

TEORIE DI CAMPO MEDIO: DA VAN DER WAALS A LANDAU

Indice

1	Transizioni di fase e limite termodinamico	2
2	Teoria di van der Waals	7
3	Teoria di Curie-Weiss	21
4	Teoria di Ornstein e Zernike	40
5	Teoria di Landau	51

1 Transizioni di fase e limite termodinamico

La teoria delle transizioni di fase è stato sviluppato da J. Willard Gibbs verso la fine dell'Ottocento. Gibbs definì una transizione di fase qualunque cambiamento singolarità nelle proprietà termodinamiche del sistema, quanto i parametri dell'ambiente sono variati. In seguito questa caratterizzazione matematica, in termini di singolarità, ebbe molte implicazioni profonde per la descrizione delle transizioni di fase. Ricordiamo la classificazione moderna che abbiamo introdotto in una lezione precedente:

- Una transizione di fase è detta **discontinua** o del primo ordine se una o più derivate prime della relazione fondamentale ha un salto, cioè una discontinuità finita.
- Una transizione di fase è detta **continua** o del secondo ordine se le derivate prime della relazione fondamentale sono continue e quelle del secondo ordine (o di ordine più elevato) sono singolari.

La fig. 1 ci aiuta a fare un veloce ripasso. In figura è illustrato il diagramma di fase di un materiale magnetico la cui magnetizzazione può

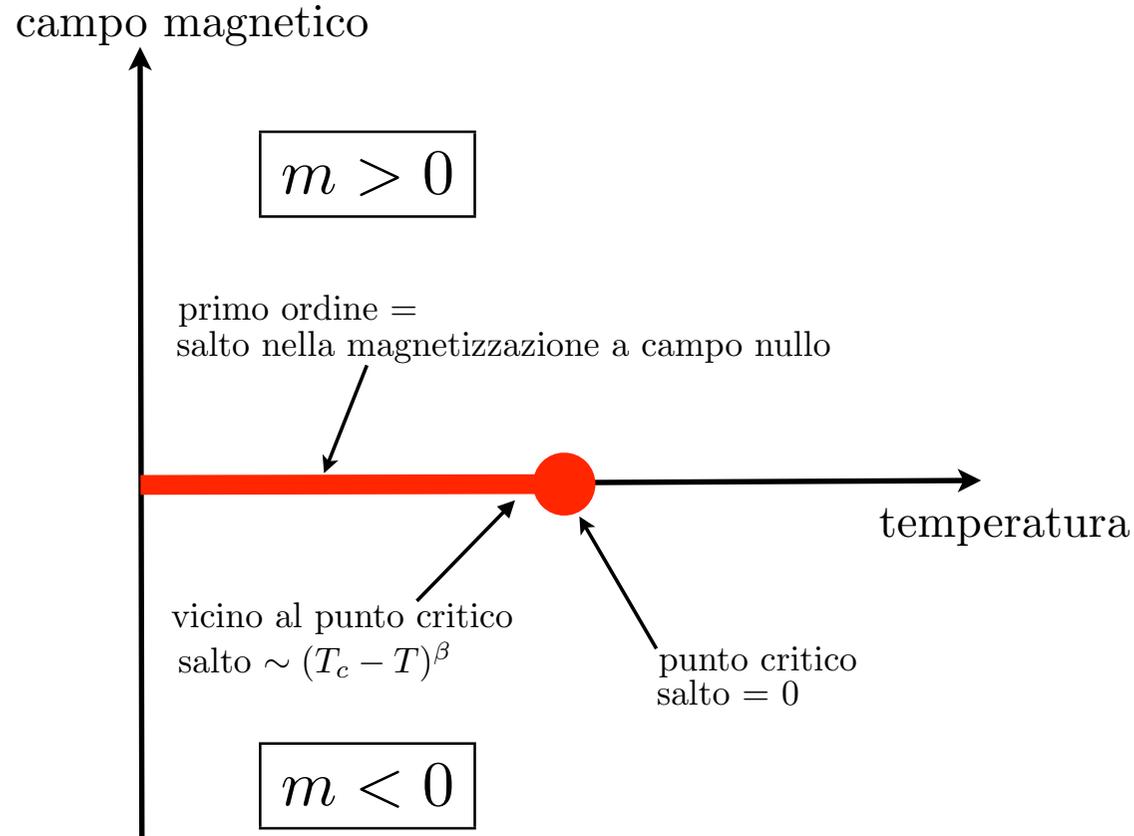


Figura 1: Diagramma di fase per un materiale magnetico.

puntare in una delle due direzioni possibili, diametralmente opposte tra loro; l'ascissa è la temperatura e l'ordinata è il campo magnetico applicato al materiale dall'esterno. Il segmento di linea spessa (in rosso) è a campo magnetico nullo, e comprende le temperature inferiori alla temperatura critica T_C . Lungo questo segmento di linea vi è una transizione di fase del primo ordine. La magnetizzazione è positiva sopra questo segmento di linea, e negativa sotto. Come il campo magnetico passa lo zero lungo questo segmento, la magnetizzazione fa un salto cambiando segno. Questo salto è la transizione di fase del primo ordine. Il punto grosso alla fine del segmento indica una transizione di fase continua (o del secondo ordine). La posizione di tale transizione è chiamato punto critico. A campo magnetico nullo e temperature superiori a questo punto critico, la magnetizzazione è rigorosamente zero. Il salto è scomparso. In questo punto vi è una transizione di fase continua. Appena sotto questo punto il salto va come $(T_C - T)^\beta$, dove β è un esponente (da non confondersi con la temperatura inversa) detto **esponente critico**.

La relazione fondamentale di un sistema è espressa dall'energia libera e questa, a sua volta, può essere espressa mediante la funzione di

partizione del sistema come

$$-\beta F = \log Z(\beta),$$

Quindi, per analizzare se e quando un sistema ha transizioni di fase, basta calcolare la sua funzione di partizione, il che per sistemi realistici è purtroppo un compito formidabile, abbastanza al di là delle nostre capacità di calcolo. Sia come sia, per lo meno in linea di principio, lo studio delle transizioni di fase è ricondotto alla ricerca delle singolarità di $\log Z(\beta)$ come funzione della temperatura.

Nella prima parte del ventesimo secolo, si riteneva che questa ricerca fosse vana, sulla base del seguente argomento:

1. La funzione di partizione è una somma di $e^{-\beta H}$ su tutte le configurazioni.
2. La funzione esponenziale è ovunque analitica come funzione di β .
3. La somma di funzioni analitiche è analitica.
4. Quindi le transizioni di fase non possono essere caratterizzate come singolarità di $\log Z(\beta)$.

Questo argomento è corretto per una somma finita di esponenziali, e stabilisce correttamente che non esistono singolarità dell'energia libera di un sistema finito. Tuttavia, per sistemi che sono al limite termodinamico (cioè per sistemi infiniti) la somma infinita

$$-\beta f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z(\beta)$$

può portare a singolarità. In effetti, la convergenza al limite termodinamico è veloce, in modo che il comportamento di fase è evidente già su un sistema relativamente piccolo, anche se in questo caso le singolarità risultano “smussate” per una dimensione finita del sistema.

N.B Dire che la somma infinita può portare a singolarità non vuol dire che esse inevitabilmente compaiano nel limite termodinamico. In effetti, tutti e tre i modelli unidimensionali considerati nella lezione precedente (la catena di Ising, il gas di Tonks e il gas di Takahashi) hanno un'energia libera analitica e di conseguenza non hanno transizioni di fase. La dimensione dello spazio in cui vive il sistema risulta essere un fattore cruciale per l'esistenza delle transizioni di fase.

2 Teoria di van der Waals

La teoria di van der Waals (1873) è una delle applicazioni più antiche e semplici della meccanica statistica classica. Van der Waals era interessato a comprendere i dati di Andrews (1869), che mostravano una linea di transizione di fase che separa le fasi del liquido e del vapore e che poi termina in un punto critico in cui le due diventano identicamente le stesse.

Il punto di partenza di van der Waals fu la legge dei gas perfetti $pV = NkT$, che ovviamente non mostra alcuna transizione di fase. Van der Waals allora introdusse due correzioni per descrivere ciò che aveva inferito circa i fluidi e gli atomi o molecole che li formano. In primo luogo, egli ha sostenne che le molecole non potevano avvicinarsi l'un l'altra troppo d vicino a causa di una interazione repulsiva a corta distanza tra le molecole. Probabilmente basò la sua comprensione di questa repulsione sul fatto che è molto difficile comprimere liquidi come l'acqua. Questo effetto repulsivo dovrebbe ridurre il volume disponibile per le molecole di una quantità proporzionale al numero di molecole nel sistema. Così, V nella legge del gas perfetto dovrebbe essere sostituito dal volume

disponibile o efficace, $V - Nb$, dove b sta per il volume escluso attorno ad ogni molecola.

Il secondo effetto è più sottile. La pressione, p è una forza per unità di superficie prodotta dalle molecole che colpiscono le pareti del contenitore. Tuttavia, van der Waals ipotizzò che ci fosse una interazione attrattiva che tira ogni molecola verso le sue molecole vicine. Questa è la ragione fondamentale per cui una goccia di liquido è in grado di stare insieme e di mantenere una forma quasi sferica. Nel mentre le molecole si muovono verso le pareti, sono tirate indietro dalle molecole che hanno lasciato dietro di loro, e la loro velocità si riduce. A causa di questa velocità ridotta, i loro impatti impartiscono meno quantità di moto alle pareti. L'equazione di stato contiene la pressione misurata alla parete p . Questa pressione è quella prodotta dal moto molecolare all'interno del liquido, $NkT/(V - Nb)$, meno il termine di correzione proveniente dall'interazione tra le molecole vicine alle pareti. Questo termine di correzione è proporzionale alla densità delle molecole al quadrato. In simboli, la correzione è $A(N/V)^2$, dove a è proporzionale alla forza dell'interazione tra molecole. L'espressione corretta di Van der Waals per la pressione è

quindi

$$p = \frac{NkT}{(V - Nb)} - A\frac{N^2}{V^2} \quad (1)$$

Qui, A e b sono parametri che sono diversi per fluidi differenti.

