

于 渌 郝柏林 著

书5

相变和临界现象



物 理 学 基 础 知 识 丛 书

科学出版社

物理学基础知识丛书

相变和临界现象

于 淦 郝柏林 著

科学出版社

1992

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

通过对相变及临界现象的介绍,阐述了平衡与非平衡统计物理的基本概念,基本方法以及最新进展。

本书为理论物理的基础读物,内容丰富、叙述生动、插图精彩,可供具有理工科大学初年级文化程度读者阅读。

物理学基础知识丛书

相变和临界现象

于 溧 郝柏林 著

责任编辑 姜淑华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码 100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1992 年 12 月第二次印刷 印张: 6 7/8 插页: 2

印数: 7 651—11 650 字数: 130 000

ISBN 7-03-003302-7/O·600

定价: 4.40 元

《物理学基础知识丛书》第二届编委会

主 编：马大猷

副主编：【美】吴家玮 汪 容

编 委：王殖东 陆 埏 冯 端 杜东生

陈佳圭 赵凯华 赵静安 俞文海

潘楨毓 张元仲 姜淑华

本书责任编辑：赵凯华 汪 容

丛 书 序

1978年8月,中国物理学会在庐山召开年会,不少物理学工作者有感于物理学在提高全民族科学文化水平和实现“四化”中的伟大作用,建议中国物理学会与科学出版社合作,编辑出版一套《物理学基础知识丛书》,有计划有系统地普及物理学的基础知识和物理学的新发展。这一倡议当即得到了广泛的响应。为此,中国物理学会理事会进行了认真讨论,积极热情地支持了这一建议。于是,就在风景绮丽的庐山,在中国物理学会和科学出版社的共同主持下,正式成立了本丛书的编委会,讨论和制定了丛书的编辑方针和选题计划,正式开始了丛书的组织、编写、出版工作。

物理学研究物质的运动规律、物质的结构及其相互作用,它是许多科学技术的基础。从本世纪开始,物理学经历了极其深刻的革命,从宏观发展到微观,从低速发展到高速,由此诞生了量子物理学和相对论,并在许多科学技术领域引起了深刻的变革。本世纪以来,物理学在认识和改造物质世界方面不断取得伟大成就,不断揭开物质世界的奥秘。原子能的利用,使人类掌握了新的能源;半导体科学技术的发展,导致了计算技术和自动控制系统的革命;激光的出现焕发了经典光学的青春;凝聚态物理学的发展,使人们不断创造出许多性能大大提高的材料……。因此,向广大读者宣传物理学的基础知识以及物理学的新发展,乃是提高全民族科学文化水平和实现“四化”的需要。我们编辑出版本丛书的目的,就是试

图在这方面贡献一份力量。

本丛书将着重介绍现代物理学的基础知识,介绍物理学的最新发展,要求注重科学性。我们希望作者发扬创新精神,力求做到题材新颖,风格多样,勇于发表独创性、探索性的见解,以活跃读者思路。在文风上则要求做到准确、鲜明、生动、深入浅出,引人入胜,以说透物理意义为主,尽量少用数学公式。

在编辑出版丛书工作中,我们得到了广大物理学工作者的热情支持和鼓励,还得到老一辈物理学家严济慈、钱临照、陆学善等同志的热情赞助和关怀。香港科技大学校长吴家玮教授应邀积极参加编委会工作,并约请了美籍学者为丛书撰稿。我们一并在此致以谢意。

《物理学基础知识丛书》编委会

前 言

相变和临界现象是物理学中充满难题和意外发现的领域之一。不算人类关于物质三态变化的早期观察，仅仅从 1869 年安德鲁斯发现临界点、1873 年范德瓦耳斯提出非理想气体状态方程以来，对相变的实验和理论研究已经有一百多年的历史。然而，正象相变本身是普遍存在于自然界中的突变一样，相变的研究过程也经历过许多突变。

1911 年发现的超导电现象，到 1957 年才有了正确的理论解释。而三十年代才发现的液体氦的超流效应，却在不到十年的时间之内，就初步掌握了它的基本规律。可是当人们用超流和超导的经验来预测氦的另一种同位素 ^3He 的超流性质时，却使实验物理学家们一再碰壁。当许多人失去兴趣，不再专门寻求之后，突然在 1971 年发现 ^3He 具有不是一个，而是三个超流相。范德瓦耳斯首先提出，以后被人们用不同名称、不同形式发表了多次的相变平均场理论，在二十世纪后半叶以来却愈来愈与精密的实验相违，最后竟被证明是——你相信吗——在四维以上空间才正确的理论。最近几年，粒子理论中的一些根本问题，例如为什么至今观测不到理论上早就预言了的夸克（“夸克禁闭”），也和相变问题发生了密切关系。

