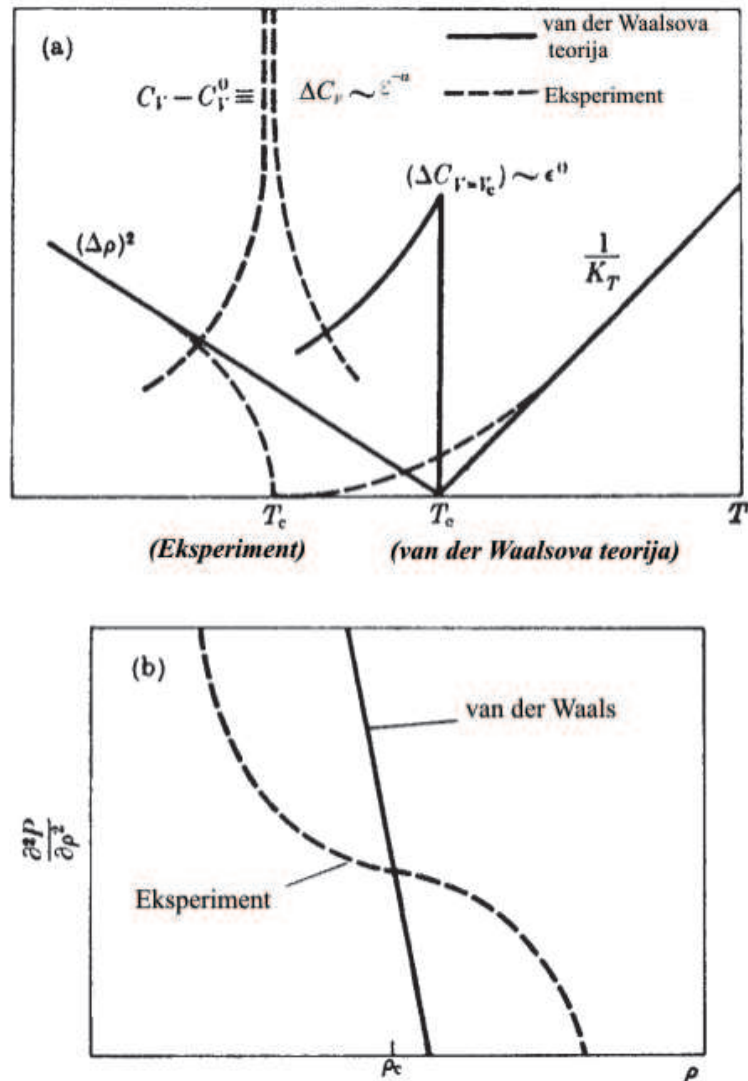
Naposljetku, predviđanje van der Waalsova teorija za specifičnu toplinu :

$$\Delta C_V \equiv C_V - C'_V = \begin{cases} \frac{9}{2}N_k(1 - \frac{2}{3}\frac{8}{5}\epsilon + \dots) & [T < T_c] \\ 0 & [T > T_c] \end{cases} \quad (5.47)$$

gdje je C'_V specifična toplina pri konstantnom volumenu za idealan plin. Stoga vrijedi

$$\alpha = \alpha' = 0.$$

Promatrajući sljedeću sliku, kao i podatke iz Tablice 3, vidimo da se predviđanja ove klasične teorije ne slažu s većinom eksperimentalnih podataka. S druge strane možemo uočiti da se Isingov i Heisenbergov trodimenzijski modeli bolje slažu s eksperimentima. Može se zaključiti da su vrijednosti klasičnih eksponenta vezane s pretpostavkom koju uključuje svaka klasična teorija, a to je da međučestične sile imaju izrazito velik doseg. Zapravo, glavni rezultati van der Waalsove teorije mogu biti izvedeni iz pretpostavke da se svaka čestica giba u odnosu na druge čestice u srednjem polju.



Slika 5.2: Usporedba van der Waalsovih predviđanja s tipičnim eksperimentalnim mjerenjima

Poglavlje 6

Teorija srednjeg polja za magnetske fazne prijelaze

1907. godine, dvije godine nakon pojave Langevinove teorije paramagnetizma, Pierre Weiss je postavio fenomenološku teoriju feromagnetizma u kojoj je pretpostavio da je međudjelovanje spinova u molekularnom polju razmjerno prosječnoj magnetizaciji.

Tijekom vremena ova teorija je dobivala različite interpretacije, a u ovom poglavlju razmatramo sljedeće tri interpretacije:

- Wiessovo molekularno polje
- teorija molekularnog polja kao aproksimacija Heisenbergovog modela
- rješenje modela beskonačnog dosega međudjelovanja.

Vrijednosti kritičnih eksponenata predviđene teorijom molekularnog (srednjeg) polja su jednake onima iz van der Waalsove teorije. S obzirom da je u prirodi međudjelovanje većine sustava jako i kratkog dosega, možemo unaprijed znati zašto teorija srednjeg polja ne pruža adekvatan opis pojava u kritičnom području.

Za daljni teorijski opis potrebna je particijska funkcija, kao i termodinamička svojstva sustava za granični slučaj kada je međudjelovanje magnetskih momenata tako slabo da se može zanemariti.