Teoria di campo medio Per quanto il lavoro di van Van der Waals sia anteriore all'introduzione del metodo di Gibbs, è possibile riformularlo usando tali metodi. Questo fu fatto per la prima volta da Ornstein nella sua tesi di dottorato (1908) ed è basato sull'ipotesi che la parte attrattiva dell'energia potenziale di interazione tra due particelle sia a lungo raggio.

Si consideri un gas reale con N particelle identiche di massa m , di forma sferica (per semplicità), contenute in un recipiente di volume V , e si supponga che il potenziale microscopico $\phi(r)$ di interazione tra due particelle a distanza r sia della forma

$$\phi(r) = \phi_{hc} \left(\frac{r}{r_0} \right) - \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon r}{r_0} \right)$$

dove $\phi_{hc}(r/r_0)$ è il potenziale repulsivo “hard core”

$$\phi_{hc}\left(\frac{r}{r_0}\right) = \begin{cases} 0 & \text{per } r > r_0 \\ \infty & \text{per } r \leq r_0, \end{cases}$$

mentre ϕ_0 è una funzione non negativa liscia a corto raggio (per esempio, uguale a zero per un valore di r grande ma finito o eventualmente tendente esponenzialmente a 0 quando $r \rightarrow \infty$). Qui ϵ è un parametro adimensionale che viene effettivamente utilizzato per impostare un valore variabile del raggio di interazione a $\epsilon^{-1}r_0$.

In altre parole si assume che le particelle siano sfere rigide impene-
trabili di raggio r_0 che, oltre mediante il potenziale ϕ_{hc} (che garantisce
l'impenetrabilità delle sfere rigide), interagiscano anche tramite un po-
tenziale attrattivo che per $\epsilon \rightarrow 0$ è a raggio molto lungo e allo stesso
tempo molto debole. Quando ϵ è molto piccolo e la densità del sistema
è fissata al valore $\rho = N/V$, essendo N e V molto grandi, l'energia di
interazione tra una particella e le altre sarà essenzialmente interamen-
te dovuta alle particelle che sono molto distanti: quelle vicini, essendo
(relativamente) poche, contribuiranno poco all'energia, perché la forza
del potenziale è molto debole, essendo proporzionale a ϵ^3 . L'energia di

una particella (diciamo la particella nel punto \mathbf{r}_i) nel campo di forza delle altre è infatti

$$\sum_j \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}{r_0} \right) \approx \rho \int \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon r}{r_0} \right) d^3 \mathbf{r} \equiv \overline{\phi_0}$$

in modo che l'energia di una configurazione in cui le particelle non si sovrappongono sarà essenzialmente data, almeno per piccoli valori di ϵ , da

$$\mathcal{U} = -\frac{1}{2} N \rho \overline{\phi_0} \quad (2)$$

La quantità $\rho \overline{\phi_0}$ è talvolta chiamata campo medio a densità ρ .

Quest'ultima relazione permette di calcolare immediatamente la funzione di partizione canonica. Sia $V - Nb$ il volume disponibile per ogni particella, cioè il volume totale meno il volume occupato dalle particelle. Allora, se l'energia di una configurazione è ben approssimata dalla (2),

la funzione di partizione canonica è approssimativamente

$$\begin{aligned}
 Z &= Z_K Z_C = (2\pi m k T)^{3N/2} \int \frac{e^{\beta \frac{1}{2} N \rho \bar{\phi}_0} d^{3N} q}{N!} \\
 &= (2\pi m k T)^{3N/2} e^{\beta \frac{1}{2} N \rho \bar{\phi}_0} \frac{(V - Nb)^N}{N!}
 \end{aligned} \tag{3}$$

dove si è fatta una approssimazione circa l'integrazione su q (in effetti, l'integrale sulle configurazioni di N particelle che sono vincolate a rimanere ad una distanza r_0 tra loro è una quantità non banale, ma non entreremo nei dettagli di una trattazione più rigorosa).

Se si accetta l'eq. (3), allora l'equazione di stato può essere calcolata facilmente:

$$\beta p = \frac{\partial \log Z}{\partial V} = \frac{\partial \log Z_C}{\partial V}$$

e

$$\log Z_C = \beta \frac{N^2}{2V} \bar{\phi}_0 + N \log(V - Nb) - \log N!.$$

Ne segue che

$$\beta p = -\frac{\beta N^2 \bar{\phi}_0}{2V^2} + \frac{N}{V - Nb} = -\frac{\beta \bar{\phi}_0}{2v^2} + \frac{1}{v - b}$$

dove $v = V/N$ è il volume per particella. Questa equazione coincide con l'usuale l'equazione di stato di van de Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = kT \quad (4)$$

o nella forma (1) per $a = \overline{\phi_0}/2$ e $A = aN_A^2$. Questa derivazione dell'equazione di van de Waals giustifica la qualificazione, che di solito si dà ad essa, di teoria di campo medio.

La discussione sopra mostra che l'equazione di van der Waals può essere esatta solo se l'interazione ha raggio estremamente lungo e allo stesso tempo abbastanza debole per avere un integrale $\overline{\phi_0}$ diverso da zero in modo che sia corrispondentemente così piccolo che qualsiasi contributo individuale di una particella all'energia potenziale di una particella data è trascurabile, a parte, naturalmente, l'energia repulsiva a corto raggio.

Legge degli stati corrispondenti L'equazione di van der Waals permette di comprendere bene il processo di liquefazione dei gas. Per ogni gas esiste una temperatura critica T_C che rappresenta in un certo senso la "frontiera" del processo di liquefazione: se $T > T_C$ non è possibile

liquefare il gas, anche comprimendolo a pressioni elevatissime; se $T < T_C$ è possibile liquefare il gas se lo si comprime fino a una pressione opportuna, che è tanto più bassa quanto più è bassa la temperatura. Si veda la fig. 2.

Per ottenere il punto critico (cioè i parametri T_C , V_c e p_c), possiamo imporre le due condizioni:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T_{\text{cost}}} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T_{\text{cost}}} = 0$$

ottenendo così un sistema di equazioni dalle quali si ricavano:

$$V_c = 3nb, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Inoltre, si può scegliere di misurare la temperatura, la pressione e il volume in termini dei corrispondenti valori critici, introducendo i seguenti rapporti:

$$\mathcal{T} = \frac{T}{T_C}, \quad \mathcal{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \mathcal{P} = \frac{p}{p_C}$$

Si ottiene così un'equazione “universale”, indipendente dalla natura del fluido che viene considerato:

$$\left(\mathcal{P} + \frac{3}{\mathcal{V}^2}\right) \left(\mathcal{V} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\mathcal{T} \quad (5)$$

Questa equazione è chiamata **legge degli stati corrispondenti**. Dà buoni risultati se non si è troppo vicino alla temperatura critica.

L'equazione di van der Waals implica che per T abbastanza vicino a T_C , la differenza tra il volume specifico del gas e il volume specifico del liquido si annulla come una potenza di $|T - T_C|$:

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}} \sim |T - T_C|^\beta$$

(β non è la temperatura inversa!) con $\beta = 1/2$ (come si può vedere facilmente). Sperimentalmente, si può osservare che questa grandezza effettivamente si comporta come una potenza di $|T - T_C|$, ma con un esponente β più vicino a $1/3$ che a $1/2$. È inoltre interessante notare che il valore di questo esponente è apparentemente lo stesso (entro gli errori sperimentali) per liquidi differenti e che l'equazione di stato ha una forma apparentemente universale, come visibile in figura 3.

Regola di Maxwell L'equazione di stato di van der Waals predice le transizioni di fase, ma anche i fenomeni di compressibilità negativa e metastabilità. Maxwell trovò un modo per ovviare a questi inconvenienti. In equilibrio termodinamico, condizione necessaria per la stabilità è che la pressione non aumenti con il volume, ma questo requisito è violato dall'eq. di van der Waals. La costruzione di Maxwell è un modo di colmare questa lacuna. La riduzione in pressione della parte destra della curva di fig. 4 descrive un gas diluito, mentre la sua parte sinistra descrive un liquido. La parte intermedia della curva di fig. 4 sarebbe corretta, se queste due parti si potessero unire in modo continuo, cioè se il sistema potesse rimanere spazialmente uniforme anche in questa regione, con una densità ben definita. Ma questo non è ciò che accade. Se il volume di un recipiente contenente una quantità fissa di liquido si espande a temperatura costante, si arriva a un punto in cui parte del liquido bolle e il sistema è costituito da due fasi ben distinte (transizione di fase del primo ordine). Mentre questa coesistenza di due fasi si mantiene man mano che il volume continua ad aumentare, la pressione rimane costante. Essa si riduce di nuovo dopo che tutto il liquido è evaporato e il gas si espande. Così la parte sinusoidale della isoterma è sostituita da una

linea orizzontale (linea rossa in fig. 4). Secondo la costruzione Maxwell (o “regola di area uguale”), l’altezza della linea orizzontale è tale che le due aree verdi in fig. 4 sono uguali. La costruzione di Maxwell deriva dalla condizione che **le energie libere di Gibbs del gas e del liquido devono essere uguali quando esse coesistono.**

Nonostante la regola di Maxwell sia plausibile, è difficile evitare la sgradevole sensazione che in qualche modo si sta facendo qualcosa di sbagliato. La situazione può essere dipanata se si presta attenzione che nella derivazione dell’eq. di van der Waals sono coinvolti due limiti: il limite termodinamico e il limite di raggio infinito del potenziale $\epsilon \rightarrow 0$. L’ordine dei limiti è importante. Se tratta con più cura matematica l’integrazione su q nella (3) e si prendono i limiti nel giusto ordine (il limite $\epsilon \rightarrow 0$ dopo il limite termodinamico), si può dimostrare che l’equazione di stato che si ottiene ha le desiderate proprietà di stabilità e coincide con l’eq. di van der Waals “curata” dalla regola di Maxwell.