相变现象丰富多采，可以从不同的角度分类和研究。这本小书主要介绍“连续相变”，就是在相变点上不仅热力学函数连续，而且它的一阶导数也连续的相变。现在知道，这类相变和以前研究的“临界点”其实是一回事，因而通称为相变和临界现象。最近十几年来连续相变的研究进展迅速，但主要成果只能在专著和期刊论文中找到。我们在这本书中试图用比较通俗的方式，介绍这个领域中积累的知识，并且通过这些介绍，讲述一些统计物理学的基本概念。

这是一本通俗而并不轻松的书。虽然数学推导已经尽量压缩，我们仍然希望读者随时拿起铅笔来，跟随我们写写画画，这样才能更好地体会到物理内容和数学形式的统一。精确的数学语言，使物理学上升为一种艺术。只有下功夫掌握数学语言的人，将来才可能在深入钻研之后享受这种艺术之美。

本书付印之前，传来了威尔孙因为在相变和临界现象理论方面的贡献获得 1982 年度诺贝尔物理学奖的消息。“重正化群”将成为被更多人关心的科学术语。这套方法和概念还有很大潜力来解决象湍流这样的难题。愿这本小书在科普读物和科学专著之间起一点桥梁作用。

这本书里许多图片和曲线取自各种期刊和专著，我们不一一列举它们的出处。作者谨在此感谢专门为本书提供了照片和原图的阿勒斯 (G. Ahlens)、贝尔热 (P. Berge)、贝依森 (D. Beysens) 和森格尔斯 (J. V. Sengers) 教授。

目 录

丛书序.....	iii
前言.....	v
第一章 “物含妙理总堪寻”.....	1
千姿百态的“水”——“微观”和“宏观”——喜鹊搭桥：统计物理的妙用	
第二章 从物质的三态变化谈起.....	9
理想气体——临界点——范德瓦耳斯方程——三相点——水的特殊性	
第三章 千奇百怪的相变现象.....	34
广延量和强度量——铁磁和反铁磁相变——合金的有序-无序相变——变化多端的中间相——液晶——“巧夺天工”：极低温揭开的秘密——有没有永久气体——一种“几何”相变：渗流	
第四章 平均场理论.....	64
相变的分类——被多次“发明”的理论——序参量——朗道理论——涨落和关联——对称的破缺和恢复——连续相变的物理图像	
第五章 简单而艰难的统计模型.....	92
平衡态统计物理的三部曲——统计物理究竟能不能描述相变？——伊辛模型的曲折历史——复数和四元数——统计模型展览——闯到“收敛圆”的外面去！	
第六章 概念的飞跃——标度律与普适性.....	112
实验家的挑战——四维以上空间才正确的理论——是偶然的巧合吗？——标度假定——自相似变换——普适到什么程	

度?	
第七章 一条新路——“重正化群”	132
不动点——再谈几何相变——重正化变换——奇怪的展开参数——小数点后第二位的争论	
第八章 空间维数的意义	155
涨落和空间维数的关系——理论物理怎样“钻”进了非整数维空间——连续变化的空间维数——三类几何对象的豪斯道夫维数——布朗粒子的轨迹是几维的? ——上边界维数和下边界维数	
第九章 特殊的“双二维”空间	175
一场争论——能实现二维系统吗? ——相位涨落与准长程序——拓扑性的元激发: 涡线——能量与熵的竞争	
第十章 非平衡相变——自然界中的有序和混沌	189
从对流现象谈起——耗散结构——走向湍流的道路——确定论方程中的内在随机性	
结束语	207

第一章 “物含妙理总堪寻”

北京颐和园昆明湖畔、万寿山麓有一座铜亭。从长廊前往铜亭的山路穿过一个石牌坊。那牌坊上一幅对联的下联总要使大自然的爱好者浮想联翩。我们且把它摘来作本章的标题。

千姿百态的“水”

“物含妙理总堪寻”，玩味着这隽永的哲理，登上万寿山巅。极目远眺，思绪万千。生活在两千多年前的庄子，曾有过“原天地之美，而达万物之理”的愿望。我们今天对万物的认识又如何呢？俯视昆明湖的千顷碧波，初秋的早晨，湖面上缭绕着袅袅轻烟。“波上寒烟翠”，那是从水面蒸发的水汽，遇到冷空气后凝聚成的缕缕薄雾。仰望万里云空，在没有大风的时候，彩云朵朵、铺花绣锦，织成美丽的图案(图 1-1)。如果在冬日雪后凌晨，登上万寿山，那真是“忽如一夜春风至，千树万树梨花开”。你曾仔细观察过雪花和冰晶吗？图 1-2 是雪花冰晶中能见到的一些骨架图案，真实的冰晶当然更为丰富多彩。在一本研究雪花的专著里，搜集了近一千五百幅六角冰晶的照片，变幻无穷，琳琅满目。上面列举的这些例子，全