6.1 Magnetski sustav bez međudjelovanja

Hamiltonijan za sustav od N magnetskih momenata bez međudjelovanja u vanjskom magnetnom polju \mathbf{H} je :

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}, \quad (6.1)$$

gdje umnožak $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}$ može poprimiti vrijednosti :

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H} = m_i H, \quad (m_i = -S, -S + 1, \dots, 0, \dots, S - 1, S) \quad (6.2)$$

U jednadžbi (6.1) g predstavlja Landéov faktor, a $\mu_B = e\hbar/2mc$ je Bohrov magneton. Radi jednostavnosti uvodimo oznaku:

$$\bar{\mu} \equiv g\mu_B. \quad (6.3)$$

Particijska funkcija je dobivena pomoću odgovarajućeg Boltzmanovog težinskog faktora iz jednadžbe (6.1) i sumiranjem po svih $(2S + 1)^N$ stanja sustava. Stoga dobivamo:

$$Z = \sum_{m_1=-S}^S \cdots \sum_{m_N=-S}^S \exp \left(x \sum_{i=1}^N m_i \right) \quad (6.4)$$

gdje je :

$$x \equiv \frac{\bar{\mu}H}{kT}. \quad (6.5)$$

Izrazito bitna je sumacija iz jednadžbe (6.4) za slučaj $S = \frac{1}{2}$. Tada imamo:

$$Z = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{m_i=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} e^{xm_i} \right) = \prod_{i=1}^N 2 \cosh \left(\frac{1}{2}x \right) = 2^N \cosh^N \left(\frac{1}{2}x \right) \quad (6.6)$$

Općenito, za bilo koji S vrijedi:

$$Z = \left[\frac{\sinh \left(S + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \left(\frac{x}{2} \right)} \right]^N \quad (6.7)$$

”Riješiti” paramagnetski sustav znači da se može dobiti particijska funkcija za taj sustav, a time odmah i veliki broj termodinamičkih funkcija izravno vezanih za particijsku funkciju. Na primjer, Gibbsov potencijal $G(T, H)$ možemo dobiti direktno iz jednadžbe (6.7), kao što je dobio i Wannier 1966.:

$$G(T, H) = -kT \ln Z = -NkT \ln \left[\frac{\sinh \left(S + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \left(\frac{x}{2} \right)} \right] \quad (6.8)$$

Magnetizaciju M možemo izraziti pomoću Gibbsovog potencijala:

$$M(T, H) = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = NkT \frac{\partial}{\partial H} \ln Z = M_0 B_S(Sx), \quad (6.9)$$

gdje je

$$M_0 = M(T = 0, H = 0) = NS\bar{\mu} = NSg\mu_B \quad (6.10)$$

maksimalna vrijednost magnetizacije, i :

$$B_S(y) \equiv \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S+1}{2S} y \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1}{2S} y \right) \quad (6.11)$$

Brillouinova funkcija, koja povezuje magnetizaciju sustava sa primjenjenim poljem. za $S = \frac{1}{2}$ imamo:

$$B_{\frac{1}{2}} \left(\frac{x}{2} \right) = 2 \coth(x) - \coth \left(\frac{x}{2} \right) = \frac{\coth^2 \left(\frac{x}{2} \right) + 1}{\coth \left(\frac{x}{2} \right)} - \coth \left(\frac{x}{2} \right) = \tanh \left(\frac{x}{2} \right) \quad (6.12)$$

6.2 Pretpostavke efektivnog molekularnog polja

Za $M = 0$ i $H = 0$, kažemo da je spontana magnetizacija $M(T, H = 0)$ paramagneta jednaka nuli. Ovo predviđanje nije u skladu s opažanjima. Zapravo, za sve feromagnete postoji određena temperatura ispod koje postoji spontana magnetizacija.

Glavna pretpostavka teorije srednjeg polja je da međudjelovanje spinova povećava vanjsko polje H za H_m . Uz pretpostavku da je H_m razmjernan magnetizaciji, tj. $H_m = \lambda M(T, H)$, tada efektivno polje za svaki spin izgleda ovako:

$$H_{ef} = H + \lambda M(T, H). \quad (6.13)$$

Parametar λ se zove parametar molekularnog polja. Particijska funkcija se izvodi kao i u prethodnom odjeljku, samo umjesto H u izrazu (6.5) za parametar x , koristimo H_{ef} iz jednadžbe (6.13). Na taj način jednadžba (6.13) postaje :

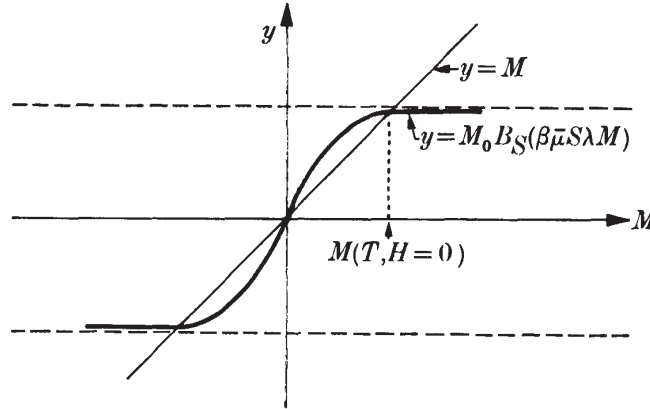
$$M = M_0 B_S \{ \beta \bar{\mu} S (H + \lambda M) \} \quad (6.14)$$

gdje je M oznaka za $M(T, H)$, $M_0 \equiv M(T = 0, H = 0)$ i $\beta \equiv 1/kT$.

Za $H = 0$, jednadžba (6.14) se reducira na :

$$M = M_0 B_S (\beta \bar{\mu} S \lambda M). \quad (6.15)$$

Ova jednadžba je implicitna jednadžba koja se može grafički riješiti, kao što vidimo na slici:



Slika 6.1: Grafičko rješenje jednadžbe $M = M_0 B_S \{ \beta \bar{\mu} S (H + \lambda M) \}$

Nacrtani su grafovi za obje strane jednažbe (6.15). Ta jednadžba sadrži trivijalno rješenje $M = 0$ za svaki T , ali isto tako postoji i drugo rješenje $M \neq 0$ koje omogućava veći početni nagib grafa desne strane jednažbe (6.15) nego lijeve.

