

ترمودینامیک در نزدیکی نقطه بحرانی

وحید کریمی پور- دانشکده فیزیک - دانشگاه صنعتی شریف

۱۳ دی ۱۴۰۳

۱ مقدمه

تا نزدیکی های پایان قرن نوزدهم معلوم شده بود که ترمودینامیک و ساختار اصل موضوعی آن برای توصیف همه فرایندهای ماکروسکوپی مربوط به کار و گرما تواناست. این توانایی ترمودینامیک را به عنوان یک چارچوب کامل و منطقی تثبیت کرده بود. تنها یک نکته به ظاهر کوچک باقی مانده بود و همان نکته کوچک ساختار ترمودینامیک را می توانست از هم بپاشد. نکته این بود که بنابر اصول و قضایای ترمودینامیک، بسیاری از توابع پاسخ مثل ظرفیت گرمایی، تراکم پذیری، نفوذپذیری مغناطیسی و نظایر آن می بایست در نقطه بحرانی واگرا می شدند که البته از نظر تجربی هم چنین اتفاقی می افتاد، اما نحوه واگرایی این توابع پاسخ با آنچه که از ترمودینامیک نتیجه می شد متفاوت بود. علاوه بر آن این واگرایی ها از یک نوع عمومیت و استقلال از نوع پدیده و نوع سیستم ترمودینامیکی برخوردار بودند که به نظر می رسید برخاسته از یک اصل بنیادی است که توسط ترمودینامیک کلاسیک قابل توضیح نیست. این وضعیت تا سال های ۱۹۶۰-۱۹۷۰ ادامه داشت و تنها در این زمان بود که با ابداع نظریه بازهنجاش^۱ گام مهمی در راستای فهم این نکته و کامل کردن ترمودینامیک و البته نظریه مکانیک آماری که مبنای میکروسکوپی آن است برداشته شد. قبل از آنکه پیش تر برویم بهتر است در باره نقطه بحرانی بیشتر بیاموزیم تا بینیم دقیقاً با چه پدیده ای سروکار داریم.

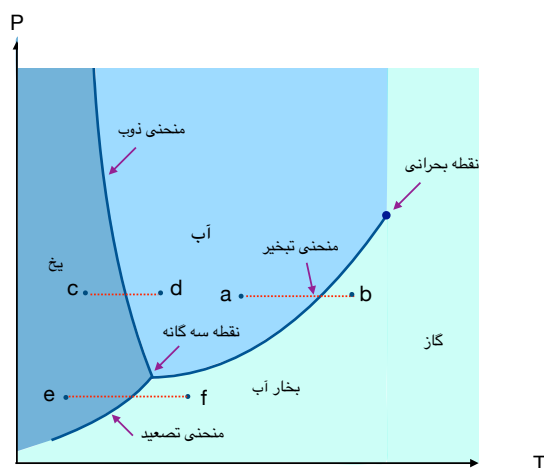
^۱Renormalization

۲ ترمودینامیک در نزدیکی نقطه بحرانی

در درس گذشته به موضوع گذار فاز اشاره کردیم. حال برای مطالعه بیشتر دو مثال مشخص را در نظر می‌گیریم. این دو مثال نقطه بحرانی آب و نقطه بحرانی مغناطش هستند. علاوه بر این دو مثال، مثالهای دیگری از گذار فاز را نیز به صورت مختصر شرح خواهیم داد. اما تأکید ما بر این دو مثال خواهد بود، زیرا همه مفاهیم کلیدی را با این دو مثال می‌توانیم بیان کنیم.

۱.۲ نقطه بحرانی آب

برای آب این نقطه در سیمای فاز آن در شکل (۱) نشان داده شده است. برای مغناطیس نیز این نقطه در شکل (۲) مشخص شده. در هر دو مورد نیز ناحیه ای که نزدیک این نقطه است، ناحیه بحرانی^۲ نامیده می‌شود. شکل (۱) برشی از سیمای فاز را در صفحه $P - T$ نشان می‌دهد. در



شکل ۱: یک برش از سیمای فاز آب در صفحه $P - T$. گذار فازهای $e \leftrightarrow f$, $c \leftrightarrow d$, $a \leftrightarrow b$. گذار فازهای ناپیوسته هستند. خصوصیات که ماده در دو طرف این گذار فاز دارد به کلی با هم تفاوت دارند. اصطلاحاً این نوع گذارها را گذار فاز مرتبه یک یا نوع یک می‌نامیم.

