BIULETYN INFORMACYJNY INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Nr 62 1983

Jacek Bzowski, Jerzy Sado

Instytut Techniki Cieplnej
Politechniki Warszawskiej

PRZEJŚCIA KRYTYCZNE DLA UKŁADU CIECZ-GAZ

W pracy przedstawiono zastosowanie dwóch teorii: teorii katastrof i metody grupy renormalizacyjnej do wyznaczenia wartości indeksów krytycznych dla przejść typu ciecz - gaz.

1. WSTĘP

Badanie przejść fazowych rozwinęło się w wyniku zapotrzebowania techniki na rozwiązanie takich problemów, jak: obiegi cieplne siłowni z niekonwencjonalnymi czynnikami roboczymi np. sodem, wysokoparametrowe (podkrytyczne) instalacje kotłowe, kriogenika, materiały z pamięcią kształtu itp. Zjawiska tu zachodzące mają wspólną cechę: występują w nich przejścia fazowe.

Prowadzenie prac doświadczalnych w obszarze krytycznym jest bardzo trudne z powodu zakłócenia pomiaru przez czujnik pomiarowy, z powodu ekstremalnie wysokich wartości parametrów krytycznych lub z powodu zakłócenia pomiarów przez siły grawitacji w przejściach typu ciecz - gaz. Z tych powodów widać potrzebę takiego rozwoju teorii przejść fazowych, żeby umożliwiła ona ekstrapolację wyników doświadczalnych z jednego rodzaju przejść fazowych na całą klasę tych przejść, niezależnie od rodzaju substancji podlegającej przemianie. Teoria ta musi poprawnie opisywać zachowanie się funkcji i potencjałów termodynamicznych w otoczeniu punktu przejścia fazowego (ze szczególnym uwzględnieniem przejścia krytycznego) i musi pozwolić na obliczenie wartości temperatury krytycznej.

Zachowanie się funkcji termodynamicznych w obszarze około-krytycznym opisuje się poprzez wprowadzenie tzw. indeksów krytycznych. Celem niniejszej pracy jest skrótowe przedstawienie sposobów wyznaczania wartości tych indeksów w oparciu o dwie współczesne teorie: teorię katastrof i tzw. metodę grupy renormalizacyjnej. Jak zostanie to niżej przedstawione, obie wymienione metody są bardzo interesującym teoretycznym aparatem, niemniej konkretnie w dziedzinie przejść fazowych typu ciecz – – gaz wymagają one dalszego dopracowania. Następnie przedstawione zostaną podstawowe pojęcia związane z fizyką zjawiska, wprowadzenie do teorii katastrof oraz jej zastosowanie do przejść fazowych typu ciecz – gaz, wprowadzenie do metody grupy renormalizacyjnej i jej zastosowanie do ww. procesu. W zakończeniu podano krytyczną ocenę otrzymanych wyników.

2. POJĘCIA PODSTAWOWE FIZYKI PRZEJŚĆ FAZOWYCH

2.1. PARAMETR PORZĄDKU

Parametr porządku został wprowadzony przez L a n d a u a w jego teorii przejść fazowych nie pierwszego rodzaju. Teoria ta bada zachowanie się funkcji termodynamicznych w otoczeniu punktu przejścia fazowego. Pomimo tego, że parametr ten został wprowadzony w przejściach fazowych wyższego rzędu, ma on również podstawowe znaczenie w przejściach I rodzaju. W teorii Landaua znajduje się w każdej fazie pewną symetrię, z którą związuje się parametr porządku φ i podczas przejścia fazowego parametr ten zmienia swą wartość przy przejściu od fazy uporządkowanej (tj. o niższej symetrii) do fazy nieuporządkowanej (tj. o wyższej symetrii). Jeśli przy wzroście temperatury parametr ten znika skokowo od pewnej skończonej wartości, będzie to cechą przejścia fazowego I rodzaju. Jeśli natomiast parametr φ będzie malał w sposób ciągły do zera, będzie to cecha przejścia fazowego wyższego rzędu. W takich przejściach nie zachodzi zmiana stanu skupienia, co powoduje skokową zmianę dopiero drugich pochodnych potencjałów termodynamicznych.