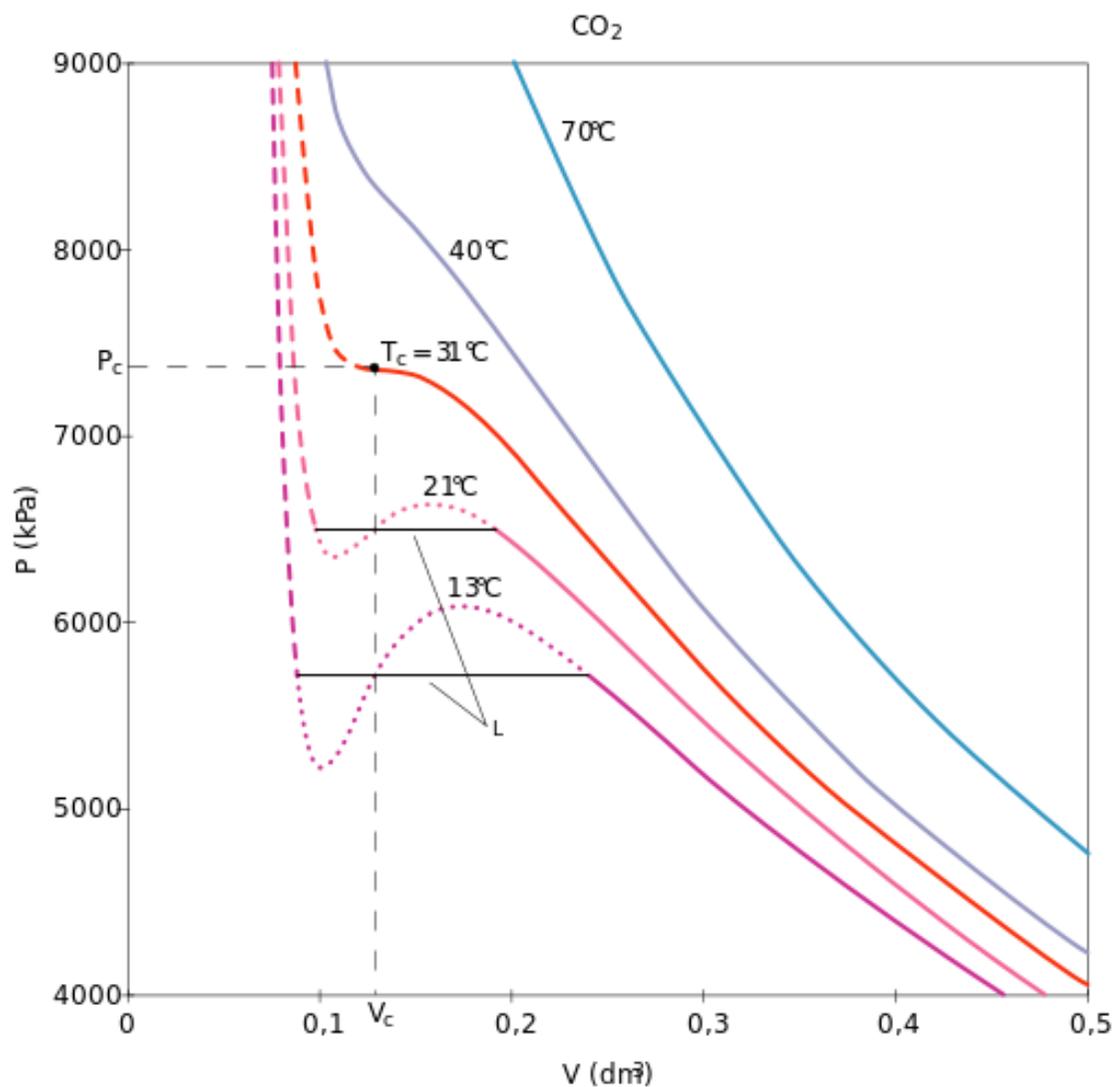


Figura 2: Esempio della legge di van der Waals applicata alla liquefazione dei gas attraverso le isoterme del biossido di carbonio (CO₂) a varie temperature. Legenda: P = pressione; V = volume; T = temperatura; P_c, V_c, T_c = valori critici; tratti di isoterma: continuo = gas; tratteggiato = liquido; punteggiato = previsione teorica al punto di liquefazione; L = punto di liquefazione

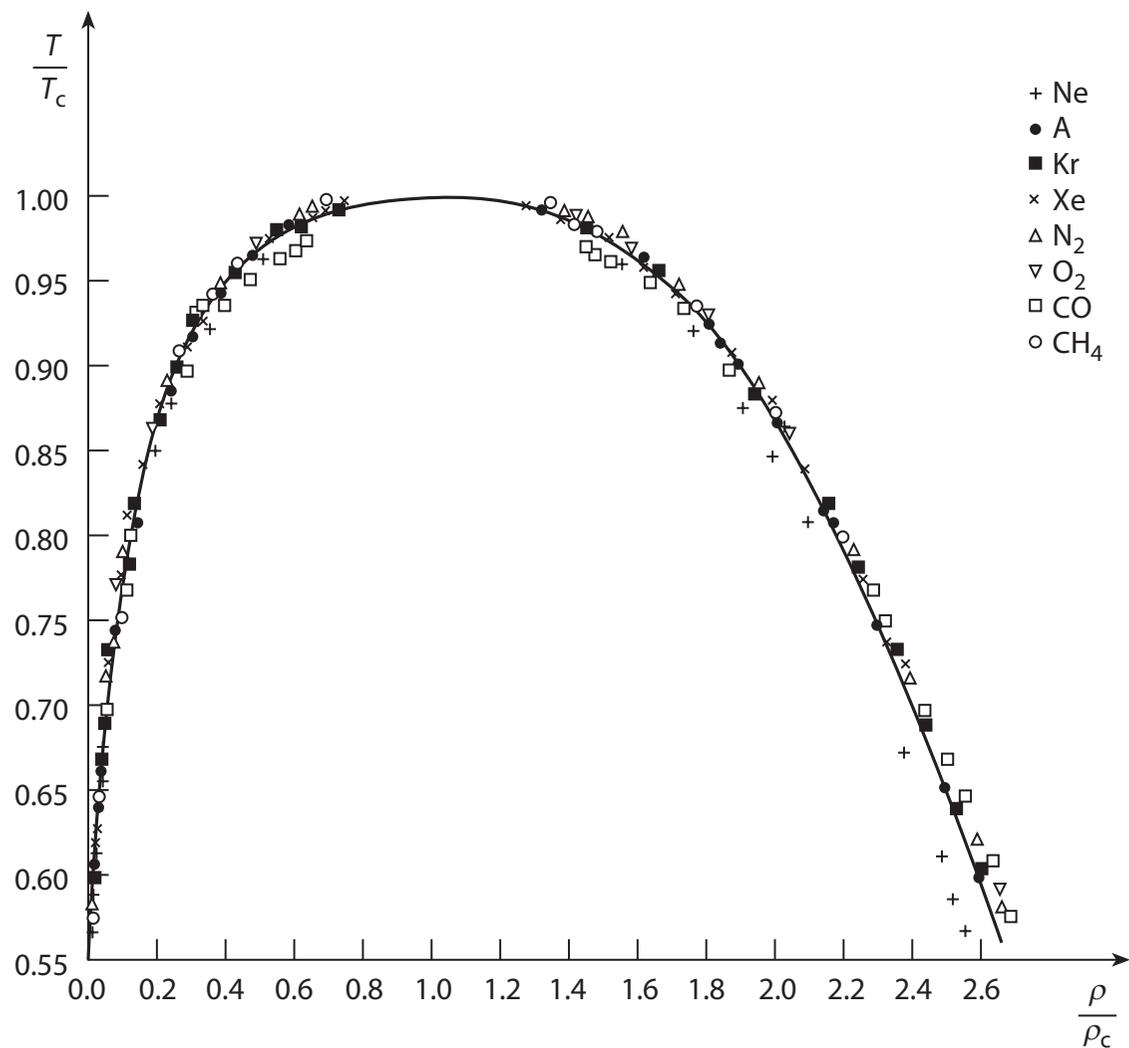


Figura 3: Curva di coesistenza di ρ/ρ_c come funzione di T/T_c per otto fluidi in prossimità della temperatura critica. La curva continua corrisponde a $\rho_{\text{liq, gas}} - \rho_c$, con $\beta = 1/3$.

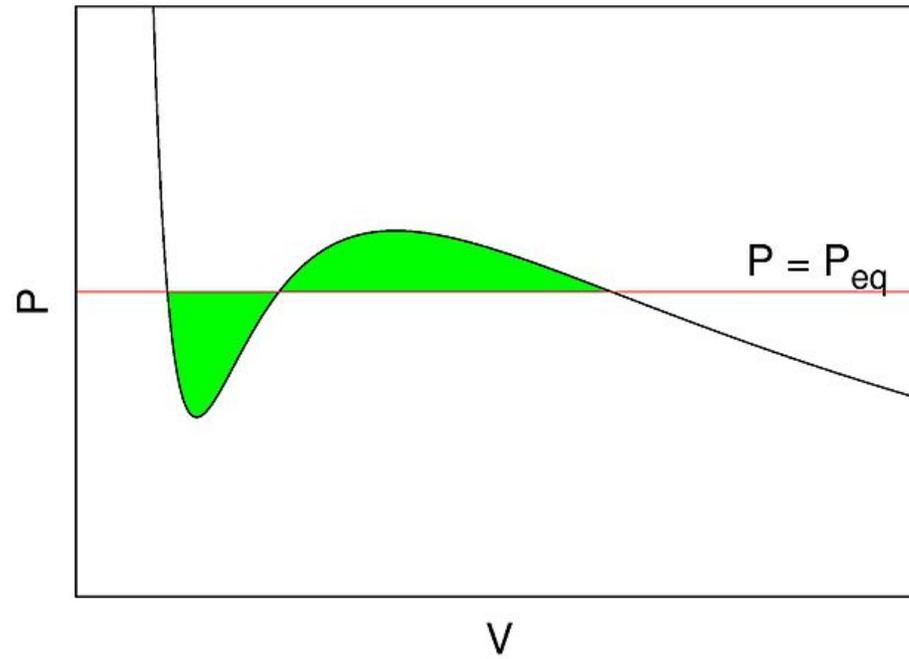


Figura 4: Costruzione di Maxwell.

3 Teoria di Curie-Weiss

Nel 1895, Pierre Curie notò che il comportamento di un ferromagnete ha una stretta analogia a quello di un fluido. Più tardi, nel 1907, Pierre Weiss trasformò questa osservazione in una teoria.