این شکل سه نوع گذار فاز بین فازهای آب دیده می‌شود. از این سه نوع گذار فاز ذکر شده به گذار فاز بخار-مایع توجه می‌کنیم که در انتهای منحنی همزیستی آن نقطه بحرانی قرار گرفته است. این گذار فاز یک گذار فاز ناپیوسته است، زیرا با تغییر کوچکی در فشار یا دما خصوصیات

^۲Critical Region

ماده یعنی توابع پاسخ آن از قبیل تراکم پذیری، ضریب انبساط یا ظرفیت گرمایی به طور ناگهانی تغییر می کند. این تغییرات ناگهانی به صورت شهودی نیز واضح است. همه ما در تجربیات روزانه مان می دانیم که گاز بسیار تراکم پذیر است و مایع نیست. د نزدیکی نقطه بحرانی، برخی از توابع پاسخی که می شناسیم واگرا می شوند. از جمله تراکم پذیری به شکل زیر رفتار می کند.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T,$$

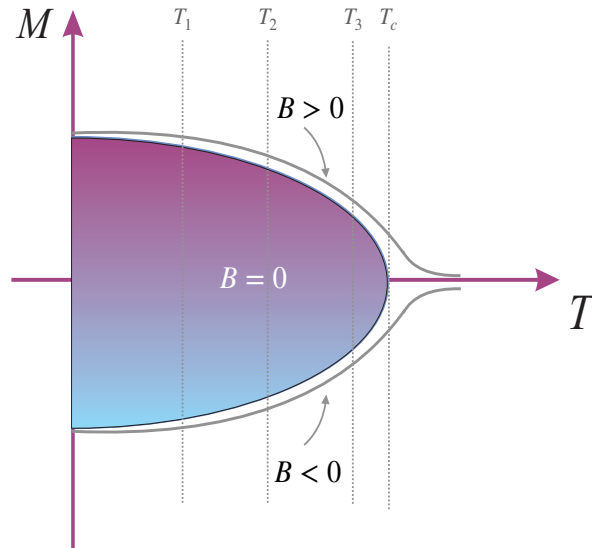
هم چنین ظرفیت گرمایی نیز به شکل زیر واگرا می شوند.

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_P.$$

۲.۲ نقطه بحرانی مغناطیس

برای آن که یک نمونه مشخص دیگر از این پدیده را دیده باشیم، به گذار فاز مغناطیسی توجه می کنیم. شکل (۲) منحنی مغناطش بر حسب دما را در میدان های مغناطیسی متفاوت نشان می دهد. وقتی که میدان مغناطیسی غیر صفر است، با کاهش دما مغناطش موجود در بعضی مواد مثل (کبالت، نیکل و آهن) که هسته های آنها گشتاور مغناطیسی دائمی دارند، به تدریج زیاد می شود. این افزایش ناشی از هم جهت شدن این گشتاورهای مغناطیسی با میدان مغناطیسی خارجی است. در دمای صفر مغناطش کل به حداکثر مقدار خود می رسد. مغناطش پدید آمده هم طبیعتاً در راستای میدان مغناطیسی خارجی است. اما وقتی که میدان مغناطیسی خارجی وجود نداشته باشد، اتفاق خیلی جالبی می افتد و آن اینکه مغناطش تنها پس از این که دما از یک مقدار بحرانی T_c پایین می آید، ناگهان شروع به پدید آمدن آنهم در یک جهت تصادفی می کند. این اتفاق ناشی از همبستگی گشتاورهای مغناطیسی هسته های مجاور است که سعی می کنند با یکدیگر همراستا شوند. در نزدیکی نقطه بحرانی این همبستگی ها هر چه بیشتر بلند بر د^۳ می شوند و باعث می شوند که گشتاور مغناطیسی مناطق وسیعی از ماده (شامل صدها هزار یا میلیون ها اتم) همگی در یک راستا قرار گیرند، بدون این که از میدان مغناطیسی خارجی تبعیت کرده باشند. به همین دلیل است که مغناطش پدید آمده را مغناطش خود بخود^۴ می نامیم. از این به بعد حالتی را در نظر می گیریم که مغناطش تنها در دو جهت بالا یا پایین (موازی با محور سوم مختصات) ایجاد می شود. در بعضی از جامدات بسته به ساختار کریستالی آنها همسانگری وجود ندارد و چنین چیزی امکان پذیر هست. شکل (۲) مغناطش بر حسب دما را در میدان مغناطیسی صفر نشان می دهد. در این جا نیز وقتی به نقطه بحرانی نزدیک می شویم، بعضی از توابع پاسخ واگرا می شوند. در این جا

^۳ Long-Range
^۴ Spontaneous Magnetization



شکل ۲: مغناطش بر حسب دما در میدان های مغناطیسی متفاوت.

هم بعضی از توابع پاسخ واگرا می شوند. از جمله نفوذپذیری مغناطیسی که با رابطه $\chi_T = \frac{1}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T$ تعریف می شود واگراست و واگرایی آن به شکل زیر است:

$$\chi_B \sim (T - T_c)^{-\gamma}. \quad (1)$$

هم چنین در تجربه دیده می شود که ظرفیت گرمایی در میدان مغناطیسی ثابت نیز واگرا می شود: $C_B = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_B = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_B$

$$C_B \sim (T - T_c)^{-\alpha}. \quad (2)$$

نکته مهم این است که این نماها علیرغم تفاوت بارزی که این پدیده با گذار فاز تبخیر دارد با نماهای بحرانی گذار فاز تبخیر یکسان است. این یک نمود از پدیده ای کلی تر به نام عمومیت^۵.