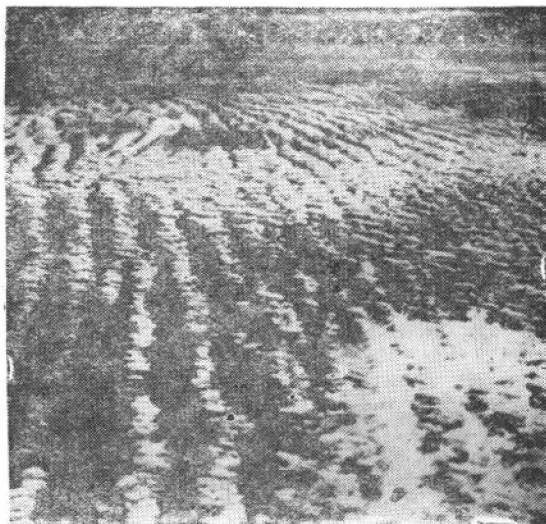


图 1-1 铺花绣锦的云朵

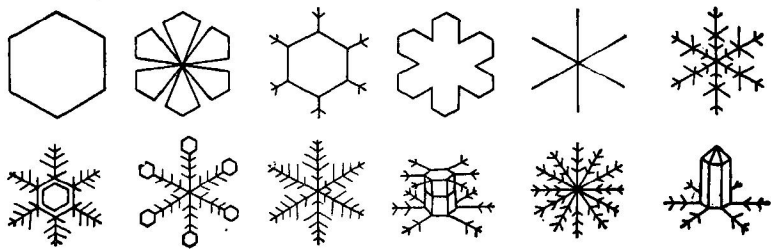


图 1-2 一些雪花骨架图案

是一种简单的物质——水的种种形态。

时至今日，人们从物质的微观运动中已经寻到了许多宏观现象的“妙理”，但大自然还有更多的奥秘有待我们去探求。

“微观”和“宏观”

水分子由两个氢原子和一个氧原子组成，分子量是 18。一滴水中有多少个水分子？这很容易估算。设水珠的直径是 2 毫米，它的体积约为 0.0042 立方厘米，质量是 0.0042 克。我们知道，每一克分子量的任何物质的分子数目等于阿伏伽德罗数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 。这就是说，18 克水中有 N_A 个水分子。于是，这颗水珠中约有

$$\frac{0.0042 \times N_A}{18} \approx 1.4 \times 10^{20}$$

即一万四千亿亿个水分子。其实任何宏观物体中的电子、原子、分子数目，都是这样以万亿计的。一片最纯的半导体中，杂质原子的数目仍有成千上万亿。至于取一克还是一吨物质，其差别不过百万倍。对于万亿这样的基数，这种差别倒也不那么重要了。总之，小如一滴水珠，仍旧是由大量粒子组成的宏观系统。

描述少量粒子的运动规律和相互作用的科学，可以统称之为“力学”。这包括经典力学、量子力学等等。少量粒子组成的系统，可以叫作力学系统，例如原子、分子或少量分子以及少量天体（只要把一颗星看成一个整体来考虑其运动）的集团等。描述力学系统，即使方程复杂一些，原则上也可以使用电子计算机求出与实验符合很好的结果。

对于宏观系统即由大量客体组成的系统，力学是无能为

力的。即使知道了宏观系统的精确组成和全部微观的相互作用，也无法写出全部力学方程和这些方程的初始条件，更谈不上求解这些方程和由此计算宏观系统的物理性质。对于宏观系统，另有一套行之有效的描述方法。这就是使用温度、体积、压力、能量、熵(这个特别的字，后面要专门介绍)等等“宏观变量”，以及比热、压缩率、磁化率等等“物质参数”进行的热力学描述。这种描述的基础是能量守恒、热量不可能自动从低温物体流向高温物体等很少几条来自实践经验的基本规律。热力学的成功已被工业革命以来整个生产技术的突飞猛进所证明。热力学早就成为许多技术科学的理论基础。

力学和热力学是针对着微观和宏观这两个极端情形发展起来的。然而，它们是相反而相成的科学。

喜鹊搭桥：统计物理的妙用

使“相反”的力学和热力学达到“相成”的基本事实，就是宏观系统由极其大量的微观粒子组成。热力学描述是对大量微观的、力学的运动“平均”的结果。

我们就从相互作用和热运动的彼此制约来看看是怎样实现这种平均的。当然不可能在这里推导统计物理的各种公式，然而那基本精神——任何一门科学的基本精神都是很简单精练的——却不难介绍清楚。