Wg [1] punkt przejścia fazowego wyższego rzędu jest punktem osobliwym entalpii swobodnej G. W przejściach fazowych I rodzaju nie ma takiej osobliwości, ponieważ entalpie swobodne w obu fazach mają jednakową wartość, a dodatkowo w każdej z nich entalpia swobodna osiąga minimum. W przejściach fazowych wyższego rzędu cecha ta nie występuje, ponieważ nie jest możliwe powstanie stanu metastabilnego, czyli np. fazy uporządkowanej w obszarze fazy nieuporządkowanej.

Podstawowym założeniem teorii Landaua jest rozwinięcie entalpii swobodnej G w szereg względem parametru porządku wokół punktu przejścia fazowego, czyli

$$G(x,T,\varphi) = \sum_{i=0}^{4} G_i(x,T)\,\varphi^i ,$$

gdzie x jest parametrem intensywnym sprzężonym z φ.

Wartość φ jest oczywiście wyznaczona z warunku równowagi dla zadanych x i T. Rozwinięcie to jest pozornie sprzeczne z uwagą, że przy przejściach wyższych rzędów potencjał G posiada osobliwość w punkcie przejścia fazowego. W teorii zakłada się, że osobliwość występuje dopiero w wyrazach rozwinięcia wyższych od czwartego.

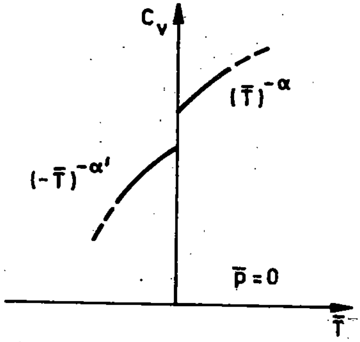
Otrzymane przy pomocy tej teorii wyniki różnią się znacznie od wyników doświadczalnych. Dotyczy to szczególnie zachowania się ciepła właściwego i ściśliwości przy przejściu fazowym krytycznym. Pomimo tego, wprowadzony w tej teorii parametr porządku zaadaptowano do innych teorii.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że parametr ten może mieć różny rząd tensorowy (skalar, wektor itp.), w zależności od rodzaju przejścia fazowego. Dodatkowo należy zauważyć, że w przejściach fazowych I rodzaju nie zawsze można powiązać ten parametr z symetrią układu jak np. w przejściach typu ciecz - gaz.

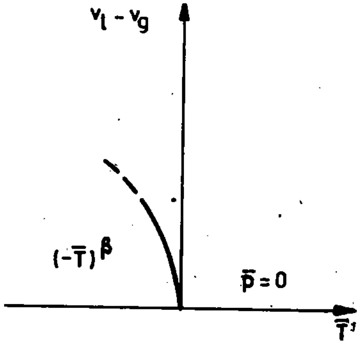
2.2. HIPOTEZA UNIWERSALNOŚCI

Poprzednio wykazano niezgodność teorii z eksperymentem, przy analizie zachowania się pewnych funkcji termodynamicznych w punkcie przejścia fazowego. Wielkości te mogą osiągać w punkcie przejścia fazowego ostre maksima lub **trudno** mierzalne nieciągłości. Dlatego też dla pełnego opisu przejścia fazowego należy narzucić funkcyjną zależność dla opisu zachowania się funkcji termodynamicznych przy krytycznym przejściu fazowym. Zależności te określają tylko zachowanie się funkcji termodynamicznych w obszarze okołokrytycznym, a nie ich wartości w tym obszarze.

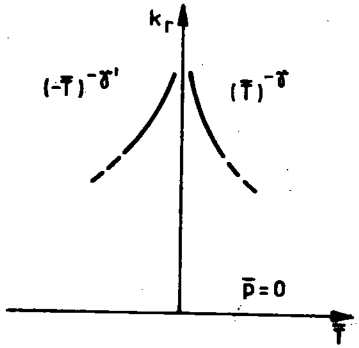
Zależności te dla przejścia I rodzaju typu ciecz - gaz pokazano na rys. 1 ÷ 4. Zachowanie się funkcji termodynamicznych



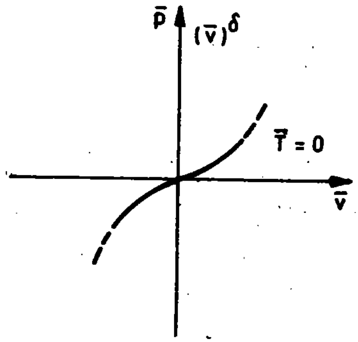
Rys.1. Indeks krytyczny ciepła właściwego



Rys.2. Indeks krytyczny porządku



Rys.3. Indeks krytyczny podatności



Rys.4. Indeks izotermy krytycznej

w okolicy punktu krytycznego przedstawiono jako potęgową zależność pewnych indeksów krytycznych. Parametrem porządku φ jest w tym przypadku $\bar{v} = v - v_c$, a wielkością intensywną sprzężoną z nim jest $\bar{p} = p - p_c$ gdzie p_c i v_c są parametrami krytycznymi.