La teoria di Curie-Weiss dei sistemi magnetici si basa su un'approssimazione di **campo medio** analoga a quella di van der Waals. Più precisamente, quando l'interazione tra spin è a lungo raggio, cioè J_{ij} non decade rapidamente con la distanza $|i - j|$ tra gli spin, ciascun spin, in media, interagisce con un campo medio prodotto da tutti gli altri spin. Nella sua forma più semplice, la teoria di Curie-Weiss, o teoria di campo medio, come di solito è chiamata, assume che le costanti di accoppiamento J_{ij} siano indipendenti da i e j e quindi che l'energia di interazione abbia la forma

$$H = -\frac{J}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (6)$$

dove N^{-1} nell'equazione (6) è richiesto per l'esistenza del limite termodinamico. Il modello con energia di interazione (6) è usualmente chia-

mato **modello di Curie-Weiss**. Per la discussione presente del modello assumeremo che $J > 0$, cioè che il sistema sia ferromagnetico.

Per valutare la funzione di partizione, per prima cosa riscriviamo l'energia d'interazione in una forma simmetrica:

$$H = -\frac{J}{2N} \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 + \frac{J}{2} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Questa formula segue da $\sigma_i^2 = 1$. Adesso, semplifichiamo le notazioni: poniamo

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{momento magnetico totale}).$$

L'energia può quindi essere scritta nel seguente modo

$$H = -\frac{J}{2N} M^2 + \frac{J}{2} - hM$$

Allora per la funzione di partizione si ha

$$Z = \sum_{\sigma} e^{-\beta H} = e^{-\frac{K}{2}} \sum_{\sigma} e^{\left[\frac{K}{2N} M^2 + BM \right]} \quad (7)$$

dove per comodità abbiamo posto

$$K = \beta J \quad \text{e} \quad B = \beta h.$$

Se non ci fosse termine quadratico in M , sarebbe facile eseguire la somma. In tal caso si avrebbe

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} e^{BM} &= \sum_{\sigma} e^{B \sum_{i=1}^N \sigma_i} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1, \dots, \sigma_N=\pm 1} e^{B\sigma_1} e^{B\sigma_2} \dots e^{B\sigma_N} \\ &= \underbrace{(e^B + e^{-B}) \dots (e^B + e^{-B})}_{N \text{ volte}} \\ &= (e^B + e^{-B})^N = (2 \cosh B)^N \end{aligned} \quad (8)$$

In effetti, possiamo ricondurci ad un termine lineare con un trucco basato su integrali gaussiani: si consideri l'identità

$$e^{A^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2+Ax} dx$$

ottenuta completando i quadrati. Se poniamo

$$A = \sqrt{\frac{K}{N}}M$$

nella somma a secondo membro della (7), otteniamo

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\frac{K}{2}} \sum_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \sqrt{\frac{K}{N}}Mx} dx e^{BM} \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \sqrt{\frac{K}{N}}Mx + BM} dx \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \left[\sqrt{\frac{K}{N}}x + B\right]M} dx \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} \left\{ \sum_{\sigma} e^{\left[\sqrt{\frac{K}{N}}x + B\right]M} \right\} dx \end{aligned}$$

Usando la (8), otteniamo

$$\begin{aligned}
 Z &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{K}{N}} x + B \right) \right]^N dx \\
 &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + N \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{K}{N}} x + B \right) \right]} dx \\
 &= \sqrt{\frac{KN}{2\pi}} e^{-\frac{K}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-N[K/2]\xi^2 + N \log \{ 2 \cosh [K\xi + B] \}} d\xi
 \end{aligned}$$

(dove nell'ultimo passaggio abbia fatto il cambiamento di variabile $\xi = \frac{x}{\sqrt{KN}}$). Quindi

$$Z = \sqrt{\frac{KN}{2\pi}} e^{-\frac{K}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-N\psi(\xi)} d\xi \quad (9)$$

dove

$$\psi(\xi, \beta) = -\frac{1}{2}\beta J\xi^2 + \log 2 + \log [\cosh (\beta J\xi + \beta h)] \quad (10)$$

(avendo sostituito $K = \beta J$ e $B = \beta h$). È istruttivo fare un grafico della funzione ψ per diversi valori di $K = \beta J$. La fig. 5 mostra che le le curve

per $K = 0.1$ e $K = 0.4$ hanno un solo massimo per $\xi = 0$, mentre le altre due curve, per $K = 2$ e per $K = 3.5$, hanno due massimi, uno negativo e uno positivo, ma un solo massimo globale per ξ positivo. Si veda la fig. 5.

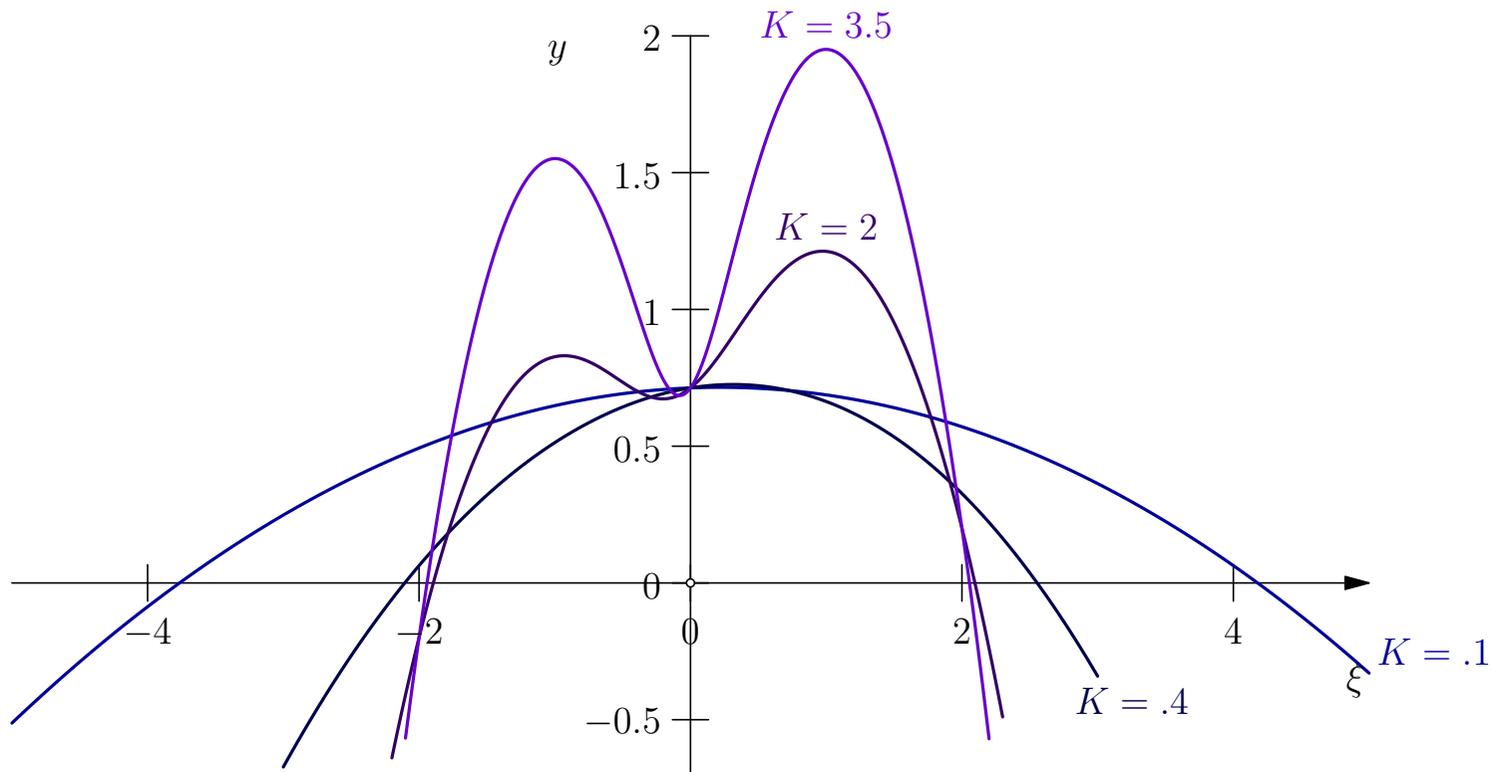


Figura 5: Grafici della funzione $\psi(\xi) = -\frac{1}{2}(\beta J)\xi^2 + \log \{2 \cosh [K\xi + \beta h]\}$ per diversi valori di $K = \beta J$ e h piccolo.

Transizione di fase

Poiché siamo interessati al limite $N \rightarrow \infty$, applichiamo il metodo di Laplace di valutazione asintotica degli integrali, ottenendo così

$$Z \asymp e^{-N\psi(m,\beta)}, \quad (11)$$

dove $m = m(\beta, h)$ è il valore di ξ che massimizza la funzione $\psi(\xi, \beta)$. Questo valore è determinato dalla condizione di annullamento della derivata di ψ rispetto a ξ :

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right)_{\beta} = -\beta J \xi + \beta J \tanh(K\xi + \beta h) = 0, \quad (12)$$

per cui $\xi = m$ è soluzione dell'equazione

$$\xi = \tanh(\beta J \xi + \beta h). \quad (13)$$

Assumendo che il campo h sia positivo ma di entità trascurabile, risolviamo l'eq. (13) con metodo grafico, studiando l'intersezione delle curve $y = \xi$ e $y = \tanh(\beta J \xi + \beta h)$. La fig. 6 mostra che se $\beta J < 1$ le due curve

$y = \xi$ e $y = \tanh(\beta J \xi + \beta h)$ si intersecano nello 0 e $\xi = 0$ è la sola soluzione, mentre per $\beta J > 1$, si hanno tre soluzioni. Non è difficile convincersi che il massimo assoluto è per $\xi = m_0$ (l'altra soluzione è $-m_0$ nel limite di h piccolo). Quindi, se $\beta J < 1$, $m = 0$ è la sola soluzione, mentre per $\beta J > 1$, il massimo assoluto è per $m = m_0 > 0$.