热运动的能量比例于绝对温度 $T(0^{\circ}\text{C} - 273.15\text{K})$ 。为了使 T 具有能量的量纲，应当乘上一个量纲是“尔格/度”的常

数。这就是玻耳兹曼常数

$$k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ 尔格/度}$$

以后就使用 kT 来标志热运动的强弱。由于热运动是杂乱无章的，人们常常说 kT 是无序的原因。简单的单原子气体处于温度 T 时，每个原子的平均动能是 $\frac{3}{2} kT$ 。这可以从一些更基本的假定，用“平均”求出来。

每一个特定的微观状态有确定的能量 E_i ，其中包括了相互作用能量。 $i = 1, 2, \dots, N$ 是宏观状态可能对应的一切微观状态的编号。 N 是一个极其巨大的数，任何天文数字和它相比都可以略而不计。例如，取一克分子物质，其中就有 N_A 个分子， N_A 是前面提到过的阿伏伽德罗数。这些微观粒子的各种排列组合，能够组成多少微观状态 N 呢？一般说来，我们只知道它是略小于

$$N_A! \approx 10^{1400000000000000000000000000}$$

的一个很大很大的数。

温度 T 一定时，能量为 E_i 的一个微观状态得以实现的概率（或叫几率） P_i ，比例于著名的玻耳兹曼因子

$$P_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

它表明，能量远远大于 kT 的状态实现的概率很小，而能量等于或小于 kT 的状态都有一定的概率实现。似乎能量愈小，实现的概率愈大。实际上还有一个从单独的玻耳兹曼因子看不出来的重要因素：能量在 E_i 附近的状态数目有多少。一

般说来，能量低的状态数目也少，能量高的状态数目要多得多。通常，状态数目比例于 E^n ， n 是一个正数，例如 $n = 1/2$ 。换成能量的语言说，能量为 E 的状态的概率大致是

$$P(E) \propto E^n e^{-\frac{E}{kT}}$$

这个概率分布在 $E = nkT$ 处有一个极大值。只有 $T \rightarrow 0$ 时，实现的才是能量最低的状态，也叫作基态。图 1-3 为 $n = 1/2$ 的情形，图中画出了状态数目、玻耳兹曼因子和概率分布三条曲线。这三条线纵坐标的比例不同，使得在图形范围内最大值都是 1，这样看起来醒目一些。为了从玻耳兹曼因子得到真正的概率，我们把它除以一个系数 Z ，并且要求它满足概率归一条件

$$\sum_{i=1}^N P_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N e^{-\frac{E_i}{kT}} = 1$$

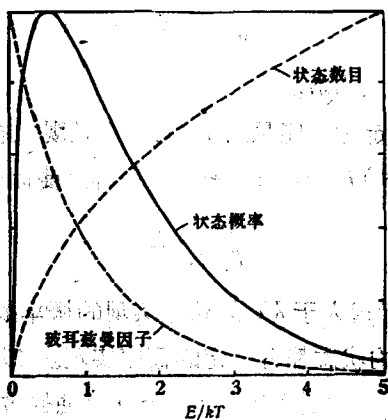


图 1-3 状态数目和概率分布

因此, Z 是温度 T 的函数

$$Z(T) = \sum_{i=1}^N e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

$Z(T)$ 称为统计配分函数。在统计物理学中证明, 只要知道了配分函数 $Z(T)$, 一切热力学量都可以从它求出来, 其中最重要的一个热力学函数称为自由能

$$F = -kT \ln Z(T)$$

自由能的重要意义在于: 温度和体积一定时, 系统处于平衡的条件, 是自由能必须达到最小值。从热力学的观点看来, 自由能由两项组成

$$F = U - ST$$

第一项内能 U 反映系统内部的能量, 它与微观状态的能量 E_i 不同, 是对各种状态平均后得到的结果。第二项是热运动和无序的宏观量度, 其中出现了著名的熵 S 。

自从 1865 年德国物理学家克劳修斯引入熵的概念以后, 它曾经引起过多年的混乱和争议。熵的统计解释主要是奥地利物理学家玻耳兹曼的功劳。玻耳兹曼在统计物理方面的贡献为分子、原子观念奠定了基础, 他本人却因此受到学术界中保守势力的攻击。玻耳兹曼于 1906 年在忧郁之中自杀死去。至今在维也纳大学校园绿草如茵的树丛中, 人们可以看到一座没有装饰和铭文的坟墓。在玻耳兹曼的胸像下面, 刻着一个简短的公式

$$S = k \ln W$$

这就是熵的统计解释: W 是一个宏观状态对应的微观状