Zachowanie się funkcji termodynamicznych przy przejściu przez punkt krytyczny opisuje w ten sposób zbiór 6 indeksów krytycznych $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \alpha', \gamma'$, których wartości należy obliczyć teoretycznie lub wziąć z eksperymentu.

Hipoteza uniwersalności mówi, że przejścia fazowe można podzielić na klasy uniwersalności w zależności od wymiaru parametru porządku, a wszystkie przejścia fazowe należące do tej samej klasy powinny mieć podobne wartości indeksów krytycznych, niezależnie od rodzaju przejścia fazowego i od rodzaju substancji.

Istnieją jeszcze dwa indeksy krytyczne związane z fluktuacjami w układzie, w którym zachodzi krytyczne przejście fazowe:

- Indeks strukturalny

  Uwzględnia on wpływ fluktuacji na cały układ. W punkcie krytycznym wszystkie cząstki w całym układzie są **ze sobą** skorelowane, co w statystycznym opisie punktu krytycznego powoduje konieczność rozbiegnięcia się całki objętościowej z funkcji korelacji fluktuacji, czyli

$$\nu_2 = \nu_2(r, T_c) \sim r^{-(d-2-\eta)}, \quad \text{dla} \quad r \to \infty,$$

  gdzie:

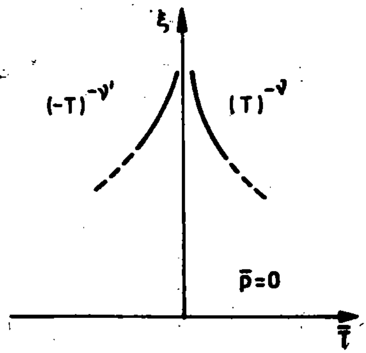
  d – jest wymiarem parametru porządku,

  η – jest strukturalnym indeksem krytycznym.

- Indeks długości korelacji

  Indeks ten uwzględnia zależność funkcji korelacji od temperatury. Jego zależność funkcyjną przedstawiono na rys.5.

W pracy [2] omówiono zagadnienia związane z niezależnością indeksów krytycznych i przedstawiono



Rys.5. Indeks długości korelacji

podstawy teorii skalowania. Teoria skalowania zastosowana do indeksów krytycznych daje relacje wiążące z sobą indeksy i wymiar parametru porządku. Relacje te są następujące:

$$\alpha = \alpha', \quad \gamma = \gamma', \quad \nu = \nu', \quad \beta(\delta - 1) = \gamma', \quad \alpha' + 2\beta + \gamma' = 2,$$

$$2 - \alpha = d\nu, \quad \nu = \frac{\gamma}{2 - \eta},$$

co powoduje, że tylko dwa indeksy są niezależne.

3. TEORIA KATASTROF

3.1. WPROWADZENIE DO TEORII KATASTROF

Teoria katastrof opiera się na koncepcji stabilności strukturalnej wykazującej, że wszystko to co podlega obserwacji powinno być stabilne względem małych zaburzeń stanu otoczenia, czyli inaczej mówiąc, globalne topologiczne zachowanie się modelu nie powinno zmieniać się przy małych zaburzeniach dowolnego z parametrów porządku układu.

Ideę metody można jaśniej przedstawić na przykładzie ogólnego układu gradientowego. Rozpatruje się układ posiadający pewną funkcję potencjalną $E(X)$, gdzie X jest zbiorem współrzędnych uogólnionych (parametrów porządku). Zakłada się, że stacjonarność funkcji jest warunkiem koniecznym i wystarczającym dla równowagi układu, a istnienie minimum funkcji $E(X)$ jest warunkiem koniecznym i wystarczającym dla stabilności układu.