Questo è quello che ci dice il metodo di valutazione degli integrali di Laplace, in completa armonia i metodi della fisica statistica. Infatti, l'energia libera (di Gibbs, in quanto funzione di β e h) è (nel limite termodinamico)

$$G(h, \beta) = -\frac{1}{\beta} \log Z = \frac{1}{\beta} N \psi(m, \beta) \quad (14)$$

dove $\psi(m, \beta)$ è data dalla (10) calcolata per $\xi = m$, e $m = m(\beta, h)$ è soluzione dell'equazione (13). Ricordando $dG = -SdT - Mdh$, abbiamo

$$M = \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{\beta} = N \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \psi}{\partial h} \right)_{\beta} = N \tanh(\beta J m + \beta h) = N m, \quad (15)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato l'eq. (13). Vediamo quindi che $m = M/N$ è proprio la **magnetizzazione** e che l'eq. (16) è proprio

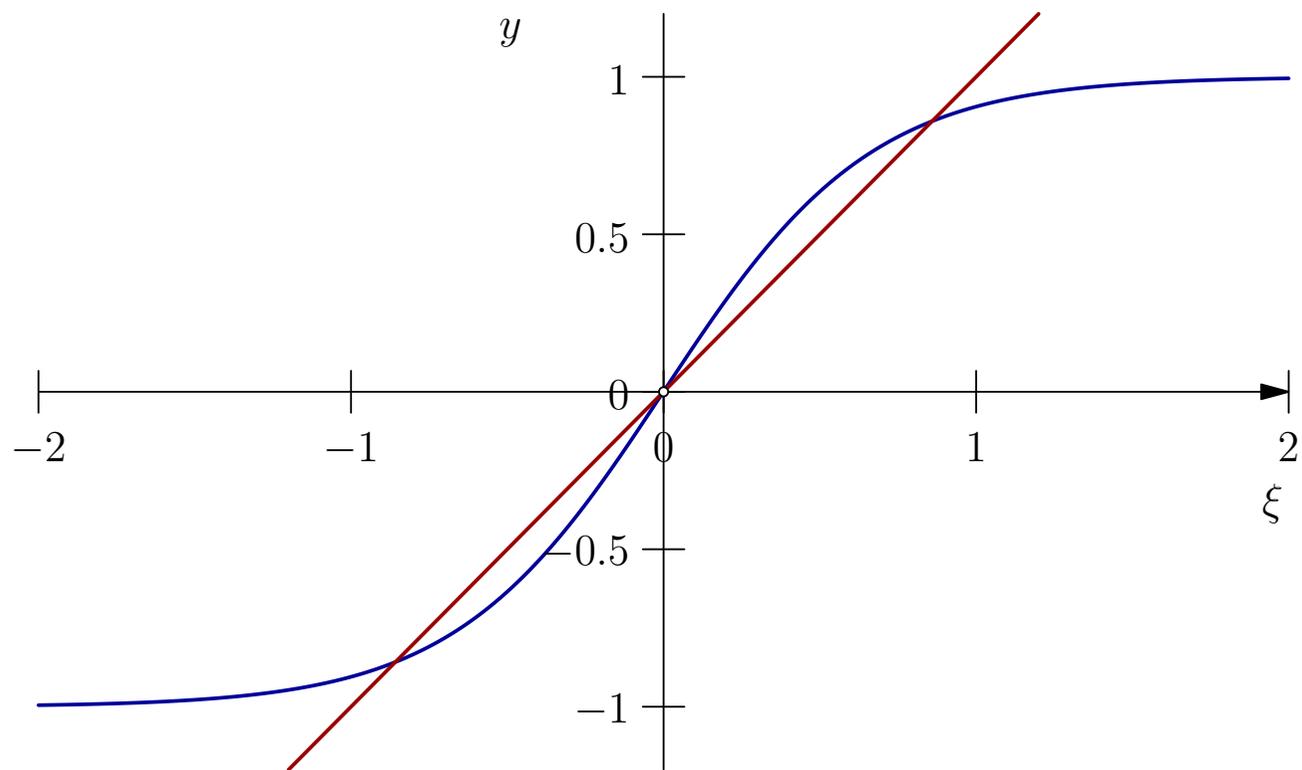


Figura 6: Grafici delle funzioni $y = \xi$ e $y = \tanh(\beta J \xi + \beta h)$; ($h \ll 1$).

l'equazione di stato

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h) . \quad (16)$$

che definisce m in funzione del campo esterno h e della temperatura

(inversa) β .

Dunque per $\beta_c J = 1$ si ha una **transizione di fase**: per $\beta J < 1$ lo stato di equilibrio è quello di una magnetizzazione media nulla, mentre per $\beta J > 1$ si ha una magnetizzazione spontanea $m = m_0$ anche nel limite del campo magnetico esterno che tende a zero. La temperatura critica

$$T_C = J/k, \quad (17)$$

rappresenta il cosiddetto “punto di Curie” e

$$m = \begin{cases} 0 & \text{quando } T > T_C \\ m_0 & \text{quando } T < T_C \end{cases} \quad (18)$$

dove $m_0 = m_0(T)$ è la soluzione positiva della (16) per $h = 0$, cioè la soluzione dell'equazione

$$m_0 = \tanh(\beta J m_0). \quad (19)$$

La magnetizzazione m in funzione della temperatura è mostrata nella figura 7.

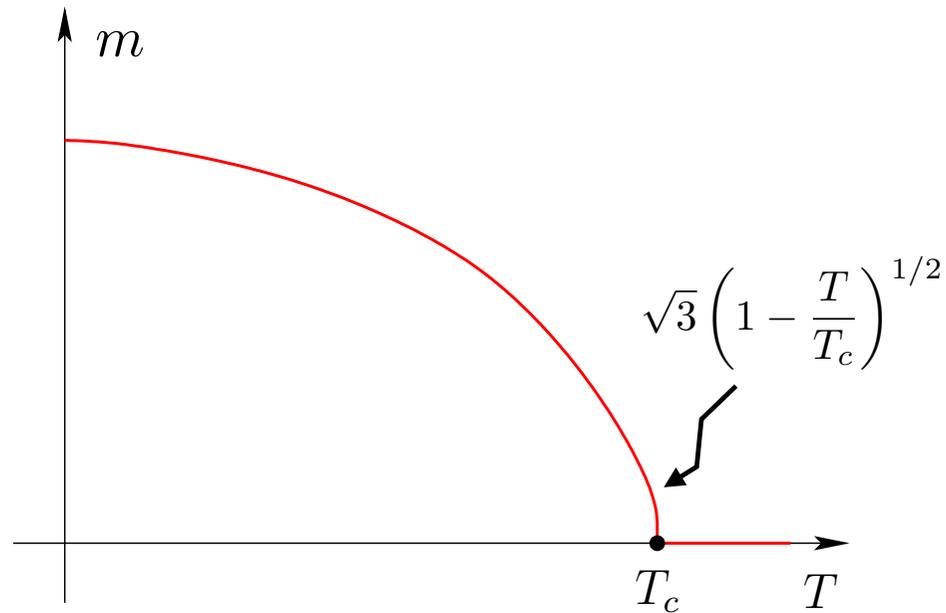


Figura 7: Comportamento della magnetizzazione m in funzione della temperatura T per $h = 0$ nella teoria di Curie-Weiss. L'andamento nell'intorno sinistro del punto critico è dato dalla formula (25) sotto.

Nella figura 8, che rappresenta il comportamento della magnetizzazione di equilibrio m in funzione del campo esterno h osserviamo che per $T < T_C$ la funzione presenta una discontinuità in $h = 0$, mentre per

$T > T_C$ la funzione è continua e in $h = 0$ si annulla.

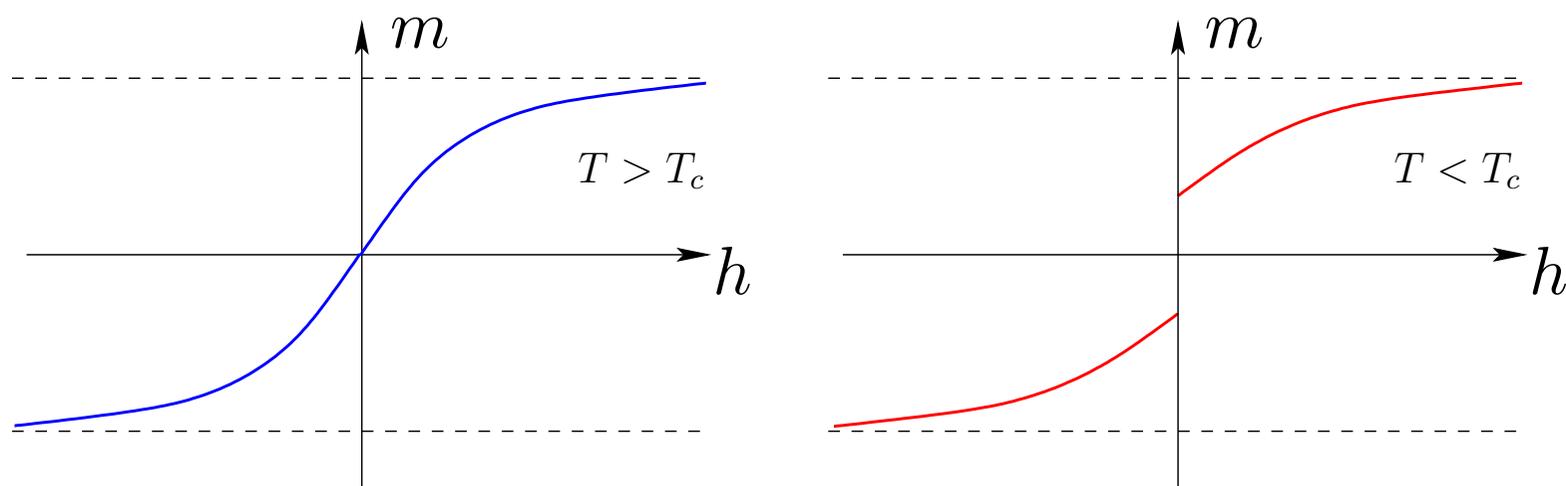


Figura 8: Comportamento della magnetizzazione m in funzione del campo esterno h , nel caso $T > T_C$ (blu) e $T < T_C$ (rosso).