Razmatramo razvoj Brillouinove funkcije:

$$B_S(y) = \frac{S+1}{3S} y - \frac{S+1}{3S} \frac{2S^2+2S+1}{30S^2} y^3 + \dots \quad (6.16)$$

Stoga nagib grafa za desnu stranu od (6.15) kao funkcija od M izgleda ovako:

$$M_0 \left(\frac{S+1}{3S} \right) \frac{\bar{\mu} S \lambda}{kT} = \mathbf{C} \frac{\lambda}{T}, \quad (6.17)$$

pri čemu smo iskoristili jednadžbu (6.10) kako bismo eliminirali M_0 . Veličina definirana na ovaj način

$$\mathbf{C} \equiv \frac{N\bar{\mu}^2 S(S+1)}{3k} \quad (6.18)$$

se zove Curieova konstanta. Da bi graf desne strane u početku bio iznad pravca $y = M$, potrebno je da $\mathbf{C} \frac{\lambda}{T} > 1$, tj. $T < \lambda \mathbf{C}$. Sve dok vrijedi ta nejednakost, postoji magnetizacija različita od nule. Za $T > \lambda \mathbf{C}$ ne postoji magnetizacija, pa zaključujemo da je kritična temperatura u teoriji srednjeg polja dana s:

$$T_c = \lambda \mathbf{C}. \quad (6.19)$$

Dakle, T_c je razmjernan parametru molekularnog polja λ i teži nuli kad λ teži nuli.

6.3 Kritični eksponenti za teoriju srednjeg polja

Razmatramo slučaj $S = \frac{1}{2}$. Iz (6.12) i (6.14) jednadžba stanja u teoriji srednjeg polja ima oblik:

$$M = M_0 \tanh \left\{ \frac{1}{2} \beta \bar{\mu} (H + \lambda M) \right\}. \quad (6.20)$$

Uvodimo reducirane varijable:

$$\sigma \equiv \frac{M}{M_0} \equiv \frac{M(T, H)}{M(0, 0)} \quad (6.21)$$

i

$$\tilde{T} \equiv \frac{T}{T_c},$$

tada (6.20) postaje:

$$\sigma = \tanh \left(\frac{1}{2} \frac{\bar{\mu} H}{kT} + \frac{\sigma}{\tilde{T}} \right) \quad (6.22)$$

Koristeći trigonometrijski identitet:

$$\tanh(x + y) = \frac{\tanh x + \tanh y}{1 + (\tanh x)(\tanh y)} \quad (6.23)$$

dobivamo za jednadžbu (6.22) oblik koji je jednostavniji za računanje kritičnih eksponenta :

$$h \equiv \tanh \left(\frac{\bar{\mu} H}{2kT} \right) = \frac{\sigma - \tanh(\frac{\sigma}{\tilde{T}})}{1 - \sigma \tanh(\frac{\sigma}{\tilde{T}})} \quad (6.24)$$

U blizini kritične točke ($H = 0, M = 0, T = T_c$) argumenti svih hiperboličnih funkcija iz (6.24) su mali, pa možemo funkciju $\tanh x$ razviti:

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \dots \quad (6.25)$$

da bismo dobili:

$$h = \sigma \left(1 - \frac{1}{\tilde{T}}\right) + \sigma^3 \left\{ \frac{1}{3\tilde{T}^3} + \frac{\left(1 - \frac{1}{\tilde{T}}\right)}{\tilde{T}} \right\} + \mathcal{O}(\sigma^5). \quad (6.26)$$

Većina kritičnih eksponenata za $S = \frac{1}{2}$ je dobivena iz jednadžbe (6.26).

6.3.1 Eksponent magnetizacije β

Iz jednadžbe (6.26) vidimo da za $H = 0$ dobijemo $h = 0$ i da za $T \leq T_c$ jednadžba (6.26) postaje:

$$\sigma^2 = \frac{T_c/T - 1}{T_c^3/3T^3 + (T_c/T)(1 - T_c/T)} + \dots \cong 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \frac{T_c - T}{T_c}$$

Vidimo da kvadrat magnetizacije linearno iščezava s $T_c - T$, pa dobijemo $\beta = \frac{1}{2}$, kao što se dobije i u van der Waalsovoj teoriji za fluide. Razlika se vidi u koeficijentu \mathcal{B} , koji ovdje iznosi $\sqrt{3}$, a u van der Waalsovoj teoriji $\mathcal{B} = 2$.

6.3.2 Kritični izotermni eksponent δ

Za dobivanje zakrivljenosti izoterme u $M - H$ ravnini pri kritičnoj temperaturi, postavimo $\tilde{T} = 1$ u jednadžbi (6.26) i razmatramo male H i M . Odatle dobivamo:

$$\frac{1}{2}\beta_c \bar{\mu} H + \mathcal{O}(H^3) = \frac{\sigma^3}{3} + \mathcal{O}(\sigma^5) \quad (6.27)$$

gdje je $\beta_c \equiv \frac{1}{kT_c}$. Stoga $\delta = 3$, kao i van der Waalsovoj teoriji. Koeficijent $\mathcal{D} = \frac{2}{3}$.

6.3.3 Eksponenti specifične topline α i α'

Uzimajući $S = \frac{1}{2}$, za Helmholtzov potencijal dobije se sljedeći izraz:

$$A(T, M) = NkT[-\ln 2 + \frac{1}{2}\ln(1 - \sigma^2) + \frac{1}{2}\sigma \ln\{(1 + \sigma)/(1 - \sigma)\} - \sigma^2/2\tilde{T}].$$

Otuda i iz definicije specifične topline pri konstantnoj magnetizaciji M :

$$C_M \equiv -T \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right)_M,$$

vidimo da je $C_M = 0$ za svaki T . Specifičnu toplinu pri konstantnom magnetskom polju H možemo definirati pomoću Gibbsovog potencijala:

$$C_H = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_H$$

Može se doći do zaključka: za $H = 0$, $C_H = 0$ dok je $T > T_c$. U slučaju kad je $T < T_c$ vrijedi:

$$C_H = \frac{3}{2}Nk \left\{ 1 - \mathcal{O}\left(\frac{T_c - T}{T_c}\right) + \dots \right\} \quad (6.28)$$

Vrijednosti za α i α' su jednake nuli.
Kada $T \rightarrow T_c^-$, vrijedi

$$C_H \rightarrow \frac{3Nk}{2}$$

tako da specifična toplina ima prekid veličine $\Delta C_H = 3Nk/2$ za $S = \frac{1}{2}$.