Elementarna teoria katastrof bazuje na rozwinięciu funkcji $E(X)$ w szereg Taylora względem współrzędnych $\bar{x}_i = X_i - X_i^c$, wokół pewnego równowagowego stanu krytycznego C. Po wyeliminowaniu wszystkich niekrytycznych współrzędnych otrzymuje się zbiór aktywnych współrzędnych oddziałujących na niestabilności w otoczeniu punktu krytycznego. Funkcję potencjalną $E(X)$ można przedstawić w postaci sumy pewnych kombinacji współrzędnych aktywnych. Koncepcja strukturalnej stabilności polega na tym, że osobliwość, która jest obrazem punktu krytycznego, da się przedstawić w funkcji pewnej skończonej liczby parametrów. Twórca tej metody Thom [3] w swojej pracy interesował się strukturalną stabilnością dla co najwyżej 4 współrzędnych krytycznych. Wykazał przy tym, że występuje rodzina takich osobliwości. Każda z nich ma własną postać wielomianu na funkcję potencjalną i dla łatwiejszego rozróżnienia ich form geometrycznych nadał im nazwy: ostrze, zakładka, jaskółczy ogon itp. Zestawienie różnych form osobliwości dla wymiarów wyższych niż 4 podano w [4].

Znajdowanie tych osobliwości i znajomość ich własności ułatwia rozwiązanie szeregu zagadnień praktycznych związanych np. z optyką, wyboczeniem sprężystym, reakcjami chemicznymi, przepływem płynu i z przejściami fazowymi.

3.2. TEORIA KATASTROF W ZASTOSOWANIU DO PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Jedną z najwcześniejszych prac ilustrujących katastrofę typu ostrze, była transformacja równania van der Waalsa zrobiona przez Fowlera [5]. Następnie dla wielu innych przejść fazowych stworzono podobne modele, np. dla ferromagnetyzmu Weissa [6], dla teorii Tizza [7]. Uogólniając te prace można wykazać, że teoria Landaua i teoria pola uśrednionego [8] dają się wyprowadzić z elementarnej teorii katastrof. Dyskusję tego zagadnienia zawarto w pracach: [6], [9], [10]. W tej ostatniej pracy wprowadzono klasyfikację lokalnych **struktur** diagramów fazowych jako odmianę elementarnej teorii katastrof zmodyfikowaną przez położenie nacisku na stabilność diagramów fazowych. Zastosowano tę metodę do różnych przejść fazowych: magnetyków, ferroelektryków, mieszaniny $He^3 - He^4$ i punktów trójkrytycznych. Wykorzystując hipotezę uniwersalności wyznaczono indeksy krytyczne β i δ o wartościach zbliżonych do wyznaczonych wg teorii Landaua.

Dudek [11] adaptował katastrofę typu motyl do badania zachowania się punktu potrójnego. W [12] zastosowano katastrofę typu ostrze do badania takich przejść fazowych jak działanie laserowe, ferroelektryki, ferromagnetyki i stopy wieloskładnikowe.

Stosowanie hipotezy uniwersalności jest dyskusyjne, ponieważ teoretycznie obliczone wartości indeksów krytycznych często nie zgadzają się z ich wartościami zmierzonymi. Doświadczenie ze stosowania teorii Landaua lub innych teorii stabilnościowych sugeruje, że każdy punkt krytyczny w przejściu fazowym jest związany z osobliwością, która go "organizuje", a opis zachowania się funkcji termodynamicznych jest poprawny wszędzie, z wyłączeniem punktu krytycznego. Można uznać, że osobliwość ta jest cechą właściwą przejścia krytycznego i stosować hipotezę uniwersalności tylko w otoczeniu punktu krytycznego.

Przechodząc do opisu przejścia typu ciecz - gaz wprowadza się podwójny zapis - jeden z oznaczeniami termodynamicznymi a drugi formalny. Dla opisu prostego ciała termodynamicznego wprowadza się dwa parametry kontrolne: s - entropię i v - objętość, a funkcją potencjalną jest energia wewnętrzna $u = u(s,v)$, stąd

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv ,$$

oraz

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v \quad \text{i} \quad -p = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s ,$$

$$du = T\,ds - p\,dv .$$

W zapisie formalnym powyższe ma następującą postać

$$u(s,v) \equiv u(x_1,x_2), \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x_1}\right)_{x_2} = p_1, \quad \left(\frac{\partial u}{\partial x_2}\right)_{x_1} = p_2 ,$$

$$du = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 .$$

W zapisie tym $u(x_1,x_2)$ odpowiada $E(X)$ z punktu 3.1. Przestrzeń (p_1,p_2,x_1,x_2) nosi nazwę przestrzeni fazowej. Posiada ona naturalną strukturę symplektyczną. Punkt krytyczny odpowiada stanowi (p_c,T_c,s_c,v_c), tj. $(p_1^c, p_2^c, x_1^c, x_2^c)$.