Energie libere di Helmholtz e Landau

Come abbiamo già sottolineato, la funzione

$$g(\beta, h) = \frac{1}{N}G(h, \beta) = \frac{1}{\beta}\psi(h, \beta), \quad (20)$$

con

$$\psi(h, \beta) = -\frac{1}{2}\beta Jm^2 + \log 2 + \log [\cosh (\beta Jm + \beta h)] \quad (21)$$

e $m = m(\beta, h)$ soluzione dell'eq. (16), è analoga alla funzione di Gibbs piuttosto che alla funzione di Helmholtz in quanto β e h sono variabili intensive. La corrispondente energia libera di Helmholtz $f = f(\beta, m)$ è ottenuta da g per trasformata di Legendre rispetto alla variabile h :

$$f = g + hm. \quad (22)$$

Dalla (16) abbiamo

$$h(\beta, m) = \frac{1}{\beta} \operatorname{arctanh}(m) - Jm. \quad (23)$$

Usando le (20), (14) e (16), otteniamo

$$\begin{aligned}
 f(\beta, m) &= f[\beta, h(\beta, m)] + h(\beta, m)m \\
 &= \frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 - \frac{1}{\beta} \log [\cosh (\operatorname{arctanh} m)] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m) - Jm^2 \\
 &= -\frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 - \frac{1}{\beta} \log \left[\frac{1}{\sqrt{1-m^2}} \right] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m) \\
 &= -\frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 + \frac{1}{\beta} \log \left[\sqrt{1-m^2} \right] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m)
 \end{aligned}$$

Nella sua teoria delle transizioni di fase, Landau introdusse un'energia libera “non vincolata”

$$f^L(\beta, m, h) = f(\beta, m) - mh \quad (24)$$

dove m non è necessariamente il valore della magnetizzazione all'equilibrio, ma il suo valore all'equilibrio è ottenuto dalla condizione di minimo $\partial f^L / \partial m = 0$. Poiché nella (24) le variabili sono tutte indipendenti, quest'ultima equazione fornisce

$$\frac{\partial f(\beta, m)}{\partial m} - h = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\beta} \operatorname{arctanh}(m) - Jm - h = 0.$$

Ritroviamo così l'equazione (16). Naturalmente, i valori di m per i quali $f^L(\beta, m, h)$ è un minimo coincidono con uno stato di equilibrio stabile, mentre quelli per i quali $f^L(\beta, m, h)$ è un massimo coincidono con uno stato di equilibrio instabile.

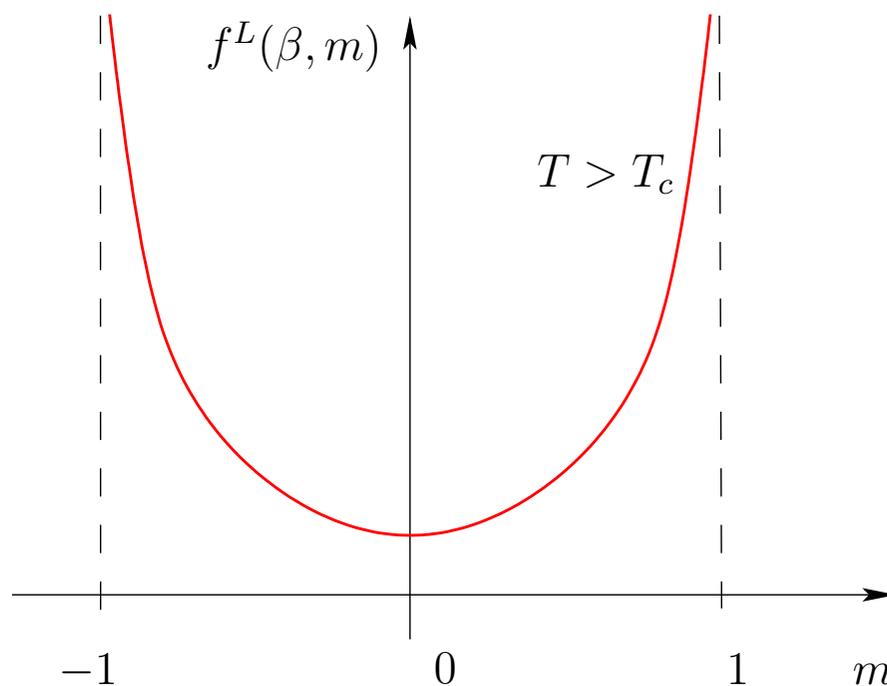


Figura 9: Grafico dell'energia libera f^L a temperatura superiore alla temperatura critica.

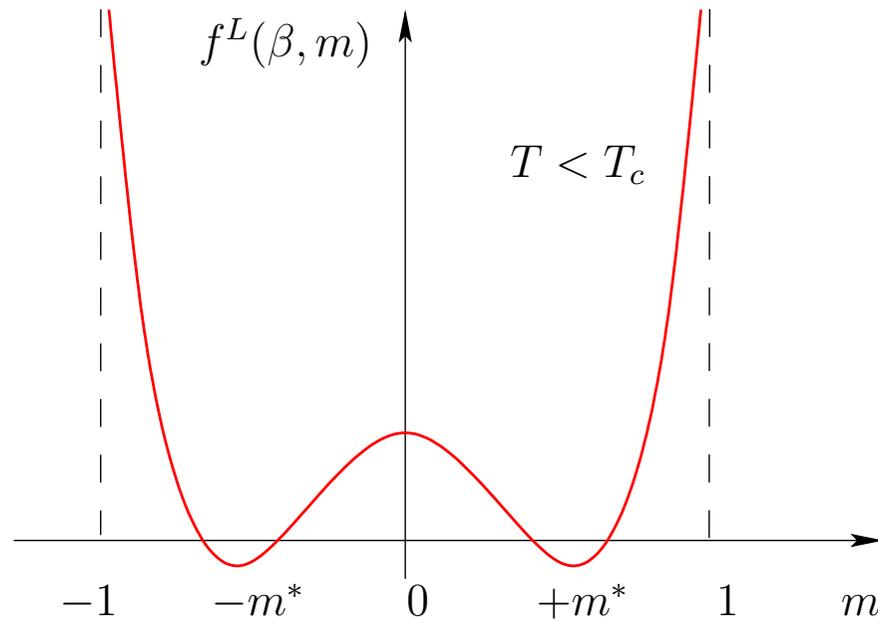


Figura 10: Grafico dell'energia libera f^L a temperatura inferiore alla temperatura critica.

Esponenti critici Nell'intorno del punto critico $T_C = J/k$, la magnetizzazione m_0 è piccola, così possiamo espandere la tangente iperbolica¹ nella (19) e ottenere

$$m_0 = \beta J m_0 - \frac{(\beta J m_0)^3}{3} + \dots \quad \text{per } T \rightarrow T_C-,$$

cioè

$$1 \sim \frac{T_C}{T} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_C}{T} \right)^3 m_0^2$$

che dà

$$m_0^2 \sim 3 \left(\frac{T}{T_C} \right)^3 \left(\frac{T_C}{T} - 1 \right) = 3 \frac{T^2}{T_C^3} (T_C - T).$$

L'andamento della magnetizzazione nell'intorno sinistro del punto critico è dunque

$$m_0 \sim (T_C - T)^{1/2}. \quad (25)$$

¹Ricordiamo che

$$\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} - \frac{17x^7}{315} + \dots$$

Il comportamento della magnetizzazione vicino al punto critico è del tipo

$$m_0 \sim (T_C - T)^\beta \quad (26)$$

e l'esponente β (da non confondere con la temperatura inversa) è un numero frazionario detto **esponente critico**. L'equazione (25) mostra che l'esponente critico della magnetizzazione per la teoria di campo medio è $\beta = 1/2$.

La suscettività magnetica isoterma definita da

$$\chi = \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T \quad (27)$$

è l'analogo magnetico della compressibilità isoterma dei fluidi. Dall'equazione (16),

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h)$$

otteniamo

$$\frac{dm}{dh} = [1 - \tanh^2(\beta J m + \beta h)] \left[\beta J \frac{dm}{dh} + \beta \right] = (1 - m^2) \left[\beta J \frac{dm}{dh} + \beta \right],$$

da cui,

$$\chi = \frac{dm}{dh} = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \beta J(1 - m^2)}.$$

A campo magnetico nullo per $T > T_C$, $m = 0$ e quindi

$$\chi|_{h=0} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \chi = \frac{\beta}{1 - \beta J} = \frac{1}{k} (T - T_C)^{-1} \quad \text{per } T > T_C$$

A campo magnetico nullo per $T < T_C$, possiamo usare la (25) e ottenere

$$\chi|_{h=0} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \chi = \frac{1}{2k} (T_C - T)^{-1} \quad \text{per } T < T_C$$

Deduciamo allora che gli esponenti critici γ e γ' per la suscettività magnetica,

$$\chi|_{h=0} = \begin{cases} (T - T_C)^{-\gamma} & \text{per } T > T_C \\ (T_C - T)^{-\gamma'} & \text{per } T < T_C \end{cases} \quad (28)$$

sono $\gamma = \gamma' = 1$.

4 Teoria di Ornstein e Zernike

Nei primi anni del XX secolo gli sperimentali osservarono un fenomeno che viene chiamato ***opalescenza critica***. Come ci si avvicina al punto critico, un fluido che è altrimenti chiaro e trasparente diventa lattiginoso e riflette la luce. Questo fenomeno è stato spiegato da Smoluchowski (1908) e Einstein (1910). Einstein in particolare ha dimostrato che la dispersione è dovuta alle fluttuazioni della densità, e ha osservato che queste fluttuazioni divergono al punto critico. Poco dopo, nel 1916 e nel 1914, Ornstein e Zernike proposero una teoria che mostra che le fluttuazioni provengono da grandi regioni di fluttuazioni correlate e derivarono una teoria di campo medio del fenomeno qualitativamente corretta. Questo sviluppo si sarebbe rivelato particolarmente importante in seguito in quanto oggi sappiamo che la struttura spaziale delle correlazioni è la chiave per capire le transizioni di fase. In questa sezione, esponiamo in forma moderna la teoria di Ornstein e Zernike.

Rivisitazione della teoria di campo medio Ciò che rende la teoria di campo medio attraente è la sua estrema semplicità logica. Questa teoria si basa sostanzialmente su una singola equazione, l'equazione di stato

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h) . \quad (16)$$

Per quanto ottenuta per il modello basato sulla funzione energia (6), l'eq. (16) può essere utilizzata anche come equazione di stato approssimata di un modello di Ising. Vediamo come.