6.3.4 Eksponenti susceptibilnosti γ i γ'

Promotrimo izotermalnu susceptibilnost u polju bez međudjelovanja spinova: $\chi_T \equiv (\partial M / \partial H)_T$ koja zadovoljava relaciju:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial \sigma} \right)_T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_T \left(\frac{\partial h}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{1}{2} N \bar{\mu} \right) \left(\frac{1}{2} \beta \bar{\mu} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_T = \frac{\mathbf{C}}{T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_T \quad (6.29)$$

gdje je \mathbf{C} Curieva konstanta za $S = \frac{1}{2}$. Pomoću jednadžbe (6.26) možemo dobiti:

$$\chi_T = \frac{\mathbf{C}}{T} \left\{ \frac{\epsilon}{\tilde{T}} + \frac{\sigma^2}{\tilde{T}^3} + \mathcal{O}(\sigma^4) \right\}^{-1} \quad (6.30)$$

Za slučaj $T > T_c$, $\sigma = 0$ kad $H = 0$ jednadžba (6.30) se reducira:

$$\chi_T = \frac{\mathbf{C}}{T} \left(\frac{T_c T - T_c}{T} \frac{1}{T_c} \right)^{-1} = \frac{\mathbf{C}}{T - T_c}, \quad (6.31)$$

odakle se dobiva: eksponent $\gamma = 1$ i koeficijent $\mathcal{C} = 1$. Za $T < T_c$ vrijedi:

$$\chi_T \simeq \frac{1}{2} \frac{\mathbf{C}}{T} (-\epsilon)^{-1} \quad (6.32)$$

Otuda je $\gamma' = 1$, dok je $\mathcal{C}' = \frac{1}{2}$.

6.4 Zakon korespondentnih stanja

Općenito za kutni moment kvantnog broja S možemo koristiti (6.18) i (6.19) za eliminiranje parametra molekularnog polja λ iz jednadžbe stanja (6.14). Kao rezultat se dobije:

$$\sigma = B_S \left(\tilde{H} + \frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{\tilde{T}} \right) \quad (6.33)$$

gdje je $\tilde{H} \equiv \beta \bar{\mu} S H$ bezdimenzijsko magnetsko polje. Kritični eksponenti su svi jednaki za kutni moment istog kvantnog broja S , iako koeficijenti ovise o S . Analogno jednadžbi (5.32), jednadžba (6.33) predstavlja zakon korespondentnih stanja. (6.33) ujedno ukazuje da ako i mjerimo H, M i T u odgovarajućim jedinicama, dva različita materijala će se ponašati drugačije ako im je različit kvantni broj S .

6.5 Teorija srednjeg polja kao aproksimacija za Heisenbergov model

Skup kritičnih indeksa za molekularno polje smo dobili bez proučavanja prirode konstante λ . Ova teorija ne daje mikroskopske razloge za uvođenje efektivnog molekularnog polja. Te razloge možemo pronaći u Heisenbergovom modelu za magnetske sustave.

Osnovna ideja Heisenbergovog modela da postoji međudjelovanje magnetskih momenta S_i i S_j koji su lokalizirani u čvorovima i i j , što možemo prikazati u obliku:

$$E_{ex} = -2J_{ij}S_i \cdot S_j. \quad (6.34)$$

Ako je parametar izmjene J_{ij} u (6.34) pozitivan, energetski je povoljnija konfiguracija u kojoj su spinovi S_i i S_j paralelni. To je razlog zašto je predznak minus uključen u jednadžbu. Radi jednostavnosti računa, često se pretpostavlja da vrijedi $J_{ij} = 0$, osim u slučaju kad su i i j susjedni čvorovi rešetke. Međutim, molekularno polje je moguće aproksimirati proizvoljnim dosegom međudjelovanja potencijala J_{ij} .

Tada je Hamiltonijan za cijeli sustav:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} S_i \cdot S_j - \bar{\mu} \sum_{i=1}^N S_i \cdot \mathbf{H}. \quad (6.35)$$

Aproksimacija srednjeg polja sa Heisenbergovim Hamiltonijanom je jedna od velikih vrsta skupine aproksimacija u kojoj obrađujemo samo međudjelovanja spinova unutra skupine, dok za preostale spinove postavimo: $S_{iz} = \langle S_z \rangle$ i $S_{ix} = S_{iy} = 0$. Za aproksimaciju molekularnog polja odabiremo da se skupina sastoji od jednog spina, tako da Hamiltonijan ima oblik:

$$\mathcal{H}_i = \left(-2 \sum_j J_{ij} \langle S_z \rangle - \bar{\mu} H \right) S_{iz}. \quad (6.36)$$

Dinamika opisana sa (6.36) odnosi se na spin koji se nalazi u magnetskom polju veličine:

$$H_{ef} = H + 2(\hat{J}_0/\bar{\mu})\langle S_z \rangle = H + 2(\hat{J}_0/N\bar{\mu}^2)M,$$

gdje je $\hat{J}_0 \equiv \sum_j J_{ij}$, za $i = j$ vrijedi $J_{ij} = 0$. Ako to usporedimo sa (6.13), dobijemo :

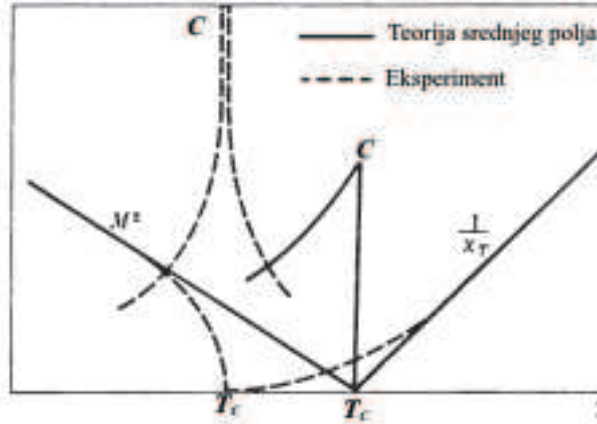
$$\lambda = 2 \frac{\hat{J}_0}{N\bar{\mu}^2}. \quad (6.37)$$