Wprowadzając współrzędne lokalne $(p - p_c,\ T - T_c,\ s - s_c,$ $v - v_c)$, czyli

$$\left(p_1 - p_1^c,\ p_2 - p_2^c,\ x_1 - x_1^c,\ x_2 - x_2^c\right) \equiv (\bar{p}_1,\ \bar{p}_2,\ \bar{x}_1,\ \bar{x}_2).$$

oraz rozwijając w szereg Taylora funkcję potencjalną

$$\bar{u} = \bar{u}(\bar{x}_1,\bar{x}_2) = u\left(\bar{x}_1 + x_1^c,\ \bar{x}_2 + x_2^c\right) - p_1^c\bar{x}_1 - p_2^c\bar{x}_2.$$

Pierwsza zasada termodynamiki przyjmie postać

$$d\bar{u} = \bar{p}_1 d\bar{x}_1 + \bar{p}_2 d\bar{x}_2.$$

Stosując transformację Legendre'a: $\bar{g} = \bar{u} - \bar{p}_1\bar{x}_1 - \bar{p}_2\bar{x}_2$ otrzymuje się

$$d\bar{g} = -\bar{x}_1 d\bar{p}_1 - \bar{x}_2 d\bar{p}_2.$$

Entalpia swobodna osiąga w stanie równowagi minimum, a przy przejściu fazowym wartości $\bar{g}$ są zachowane w obu fazach, natomiast pochodne $\bar{g}$, czyli ciepło właściwe c_p i współczynnik izotermicznej ściśliwości rozbiegają się w przejściu krytycznym, tj. dla $\bar{p}_1 = 0$ i $\bar{p}_2 = 0$. Współrzędne lokalne X_i $(i = 1 \ldots 4)$ stanowią mapę współrzędnych przestrzeni fazowej w obszarze okołokrytycznym. Zbiór stanów równowagi układu termodynamicznego w przestrzeni fazowej 4-wymiarowej jest reprezentowany przez 2-wymiarową rozmaitość Lagrange'a określoną przez funkcję $\bar{u}$. Rzutując tę rozmaitość na przestrzeń konfiguracyjną otrzymuje się odwzorowanie o wymiarze 2. Odwzorowanie to jest lokalnym dyfeomorfizmem, ale w punktach osobliwych rząd różniczki jest niższy. Punkty osobliwe tworzą kontur. Po redukcji tego konturu (przez małe zaburzenia) otrzymuje się najprostsze nieusuwalne osobliwości [13]. Dla prostego ciała termodynamicznego, a ogólniej dla rozmaitości Lagrange'a o wymiarze 2, jedną z normalnych postaci osobliwości jest typ określony jako $\pm A_3$ - odpowiada on izolowanemu punktowi krytycznemu. Związana jest z nim funkcja tworząca

$$f = \pm x_1^4 + \left(x_2 + x_1^2\right)^2.$$

Sklasyfikowanie osobliwości i stąd znajomość funkcji tworzącej pozwala wyznaczyć postać funkcji $\bar{g}$ (entalpii swobodnej) w obszarze okołokrytycznym. Nie wchodząc w szczegóły zawiłych przekształceń [14] z otrzymanej postaci funkcji $\bar{g}$ wyznaczono wartości następujących indeksów krytycznych:

$$\bar{v} \sim \bar{T}^{\beta}, \quad k_T \sim \bar{T}^{-\gamma'}, \quad \bar{p} \sim \bar{v}^{\delta}.$$

Wynoszą one odpowiednio $\beta = 1/2$, $\gamma' = 1$, $\delta = 3$.

Korzystając z teorii skalowania wyznaczono wartości pozostałych indeksów $\alpha = \alpha' = 0$, $\gamma = \gamma' = 1$, $\nu = 2$, $\eta = 1{,}5$.