Consideriamo l'energia (cambiata di segno) di un sistema di N spin con interazione tra primi vicini

$$-H = J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_r \sigma_s + h \sum_r \sigma_r$$

(per ragioni che saranno chiare nel seguito, denotiamo i siti del reticolo con la notazione vettoriale standard) e focalizziamo la nostra attenzione su un singolo spin nel punto r che sente il campo magnetico esterno in questo punto e il campo magnetico generato dai suoi primi vicini.

L'energia di questo singolo spin è

$$-H_r = \sigma_r h_{\text{eff}}, \quad h_{\text{eff}} = h + J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_s,$$

dove h_{eff} è il campo magnetico efficace che agisce sullo spin nella posizione r e la somma è solo sui primi vicini di σ_r , che sono $q = 2d$, in d dimensioni.

Ora, la semplicità logica dell'approssimazione di campo medio sta in questo: se non ci fosse interazione tra gli spin, si avrebbe

$$\langle \sigma \rangle = \frac{(+1)e^{\beta h} + (-1)e^{-\beta h}}{e^{\beta h} + e^{-\beta h}} = \tanh(\beta h).$$

In presenza di interazione, l'equazione è la stessa, a patto di sostituire h con

$$h_{\text{eff}} = \left\langle h + J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_s \right\rangle = h + J \sum_{\langle r s \rangle} \langle \sigma_s \rangle = h + Jq \langle \sigma \rangle, \quad (29)$$

vale a dire,

$$\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta h_{\text{eff}}),$$

che è proprio l'eq. (16) per $m = \langle \sigma \rangle$ e $J \rightarrow Jq$.

Adesso vogliamo considerare il caso in cui il campo magnetico esterno non è uniforme, ma è una funzione $h = h(\mathbf{r})$ (lentamente) variabile nello spazio. Siamo interessati a questo caso per il calcolo delle correlazioni tra le fluttuazioni del sistema all'equilibrio, secondo il metodo esposto in una lezione precedente. Se il campo magnetico non è costante, non lo è neanche il valor medio dello spin $m(\mathbf{r}) = \langle \sigma_r \rangle$. Questo comporta che l'ultimo passaggio nell'eq. (29) non è più lecito. Adesso si ha

$$h_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) + J \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) \quad (30)$$

e l'equazione di campo medio diventa

$$m(\mathbf{r}) = \tanh [\beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r})], \quad (31)$$

Riscriviamo adesso la somma sui primi vicini nella (30) in una forma più comoda, aggiungendo e togliendo $qm(\mathbf{r})$ alla somma (q è il numero di

primi vicini):

$$\begin{aligned}\sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) &= \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) - qm(\mathbf{r}) + qm(\mathbf{r}) \\ &= a^2 \left\{ \frac{1}{a^2} \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} [m(\mathbf{s}) - m(\mathbf{r})] \right\} + qm(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

dove a è il passo del reticolo. Riconosciamo nel termine in parentesi graffe il laplaciano discretizzato $\Delta m(\mathbf{r})$, per cui la (30) può essere riscritta come

$$h_{\text{eff}} = h(\mathbf{r}) + Jqm(\mathbf{r}) + Ja^2\Delta m(\mathbf{r}). \quad (32)$$

Si osservi che il termine che contiene il laplaciano appare come una correzione al valore per il campo costante.

Teoria di campo medio in prossimità del punto critico Assumiamo di essere in prossimità del punto critico, che il campo esterno sia piccolo e quindi anche la magnetizzazione. Allora possiamo espandere il secondo

membro dell'equazione (31) in una serie di potenze in $\beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r})$:

$$m(\mathbf{r}) \approx \beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} [\beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r})]^3 . \quad (33)$$

Assumiamo che la temperatura sia vicina al valore critico. All'ordine più basso, $m(\mathbf{r}) \approx \beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Sostituendo questo valore nell'eq. (32), otteniamo

$$m(\mathbf{r}) \approx \beta h(\mathbf{r}) + \beta J \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) \approx \beta h(\mathbf{r}) + \beta J q m(\mathbf{r}).$$

Facendo adesso tendere $h(\mathbf{r})$ a zero, otteniamo la condizione

$$m(\mathbf{r}) \approx \beta J q m(\mathbf{r})$$

che fissa il valore critico di temperatura $\beta_c = 1/(Jq)$.

Adesso utilizziamo il risultato di ordine più basso, $m(\mathbf{r}) \approx \beta h_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, per stimare il termine cubico nell'eq. (33), mentre trattiamo esattamente il termine lineare, dato dall'eq. (32). Con queste sostituzioni, l'eq. (33) diventa

$$m(\mathbf{r}) = \beta h(\mathbf{r}) + \beta J a^2 \Delta m(\mathbf{r}) + \beta J q m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} m(\mathbf{r})^3 .$$

Sostituendo adesso il valore critico $\beta J = \beta_c J = 1/q$ nel coefficiente del laplaciano e raccogliendo $m(\mathbf{r})$, otteniamo

$$\beta h(\mathbf{r}) + \frac{a^2}{q} \Delta m(\mathbf{r}) + (\beta J q - 1)m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3}m(\mathbf{r})^3 = 0.$$

Osservando che

$$\beta J q - 1 = \frac{\beta}{\beta_c} - 1 = \frac{T_C}{T} - 1 = - \left(1 - \frac{T_C}{T} \right) \equiv -t.$$

(t è la deviazione della temperatura dal valore critico), arriviamo all'equazione

$$\beta h(\mathbf{r}) - tm(\mathbf{r}) + \frac{a^2}{q} \Delta m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3}m(\mathbf{r})^3 = 0. \quad (34)$$

Questa è l'equazione fondamentale della teoria di campo medio vicino al punto critico nel modello di Curie-Weiss di un ferromagnete. Senza perdita di generalità, possiamo passare al limite continuo, interpretare Δ come l'operatore laplaciano nel continuo e trattare l'eq. (34) come un'equazione alle derivate parziali.

Teoria di campo medio per le correlazioni Applichiamo adesso la formula (ottenuta in una lezione precedente) per il calcolo della funzione di correlazione sottratta (o covarianza):

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{s}) = \langle \sigma_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{s}} \rangle - \langle \sigma_{\mathbf{r}} \rangle \langle \sigma_{\mathbf{s}} \rangle = \left. \frac{\delta m(\mathbf{r})[u]}{\delta \beta h(\mathbf{s})} \right|_{h=0}. \quad (35)$$

(a campo magnetico nullo il sistema è omogeneo e isotropo, per cui la funzione di correlazione dipende dalla differenza solo dei suoi argomenti). Prendiamo allora l'equazione fondamentale (34), trascuriamo il termine cubico e deriviamola rispetto a $\beta h(\mathbf{s})$. Otteniamo

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - t \frac{\delta m(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{s})} + \frac{a^2}{q} \Delta \frac{\delta m(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{s})} = 0$$

vale a dire,

$$-\Delta C + \frac{qt}{a^2} C = \frac{q}{a^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}). \quad (36)$$

Questa è l'equazione per il potenziale di Yukawa che si risolve facilmente per trasformata di Fourier (cercandone una soluzione a simmetria

sferica). La soluzione è

$$C(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \sim \frac{e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{s}|/\xi}}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^{d-2}} \quad (37)$$

dove d è la dimensione dello spazio e

$$\xi = \frac{a}{\sqrt{qt}} \quad (38)$$

è la lunghezza di correlazione. Questo risultato è importante. Dice che le correlazioni nello spazio si estendono su distanze sempre più lunghe, man mano che ci si avvicina al punto critico. La correlazione che si estende all'infinito, cioè alla scala macroscopica, è il tratto saliente di una transizione di fase continua. La teoria di campo medio fornisce una spiegazione qualitativamente corretta di quello che succede al punto critico, ma non corretta quantitativamente. Gli esperimenti ci dicono che $\xi \sim a/t^\nu$, ma $\nu = 1$ in $d = 2$ e $\nu \approx 0.64$ in tre dimensioni.

Notiamo che esattamente al punto critico, l'eq. (36) diventa l'equazione per la soluzione fondamentale dell'equazione di Laplace e quindi la

soluzione è

$$C_{t=0}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \sim \begin{cases} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^{d-2}}, & d \neq 2 \\ \log |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, & d = 2 \end{cases} \quad (39)$$

Questo mostra che le correlazioni tra fluttuazioni seguono una legge di potenza al punto critico (per $d \neq 2$); sono cioè a lungo raggio e invarianti per trasformazioni di scala. Anche questo è qualitativamente corretto, ma non lo è quantitativamente: la legge di potenza è in effetti $d - 2 + \delta$.