Odakle iz (6.19) slijedi je da je kritična temperatura:

$$T_c = \frac{2}{3k} \hat{J}_0 S(S+1) \quad (6.38)$$

Vidimo da je $J_{ij} = J$ samo onda kada je čvor j jedan od q susjednih čvorova čvora i , i tada vrijedi: $\hat{J}_0 = qJ$, pa će za kritičnu temperaturu vrijediti:

$$\frac{kT_c}{J} = \frac{2}{3} q S(S+1). \quad (6.39)$$



Slika 6.2: Usporedba tipičnih eksperimentalnih mjerenja na feromagnetu s predviđanjima teorije srednjeg polja

Usporedbom jednadžbi (6.38) i (6.39) sa eksperimentalnim podacima, dolazi do velikih odstupanje, preko 50 posto. To odstupanje možemo vidjeti i na slici (6.2)

Još već problem postavlja činjenica da jednadžba (6.39) predviđa jednake vrijedosti kritične temperature za dvije različite rešetke. Bitno da je samo podudaraju u koordinacijskom broju q . Zaključujemo da je teorija molekularnog polja pregruba da bi u obzir uzimala dimenziju rešetke koja je jedno od osnovnih osobina utvrđivanja kritičnog ponašanja.

6.6 Ekvivalencija teorije srednjeg polja i međudjelovanja beskonačnog doseg

Može se pokazati da je teorija srednjeg polja rezultat pretpostavke da svi spinovi međusobno djeluju jedan na drugog u rešetki. Ovu pretpostavku je 1968. dokazao Kac ilustrirajući ju pomoću Isingovog međudjelovanja,

$$\mathcal{H} = -2 \frac{J}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} s_i s_j \quad (6.40)$$

gdje je s_i jednodimenzijski jedinični vektor, tj. $s_i = \pm 1, \forall i$. Računamo Gibbsov potencijal po spinu $\bar{G}(T, H)$, ($N \rightarrow \infty$),

$$\bar{G}(T, H) = -kT \lim_{N \rightarrow \infty} (N^{-1} \ln Z_N) \quad (6.41)$$

Dokaz prema Kacu počinje preoblikovanjem jednadžbe (6.40):

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i s_j + \frac{J}{N} \sum_{j=1}^N s_j^2 = J - \frac{J}{N} \left(\sum_{j=1}^N s_j \right)^2 \quad (6.42)$$

Odakle je particijska funkcija:

$$Z_N = e^{-\mathcal{J}} \sum_{s_1=-1}^1 \cdots \sum_{s_N=-1}^1 \exp\left\{\mathcal{J} \left(\sum_{i=1}^N s_i\right)\right\} \quad (6.43)$$

gdje je $\mathcal{J} \equiv J/kT \equiv \beta J$. Koristeći identitet:

$$\exp(a^2) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2 + \sqrt{2}ax\right) dx, \quad (6.44)$$

particijska funkcija se može napisati:

$$Z_N = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-\mathcal{J}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} \sum_{s_1=-1}^1 \cdots \sum_{s_N=-1}^1 \exp\left\{x \left(2\frac{\mathcal{J}}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N s_i\right\} dx. \quad (6.45)$$

Sumacije se mogu neovisno provesti, pa imamo:

$$Z_N = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-\mathcal{J}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2}} \left\{2 \cosh\left(\left(2\frac{\mathcal{J}}{N}\right)^{\frac{1}{2}} x\right)\right\}^N dx \quad (6.46)$$

Ako napravimo zamjenu: $x \equiv yN^{\frac{1}{2}}$, dobivamo:

$$Z_N = \left(\frac{N}{2\pi}\right)^{-\frac{1}{2}} e^{-\mathcal{J}} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} \left\{e^{-\frac{y^2}{2}} \cosh(2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} y\right\}^N dy. \quad (6.47)$$

Ako vrijednost integrala zamjenimo maksimalnom vrijednošću podintegralne funkcije, dobijemo:

$$Z_N \propto N^{\frac{1}{2}} e^{-\mathcal{J}} 2^N \max_{-\infty < y < \infty} \left\{e^{-\frac{y^2}{2}} \cosh(2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} y\right\}^N \quad (6.48)$$

Uzimajući u obzir i (6.41), Gibbsov potencijal je:

$$\bar{G}(T, H) = -kT \{\ln 2 + \ln F(\mathcal{J})\}, \quad (6.49)$$

gdje je :

$$F(\mathcal{J}) = \max_{-\infty < y < \infty} \left\{e^{-\frac{y^2}{2}} \cosh(2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} y\right\} \quad (6.50)$$

Da bismo našli maksimum u (6.50), računamo maksimum logaritma izraza u zagradi:

$$f(y) = \frac{1}{2}y^2 + \ln \cosh(2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} y. \quad (6.51)$$

Tražeći maksimum $f'(y) = 0$ dobijemo:

$$y = (2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} \tanh(2\mathcal{J})^{\frac{1}{2}} y. \quad (6.52)$$

Jednadžba (6.52) predstavlja osnovnu jednadžbu molekularnog polja za $H = 0$. Za $\mathcal{J} < \frac{1}{2}$ (tj. $T > \frac{2\mathcal{J}}{k}$) jedino rješenje za (6.52) je $y_0 = 0$, dok za $\mathcal{J} > \frac{1}{2}$ (tj. $T < \frac{2\mathcal{J}}{k}$) postoji rješenje $y_0 \neq 0$.

Poglavlje 7

Parna korelacijska funkcija i Ornstein - Zernike teorija

U ovom poglavlju upoznajemo treću klasičnu teoriju, Ornstein- Zernikovu teoriju. No, prije toga, potrebno je upoznati se s funkcijom, izrazito bitnoj za kritične pojave, parnom korelacijskom funkcijom za fluide.