4. METODA GRUPY RENORMALIZACYJNEJ W ZASTOSOWANIU DO PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Metoda grupy renormalizacyjnej (MGR) została stworzona na bazie teorii skalowania przez Wilsona w 1971 r. [15]. Metoda ta pozwala w pewnych przypadkach z dowolną dokładnością wyznaczyć indeksy krytyczne, a z nich zachowanie się funkcji termodynamicznych w bezpośrednim sąsiedztwie punktu krytycznego. W wyniku zastosowania formalizmu MGR otrzymuje się wyrażenia na indeksy krytyczne w postaci rozwinięć względem parametru $\varepsilon = 4 - d$, gdzie d jest wymiarem przestrzeni. Jak z powyższego wynika, otrzymane szeregi są tym szybciej zbieżne im mniejszy jest parametr ε, co prowadzi do uzyskiwania dokładnych rezultatów dla przestrzeni o wymiarze zbliżonym do 4. Dla wymiaru $d = 3$, a więc dla $\varepsilon = 1$ można wykazać, że otrzymane szeregi są asymptotycznie zbieżne. MGR została pierwotnie zastosowana do modelu Isinga dla przejść fazowych w ferromagnetykach. Uogólniając, polega ona na pewnej redukcji liczby stopni swobody układu przez mniejszy zestaw efektywnych stopni swobody. Wykonuje się to w kolejnych krokach. W każdym kroku liniowa gęstość stopni swobody redukowana jest b-krotnie, gdzie b jest parametrem większym od jedności, a mniejszym od stosunku promienia korelacji ξ do stałej sieci a. W każdym kroku należy wyznaczyć efektywne oddziaływanie, tj. efektywny hamiltonian H_i dla efektywnych stopni swobody.

Postępowanie to prowadzi się do momentu otrzymania efektywnego hamiltonianu H_n, dla którego $b^n a \approx \xi$.

Uzyskana tą drogą formuła rekurencyjna, określająca transformacje kolejnych efektywnych stałych oddziaływania, pozwala na wyznaczenie indeksu krytycznego długości korelacji, a punkty stałe transformacji GR mogą być związane z istnieniem punktu krytycznego. Dla przejścia fazowego ciecz - gaz pierwszym krokiem jest wyznaczenie odpowiedniej postaci hamiltonianu wyjściowego H_o [16]. Rozważa się wielką kanoniczną funkcję rozdziału Ξ dla jednoskładnikowego układu S cząstek oddziałujących poprzez potencjał centralny $\varphi(r)$. Zakłada się, że potencjał $\varphi(r)$ jest potencjałem o niezbyt długim zasięgu - taki układ cechuje granica termodynamiczna. Układ S zawiera punkt krytyczny C odpowiadający przejściu ciecz - gaz. Zakłada się, że potencjał oddziaływania może być rozłożony na część przyciągającą $v(r)$ i część odpychającą $\Phi(r)$: $\varphi(r) = \Phi(r) - v(r)$, a $\Phi(r)$ jest częścią krótkozasięgową. Wprowadza się teraz układ odniesienia R, który różni się od S jedynie zastąpieniem potencjału $\varphi(r)$ jego częścią odpychającą Φ. R cechuje granica termodynamiczna, lecz nie zawiera punktu krytycznego. W ten sposób wielka funkcja rozdziału Ξ_R układu R jest regularna w otoczeniu punktu C, a krytyczne własności Ξ mogą być ujęte w stosunku $Q = \Xi/\Xi_R$ w otoczeniu C.

Po szeregu przekształceń można wykazać, że:

$$Q \sim \int \exp(-H_o)\, \Pi_k d\sigma_k ,$$

gdzie:

$$H_o = -\alpha_o V^{\frac{1}{2}} \sigma_o + \sum_{n=2} V^{1-\frac{n}{2}} \sum_{k_1 \ldots k_n} U_{n,o}(k_1, \ldots, k_n) \sigma_{k_1} \ldots \sigma_{k_n} ,$$

$$\alpha_o = \alpha'' + V^{-\frac{1}{2}} \langle n_o \rangle_R ; \quad n_k = V^{-\frac{1}{2}} \sum_i^n \exp(-ikr_i) ,$$

$$U_{2,o}(k,k') = \frac{1}{2} \delta_{k+k'} \left(\beta^{-1} \vartheta_k^{-1} - \langle n_k n_{-k} \rangle_{cR} \right); \quad \beta = \left(k_B T \right)^{-1} ,$$

$$\alpha = \mu \left(k_B T \right)^{-1}; \quad \alpha' = \alpha - \alpha_R + \frac{1}{2} \beta \vartheta(0); \quad \alpha'' = \alpha' / \beta \vartheta_o ,$$

$$U_{n,o}(k_1,\ldots,k_n) = -V^{\frac{n}{2}-1} \langle n_{k_1},\ldots,n_{k_n}\rangle_{cR}/n! \qquad n \geqslant 3$$