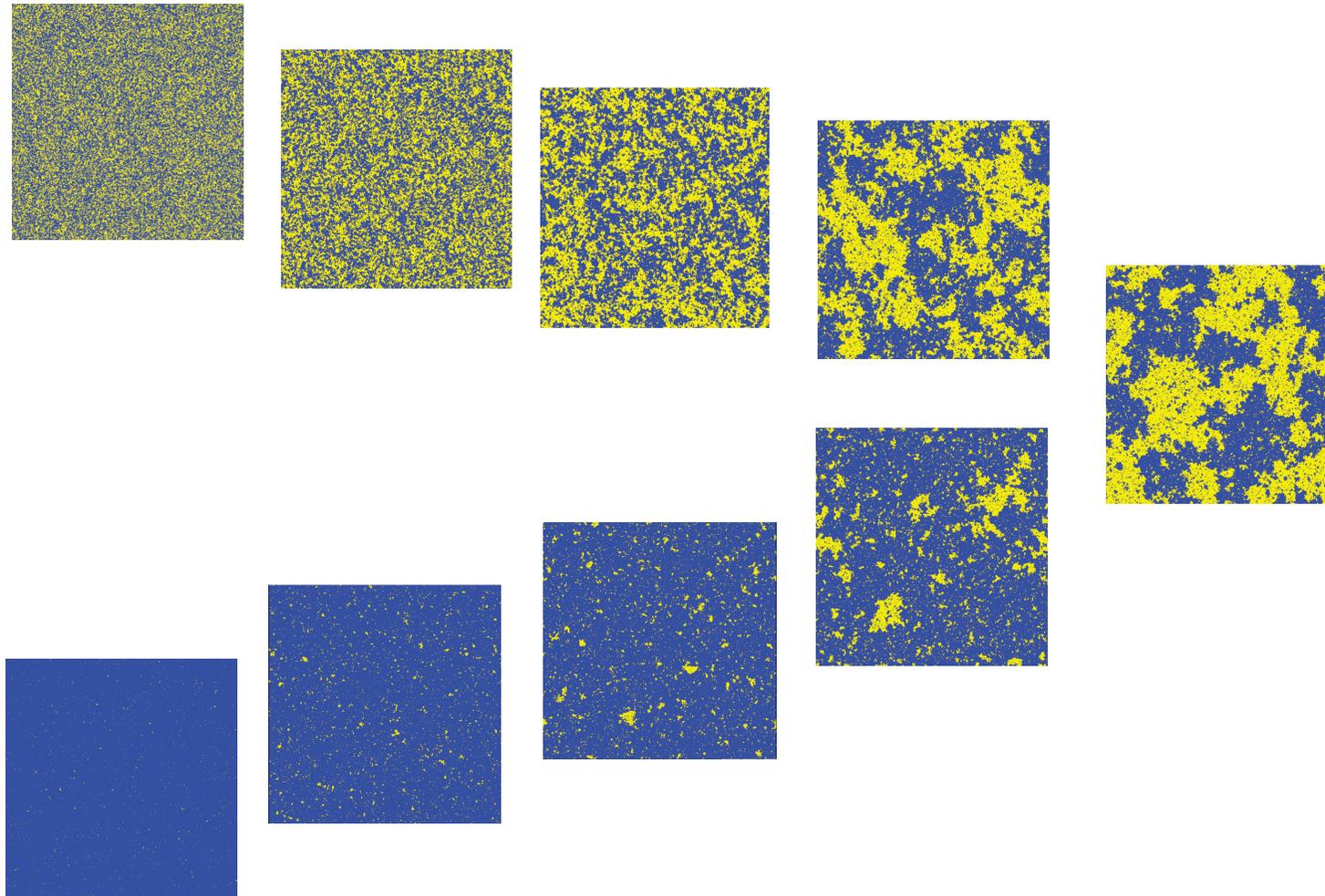


Figura 11: Dipendenza dalla temperatura delle fluttuazioni della magnetizzazione. La figura più a destra corrisponde al punto critico. La metà superiore è la fase disordinata ad alta temperatura, e la metà inferiore è la fase ordinata a bassa temperatura.

5 Teoria di Landau

La teoria di campo medio ci permette di ottenere una espressione approssimata per le proprietà termodinamiche del sistema considerato. Se, tuttavia, vogliamo puntare all'obiettivo più limitato di descrivere il comportamento del sistema in prossimità del punto critico, possiamo ricorrere ad una teoria che è formalmente semplice e più facilmente generalizzabile: la **teoria di Landau**.

Nel suo lavoro del 1937, Landau generalizzò il lavoro di van der Waals, Curie, Weiss e altri che lo avevano preceduto. Come i suoi predecessori, anche Landau fu colpito dalla profonda connessione tra i diversi problemi di transizione di fase. Partendo dal riconoscimento che ogni transizione di fase è una manifestazione di una rottura di simmetria, usò il parametro d'ordine q per descrivere la natura e la portata della rottura della simmetria. Landau scrisse un'espressione per un quantità termodinamica, l'energia libera, in funzione del parametro d'ordine. Analizzò la situazione vicino al punto critico, in modo da poter semplificare la teoria assumendo che il parametro d'ordine fosse piccolo. Usò poi le simmetrie del parametro per limitare ulteriormente i possibili comportamenti del-

l'energia libera. Nel caso più semplice, trovò che il risultato dipendeva due parametri. Un parametro $t = 1 - T_C/T$ misura la deviazione dalla temperatura critica, mentre l'altro, ρ , l'analogo del campo magnetico esterno per un ferromagnete, misura l'estensione della rottura di simmetria da parte dei campi esterni. Landau poi calcolò un'equazione per il parametro d'ordine utilizzando il risultato termodinamico che l'energia libera è minima all'equilibrio termodinamico. Nel calcolare il valore del parametro d'ordine che dà luogo a tale minimo, trovò una equazione cubica per il parametro d'ordine. Questa equazione può essere specializzata al caso in cui non vi è alcuna rottura di simmetria esterna. La sua equazione prevede un salto nel parametro d'ordine come nelle teorie di campo medio dei suoi predecessori.

Esponiamo nel dettaglio la teoria di Landau.

- (1) La prima ipotesi è l'esistenza di un potenziale termodinamico $f(T, q, x)$ che descrive l'energia libera del sistema: q denota il parametro d'ordine (che può essere la magnetizzazione m per un sistema magnetico o, per un fluido, la differenza di densità tra la fase solida e quella liquida); T è la temperatura; x denota le altre variabili necessarie per

specificare lo stato del sistema. Landau introduce quindi l'energia libera "non vincolata"

$$f^L = f^L(T, p, q, x) = f(T, q, x) - p \cdot q \quad (40)$$

in cui q non è necessariamente il valore della magnetizzazione all'equilibrio; p è la variabile coniugata a q . Per $q = 0$ (fase disordinata) $f^L = f$.

(2) La seconda ipotesi è che f^L , e quindi la parte in campo nullo f , sia sviluppabile in serie di Taylor in funzione del parametro d'ordine q nelle immediate vicinanze del punto critico $T - T_C$,

$$f = f_0 + f_1 q + f_2 q^2 + f_3 q^3 + \dots \quad (41)$$

dove $f_0, f_1, f_2, f_3, \dots$ sono funzioni di t e x .

(3) La terza ipotesi è che gli estremi di f^L corrispondano agli stati di equilibrio, vale a dire, l'equazione

$$\frac{\partial f^L}{\partial q} = 0 \quad (42)$$

determina il valore di q all'equilibrio.

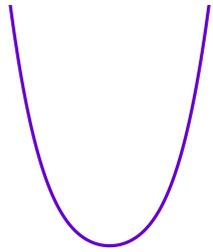
(4) Infine, la quarta ipotesi è che la parte in campo nullo $f(T, q, x)$ deve riflettere le simmetrie del sistema nella fase ad alta temperatura (nel caso magnetico, la simmetria $q \rightarrow -q$ è una simmetria del sistema ad alta temperatura, non vi è infatti una direzione privilegiata). Quindi, lo sviluppo in serie può contenere solo termini in q di potenza pari:

$$f = f_0 + f_2 q^2 + f_4 q^4 + \dots \quad (43)$$

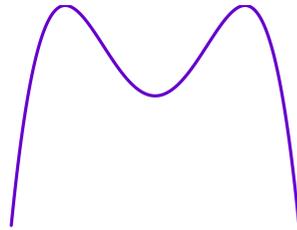
La forma di $f(T, q, x)$ come funzione di q , per piccoli valori di q , è mostrata in fig. 12 per le quattro possibili combinazioni dei segni di f_2 e f_4 . Le due possibilità centrali vanno escluse per ragioni di stabilità, quindi f_4 è positivo. La temperatura critica T_C è semplicemente caratterizzata come la temperatura a cui f_2 cambia di segno.

Il cambiamento del segno di f_2 al punto critico implica che uno sviluppo in serie di f_2 in potenze di $(T - T_C)$ ha la forma

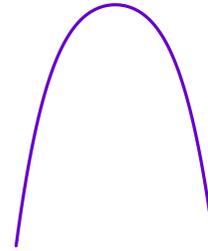
$$f_2 = (T - T_C) f_{2_0} + O[(T - T_C)^2]$$



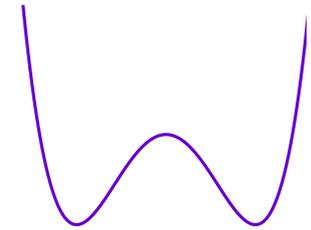
$$f_2 > 0, f_4 > 0$$



$$f_2 > 0, f_4 < 0$$



$$f_2 < 0, f_4 < 0$$



$$f_2 < 0, f_4 > 0$$

Figura 12: Le quattro possibilità per f a piccoli q .

con $f_{2_0} > 0$. Consideriamo adesso l'equazione di equilibrio (42) per $p = 0$:

$$\frac{\partial f}{\partial q} = 2(T - T_C)f_{2_0}q + 4f_4q^3 + \dots = 0.$$

Questa equazione ha soluzioni diverse sopra e sotto il punto critico. Per $T > T_C$, la sola soluzione reale è

$$q = 0 \quad \text{per } T > T_C \quad (44)$$

Sotto T_C la soluzione $q = 0$ corrisponde a un massimo invece che a un

minimo di f , ma ci sono due soluzioni reali corrispondenti ai minimi

$$q = \pm \sqrt{\frac{2f_{20}}{f_4}}(T_C - T)^{1/2} \quad \text{per } T < T_C \quad (45)$$

Questa è la conclusione fondamentale della teoria classica dei punti critici. Il parametro d'ordine diventa spontaneamente non nullo e cresce come $(T_C - T)^{1/2}$ per temperature sotto T_C . L'esponente critico β [si veda l'equazione (26)], valutato sulla base della teoria classica, ha dunque il valore 0.5. Questa conclusione conferma quanto abbiamo già visto per i sistemi magnetici nell'approssimazione di campo medio. La teoria di Landau permette inoltre di determinare gli esponenti critici γ e γ' definiti dalla (28), confermando il risultato $\gamma = \gamma' = 1$ ottenuto con la teoria di campo medio.

Sfortunatamente, i valori di β sperimentalmente misurati per ferromagneti e fluidi sono nell'intervallo tra 0.3 e 0.4. Anche i valori sperimentali di γ e γ' differiscono dai valori teorici: γ risulta compreso tra 1.2 e 1.4, e γ' tra 1 e 1.2.

Questa discrepanza tra valori teorici predetti e risultati sperimentali è sorprendente: la teoria di Landau sembra basata su ipotesi estrema-

mente generali e plausibili. Come è possibile che sia sbagliata?