7.1 Gustoća - gustoća korelacijska funkcija za fluide

Razmatramo fluid sadržan u makroskopskom volumenu V . Ako je fluid u ravnoteži i može izmjenjivati čestice sa drugim vanjskim sustavom, gustoća vjerojatnosti da sustav ima N čestica na određenim položajima s određenim količinama gibanja $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, dana je sljedećom jednačbom:

$$P_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{\exp\{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + \beta\mu N\}}{N!h^{3N}\mathcal{Z}} \quad (7.1)$$

gdje je $\beta \equiv 1/kT$, h je Planckova konstanta, μ kemijski potencijal, $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ energija sustava i

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N!h^{3N}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \times \exp\{-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)\} \quad (7.2)$$

je particijska funkcija. Gustoću u točki \mathbf{r} u fluidu definiramo sa:

$$n(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (7.3)$$

gdje je \mathbf{r}_i prostorna koordinata i - te čestice. Iz (7.1) dobijemo izraz za proječnu vrijednost gustoće:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} (N!h^{3N})^{-1} \int d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p} n(\mathbf{r}) \exp(-\beta U_N + \beta\mu N) \quad (7.4)$$

gdje smo uveli oznake: $U_N = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, $d^N \mathbf{r} = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$ i $d^N \mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$. U homogenom sustavu $\langle n(\mathbf{r}) \rangle$ je neovisno o položaju i stoga vrijedi:

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle \equiv n \quad (7.5)$$

Uvjetna vjerojatnost da se čestica nalazi u položaju \mathbf{r} , ako znamo da postoji čestica u položaju \mathbf{r}' , odnosno $\langle n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') \rangle$ računa se na sljedeći način:

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} (N! h^{3N})^{-1} \int d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p} n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \times \exp(-\beta U_N + \beta \mu N). \quad (7.6)$$

Korelacijska funkcija gustoća - gustoća, ili jednostavnije korelacijska funkcija, mjeri korelaciju gustoće fluktuacije u odnosu na njezinu srednje vrijednosti:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle \{n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle\} \{n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle\} \rangle, \quad (7.7)$$

Pretpostavljamo da je naš sustav prostorno homogen, tj. translacijski invarijantan, pa umjesto $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ možemo pisati $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Isto tako vrijedi: $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \langle n(\mathbf{r}') \rangle$, pa jednadžbu (7.7) možemo preoblikovati:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle - n^2 \quad (7.8)$$

Ako $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$, vjerojatnost pronalazanja čestice u \mathbf{r}' postaje neovisna o tome što se događa u \mathbf{r} , pa i gustoće postanu nekorelirane. Dakle, za $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ vrijedi:

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle \rightarrow \langle n(\mathbf{r}) \rangle \langle n(\mathbf{r}') \rangle = n^2 \quad (7.9)$$

Iz jednadžbe (7.8) imamo:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rightarrow 0 \quad \text{za } |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty \quad (7.10)$$

7.2 Veza između gustoće fluktuacija, izotermne kompresibilnosti i korelacijske funkcije

Postoji direktna veza između izotermne kompresibilnosti K_T i fluktuacija ukupnog broja čestica sustava koje su, isto tako, vezane za $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Fluktuacija ukupnog broja čestica je:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \quad (7.11)$$

Upotrebom particijske funkcije, dobivamo:

$$\begin{aligned} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle &= \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} (N! h^{3N})^{-1} \int d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p} N^2 \exp(-\beta U_N + \beta \mu N) - \\ &- \left\{ \mathcal{Z}^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} (N! h^{3N})^{-1} \int d^N \mathbf{r} d^N \mathbf{p} N \exp(-\beta U_N + \beta \mu N) \right\}^2. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Oduzimanjem dobijemo:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = (kT)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \right)_{T,V}, \quad (7.13)$$

S obzirom da vrijedi: $\frac{PV}{kT} = \ln \mathcal{Z}$, možemo pisati (7.13) u obliku:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = kT)^2 \left\{ \frac{\partial^2 \left(\frac{PV}{kT} \right)}{\partial \mu^2} \right\}_{T,V} = kTV \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_{T,V}. \quad (7.14)$$

Za $\left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle}{V} = n$, (7.14) postaje:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = kTV \left\{ \frac{\partial \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)}{\partial \mu} \right\}_{T,V} = -\frac{\langle N \rangle kTV}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{T,N} \quad (7.15)$$

Taj izraz smo dobili koristeći pravilo:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (7.16)$$

Uvodimo izotermnu kompresibilnost:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{T,N} \quad (7.17)$$

Pa iz (7.15) dobivamo:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{\langle N \rangle^2 kT}{V} K_T = \langle N \rangle nkT K_T. \quad (7.18)$$

Kompresibilnost idealnog plina je dana sa:

$$K'_T = \frac{1}{nkT}, \quad (7.19)$$

pa zbog (7.18) možemo pisati:

$$\frac{K_T}{K'_T} = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle} \quad (7.20)$$

Da bismo povezali kompresibilnost i korelacijsku funkciju, u jednadžbu:

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \left\langle \int \mathbf{dr} \{n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle\} \int \mathbf{dr}' \{n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle\} \right\rangle. \quad (7.21)$$

Uvrstimo definiciju (7.7) u (7.21):

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \int \mathbf{dr} \int \mathbf{dr}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = V \int \mathbf{dr}'' G(\mathbf{r}'') \quad (7.22)$$

U (7.22) smo koristili pretpostavku da se radi o translacijski invarijantnom sustavu. Kombiniranjem (7.20) i (7.22) imamo:

$$\frac{K_T}{K'_T} = n^{-1} \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) \quad (7.23)$$

Iz (7.23) vidimo da divergenta kompresibilnost u blizini T_c matematički dogovara povećanju dosega korelacijske funkcije $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Dovoljno blizu kritičnoj temperaturi, korelacijska duljina postaje reda veličine duljine svjetlosti, tj. dolazi do pojave kritične opalescenije. (Odjeljak 1.4.)

iz jednadžbi (7.20), (7.22) i (7.23) zaključujemo da u blizini kritične temperature:

- gustoća fluktuacija se povećava
- kompresibilnost se povećava
- povećava se doseg korelacijske funkcije.