$\langle \ldots \rangle_{cR}$ oznacza średnią kumulantową.

U_n posiadają następujące własności wymagane dla dalszego rozwinięcia teorii

a) U_n są ograniczone i niezależne od V i α,

b) U_n znikają, chyba że $\sum_1^n k_i = 0$,

c) U_n mają znikające pierwsze i ograniczone drugie pochodne po k_i przy $k_1 = k_2 = \ldots = k_n = 0$,

d) $U_2(k,-k) > 0$, jeżeli $k \gg K$ dla pewnej wartości K.

Cały powyższy wywód miał na celu wyprowadzenie wyrażenia na początkowy hamiltonian H_o. Startując z wyrażenia na H_o można wygenerować w oparciu o MGR sekwencję hamiltonianów H_i podobnych do H_o ale z α_o i $U_{n,o}$ zastąpionymi przez α_i i $U_{n,i}$. W pierwszym kroku całkowanie przeprowadza się po wszystkich σ_k z $k > K$ i przeskalowuje się $k \to k/K$.

W każdej kolejnej iteracji całkowanie prowadzi się po σ_k z $b^{-1} < k < 1$ i przeskalowuje się $k \to bk$, $V \to b^dV$, $\sigma_{ik} \to b^{1-\eta/2}\sigma_{i+1,bk}$, α_{i+1}, $U_{n,i+1}$ są wyrażane przez α_i i $U_{n,i}$ przez relację rekurencyjną podobną do zastosowanej w modelu Isinga. Różnicą jest pojawienie się $U_{n,i}$ dla nieparzystych $n \geqslant 3$ (związanej z brakiem symetrii inwersji występującej w układach magnetycznych). W szczególnym przypadku obecność składnika $U_{3,i}$ uniemożliwia otrzymanie stabilnego ustalonego punktu. Można temu zapobiec przez zmianę skalowania σ_{io} (tj. σ_{ik} dla $k = 0$): $\sigma_{i,o} \to b^{1-\eta/2}\sigma_{i+1,o} + q_i$, gdzie q_i są dobierane w ten sposób, aby wartość $U_{3,i}(0,0,0)$ znikała. Przy tej zmianie skalowania można dowieść, że dla dostatecznie małego parametru $\varepsilon = 4 - d$ i przy właściwym doborze η stabilny stały punkt jest dany przez $\alpha_i = U_{2n+1,i} = 0$, $U_{2n,i} = U_{2n}^*$, gdzie U_{2n}^* jest stałym punktem w modelu Isinga, odpowiadająca wartość jest $q_i = 0$. Jeżeli (α,β) są odpowiednio dobrane, tj. równe (α_c,β_c), wtedy wartości α_i i $U_{n,i}$ będą zbiegały się do tego stałego punktu i wystąpią wszystkie konsekwencje teorii Wilsona zastosowanej dla modelu Isinga. W szczególności indeksy krytyczne γ i η będą takie same dla punktu krytycznego przejścia ciecz - gaz jak dla modelu Isinga, to jest $\gamma = 7/4$ i $\eta = 1/4$.

5. ZAKOŃCZENIE

Jak wynika z przedstawionych wyżej wywodów obie omawiane teorie prowadzą do różnego zestawu indeksów krytycznych. W tablicy 1 zestawiono dane eksperymentalne indeksów krytycznych dla przejścia ciecz - gaz dla szeregu czynników termodynamicznych. Już pobieżna analiza tych wartości wskazuje na znaczne odstępstwa w wartościach między teorią i eksperymentem.