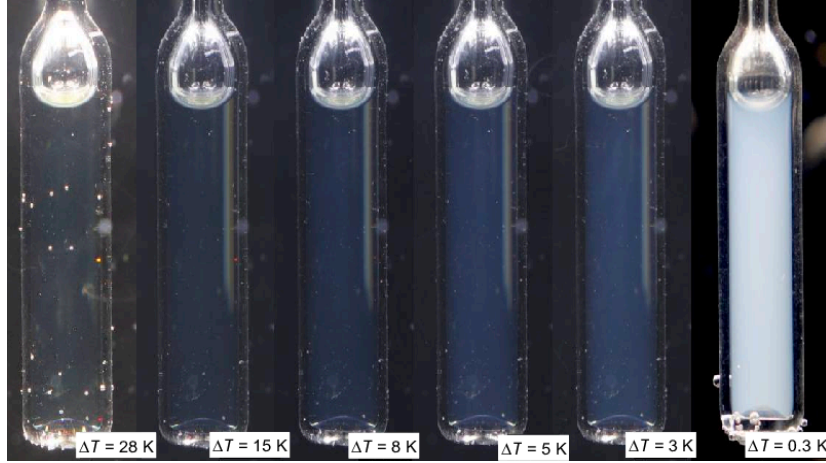
Universality^۵

۳ ریشه رفتار بحرانی

به طور کیفی واگرایی توابع پاسخ و بسیاری از رفتارهای دیگر را با نظریه لاندائو-گینزبورگ می توان توضیح داد. اما نکته این است که مقدار دقیق نماهای بحرانی ای که از نظریه لاندائو-گینزبورگ بدست می آید با آنچه که از تجربه می بینیم متفاوت است. دلیل عمیق این واگرایی ها نیز این است که در نزدیکی نقطه بحرانی افت و خیزهای گرمایی بسیار شدید می شوند و طول همبستگی بین این افت و خیزها به سمت بی نهایت میل می کند. در چنین حالتی نظریه لاندائو-گینزبورگ قادر نیست که تصویر درستی از این نوع سیستم ها به دست دهد. در واقع بی نهایت شدن طول همبستگی افت و خیزها نمود خود را در پدیده ای نشان میدهد که آن را «کدرشدن بحرانی»^۶ می نامند. نخستین بار در سال ۱۸۶۹، پدیده «کدرشدن بحرانی» در مایعات مشاهده شد که نشان می داد در نقطه بحرانی همه مایعات رنگ شیری پیدا کرده و کدر می شوند. برای آب این اتفاق در دمای $T_c = 647.29 K$ و فشار $P_c = 22.09 MPa$ اتفاق می افتد، شکل (۳). این اتفاق دقیقا در این نقطه رخ می دهد و کوچکترین انحرافی از این نقطه باعث شفاف شدن آب می شود. این پدیده ناشی از این است که همه طول موج های نور مرئی در اثر افت و خیزهای درون آب منعکس می شوند و آب شیری رنگ دیده می شود. همین پدیده در نفوذ پذیری^۷ مواد مغناطیسی نیز مشاهده می شود که ناشی از افت و خیزهای بلند برد در مغناطش ماده است.

معنای بی نهایت شدن طول همبستگی این است که در آن نقطه همه درجات آزادی سیستم ترمودینامیکی (مکان و تکانه همه مولکولها) روی یک دیگر اثر می گذرانند و این خلاف آن چیزی است که ما معمولا در فیزیک دیده ایم مبنی بر این که ذرات نزدیک به هم می توانند بر یکدیگر اثر بگذارند. این که چگونه باید چنین وضعیتی را با ابزارهای شناخته شده در فیزیک که همگی ناشی از نگاه موضعی^۸ به پدیده ها هستند، توضیح داد، یکی از معماهای بزرگ فیزیک در نیمه دوم قرن بیستم بوده که با موفقیت و با ابداع نظریه بازبهنجارش حل شده است. تاریخ تکامل فیزیک نیز نشان داده که همواره می بایست تفاوت بین نظریه و تجربه را خیلی جدی گرفت چرا که این تفاوت ها دریچه هایی هستند به سوی قوانین ناشناخته و دنیاهای جدید فیزیک. این موضوع در درس پدیده های بحرانی به تفصیل مطالعه خواهد شد.

Critical Opalescence^۶
Magnetic Susceptibility^۷
Local^۸



شکل ۳: کدر شدن بحرانی. برای آب این اتفاق در دمای $T_c = 647.29 K$ و فشار $P_c = 22.09 MPa$ رخ می دهد.

۴. قدردانی

آقای مهرداد قوهستانی، دانشجوی این درس در بهار سال ۱۴۰۲، چند تا از اشکالات تاپی این درسنامه را به من یادآوری کرده اند. از ایشان تشکر می کنیم.