Također, iz thi jednadžbi zaključujemo da su sve tri veličine međusobno povezane.

7.3 Strukturni faktor

Povezat ćemo parnu korelacijsku funkciju i raspršenje elektromagnetskog zračenja. Zamislimo da kritični fluid koji promatramo izložimo zrakama neutrona, svjetlosti, ili X - zrakama. Pretpostavimo da je energija zračenja mnogo veća od energije sustava. Tada za prenešenu količinu gibanja $q \equiv k_s - k_0$ možemo pisati:

$$q = |\mathbf{q}| = 2k \sin \frac{\theta}{2}; \quad k \equiv |k_0| \simeq |k_s|. \quad (7.24)$$



Slika 7.1: Geometrija raspršenja korištena u jednadžbi (7.24)

Želimo izračunati intezitet raspršenja zračenja $I(\mathbf{q})$:

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N a_j(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle, \quad (7.25)$$

gdje je $a_j(\mathbf{q}) = a_1(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)}$ amplituda raspršenja za j -tu česticu.

Dobije se:

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \left| a_1(\mathbf{q}) \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)} \right|^2 \right\rangle = |a_1(\mathbf{q})|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle. \quad (7.26)$$

Ako nema korelacije između čestica, tada imamo intezitet raspršenja $I'(\mathbf{q}) = N|a_1(\mathbf{q})|^2$. To znači da vrijedi:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I'(\mathbf{q})} = N^{-1} \left\langle \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \right\rangle \quad (7.27)$$

što možemo dalje zapisati kao

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I'(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left\langle \sum_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right\rangle \quad (7.28)$$

Dakle,

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I'(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \left\langle \left\{ \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\} \left\{ \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\} \right\rangle \quad (7.29)$$

Daljnim sređivanjem, uvođenjem $n(\mathbf{r})$ iz (7.3) i jednadžbe (7.8) dobijemo sljedeću jednakost:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I'(\mathbf{q})} = \frac{1}{n} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{n} S(\mathbf{q}), \quad (7.30)$$

te smo na taj način definirali strukturni faktor $S(\mathbf{q})$ kao prostornu Fourierovu transformaciju korelacijske funkcije. Jednadžba (7.30) nam govori da se intezitet raspršenja zračenja mijenja do vrijednosti $I'(\mathbf{q})$ za iznos srazmjeran Fourierovoj transformaciji korelacijske funkcije. Konkretno, za kritičnu točku, vrijednost integrala u (7.30) postaje ekstremno velik za vrlo male vrijednosti \mathbf{q} .

7.4 Ornstein - Zernike teorija amplitude raspršenja

Prvo kvalitativno objašnjenje kritične opalescencije dali su Ornstein i Zernike 1914. Za razvijanje Ornstein - Zernike teorije potrebno je gustoća - gustoća korelacijsku funkciju $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ uvesti u jednadžbu (7.7) Prvo u jednadžbu (7.8) uvodimo $n(\mathbf{r})$ definiran u jednadžbi (7.3) i kao rezultat dobijemo:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle - n^2. \quad (7.31)$$

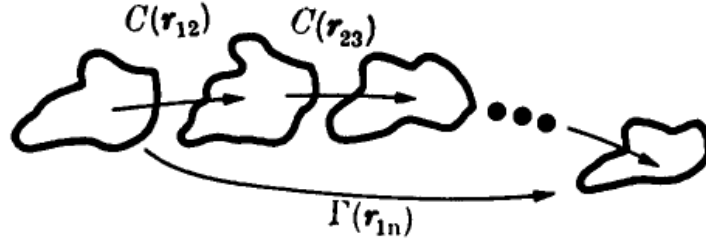
S obzirom da $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ ne isključuje slučaj $i = j$, možemo pisati:

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + n^2\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (7.32)$$

Prvi dio jednadžbe (7.32) se odnosi na korelaciju čestica samih sa sobom, a drugi dio na korelaciju između različitih čestica. Funkcija $\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ je bezdimenzijska. Uvodimo funkciju $C(\mathbf{r})$ koju zovemo *direktna korelacijska funkcija*. $\hat{C}(q)$ predstavlja Fourierovu transformaciju od $C(\mathbf{r})$, tj $\hat{C}(q) = \int C(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}$, gdje je $\hat{C}(q)$ definirano s :

$$\widehat{C}(q) \equiv \frac{\widehat{\Gamma}(\mathbf{q})}{1 + n\widehat{\Gamma}(\mathbf{q})} \quad (7.33)$$

pri čemu je je $\widehat{\Gamma}(q) = \int \Gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r}$ Fourierova transformacija za $\Gamma(\mathbf{r})$. Možemo uočiti da $\widehat{C}(q)$ ne ovisi puno o temperaturi. Stoga, nova funkcija $C(\mathbf{r})$ mora ostati kratkog doseg a čak i pri kritičnoj temperaturi. Razliku između funkcija $C(\mathbf{r})$ i $\Gamma(\mathbf{r})$ vidimo na slici (7.2)



Slika 7.2: Ilustracija razlike između $C(\mathbf{r})$ i $\Gamma(\mathbf{r})$

Jednadžba ekvivalentna jednadžbi (7.33):

$$\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = C(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + n \int C(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')\Gamma(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')d\mathbf{r}'' \quad (7.34)$$

zove se Ornstein - Zernike integralna jednadžba.

7.5 Daljnji razvoj Ornstein - Zernike teorije

Ako promatramo korelacijsku funkciju,

$$G(r)|_{T=T_c} = \begin{cases} \ln r & d = 2 \\ r^{-(d-2)} & d \geq 3 \end{cases} \quad (7.35)$$

možemo vidjeti da za $d = 2$ Ornstein - Zernike teorija predviđa povećanje korelacije s udaljenošću, što je besmisleno, stoga je bilo potrebno riješiti taj problem.