Tablica 1

Czynnik	T_c [K]	α	β	γ	δ	η
CO_2	304,16	0,125	0,3447 ±0,0007	1,20 ±0,02	4,20	-
SF_6	318,73	0,14	0,350 ±0,006	1,16 ±0,03	4,30 ±0,04	0,13
Xe	289,74	0,08	0,344 ±0,003	1,203 ±0,02	4,4 ±0,4	
He^3	3,3105	0,3	0,361 ±0,001	1,15 ±0,03	-	-
	5,1885	0,127	0,3554 ±0,0028	1,15 ±0,001	-	-

Wydaje się, że teoria katastrof może być znakomitym aparatem służącym do opisu przejścia fazowego, natomiast próby opisu zachowania się funkcji termodynamicznych w obszarze okołokrytycznym są związane z uwzględnieniem nieskończenie wielu zmiennych wpływających na funkcję potencjalną $\overline{g}$ i model dwuwymiarowy stanowi zbyt grube przybliżenie rzeczywistości. Metoda grupy renormalizacyjnej umożliwia korelację zmiennych w całej rozpatrywanej objętości, natomiast jej słabością jest warunek małości $\varepsilon = 4 - d$, co prowadzi do modeli teoretycznych odbiegających od rzeczywistości. Wydaje się jednak, że to z nią należy wiązać nadzieje na poprawny teoretyczny opis zjawiska w obszarze krytycznym.

BIBLIOGRAFIA

[1] L a n d a u L., L i f s z y c E.: Fizyka statystyczna. PWN 1959.

[2] K l a m u t J., D u r c z e w s k i K., S z n a j d J.: Wstęp do fizyki przejść fazowych. Ossolineum 1979.

[3] T h o m R.: Structural Stability and Morphogenesis. Benjamin 1975.

[4] Z e e m a n E.C.: Catastrophe Theory. Scientific American, 234 (1976), p.65.

[5] F o w l e r D.H.: The Riemann - Hugoniot Catastrophe and van der Waals Equation, Towards a Theoretical Biology, t. 4, Waddington C.H. ed., Univ. Press 1972.

[6] P o s t o n T., S t e w a r t I.N.: Catastrophe Theory and its Applications. Pitman 1976.

[7] R a o C.N.R., R a o K.J.: Phase Transitions in Solids. McGraw-Hill 1978.

[8] B a d e r P., B z o w s k i J., S a d o J.: Stabilność przejść fazowych. Politechnika Warszawska 1981, etap I, B z o w s k i J., S a d o J. Politechnika Warszawska 1982, etap II.

[9] O' S h e a D.: An Exposition of Catastrophe Theory and its Applications to Phase Transitions. Queen's Paper in Pure and Appl. Math., 47 (1977).

[10] V e n d r i k M.C.M.: A Classification of Phase Diagrams by Means of "Elementary" Catastrophe Theory. Physics, 99A (1979), p. 103.

[11] D u k e k G.: The 180° Rule at Triple Points: a Consideration Based on Modified Butterfly Model. Structural Stability on Physics. Guttinger W. ed., Springer 1979.

[12] K e l l e r K., D a n g e l m a y r G., E i k e m a i r H.: Phase Diagrams and Catastrophes. Structural Stability in Physics. Guttinger W. ed., Springer 1979.

[13] A r n o l d W.I.: Normalnyje formy fukcij wblizi wyrożdiennych kriticzeskich toczek, gruppy Wejla A_k, D_k, E_k i łagranżewy osobiennosti. Funkcjonalnyj Analiz, 6 (1972).

[14] J a n e c z k o S.: Teoria stabilnych osobliwości i przejścia fazowe (praca doktorska). Politechnika Warszawska 1981.

[15] W i l s o n K.G.: Renormalisation Group and Critical Phenomena. Phys. Rev., B4 (1971), p. 3174.

[16] H u b b a r d J., S c h o f i e l d P.: Wilson Theory of a Liquid - Vapour Critical Point. Phys. Letters, 40A (1972) p. 245.

КРИТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ - ГАЗ

К р а т к о е с о д е р ж а н и е

В работе приводятся данные относительно применения двух теорий: теории катастроф и метода ренормализационной группы для определения значений критических индексов для переходов типа жидкость - газ.

CRITICAL TRANSITIONS FOR A LIQUID-GAS SYSTEM

S u m m a r y

In this paper there is presented the application of two theories, i.e. theory of cathastrophes and renormalization group method, for determining critical exponents for liquid - gas phase transitions.