Za mnoge sustave ekperimentalne vrijednosti prikazane u koordinatnom sustavu sa osima $\frac{I'(q)}{I(q)}$ i q^2 nisu ravne linije, nego postaju konkavne za $T \rightarrow T_c$. To možemo vidjeti na slici(7.3)

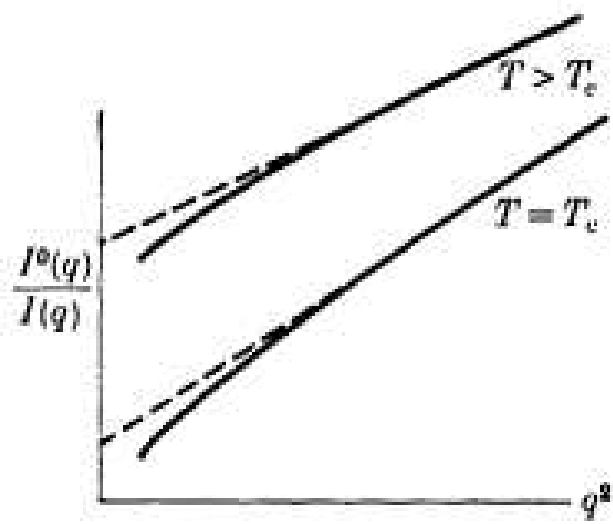
Fisher je to objasnio 1964. značenjem pretpostavke:

$$S(q)|_{T=T_c} \sim q^{-2+\eta} \quad [q \sim 0], \quad (7.36)$$

gdje je η za Ornstein - Zernike teoriju jednak nuli. Ekvivalentno, imamo

$$G(r)|_{T=T_c} \sim r^{-(d-2+\eta)} \quad [r \gg 1], \quad (7.37)$$

što nam je već poslužilo kao definicija kritičnog eksponenta η .



Slika 7.3: Odstupanje od ravne linije koje je karakteristično za mnoge sustave

Bibliografija

- [1] L. LANDAU, E. LIFŠIC: *Statistička fizika*, Naučna knjiga, Beograd, 1960.
- [2] JORDAN POP- JORDANOV: *Neravnotežna statistička fizika*, Naučna knjiga, Beograd, 1981.
- [3] H. EUGENE STANLEY: *Introduction to phase transitions and critical phenomena*, Clarendon press, Oxford, 1971.
- [4] VLADIMIR ŠIPS: *Uvod u statističku fiziku*, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [5] <http://www.ucl.ac.uk/uccaata/work/opalescence/opalescence.html>, prosinac 2008.
- [6] <http://www.nyu.edu/classes/tuckerman/stat.mech/lectures/lecture-26/node1.html>, prosinac 2008.
- [7] <http://en.wikipedia.org/wiki/Phase-transition>, prosinac 2008.
- [8] <http://en.wikipedia.org/wiki/Mean-field-theory>, prosinac 2008.
- [9] <http://www.design-ers.net/eh-rjecnik.asp>

Sažetak

Do faznih prijelaza u sustavima dolazi u točkama u kojima slobodna energija nije analitička za neki izbor termodinamičkih parametara. Neanalitičnost proizlazi iz međudjelovanja velikog broja čestica, pa tako fazni prijelaz nije moguć u previše malim sustavima. Fazni prijelazi su kroz povijest bili klasificirani na različite načine. Moderna klasifikacija dijeli fazne prijelaze u dvije vrste, fazni prijelaz prvog i drugog reda, ovisno o tome uključuju li latentnu toplinu, ili ne. U bilo kojem sustavu koji sadrži tekuću i plinovitu fazu, postoji određena kombinacija temperature i tlaka koja se naziva *kritična točka*, pri kojoj nastaje fazni prijelaz druge vrste. Blizu kritične točke, u fluidu se smanjuje razlika između tekuće i plinovite faze i gotovo nestaje. Drugim riječima, obje faze imaju jednake slobodne energije i zato je jednako vjerojatno njihovo postojanje. Ako za primjer uzmemo vodu, ispod točke vrenja, tekuće stanje je stabilnije, u samo točki vrenja su jednako stabilna oba stanja i iznad te točke je stabilnije plinovito stanje.

Magnetske faze se mogu usporediti sa ovim, već dobro poznatim fazama, feromagnetska faza s tekućom i paramagnetska s plinovitom.

Summary

Phase transitions happen when the free energy of a system is non-analytic for some choice of thermodynamic variables. This non-analyticity generally stems from the interactions of an extremely large number of particles in a system, and does not appear in systems that are too small. Over the time, there were different classification schemes. In the modern classification scheme, phase transitions are divided into two categories, first-order and second-order phase transitions, depending on if they involve a latent heat, or not. In any system containing liquid and gaseous phases, there exists a special combination of pressure and temperature, known as the critical point, at which the transition between liquid and gas becomes a second order transition. Near the critical point, the fluid is sufficiently hot and compressed that the distinction between the liquid and gaseous phase is almost non-existing. To put it simply, both phases have identical free energies and therefore are equally likely to exist. If we take for example water, below the boiling point, liquid water is more stable state of the two. At boiling point liquid and vapour are equally stable and above boiling point, vapour is more stable than liquid state of water. Magnetic phases can be compared to the well-known phases, ferromagnetic with liquid phase, and paramagnetic with gaseous phase.

Životopis

Marija Pec je rođena je 15. ožujka 1984. u Đakovu. Osnovnu školu Josipa Kozarca, Semljci završava 1998. Iste godine upisuje Opću gimnaziju A. G. Matoša, Đakovo. 2002. godine upisuje se kao redovni student na Odjel za matematiku, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, smjer matematika - fizika. Studij završava početkom 2009. godine.

Od rujna 2006. radi u Osnovnoj školi Josipa Kozarca, Semeljci kao nastavnik matematike i fizike.

Za vrijeme studija bila je stipendist Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa.