

# TRANSIZIONI DI FASE

## 3.1 Classificazione delle transizioni di fase

La fisica delle transizioni di fase fa parte della meccanica statistica. Per transizione di fase di un sistema fisico s'intende il passaggio da una fase ad un'altra fase del sistema. Ciò comporta una variazione delle proprietà fisiche come ad esempio la densità, la conducibilità elettrica, la magnetizzazione, la struttura cristallina e così via. In presenza di una transizione di fase si hanno singolarità dell'energia libera e/o delle sue derivate. In questo capitolo tratteremo le transizioni di fase di equilibrio che avvengono in corrispondenza del minimo dell'energia del sistema che subisce la transizione. Inoltre, tratteremo le transizioni di fase classiche, cioè quelle transizioni che avvengono a temperatura diversa dallo zero assoluto. È da notare che transizioni di fase classiche possono essere anche presenti in sistemi descritti da una Hamiltoniana quantistica. Occorre tenere presente che esistono in natura anche transizioni di fase (per lo più studiate in ambito classico) che avvengono fuori dall'equilibrio, ma non verranno discusse in questo capitolo.

Diamo una prima, seppure restrittiva, classificazione delle transizioni di fase. Essa è basata sulla termodinamica del sistema che subisce la transizione di fase al momento della transizione. Una quantità fondamentale che dà indicazione precisa della termodinamica di un sistema è rappresentata dall'ENTROPIA  $S$ . Una variazione di entropia  $\Delta S$  corrisponde sempre ad una variazione di calore  $\Delta Q$  che avviene ad una determinata temperatura  $T$ , cioè si ha in generale  $\Delta Q = T \Delta S$ . Nel caso delle transizioni di fase si parla di variazione di CALORE LATENTE  $\Delta Q_l$ .

Si definiscono transizioni di fase del PRIMO ORDINE o di PRIMA SPECIE quelle transizioni nelle quali si ha un rilascio oppure un assorbimento di CALORE LATENTE nel punto di transizione. Poichè il calore latente è legato all'entropia si ha in generale  $\Delta Q_l = T_t \Delta S$  dove  $T_t$  è la temperatura della transizione,  $\Delta Q_l = Q_{l2} - Q_{l1}$  e  $\Delta S = S_2 - S_1$  dove 1 e 2 indicano le due fasi. La fase 1 è la fase iniziale, mentre la fase 2 è quella finale. In particolare,  $Q_{l1}$  è il calore latente della fase 1,  $Q_{l2}$  è il calore latente della fase 2,  $S_1$  è l'entropia della fase 1 ed  $S_2$  è l'entropia della fase 2. La relazione  $\Delta S = S_2 - S_1$  implica che  $S_1 \neq S_2$  nel punto di transizione. Quindi, le transizioni di fase del primo ordine sono caratterizzate da un salto o DISCONTINUITÀ dell'ENTROPIA. Il salto dell'entropia è finito. Analizziamo, ad esempio, la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas caratterizzata

da  $\Delta Q_l = T_l (S_g - S_l)$  oppure da  $\Delta Q_l = T_l (S_l - S_g)$  dove  $S_g$  è l'entropia del gas ed  $S_l$  è l'entropia del liquido. Nel passaggio dalla fase liquida a quella gassosa si ha rilascio di calore latente per cui  $\Delta Q_l > 0$ . La quantità  $\Delta Q_l = T_l (S_g - S_l)$  deve infatti essere liberata per portare il sistema dalla coesistenza fase liquida - fase gassosa alla fase gassosa alla temperatura di evaporazione. Ciò comporta un aumento dell'entropia in corrispondenza della transizione che passa dal valore  $S_l$  della fase liquida al valore  $S_g$  della fase gassosa in modo tale che  $S_g - S_l > 0$ . Questo significa quindi che l'entropia è discontinua nel punto di transizione, cioè  $S_g \neq S_l$ . Analogamente la transizione inversa dalla fase gassosa alla fase liquida è caratterizzata da un assorbimento di calore latente, cioè si ha  $\Delta Q_l < 0$ . La quantità di calore  $\Delta Q_l = T_l (S_l - S_g)$  deve essere assorbita e ciò corrisponde ad una diminuzione di entropia passando da gas a liquido, cioè  $S_l - S_g < 0$ . Anche questa disuguaglianza implica la discontinuità dell'entropia nel punto di transizione, cioè  $S_g \neq S_l$ . Da notare che la liberazione o l'assorbimento del calore latente da parte del sistema in esame nel punto di transizione è provocato da una variazione della pressione effettuata dall'esterno ad una certa temperatura.

D'altra parte, sono transizioni di fase CONTINUE o del SECONDO ORDINE o di SECONDA SPECIE oppure di ORDINE PIÙ ELEVATO (più elevato del primo ordine) quelle transizioni nelle quali NON si ha rilascio od assorbimento di CALORE LATENTE, cioè si ha che  $\Delta Q_l = 0$ . In questo caso in corrispondenza del punto di transizione non si ha una variazione di entropia fra la fase 1 e la fase 2, cioè  $S_1 = S_2$ . Quindi si dice che in questa classe di transizioni l'ENTROPIA varia con CONTINUITÀ durante la transizione.

Tuttavia, per inquadrare le transizioni di fase in una classificazione più generale all'interno della quale rimanga valida la classificazione appena discussa, si parte dalla grandezza fondamentale che caratterizza un sistema dal punto di vista della termodinamica statistica, cioè l'ENERGIA LIBERA. Si studia il suo comportamento e quello delle sue derivate. L'energia libera dipende dalle variabili INTENSIVE del sistema come la temperatura  $T$ , la pressione  $P$ , il campo magnetico  $H$ , il campo elettrico  $E$  e così via. Le variabili intensive godono della proprietà per cui, per un aumento del numero  $N$  delle particelle costituenti il sistema, tendono ad un limite finito. Tali variabili possono essere controllate dall'esterno. Le variabili coniugate ESTENSIVE, quali ad esempio il volume  $V$  (coniugato della pressione  $P$ ), l'entropia  $S$  (coniugata della temperatura  $T$ ), il momento di dipolo magnetico  $\mu$  (coniugato del campo magnetico  $H$ ) ed il momento di dipolo elettrico  $p$  (coniugato del campo elettrico  $E$ ) si ottengono derivando l'energia libera rispetto alle corrispondenti variabili

intensive. Le variabili estensive godono della proprietà per cui, per  $N$  che cresce, crescono come  $N$ . In altre parole, una grandezza è estensiva quando, aumentando in condizioni di equilibrio termodinamico la quantità di materia, cioè il numero  $N$  di particelle del sistema, essa aumenta linearmente con  $N$ . Anche l'energia libera e l'energia interna  $U$  sono grandezze estensive.

Per classificare le transizioni di fase si fa riferimento al POTENZIALE TERMODINAMICO a pressione costante (riferito ad un fluido dove la pressione è una variabile intensiva importante), detto anche potenziale grancanonico o ENERGIA LIBERA di Gibbs o ENTALPIA LIBERA di Gibbs espressa da  $G(T,P)=U-TS+PV$  per un fluido e da  $G(T,H)=U-TS+\mu H$  per un magnete. In particolare  $PV$  è il lavoro per un fluido, mentre  $\mu H$  è il lavoro per un magnete. Si fa riferimento anche al POTENZIALE TERMODINAMICO a volume costante od ENERGIA LIBERA di Helmholtz  $F(T,V)=U-TS$ . Questa definizione di energia libera è valida sia per un fluido che per un magnete.

La definizione di potenziale termodinamico a pressione costante per un fluido, riferito all'energia libera di Gibbs, origina dalla seguente argomentazione. Essa fa riferimento al fatto che, per definizione, l'energia libera nei cambiamenti di fase che avvengono reversibilmente in un fluido (per esempio la fusione, l'evaporazione o la sublimazione) deve mantenersi costante. Tali cambiamenti di fase avvengono a temperatura ed a pressione costante. Il primo principio della termodinamica espresso in forma differenziale per un fluido può essere espresso nella forma  $TdS-dU=PdV$  dove  $PdV$  è il lavoro svolto dal fluido. In una trasformazione isoterma (a temperatura costante) reversibile si ha che  $TdS=d(TS)$ , poiché  $dT=0$  per cui si può riscrivere il primo principio della termodinamica nella forma  $d(TS)-dU=PdV$ . Considerando poi una trasformazione isobara (a pressione costante) reversibile vale la relazione  $PdV=d(PV)$ , poiché  $dP=0$  da cui il primo principio della termodinamica assume la forma  $-d(U-TS+PV)=0$ . Si definisce quindi  $G=U-TS+PV$  in modo tale che  $dG=0$ , cioè  $G$  = costante. A causa della trasformazione isobara adoperata per definire  $G$  si parla di potenziale termodinamico a pressione costante. Per analogia questa definizione di  $G$  è stata poi estesa al caso di magnete sostituendo al lavoro  $PV$  il lavoro  $\mu H$ .

Un'analogia argomentazione vale per definire il potenziale termodinamico a volume costante riferito all'energia libera di Helmholtz. In questo caso si fa riferimento alle reazioni chimiche che avvengono a temperatura e volume costante. Si ha quindi, in base alla argomentazione precedente, che in una trasformazione isoterma (a temperatura costante) reversibile  $d(TS)-dU=PdV$ .

Considerando poi una trasformazione isocora (a volume costante) reversibile si ha che  $PdV = 0$ , poiché  $dV = 0$ . Quindi, si può riscrivere il primo principio della termodinamica nella forma  $-d(U - TS) = 0$ . Si definisce  $F = U - TS$  in modo tale che  $dF = 0$ , cioè  $F = \text{costante}$ . A causa della trasformazione isocora adoperata per definire  $F$  si parla di potenziale termodinamico a volume costante.

La differenziazione fra un sistema fluido ed un sistema magnetico riguardo alla definizione di  $F$  è dovuta alla diversa energia interna  $U$  che in un caso è quella di un fluido e nell'altro quella di un magnete. La relazione fra  $G$  ed  $F$  è quindi data da  $G = F + PV$  per un fluido e  $G = F + \mu H$  per un magnete. Entrambe le forme di energia libera sono funzioni di stato, cioè dipendono solo dallo stato iniziale e dallo stato finale della trasformazione.

Determiniamo le espressioni delle forme differenziali di  $G$  e di  $F$  per un fluido. In forma differenziale per un fluido si ha  $dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$ . A partire da primo principio della termodinamica si può scrivere  $dU = TdS - dW$  dove  $dW$  è il lavoro infinitesimo che nel caso di un fluido è  $dW = PdV$ . Sostituendo a  $dU$  l'espressione  $dU = TdS - PdV$  valida per un fluido si trova che

$$dG = -SdT + VdP$$

Invece, si ha che  $dF = dU - TdS - SdT$  per cui, sostituendo in  $dF$  l'espressione  $dU = TdS - PdV$ , si ricava

$$dF = -SdT - PdV$$

Per un sistema magnetico il differenziale dell'energia interna assume la forma  $dU = TdS - \mu dH$  con  $dW = \mu dH$ . Poiché  $dG = dU - TdS - SdT + \mu dH + Hd\mu$  si ricava

$$dG = -SdT + Hd\mu$$

e

$$dF = -SdT - \mu dH$$

essendo  $dF = dU - TdS - SdT$ .

Indicando con la lettera  $\Lambda$  la generica variabile estensiva, esse sono espresse dalle derivate parziali di  $G$  rispetto alle corrispondenti variabili intensive, cioè

$$\Lambda = \pm \left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_c \quad (3.1)$$

dove con  $h$  si è indicata la generica variabile intensiva rispetto alla quale si effettua la derivata e con  $c$  l'insieme delle altre variabili intensive che devono essere assunte costanti quando si effettua la derivata.

Il primo tentativo di classificazione delle transizioni di fase, basato sul comportamento delle derivate dell'energia libera di Gibbs rispetto alle variabili termodinamiche nel punto di transizione fu fatto da Ehrenfest. Tale tentativo si rivelò poi incompleto. L'incompletezza di tale classificazione deriva dal fatto che è stata creata basandosi sulla teoria di campo medio che rappresenta un metodo di calcolo approssimato. È ben noto che la teoria di campo medio risulta inesatta in vicinanza della transizione, poichè trascura le fluttuazioni del parametro d'ordine. In base a questo tipo di classificazione si definiscono transizioni di fase del PRIMO ORDINE o di PRIMA SPECIE quelle transizioni nelle quali una delle DERIVATE PRIME dell'energia libera fatta rispetto ad una variabile termodinamica intensiva risulta DISCONTINUA nel punto di transizione. La discontinuità (salto) nel punto di transizione è finita. Invece le transizioni di fase del SECONDO ORDINE o di SECONDA SPECIE sono le transizioni nelle quali una delle DERIVATE SECONDE dell'energia libera fatta rispetto ad una variabile intensiva risulta DISCONTINUA nel punto di transizione. Anche in questo caso la discontinuità (salto) nel punto di transizione è finita. In questo schema potrebbero esserci anche transizioni di fase del terzo, quarto ordine e così via. Se si indicano le energie libere della fase 1 e della fase 2 con  $G_1$  e  $G_2$  deve valere, nello schema di Ehrenfest, la seguente disuguaglianza nel punto di transizione  $P_0$

$$\left. \frac{\partial^n G_1}{\partial h^n} \right|_{P_0} \neq \left. \frac{\partial^n G_2}{\partial h^n} \right|_{P_0}$$

con  $n = 1, 2, 3, \dots$  ed  $h$  l'insieme delle variabili intensive. Se  $n=1$  la transizione di fase è del primo ordine, se  $n = 2$  è del secondo ordine e così via.

Il difetto maggiore di tale classificazione sta nel fatto che non include la possibilità che in una transizione di fase del secondo ordine la derivata seconda dell'energia libera possa essere anche infinita. Basti pensare che, secondo lo schema di Ehrenfest, il calore specifico, che è proporzionale alla derivata seconda dell'energia libera fatta rispetto alla temperatura, nella transizione ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete, nella transizione ordine  $\leftrightarrow$  disordine delle leghe binarie e nella transizione  $\lambda$  dell'elio liquido dovrebbe avere una discontinuità finita alla temperatura critica a causa del fatto che vengono trascurate le fluttuazioni del parametro d'ordine (si veda il paragrafo 3.2). Invece, dalle misure e dai modelli analitici esatti risulta che, per queste transizioni di fase, il calore specifico diverge nel punto di transizione.

Lo schema più moderno di classificazione delle transizioni di fase è dovuto a Fisher. In base a questo schema sono classificate come TRANSIZIONI DI FASE DEL PRIMO ORDINE o DI

PRIMA SPECIE quelle transizioni nelle quali si ha discontinuità finita di una delle derivate prime dell'energia libera di Gibbs  $G$  fatte rispetto ad una delle variabili intensive nel punto di transizione. Sono anche dette TRANSIZIONI DI FASE ORDINARIE. In questo tipo di transizioni deve quindi risultare discontinua nel punto di transizione  $P_0$  ad esempio una delle seguenti derivate di  $G$ , cioè

$$\left. \frac{\partial G_1}{\partial T} \right|_{P_0} \neq \left. \frac{\partial G_2}{\partial T} \right|_{P_0} \quad (3.2a)$$

$$\left. \frac{\partial G_1}{\partial P} \right|_{P_0} \neq \left. \frac{\partial G_2}{\partial P} \right|_{P_0} \quad (3.2b)$$

$$\left. \frac{\partial G_1}{\partial H} \right|_{P_0} \neq \left. \frac{\partial G_2}{\partial H} \right|_{P_0} \quad (3.2c)$$

$$\left. \frac{\partial G_1}{\partial E} \right|_{P_0} \neq \left. \frac{\partial G_2}{\partial E} \right|_{P_0} \quad (3.2d)$$

In particolare, la disuguaglianza (3.2a) implica che  $S_1 \neq S_2$ . Infatti in generale si ha che

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{N,P,H,E...} \quad (3.3)$$

dove i pedici indicano che la derivata parziale rispetto a  $T$  è fatta a costanti  $N, P, H, E \dots$ . Quindi, tenendo presente Eq.(3.2a) e la definizione di entropia in Eq.(3.3) per cui si ha  $S_1 \neq S_2$ , si ritrova la definizione di transizione di fase del primo ordine discussa precedentemente nell'ambito di un criterio di classificazione più restrittivo basata sul calore latente. Infatti, anche in base alla classificazione più generale, può avvenire una transizione di fase del primo ordine caratterizzata da una discontinuità dell'entropia nel punto di transizione a cui corrisponde un rilascio od un assorbimento di calore latente.

La disuguaglianza (3.2b) implica invece che  $V_1 \neq V_2$ , poiché

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{N,T,H,E...} \quad (3.4)$$

dove la derivata parziale rispetto a  $P$  è fatta a costanti  $N, T, H, E \dots$ .

La disuguaglianza (3.2c) dà  $M_1 \neq M_2$  poiché la magnetizzazione  $M$  per un sistema di  $N$  atomi in un volume  $V$  è definita come

$$M = - \frac{N}{V} \left( \frac{\partial G}{\partial H} \right)_{N,T,P,E...} \quad (3.5)$$

Tale definizione può anche essere espressa mediante l'energia libera di Helmholtz  $F$  più spesso utilizzata per descrivere il comportamento dei sistemi magnetici come già visto nel capitolo

MAGNETISMO. Infatti, vale l'uguaglianza  $-\frac{N}{V}\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right) = -\frac{N}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)$  ricordandosi di usare la

seguente forma differenziale per l'energia libera di Gibbs, cioè  $dG = -S dT - \mu dH$ . Sono

TRANSIZIONI DI FASE CONTINUE O DI ORDINE PIÙ ELEVATO (più elevato cioè del primo ordine) le transizioni nelle quali tutte le derivate prime dell'energia libera sono continue e risulta

invece DISCONTINUA (con discontinuità FINITA) od INFINITA (DIVERGENTE) UNA delle

DERIVATE SECONDE dell'energia libera nel punto di transizione. Di conseguenza nel punto

critico si può avere la discontinuità finita espressa matematicamente dalla disuguaglianza

$\left.\frac{\partial^2 G_1}{\partial h^2}\right|_{P_0} \neq \left.\frac{\partial^2 G_2}{\partial h^2}\right|_{P_0}$ , ma è anche possibile che  $\left.\frac{\partial^2 G_1}{\partial h^2}\right|_{P_0} \rightarrow \pm\infty$  e  $\left.\frac{\partial^2 G_2}{\partial h^2}\right|_{P_0} \rightarrow \pm\infty$ . Questo ultimo caso non è

incluso nella classificazione di Ehrenfest. Sono chiamate continue a causa del fatto che le corrispondenti derivate prime sono continue nel punto di transizione. Poichè tali transizioni sono

legate ad una discontinuità o ad una divergenza di una delle derivate seconde di  $F$ , talvolta vengono

denominate TRANSIZIONI DI FASE DEL SECONDO ORDINE o DI SECONDA SPECIE

richiamando lo schema di Ehrenfest. Inoltre, poichè avvengono in corrispondenza del punto critico

(si vedano i paragrafi seguenti), esse prendono anche il nome di TRANSIZIONI DI FASE

CRITICHE. Il punto critico è per definizione il punto in cui avviene una transizione di fase critica.

Non è escluso, pur essendo improbabile, che in alcune transizioni anche tutte le derivate seconde di

$G$  siano continue e che invece una delle derivate  $n$ -esime (con  $n > 2$ ) di  $G$  risulti discontinua od

infinita nel punto di transizione. In questo caso si parla di transizioni di fase di ordine  $n$  con  $n = 3,$

$4, \dots$  richiamando ancora lo schema di Ehrenfest.

In linea di principio, se tutte le derivate dell'energia libera fino all'ordine  $n$  considerato (con  $n$  sufficientemente elevato) sono continue, significa che il sistema NON ha una transizione di fase.

Tuttavia, fatte le dovute eccezioni, poichè nelle transizioni di fase maggiormente note ci si limita a

studiare il comportamento delle derivate fino all'ordine  $n = 2$ , nella realtà basta che risultino

continue tutte le derivate prime e tutte le derivate seconde dell'energia libera perchè si possa

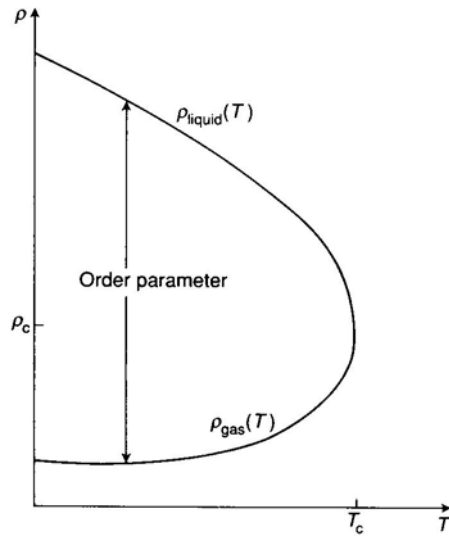
affermare che un sistema NON ha una transizione di fase.

## 3.2 Parametro d'ordine e transizioni di fase

Per caratterizzare una transizione di fase molto spesso si ricorre ad una grandezza fisica che rappresenti, salvo qualche eccezione, la principale differenza qualitativa fra una fase e l'altra. Tale grandezza, introdotta da Landau nel 1937, prende il nome di PARAMETRO D'ORDINE. Ogni transizione di fase è caratterizzata da un parametro d'ordine. Il parametro d'ordine è una variabile fisica che dà una misura del livello di ordine in un sistema. Nella maggior parte dei casi descrive molti dei riarrangiamenti della struttura che avvengono a causa della transizione di fase. Permette quindi di distinguere fra le due fasi coinvolte nella transizione. Esso può essere una grandezza scalare, una grandezza vettoriale oppure in certi casi una grandezza tensoriale. Tuttavia, quando ad esempio il parametro d'ordine è rappresentato da una grandezza vettoriale si prende il suo valore medio e si considera l'intensità (modulo) che assume per rappresentarlo graficamente. Se il parametro d'ordine è una grandezza scalare può essere reale o complesso. Nel caso in cui è reale può essere positivo o negativo. Il parametro d'ordine viene definito nella maggior parte dei casi per transizioni di fase in cui si ha un cambio della simmetria del sistema a cui corrisponde una variazione dell'ordine, ma può essere definito anche nelle transizioni di fase in cui non vi è un cambio di simmetria e di conseguenza neppure un cambio di ordine.

Diamo ora qualche esempio di transizioni di fase e dei corrispondenti parametri d'ordine che le caratterizzano. A parte la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas, tutte le transizioni di fase che verranno discusse in questo paragrafo sono continue o critiche. Per quanto riguarda la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas la sua peculiarità che la contraddistingue rispetto alle altre transizioni di fase è quella di non essere caratterizzata da una fase più ordinata rispetto all'altra. Tuttavia, anche per questa transizione è conveniente definire un parametro d'ordine. Una grandezza fondamentale che subisce variazione durante la transizione sia per la fase liquida che per quella gassosa e che dà una misura dell'ordine è rappresentata dalla densità. È conveniente scegliere come parametro d'ordine la differenza fra la densità del liquido  $\rho_{\text{liquid}}$  che risulta la più elevata e la densità del gas  $\rho_{\text{gas}}$ ; si ha quindi che  $\Psi = \rho_{\text{liquid}} - \rho_{\text{gas}}$  come illustrato in figura. Il grafico si riferisce a come varia la densità del liquido e del gas lungo la curva della pressione di vapore (si veda il paragrafo 3.2.1).





In corrispondenza del punto critico  $P_c = (T_c, \rho_c)$ , cioè del punto in cui una distinzione fra la fase liquida e la fase gassosa non è più possibile, la densità del liquido eguaglia quella del gas ed entrambe sono uguali alla densità critica  $\rho_c$ .

Se invece si studia la transizione di fase tipica di un sistema ferromagnetico, cioè la transizione ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete (es. Ferro (Fe)) in funzione della temperatura è conveniente scegliere come parametro d'ordine la magnetizzazione media del sistema. Il parametro d'ordine risulta diverso da zero nella fase più ordinata, cioè nel ferromagnete ed è invece uguale a zero nella fase disordinata. I sottocasi corrispondenti sono rappresentati dalla transizione di fase per un sistema antiferromagnetico, cioè la transizione di fase antiferromagnete (es. Ossido di Manganese (MnO))  $\leftrightarrow$  paramagnete e quella ferrimagnete (es. Magnetite ( $\text{FeO} \times \text{Fe}_2 \text{O}_3$ ))  $\leftrightarrow$  paramagnete. In entrambi i casi il parametro d'ordine è ancora rappresentato dalla magnetizzazione media di ogni sottoreticolo del sistema. Esso risulta diverso da zero nelle fasi ferromagnetica, antiferromagnetica e ferrimagnetica ed è zero nella fase paramagnetica.

La transizione di fase ferroelettrico  $\leftrightarrow$  paraelettrico viene descritta analogamente alla transizione di fase ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete ed avviene per effetto della temperatura. Si sceglie come parametro d'ordine della fase ferroelettrica la polarizzazione elettrica media. Nella fase disordinata paraelettrica il parametro d'ordine si annulla analogamente al caso del paramagnete.

Nel caso della transizione di fase elio superfluido ( $^4\text{He}$ )  $\leftrightarrow$  elio fluido detta transizione  $\lambda$ , è invece opportuno scegliere come parametro d'ordine una quantità complessa rappresentata dalla funzione d'onda del condensato, cioè  $\phi = |\phi| e^{i\varphi}$  dove  $\varphi$  è la fase. La funzione d'onda è diversa da zero nella fase superfluida e risulta zero nella fase di fluido normale. Per la transizione superconduttore  $\leftrightarrow$

conduttore il parametro d'ordine è rappresentato nell'ambito della teoria microscopica BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) nella fase superconduttiva dal gap complesso in energia  $\Delta = \text{Re}\Delta + i\text{Im}\Delta$ , mentre nella teoria fenomenologica di Landau-Ginzburg il parametro d'ordine è simile al caso della transizione dell'elio superfluido, cioè è dato da  $\phi = |\phi| e^{i\varphi}$  funzione d'onda complessa del superconduttore. In entrambe le teorie il parametro d'ordine risulta zero nella fase di conduzione normale. Nella transizione di fase ordine  $\leftrightarrow$  disordine causata dalla temperatura ed avente luogo a  $T = 733$  K il parametro d'ordine nella fase ordinata è dato dalla differenza di concentrazione atomica dei sottoreicoli. Se ad esempio si considerano reticoli di ottone, lega composta da ferro (Fe) e rame (Cu), si può definire il parametro d'ordine come  $\Psi = N_{\text{Cu}} - N_{\text{Zn}}$ , cioè come la differenza fra il numero di atomi di Cu  $N_{\text{Cu}}$  e quello di atomi di Zn  $N_{\text{Zn}}$  in un dato sottoreicolo. Nella transizione di fase che coinvolge una separazione chimica di due fasi, come nel composto  $\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{16}$ , il parametro d'ordine può essere rappresentato dalla differenza di concentrazione  $n$  delle due sostanze, cioè  $\Psi = n_{\text{CCl}_4} - n_{\text{C}_7\text{F}_{16}}$ . In quest'ultimo caso è evidente l'analogia con la transizione liquido  $\leftrightarrow$  gas. Nelle transizioni di fase strutturali viene scelto come parametro d'ordine lo spostamento del generico atomo. Un esempio di transizione di fase strutturale è quella dal ferro (Fe) *bcc* (a corpo centrato) a Fe *fcc* (facce centrate) e viceversa (transizione  $\alpha$ -Fe (Ferrite)  $\leftrightarrow$   $\gamma$ -Fe (Austenite)) che avviene per effetto della temperatura a  $T = 1183$  K. Un altro esempio di transizione di fase strutturale che ha luogo per effetto della temperatura riguardante il composto  $\text{SrTiO}_3$  (titanato di stronzio) elencato in tabella. In particolare a  $T = 105$  K si ha il passaggio da una struttura cubica ad una struttura tetragonale. Altre transizioni di fase strutturali avvengono in altri materiali polimorfi sia per effetto della temperatura che per effetto della pressione. Se la transizione superfluida ( $^4\text{He}$ )  $\leftrightarrow$  elio fluido viene studiata nell'ambito della condensazione di Bose-Einstein si può assumere come parametro d'ordine il numero medio di occupazione del livello del condensato con momento  $\vec{p} = 0$ , cioè  $\langle n \rangle_{\vec{p}=0}$ . Un esempio di transizione di fase fra le più significative che ha più di un parametro d'ordine è quella del liquido cristallino. Infine anche in ambito cosmologico sono presenti numerosi esempi di transizioni di fase che hanno avuto luogo a causa dell'espansione e del raffreddamento dell'universo caratterizzate ciascuna da un parametro d'ordine.

Nella tabella seguente sono indicate alcune fra le principali transizioni di fase appena discusse. Nella prima e nella terza colonna sono elencati rispettivamente le fasi ed i parametri d'ordine corrispondenti, mentre la seconda colonna si riferisce ad esempi di materiali in cui avviene la transizione.

| Transition                      | Example  | Order parameter                 |
|---------------------------------|--|---------------------------------|
| ferromagnetic <sup>a</sup>      | Fe   | magnetization                   |
| antiferromagnetic <sup>a</sup>  | MnO  | sublattice magnetization        |
| ferrimagnetic <sup>a</sup>      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                   | sublattice magnetization        |
| structural <sup>b</sup>         | SrTiO <sub>3</sub>                               | atomic displacements            |
| ferroelectric <sup>b</sup>      | BaTiO <sub>3</sub>                               | electric polarization           |
| order-disorder <sup>c</sup>     | CuZn   | sublattice atomic concentration |
| phase separation <sup>d</sup>   | CCl <sub>4</sub> +C <sub>7</sub> F <sub>16</sub> | concentration difference        |
| superfluid <sup>e</sup>         | liquid <sup>4</sup> He                           | condensate wavefunction         |
| superconducting <sup>f</sup>    | Al, Nb <sub>3</sub> Sn                           | ground state wavefunction       |
| liquid crystalline <sup>g</sup> | rod molecules                                    | various                         |

Nel caso delle transizioni di fase CONTINUE o CRITICHE si ha il passaggio da una fase PIÙ SIMMETRICA ad una fase MENO SIMMETRICA o viceversa. Ciò significa che la simmetria della fase più simmetrica è più alta di quella della fase meno simmetrica. Quindi in una transizione di fase continua (critica) lo stato del sistema, rappresentato dal parametro d'ordine, varia con continuità nel punto critico (punto in corrispondenza del quale avviene la transizione di fase critica), mentre la simmetria corrispondente varia con salti passando da una fase più simmetrica ad una meno simmetrica e viceversa. A causa però del carattere continuo della transizione la restrizione è rappresentata dal fatto che la simmetria nel punto di transizione coincide con la simmetria di una delle due fasi. La fase più simmetrica è quella MENO ORDINATA, mentre quella meno simmetrica è quella PIÙ ORDINATA. La fase meno ordinata ha parametro d'ordine nullo, mentre la fase più ordinata ha parametro d'ordine diverso da zero. Nella maggioranza dei casi la fase più simmetrica è quella a temperatura più elevata, mentre quella meno simmetrica è a temperatura più bassa. Per semplificare la descrizione si definisce la fase più simmetrica come simmetrica e la fase meno simmetrica come asimmetrica. Questa proprietà non può in generale essere estesa alle transizioni di fase del primo ordine. Infatti, anche se in questo tipo di transizioni si ha quasi sempre un cambio di simmetria fra le due fasi come per le transizioni continue, le simmetrie delle due fasi possono non avere nulla in comune fra di loro, a causa del fatto che il cambiamento di simmetria non è soggetto ad alcuna restrizione nel punto di transizione. Fra le transizioni di fase del primo ordine l'unica eccezione è rappresentata dalla transizione di fase liquido ↔ gas dove non si ha un cambio di simmetria fra le due fasi, poichè ogni punto di un fluido ha le stesse proprietà di un qualsiasi altro punto e sia il liquido sia il gas hanno la stessa simmetria.

### 3.2.1 Transizioni di fase del primo ordine

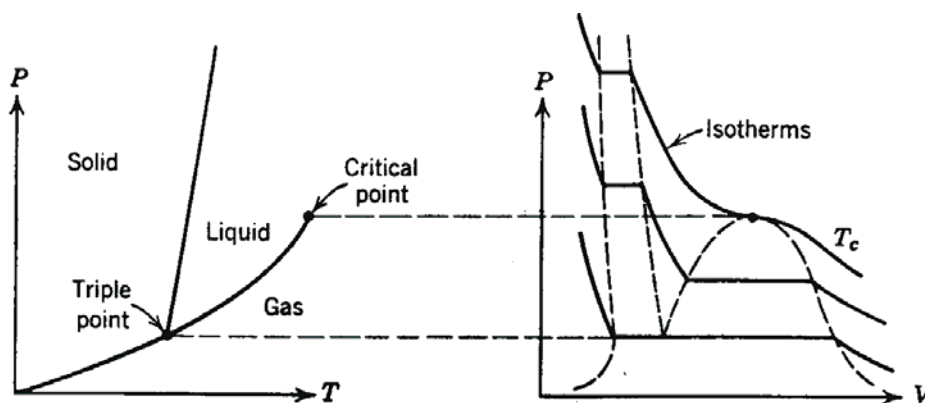
Diamo qualche esempio di transizioni di fase del primo ordine. L'esempio più classico è rappresentato dalla transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas anche detta liquido  $\leftrightarrow$  vapore. Sono anche transizioni di fase del primo ordine le transizioni di fase solido  $\leftrightarrow$  liquido e solido  $\leftrightarrow$  gas, perchè anche in questi casi si ha un rilascio (assorbimento) di calore latente durante la transizione a cui corrisponde una discontinuità dell'entropia fra le due fasi.

Nel pannello di sinistra in figura è rappresentato il diagramma di fase pressione-temperatura ( $P$ - $T$ ) di una sostanza (come ad esempio l'acqua) con l'evidenza delle 3 fasi realizzate per diversi valori di  $P$  e di  $T$  corrispondenti rispettivamente allo stato solido, liquido e gassoso. Il punto del diagramma in cui coesistono le 3 fasi viene chiamato PUNTO TRIPLO ( $P_{tr}$ ,  $T_{tr}$ ). Nel caso dell'acqua esso corrisponde ad una temperatura  $T_{tr} = 273.16$  K e ad una pressione  $P_{tr} = 6 \times 10^2$  Pascal. Le 3 linee che dividono le 3 coppie di fasi (solido  $\leftrightarrow$  gas, solido  $\leftrightarrow$  liquido e liquido  $\leftrightarrow$  gas) sono linee di transizioni di fase del primo ordine. In particolare, la curva che separa la fase solida da quella gassosa prende il nome di curva di sublimazione, la linea che separa la fase solida da quella liquida è detta curva di fusione ed infine la linea fra la fase liquida e quella gassosa viene detta curva di pressione di vapore. Anche nel punto triplo la transizione di fase è del primo ordine. Riportando i punti appartenenti alle linee delle transizioni di fase sulle isoterme del diagramma pressione-volume ( $P$ - $V$ ) del pannello di destra si nota che, durante la transizione di fase, non solo la temperatura, ma anche la pressione rimane costante.

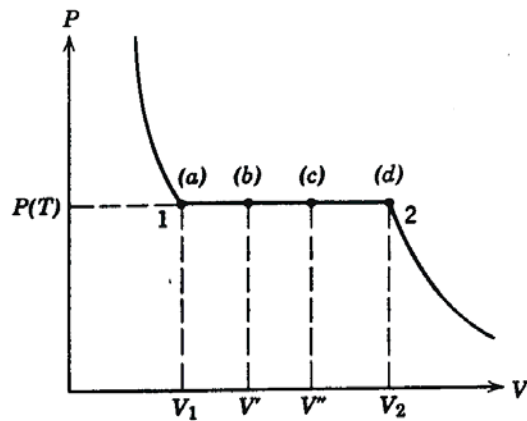
Supponiamo di studiare più in dettaglio la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas come prototipo di transizione di fase del primo ordine e di passare dalla fase liquida alla fase gassosa variando la pressione  $P$  (in particolare  $P$  deve diminuire) a temperatura  $T$  costante. Ciò significa che si deve seguire idealmente una linea parallela all'asse della pressione  $P$  che attraversa la curva di pressione di vapore andando dalla fase liquida alla fase gassosa. Quando il calore latente liberato durante la transizione si aggiunge gradualmente al liquido si forma la miscela liquido  $\leftrightarrow$  gas ed il volume totale del sistema aumenta. Infatti, poiché il gas ha una densità più bassa del liquido, il volume della miscela si espande per mantenere costante la massa fino ad un punto in cui è presente solo gas. Questa transizione di fase si verifica fino al PUNTO CRITICO ( $P_C$ ,  $T_C$ ) escluso. Il punto critico segna quindi il limite della transizione di fase del primo ordine liquido  $\leftrightarrow$  gas. Nel punto critico la transizione è continua o critica e le due fasi diventano indistinguibili. Per l'acqua il punto critico si realizza per  $P_C = 2.2 \times 10^7$  Pascal e per  $T_C = 647$  K. Per  $P \geq P_C$  e per  $T \geq T_C$  non si parla più di

transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas, poichè le due fasi diventano indistinguibili. Si può fare un ragionamento analogo quando si considera la transizione di fase dalla fase gassosa alla fase liquida. In questo caso si sottrae calore latente al gas. Questo porta alla formazione della miscela gas-liquido e, poiché il liquido che va via via formandosi ha densità più elevata del gas, il volume della miscela diminuisce per mantenere costante la massa fino a che si arriva ad avere solo liquido.

A differenza della transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas, la transizione di fase solido  $\leftrightarrow$  liquido è sempre del primo ordine e quindi la linea di transizione non presenta mai un punto critico. Anche la transizione solido  $\leftrightarrow$  gas è sempre del primo ordine. La linea di transizione corrispondente parte in  $P = 0$  e  $T = 0$  e termina nel punto triplo ( $P_{tr}$ ,  $T_{tr}$ ). Anche nel punto triplo la transizione di fase è del primo ordine.



Nella figura sottostante è messa in evidenza una sola isoterma. In corrispondenza ad un certo valore di pressione e di temperatura sono indicati alcuni valori del volume della miscela liquido  $\leftrightarrow$  gas durante la transizione di fase (rispettivamente  $V'$  e  $V''$ ). Per  $V = V_1$  si ha solo liquido e per  $V = V_2$  si ha solo gas. Per i valori intermedi si ha una miscela di liquido e gas. La pressione  $P(T)$  costante a cui avviene la transizione è detta **PRESSIONE DI VAPORE**.



Si può realizzare la transizione liquido  $\leftrightarrow$  gas anche variando la temperatura  $T$  mantenendo costante la pressione  $P$ . In questo caso si deve seguire idealmente nel diagramma  $P$ - $T$  una linea parallela all'asse delle  $T$ . Per passare da liquido a gas si deve aumentare la temperatura  $T$  che porta ad un aumento dell'energia cinetica delle molecole. Tale energia diventa ad un certo punto più elevata dell'energia d'interazione fra le molecole (ad esempio energia di interazione di dipolo ed energia del legame idrogeno). Questo aumento di energia dà origine alla fase gassosa alla temperatura di transizione. Viceversa, per passare da gas a liquido si abbassa la temperatura  $T$ . In questo modo l'energia d'interazione delle molecole diventa paragonabile all'energia cinetica che diminuisce a causa della diminuzione di  $T$ . A causa di ciò si generano fluttuazioni di densità che inizialmente persistono su brevi distanze e ben determinati tempi. Ad un certo istante di tempo le fluttuazioni diventano di grandezza tale che si separa la fase liquida alla temperatura di transizione.

È interessante studiare anche l'andamento dell'energia libera di Gibbs  $G$  in corrispondenza della transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas supponendo di passare ad esempio da liquido a gas. Nella pratica risulta comodo studiare l'andamento dell'energia libera di Gibbs per unità di massa indicata con  $g$  in funzione della temperatura  $T$  a fissata pressione  $P$  ed in funzione della pressione  $P$  a fissata temperatura  $T$ . La funzione  $g$  diminuisce al crescere di  $T$ , mentre aumenta al crescere di  $P$  passando dalla fase liquida alla fase gassosa. Nel punto di transizione  $g$  mostra una cuspidè nell'andamento in funzione di  $T$  in corrispondenza della temperatura di transizione ed in quello in funzione di  $P$  in corrispondenza della pressione di vapore. L'energia libera  $G$  presenta lo stesso comportamento di  $g$ . La cuspidè è indice della non-analiticità di  $g$  e di  $G$ . Ciò quindi implica la discontinuità delle corrispondenti derivate prime di  $G$  nella fase 1 (fase liquida) e nella fase 2 (fase gassosa) in questi punti di transizione  $P_0$ , cioè

$$\left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P \neq \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P$$

$$\left( \frac{\partial G_1}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T \neq \left( \frac{\partial G_2}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T$$

La discontinuità rispetto a  $T$  implica una discontinuità dell'entropia nel punto di transizione, poiché

$$S_1 = - \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P \quad \text{e} \quad S_2 = - \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P. \quad \text{Invece, la discontinuità rispetto a } P \text{ porta ad una}$$

discontinuità del volume alla transizione, poiché  $V_1 = \left( \frac{\partial G_1}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T$  e  $V_2 = \left( \frac{\partial G_2}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T$ . In particolare

si ha  $S_1 \neq S_2$  e  $V_1 \neq V_2$ . A partire dall'andamento delle curve di  $g$  in funzione di  $T$  a  $P$  costante e di  $P$  a  $T$  costante si ricava rispettivamente che

$$S_2 - S_1 = - \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P - \left( - \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P \right) = - \left( \frac{\partial G_2}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P + \left( \frac{\partial G_1}{\partial T} \Big|_{P_0} \right)_P > 0$$

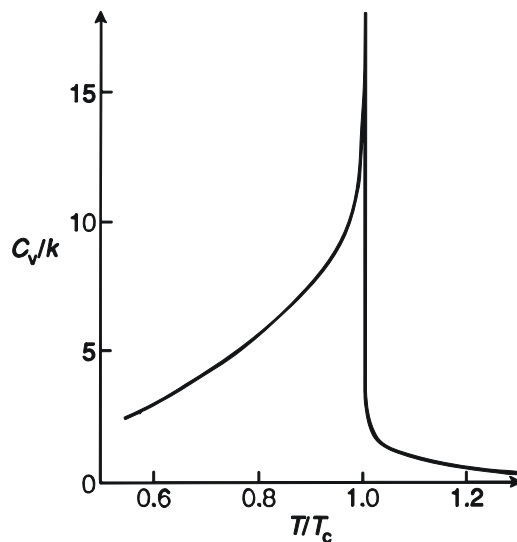
$$V_2 - V_1 = \left( \frac{\partial G_2}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T - \left( \frac{\partial G_1}{\partial P} \Big|_{P_0} \right)_T > 0$$

cioè che  $S_2 > S_1$  e  $V_2 > V_1$ . Quindi, nel punto di transizione sia l'entropia che il volume della fase gassosa (fase 2) sono maggiori rispetto ai corrispondenti valori della fase liquida (fase 1). In modo analogo si può discutere la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas supponendo di passare da gas a liquido.

E' da notare che la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas non è accompagnata da un cambiamento nella simmetria del sistema a causa del disordine in cui sono sistemati gli atomi di un fluido. Per questa ragione tale transizione costituisce un'eccezione, poiché in tutte le transizioni di fase si ha un cambio di simmetria del sistema incluse le transizioni solido  $\leftrightarrow$  liquido e solido  $\leftrightarrow$  gas. Infatti, gli atomi del solido sistemati in un reticolo, a differenza di quelli del gas, non sono tutti equivalenti a causa della presenza dei legami chimici e di una struttura ordinata. Il solido è quindi più ordinato, ma meno simmetrico rispetto ad un fluido che ha invece il grado massimo di simmetria, poiché ogni atomo è equivalente ad un altro.

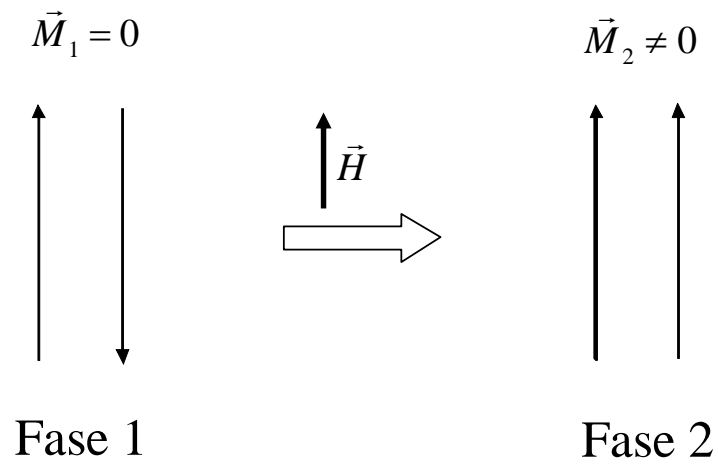
Infine è interessante studiare cosa accade per un fluido nell'intorno del punto critico per mettere in evidenza cosa contraddistingue una transizione di fase critica. In figura è mostrato l'andamento del calore specifico dell'Argon (esempio di fluido) misurato a volume costante in funzione della temperatura. Il calore specifico a volume costante per un fluido vale  $c_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ . Poiché  $s = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$

si ricava  $c_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$ , cioè il calore specifico è proporzionale alla derivata seconda dell'energia libera. Per  $T < T_C$  si ha la fase liquida, mentre per  $T > T_C$  si ha la fase gassosa. Si nota che, in corrispondenza del punto critico, il calore specifico diverge. Infatti, come già sottolineato, nel punto critico ( $P_c, T_c$ ) la transizione di fase liquido  $\leftrightarrow$  gas diviene critica ed, in base alla classificazione delle transizioni di fase, si deve avere la discontinuità o la divergenza di una delle derivate seconde dell'energia libera. Nel caso in esame una delle derivate seconde dell'energia libera diverge, quella rispetto alla temperatura.

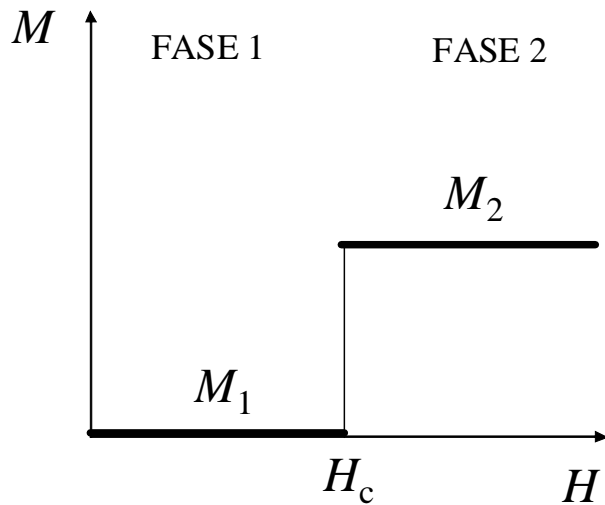


Un altro esempio di transizione di fase del primo ordine è rappresentato nei sistemi antiferromagnetici da discontinuità della magnetizzazione a causa dell'applicazione di un campo magnetico esterno  $\vec{H}$  come mostrato in figura.





Ad esempio, prima dell'applicazione di  $\vec{H}$  la magnetizzazione nella fase 1 è  $\vec{M}_1 = 0$ . Dopo l'applicazione di  $\vec{H}$  la magnetizzazione nella fase 2 passa ad un valore  $\vec{M}_2 \neq 0$  come si nota in figura dove sono rappresentate le magnetizzazioni totali (in forma scalare) nella fase 1 e nella fase 2 per un certo valore di campo esterno  $H_c$  denominato campo critico



Poichè la magnetizzazione è proporzionale alla derivata prima dell'energia libera fatta rispetto al campo esterno si ha discontinuità di una delle derivate prime dell'energia libera e la transizione di fase è del primo ordine. In particolare indicando con  $F_1$  ed  $F_2$  l'energia libera di Helmholtz rispettivamente della fase 1 e della fase 2 si ha  $-\frac{N}{V}\left(\frac{\partial F_1}{\partial H}\right)_{P_0,T} \neq -\frac{N}{V}\left(\frac{\partial F_2}{\partial H}\right)_{P_0,T}$ , poichè  $M_1 \neq M_2$ .

### 3.2.2 Transizioni di fase continue o critiche

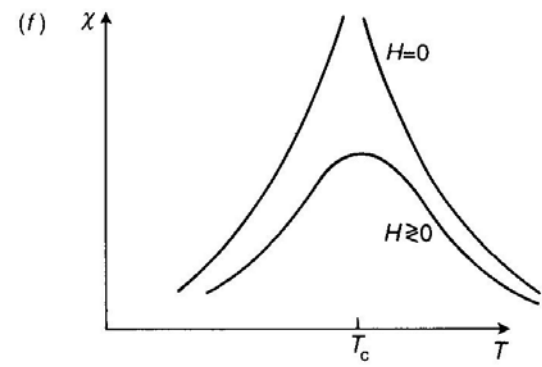
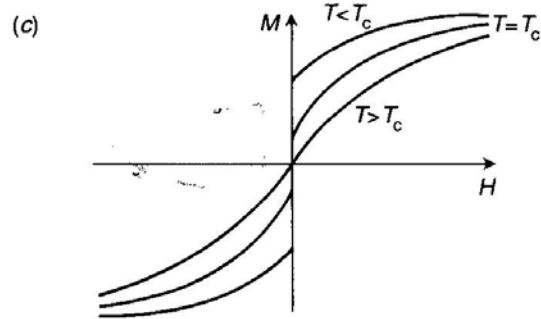
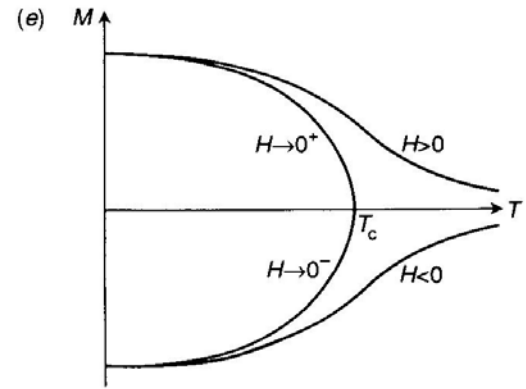
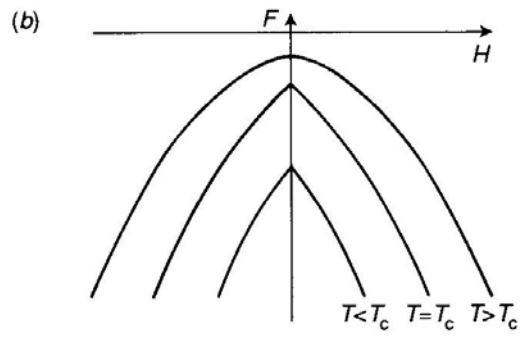
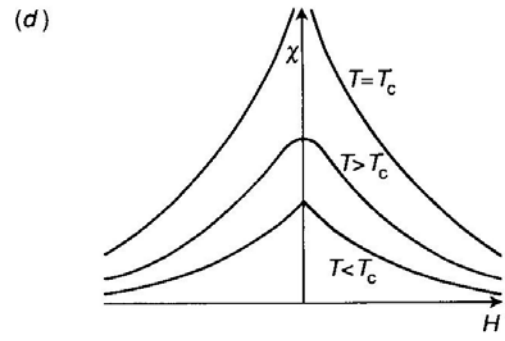
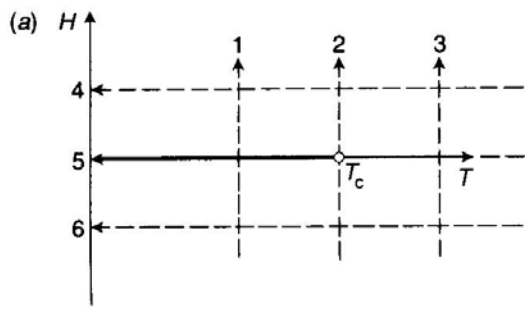
Per quanto riguarda le transizioni di fase continue (anche chiamate del secondo ordine secondo la classificazione di Ehrenfest) le più interessanti, fra quelle elencate nella tabella del paragrafo 3.2, sono la transizione di fase ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete dove la magnetizzazione nel punto critico varia con continuità, la transizione di fase superconduttore  $\leftrightarrow$  conduttore normale in assenza di un campo magnetico esterno e la transizione di fase  $^4\text{He}$  superfluido  $\leftrightarrow$  He fluido. Ulteriori esempi di queste transizioni sono rappresentati da riarrangiamenti nelle leghe che danno transizioni di fase ordine  $\leftrightarrow$  disordine e la transizione di fase ferroelettrico  $\leftrightarrow$  paraelettrico, cioè dalla fase ferroelettrica a quella paraelettrica e viceversa.

Studiamo più in dettaglio la transizione di fase ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete come esempio di transizione di fase continua. Nel pannello (a) della figura è mostrato il comportamento del ferromagnete semplice sotto l'effetto di un campo magnetico al variare della temperatura. Si nota una linea di transizioni di fase del primo ordine ad  $H = 0$  dalla temperatura  $T = 0$  alla temperatura critica  $T = T_c$  esclusa la temperatura critica stessa. La simmetria del diagramma di fase riflette la simmetria del rovesciamento del campo magnetico. Le linee verticali 1, 2 e 3 seguono il comportamento del sistema al variare del campo esterno a fissata temperatura, mentre quelle orizzontali seguono il comportamento del sistema a fissato campo al variare della temperatura. Per convenzione è scelto il verso da valori di  $H$  negativi ( $H < 0$ ) a valori di  $H$  positivi ( $H > 0$ ) nelle linee 1, 2 e 3, mentre il verso delle linee 4, 5 e 6 è scelto in modo tale da ridurre la temperatura. Il valore  $H < 0$  fa riferimento all'applicazione di un campo magnetico antiparallelo alla magnetizzazione  $M$ , mentre  $H > 0$  si riferisce ad un campo magnetico applicato parallelamente ad  $M$ .

Consideriamo l'andamento delle principali grandezze termodinamiche seguendo le linee verticali 1 ( $T < T_c$ ), 2 ( $T = T_c$ ) e 3 ( $T > T_c$ ) ottenute variando il campo esterno a fissata temperatura. La linea 1 attraversa la linea di transizioni di fase del primo ordine, mentre la linea 2 attraversa il punto critico punto al di sotto del quale termina la linea di transizioni di fase del primo ordine e nel quale avviene la transizione di fase critica (continua) ad  $H = 0$ . La linea 3 non attraversa nessuna linea di transizioni di fase del primo ordine, poiché per  $T > T_c$  e ad  $H = 0$  il sistema è nella fase paramagnetica.

Nel pannello (b) è disegnata l'energia libera di Helmholtz  $F$  in funzione del campo esterno  $H$  in corrispondenza di questi 3 intervalli di temperatura. Consideriamo il comportamento di  $F$  per  $H = 0$ . Si nota che per  $T > T_c$  l'energia libera  $F$  è convessa e simmetrica rispetto all'origine  $H = 0$  e ciò corrisponde alla fase paramagnetica della transizione di fase ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete. La fase paramagnetica è più disordinata e nello stesso tempo più simmetrica rispetto alla fase ferromagnetica. Invece, per  $T = T_c$  e per  $T < T_c$  la curva di  $F$  presenta una cuspid e quindi non è analitica per  $H = 0$ . La presenza di una cuspid e per  $T < T_c$  è indice di una transizione di fase del primo ordine. Tale transizione è messa in evidenza nei pannelli (c) ed (e) dove è mostrata la magnetizzazione  $M = -\frac{N}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial H} \right)_T$  proporzionale alla derivata prima dell'energia libera. In particolare nel pannello (c) è disegnata la dipendenza di  $M$  dal campo esterno  $H$  e le 3 curve corrispondono rispettivamente a  $T < T_c$ ,  $T = T_c$  e  $T > T_c$ . Osservando il comportamento della magnetizzazione si nota che la  $M$  nella curva per  $T < T_c$  corrispondente alla fase ferromagnetica presenta per  $H = 0$  una discontinuità finita (salto), che indica la presenza della transizione di fase del primo ordine, passando da un valore negativo ad un valore positivo. In particolare, per  $T = T_c$  la  $M$  è continua e si

annulla per  $H = 0$ , ma ha pendenza infinita (il coefficiente angolare della retta tangente alla curva è infinito, poichè la retta tangente è parallela all'asse  $M$  e l'angolo formato con l'asse  $H$  è di  $\pi / 2$ ). Invece, la  $M$  per  $T > T_c$  è continua e si annulla in  $H = 0$ , ma ha pendenza finita (il coefficiente angolare della retta tangente alla curva è finito, poichè la retta tangente forma un angolo  $\alpha$  con l'asse  $H$  con  $0 < \alpha < \pi / 2$ ). La magnetizzazione nulla è infatti una caratteristica della fase paramagnetica per  $T \geq T_c$  considerata ad  $H = 0$ . Questo diverso comportamento è evidenziato ulteriormente nel pannello (e) dove è disegnata la dipendenza della magnetizzazione dalla temperatura  $T$ . Si nota che la magnetizzazione della fase ferromagnetica è diversa da zero per  $T < T_c$  ed in particolare è positiva per  $H \rightarrow 0^+$  e negativa per  $H \rightarrow 0^-$ . La magnetizzazione non esibisce una direzione preferenziale, cioè il diagramma di fase di un ferromagnete semplice è simmetrico a differenza del corrispondente diagramma di fase di un fluido. La simmetria del diagramma di fase riflette la simmetria del sistema per inversione del campo esterno. La magnetizzazione raggiunge il suo massimo valore corrispondente alla saturazione dove tutti gli spin sono allineati per  $T = 0$ . Per  $T = T_c$  e  $T > T_c$  la magnetizzazione è nulla. La magnetizzazione per  $H = 0$  varia con continuità nel punto critico  $T = T_c$  e la transizione di fase ferromagnete  $\leftrightarrow$  paramagnete è continua o critica. Si nota che in presenza di un campo esterno la magnetizzazione è diversa da zero anche per temperature maggiori di  $T_c$ , poichè l'energia di interazione con il campo esterno si oppone al disordine termico causato dall'aumento della temperatura. Infine, disegnando l'andamento della suscettività isoterma  $\chi$  in funzione di  $H$  (pannello (d)) si nota che ad  $H = 0$  essa diverge per  $T = T_c$ . Questo comportamento di  $\chi$  nell'origine è un'ulteriore conferma del fatto che la transizione è continua per  $H = 0$ . Infatti, la suscettività è proporzionale alla derivata seconda dell'energia libera fatta a  $T$  costante, cioè  $\chi = -\frac{N}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial^2 H} \right)_T$ . In base alla classificazione delle transizioni di fase, in una transizione continua una delle derivate seconde dell'energia libera o presenta una discontinuità o diverge. Nel caso specifico la derivata seconda fatta rispetto al campo magnetico esterno diverge nel punto critico. Il comportamento di  $\chi$  per  $T > T_c$  e per  $T < T_c$  è invece regolare per  $H = 0$ . Tuttavia essa presenta una cuspidè per  $T < T_c$  per cui in questo caso non è analitica. Analoghe conclusioni si possono trarre analizzando il comportamento della suscettività in funzione di  $T$  (pannello (f)) a fissato  $H$ .



### 3.3 Esponenti critici

Gli esponenti critici vengono definiti in un punto critico e quindi in corrispondenza di una transizione critica o transizione continua. Conviene in primo luogo definire la temperatura ridotta  $t$  del sistema in modo tale da avere una grandezza adimensionale che prende la forma

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}$$

In particolare,  $t$  rappresenta una misura della deviazione dalla temperatura critica  $T_C$ . Se  $t \rightarrow 0$  significa che il sistema si trova ad una temperatura molto vicina alla temperatura critica.

Supponiamo di avere una funzione termodinamica  $F(t)$  continua e positiva per valori sufficientemente piccoli di  $t$ . Per assicurare la positività della temperatura ridotta  $t$  prendiamo la quantità in modulo. Si assume che il seguente limite esista e sia finito, cioè

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln F(t)}{\ln |t|} \quad (3.6)$$

La grandezza  $\lambda$  prende il nome di esponente critico di una funzione termodinamica e caratterizza le transizioni critiche. In ogni transizione critica ciascuna funzione termodinamica è caratterizzata da un ben determinato valore dell'esponente critico. Si può scrivere Eq.(3.6) in notazione più compatta. Infatti da Eq.(3.6) si ottiene  $\lambda \sim \frac{\ln F(t)}{\ln |t|}$  dove il simbolo  $\sim$  sta ad indicare che si ha questo comportamento nel limite asintotico, cioè per  $t \rightarrow 0$ . Ciò implica che  $\lambda \ln |t| \sim \ln F(t)$  da cui per la proprietà del logaritmo naturale  $\ln |t|^\lambda \sim \ln F(t)$ . I due logaritmi sono uguali nel limite asintotico se sono uguali nello stesso limite i due argomenti, cioè

$$F(t) \sim |t|^\lambda \quad (3.7)$$

Il limite asintotico può essere calcolato sia da destra, cioè per  $t \rightarrow 0^+$ , sia da sinistra, cioè per  $t \rightarrow 0^-$ . Sulla base della definizione di  $t$  ciò significa considerare il limite per  $T \rightarrow T_C^+$  e per  $T \rightarrow T_C^-$ . Più genericamente la funzione dovrebbe essere scritta nella forma  $F(t) = A|t|^\lambda (1 + bt^{\lambda_1} + \dots)$  con  $A$  e  $b$  costanti e l'esponente  $\lambda_1 > 0$ .

In corrispondenza del punto critico dove si ha che  $t \rightarrow 0$  la funzione termodinamica presenta alternativamente DUE comportamenti

- a) Diverge
- b) Si annulla

Essa diverge se  $\lambda < 0$ , mentre si annulla se  $\lambda > 0$ . La divergenza è sia a destra che a sinistra rispetto al punto critico. Il valore dell'esponente critico esprime quindi il grado di divergenza oppure il grado di annullamento della funzione termodinamica. Esempi di comportamento divergente nel punto critico sono dati dalla suscettività magnetica a temperatura costante  $\chi_T$  e dal calore specifico calcolato a volume costante per un fluido ( $C_V$ ) ed a campo magnetico costante per un sistema magnetico ( $C_H$ ). Gli esponenti critici che caratterizzano il comportamento delle diverse funzioni termodinamiche in corrispondenza del punto critico sono in genere diversi e vengono indicati con le lettere dell'alfabeto greco, cioè con  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e così via. Essi sono numeri, spesso positivi e frazionari. In tabella sono rappresentati gli andamenti delle principali grandezze termodinamiche che descrivono un sistema magnetico in corrispondenza del punto critico. In particolare sono mostrati i comportamenti delle seguenti grandezze nel punto critico:

- 1) Calore specifico a campo magnetico esterno  $H$  costante e nullo avente esponente critico  $\alpha$  con  $\alpha \geq 0$ . Se  $\alpha = 0$  il calore specifico può presentare una DIVERGENZA LOGARITMICA se viene calcolato nell'ambito del modello di Ising bidimensionale mediante il modello analitico di Onsager oppure una DISCONTINUITÀ finita se viene calcolato mediante la teoria di campo medio. Se  $\alpha > 0$  il calore specifico DIVERGE a causa del segno – davanti ad  $\alpha$ . L'unica eccezione è rappresentata dal calore specifico calcolato nei sistemi studiati nell'ambito del modello di Heisenberg tridimensionale dove  $\alpha < 0$  per cui il calore specifico SI ANNULLA.
- 2) Magnetizzazione  $M$  a campo magnetico esterno  $H$  costante e nullo avente esponente critico  $\beta$  con  $\beta > 0$ . A causa della positività di  $\beta$  la magnetizzazione SI ANNULLA nel punto critico. Si trova il segno – davanti a  $t$  e non il modulo, perché nei modelli si ricava l'andamento della magnetizzazione nell'intorno del punto critico ponendosi nella fase ferromagnetica, cioè per  $T < T_c$  dove  $M$  è diversa da zero. Ciò implica che  $t < 0$  assicurando che  $-t > 0$ .
- 3) Suscettività isoterma a campo magnetico esterno  $H$  nullo avente esponente critico  $\gamma$  con  $\gamma > 0$ . A causa del segno – davanti a  $\gamma$  la suscettività DIVERGE.
- 4) Campo esterno in corrispondenza dell'isoterma critica  $T = T_c$  avente esponente critico  $\delta$  con  $\delta > 0$ . In corrispondenza del punto critico si ha che la magnetizzazione si annulla, cioè  $M = 0$  per cui anche il campo applicato di intensità molto piccola SI ANNULLA a causa della positività di  $\delta$ . In questo caso la dipendenza da  $t$  è solo implicita, poiché si studia il comportamento critico del campo magnetico esterno a  $T = T_c$ , cioè per  $t = 0$ , ma questa dipendenza non compare nella legge

di potenza. La funzione  $\text{sgn}(M)$  è la funzione segno che risulta uguale a +1 se  $M > 0$  ed uguale a -1 se  $M < 0$ .

5) Lunghezza di correlazione avente esponente critico  $\nu$  con  $\nu > 0$ . A causa del segno – davanti a  $\nu$  la lunghezza di correlazione DIVERGE.

6) Funzione di correlazione a coppie con esponente critico  $\eta \geq 0$  ( in particolare  $\eta = 0$  se calcolato mediante la teoria di campo medio) e con  $d$  la dimensionalità del sistema: essa decade nel punto critico come una legge di potenza. Anche in questo caso la dipendenza da  $t$  della funzione di correlazione a coppie è solo implicita in corrispondenza del punto critico.

La lunghezza di correlazione  $\xi$  è una particolare lunghezza che esprime il grado di correlazione fra due siti (atomi o spin) adiacenti in un sistema. Se i due siti si trovano ad una distanza  $l > \xi$  essi non sono correlati.

---

|                                      |                                   |
|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Zero-field specific heat             | $C_H \sim  t ^{-\alpha}$          |
| Zero-field magnetization             | $M \sim (-t)^\beta$               |
| Zero-field isothermal susceptibility | $\chi_T \sim  t ^{-\gamma}$       |
| Critical isotherm ( $t = 0$ )        | $H \sim  M ^\delta \text{sgn}(M)$ |
| Correlation length                   | $\xi \sim  t ^{-\nu}$             |
| Pair correlation function at $T_c$   | $G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$  |

---

Per confronto in tabella sono indicate le corrispondenti variabili termodinamiche che descrivono un fluido in prossimità del punto critico. Gli esponenti critici delle grandezze corrispondenti sono indicati con le stesse lettere greche usate per le variabili termodinamiche di un sistema magnetico ed il comportamento nel punto di transizione è analogo a quello del sistema magnetico. I valori degli esponenti critici sono pressochè uguali a quelli del sistema magnetico a fissata dimensionalità.

---

|  |  |
|--|--|
| Specific heat at constant volume $V_c$ | $C_V \sim  t ^{-\alpha}$   |
| Liquid-gas density difference          | $(\rho_l - \rho_g) \sim (-t)^\beta$                                      |
| Isothermal compressibility             | $\kappa_T \sim  t ^{-\gamma}$  |
| Critical isotherm ( $t = 0$ )          | $P - P_c \sim$<br>$ \rho_l - \rho_g ^\delta \text{sgn}(\rho_l - \rho_g)$ |
| Correlation length                     | $\xi \sim  t ^{-\nu}$  |
| Pair correlation function at $T_c$     | $G(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$   |

---



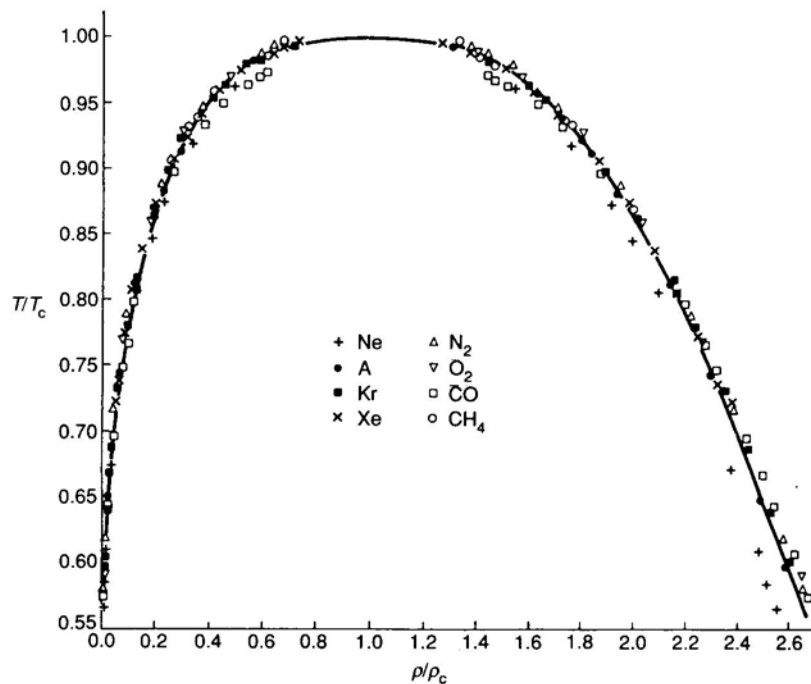
È da notare che non tutte le grandezze termodinamiche esibiscono comportamento critico. Un esempio è rappresentato dall'energia libera la quale non è caratterizzata da un esponente critico.

### 3.3.1 Universalità

Una volta data la definizione degli esponenti critici si tratta ora di giustificare per quale ragione essi sono interessanti da un punto di vista fisico e perchè sono più interessanti della temperatura critica stessa  $T_c$ . In realtà la temperatura critica dipende criticamente dal tipo di interazioni che descrivono il sistema in cui avviene una transizione di fase per cui basta cambiare il materiale o il sistema perchè cambi anche  $T_c$ . Invece gli esponenti critici sono UNIVERSALI, poiché dipendono solamente da pochi parametri fondamentali. In particolare, per sistemi che possono essere studiati mediante modelli caratterizzati da interazioni a corto raggio essi dipendono da

- a) Dimensionalità dello spazio
- b) Simmetria del parametro d'ordine

In relazione al punto a) ciò significa che gli esponenti critici dei sistemi unidimensionali sono diversi da quelli dei sistemi bidimensionali e tridimensionali e così via. Ad esempio nel modello di Ising bidimensionale, risolto analiticamente da Onsager per  $H = 0$ ,  $\beta = 1/8$ , mentre per il modello di Ising tridimensionale calcoli numerici esatti forniscono  $\beta = 0.33$ . Si hanno però uguali valori degli esponenti critici a fissata dimensionalità dei sistemi indipendentemente dalla natura del tipo di sostanza studiata. Ad esempio, le curve di coesistenza di 8 diversi fluidi (sistemi tridimensionali) ognuno dei quali caratterizzato da una diversa densità critica e da una diversa temperatura critica sono pressochè sovrapposte. Questa sovrapposizione non si ha solo vicino al punto critico, cioè per  $\rho = \rho_c$  e  $T = T_c$ , ma sorprendentemente anche lontano da esso. Il corrispondente esponente critico  $\beta$  che compare nella relazione  $(\rho_{\text{liquid}} - \rho_{\text{gas}}) \sim (-t)^\beta$  con  $(\rho_{\text{liquid}} - \rho_{\text{gas}})$  parametro d'ordine del sistema che risulta dal fit sulle curve sperimentali è  $\beta = 1/3$  per tutti gli 8 fluidi come illustrato in figura.



Inoltre, a fissata dimensionalità, sistemi diversi in cui l'Hamiltoniana ha la stessa simmetria rispetto al parametro d'ordine (punto b)) hanno gli stessi esponenti critici. Per simmetria del parametro d'ordine si intende che tipo di grandezza è, cioè se esso è uno scalare, un vettore oppure un tensore. Più in generale, se il parametro d'ordine è, ad esempio, una grandezza scalare a due componenti (come per esempio nel modello di Ising bidimensionale) i sistemi che hanno un'Hamiltoniana che dipende allo stesso modo da un parametro d'ordine rappresentato ancora da uno scalare a due componenti hanno gli stessi esponenti critici. Un esempio che illustra il punto b) è dato da misure effettuate su magneti con anisotropia uniaassiale come ad esempio  $\text{MnF}_2$  (sistema tridimensionale,  $d = 3$ ) che possono essere studiati con il modello di Ising tridimensionale. Le misure fatte su questo sistema danno  $\beta = 0.335$ . Anche nella separazione della miscela (sistema tridimensionale,  $d = 3$ ) a due componenti  $\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{16}$  (fluido), che può ancora essere studiata con un modello la cui corrispondente Hamiltoniana abbia la stessa simmetria rispetto al parametro d'ordine del modello di Ising tridimensionale, si è misurato  $\beta = 0.33$ , cioè un valore quasi uguale a quello misurato per il magnete  $\text{MnF}_2$ . Il ragionamento può essere esteso anche agli altri esponenti critici. Un altro esempio è dato dai sistemi cristallini non magnetici in cui atomi di idrogeno sono adsorbiti su una superficie di ferro (sistema bidimensionale) i quali possono essere studiati mediante il modello di Ising bidimensionale. Anche in questo caso, come conseguenza dell'universalità degli esponenti critici,

questi sistemi possono avere gli stessi esponenti critici di un sistema magnetico studiato con il modello di Ising bidimensionale.

Si possono quindi definire delle CLASSI DI UNIVERSALITÀ in cui vengono raggruppati sistemi che presentano gli stessi esponenti critici. L'universalità rappresenta una delle più importanti predizioni del gruppo di rinormalizzazione grazie al quale le proprietà termodinamiche di un sistema vicino alla transizione di fase critica espresse dagli esponenti critici (determinabili esattamente grazie al gruppo di rinormalizzazione) dipendono solo da un piccolo numero di caratteristiche come quelle indicate in a) e b). La conseguenza più importante dell'universalità è quindi quella per cui, per determinare gli esponenti critici di una classe di sistemi (fenomeni), basta studiare il sistema più semplice. Questo sistema più semplice può anche essere inventato e non avere riscontro fisico.

### 3.3.2 Disuguaglianze degli esponenti critici

A conferma ulteriore dell'universalità esistono delle relazioni fra gli esponenti critici poste in forma di disuguaglianze. Consideriamo in particolare gli esponenti critici dei sistemi magnetici. La più semplice di queste disuguaglianze è stata dimostrata da Rushbrooke e segue dalla relazione termodinamica fra il calore specifico a campo magnetico costante ed a magnetizzazione costante

espressa nella forma  $\chi_T(C_H - C_M) = T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$ . In particolare,  $\chi_T = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$  è la suscettività

magnetica isoterma,  $C_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$  è il calore specifico ad  $H$  costante ed uguale a zero e

$C_M = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_M$  il calore specifico ad  $M$  costante. Nella relazione scritta il secondo membro è

sicuramente  $> 0$ , poiché dipende dal quadrato della derivata della magnetizzazione fatta rispetto alla temperatura che è una quantità positiva a sua volta moltiplicato per la temperatura  $T$  che è positiva per definizione; di conseguenza, anche la differenza  $C_H - C_M$  a primo membro è  $> 0$  essendo per

definizione la suscettività isoterma  $\chi_T$  positiva. Poiché  $C_M \geq 0$  si può scrivere la seguente

disuguaglianza, cioè  $\chi_T C_H \geq T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$ . Infatti, se  $C_M = 0$  dalla relazione termodinamica segue

che  $\chi_T C_H = T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$ , mentre se  $C_M > 0$  segue dalla stessa relazione che  $\chi_T C_H > T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$ . La

disuguaglianza si può riscrivere portando  $\chi_T$  a secondo membro nella forma

$$C_H \geq T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \chi_T \quad (3.8)$$

Si noti che  $C_M$  non viene più considerato nella derivazione di Eq.(3.8), poichè non ha un comportamento critico come ha invece  $C_H$ . Sapendo che  $t = \frac{T}{T_c} - 1$  poniamoci nell'intorno del

punto critico per  $t \rightarrow 0^-$ , cioè per valori di  $T$  prossimi a  $T_c$ , ma più piccoli ( $T \rightarrow T_c^-$ ). In questo modo, poichè  $t < 0$ , si possono scrivere le seguenti espressioni, cioè

$C_H \sim (-t)^{-\alpha}$ ,  $\chi_T \sim (-t)^{-\gamma}$ ,  $\frac{\partial M}{\partial T} \sim -(-t)^{\beta-1}$  con  $-t > 0$ . L'ultima relazione si ricava tenendo

presente che  $M \sim (-t)^\beta$  e che  $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial (1/T_c (T - T_c))}{\partial T} = \frac{1}{T_c} \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial T} (T - T_c) = \frac{1}{T_c} \frac{\partial}{\partial t}$ , poichè

$\frac{\partial}{\partial T} (T - T_c) = 1$ ; di conseguenza si ha che  $\frac{\partial M}{\partial T} \sim \frac{\partial}{\partial t} (-t)^\beta = \beta (-t)^{\beta-1} (-1) = -\beta (-t)^{\beta-1}$  dove  $(-1)$

indica la derivata della base della potenza. Si può quindi scrivere, senza perdita di generalità,

$\frac{\partial M}{\partial T} \sim -(-t)^{\beta-1}$  essendo il coefficiente moltiplicativo  $\beta$  una costante positiva. Sostituendo i

risultati trovati, la disuguaglianza di Eq.(3.8) può essere riscritta come

$(-t)^{-\alpha} \geq \left( -(-t)^{\beta-1} \right)^2 / (-t)^{-\gamma}$  da cui si ricava  $(-t)^{-\alpha} \geq (-t)^{2\beta-2} (-t)^\gamma$ . In quest'ultimo

passaggio si è applicata la proprietà della potenza di una potenza che implica quello di moltiplicare gli esponenti ed il fatto che dividere per  $(-t)^{-\gamma}$  equivale a moltiplicare per  $(-t)^\gamma$ . Applicando la

proprietà delle potenze la disuguaglianza si può riscrivere nella forma  $(-t)^{-\alpha} \geq (-t)^{2\beta-2+\gamma}$ . Poiché

$-t$  è un numero positivo, ma minore di 1 la disuguaglianza scritta implica la seguente disuguaglianza fra gli esponenti critici, cioè  $-\alpha \leq 2\beta - 2 + \gamma$  (da notare che si inverte la disuguaglianza rispetto alle potenze) che, portando  $\alpha$  a secondo membro e -2 a primo membro può essere posta nella forma finale

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad (3.9a)$$

Esistono anche altre disuguaglianze fra esponenti critici. Un'altra disuguaglianza che si ricava sfruttando le proprietà di convessità dell'energia libera è la seguente

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2 \quad (3.9b)$$

Altre tre disuguaglianze che si ottengono facendo assunzioni ragionevoli riguardo il comportamento delle variabili termodinamiche o delle funzioni di correlazione sono

$$\gamma \leq (2 - \eta)\nu \quad (3.9c)$$

$$d\nu \geq 2 - \alpha \quad (3.9d)$$

$$\gamma \geq \beta(\delta - 1) \quad (3.9e)$$

In letteratura sono state derivate altre disuguaglianze fra esponenti critici oltre a quelle di Eq.(3.9). Tali disuguaglianze sono soddisfatte come uguaglianze sostituendo in esse i valori degli esponenti critici per ogni classe di universalità. Questa proprietà vale sostituendo i valori degli esponenti critici calcolati sia con metodi esatti (ad es. mediante la teoria del gruppo di rinormalizzazione) che con metodi approssimati (ad es. le teorie di campo medio). Se si considera ad esempio la classe di universalità dei sistemi studiati mediante il modello di Ising bidimensionale ( $d = 2$ ) si verifica facilmente che, calcolati i valori degli esponenti critici nell'ambito del metodo analitico esatto di Onsager ad  $H = 0$ , cioè  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1/8$ ,  $\gamma = 7/4$ ,  $\delta = 15$ ,  $\nu = 1$  ed  $\eta = 1/4$ , le disuguaglianze di Eq.(3.9) sono soddisfatte come uguaglianze. Queste proprietà che legano gli esponenti critici mediante disuguaglianze sono a prima vista sorprendenti, ma trovano una loro piena giustificazione nell'ambito della teoria del gruppo di rinormalizzazione (si veda il capitolo GRUPPO DI RINORMALIZZAZIONE).

### 3.4 Rottura spontanea della simmetria

Studiamo in questo paragrafo il concetto di rottura spontanea della simmetria associato alle transizioni di fase che è nato in ambito quantistico relativistico, ma che è stato esteso al caso classico. Trattiamo questo concetto all'equilibrio, tenendo presente che esiste la possibilità di estenderlo anche fuori dall'equilibrio. Si dice che un sistema che presenta una transizione di fase continua ha una rottura spontanea di simmetria quando tale transizione porta da una fase più simmetrica ad una meno simmetrica o più in generale da una fase simmetrica ad una asimmetrica. Per dare una definizione più rigorosa e che può essere estesa anche alle transizioni di fase del primo ordine consideriamo un sistema caratterizzato da una determinata Hamiltoniana. Si ha rottura spontanea della simmetria quando, in presenza di una transizione di fase, lo stato fondamentale del sistema ha una simmetria più bassa rispetto a quella dell'Hamiltoniana. In termini di operatori ciò

corrisponde ad affermare che il parametro d'ordine del sistema che rappresenta lo stato fondamentale commuta con l'Hamiltoniana. La rottura di simmetria può essere riferita ad una simmetria continua (come ad esempio la simmetria traslazionale o rotazionale) oppure discreta (come la simmetria per riflessione). L'aggettivo "spontanea" significa che il sistema sceglie spontaneamente lo stato fondamentale dopo la transizione di fase rompendo la degenerazione.

Consideriamo ora più in dettaglio il concetto di rottura della simmetria facendo l'esempio di un ferromagnete. In questo caso si parla di rottura spontanea di una simmetria continua rappresentata dalla simmetria rotazionale. L'Hamiltoniana microscopica del sistema magnetico, espressa in forma quantistica, è l'Hamiltoniana del modello di Heisenberg. Considerazioni analoghe possono essere applicate anche al corrispondente modello classico. Consideriamo per semplicità il caso unidimensionale. L'Hamiltoniana può essere rappresentata mediante un termine di scambio di Heisenberg a primi vicini ed un termine d'interazione con il campo esterno o termine Zeeman, cioè

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N J_{i,i\pm 1} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i\pm 1} - H S_{\vec{q}}^z = \mathcal{H}_{\text{scambio}} + \mathcal{H}_{\text{Zeeman}}$$

dove  $S_{\vec{q}}^z = \sum_{i=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_i} S_i^z$  è un operatore che rappresenta l'onda di densità di spin nella direzione  $z$  di vettore d'onda  $\vec{q}$ ;  $\vec{R}_i$  è il vettore posizione dell'atomo  $i$ -esimo ed  $N$  è il numero di atomi. E' stato inserito il fattore  $1/2$  davanti al termine di scambio per non contare due volte l'interazione. Il termine di interazione con il campo esterno rompe l'invarianza rotazionale dell'Hamiltoniana  $\mathcal{H}$ . Definiamo la magnetizzazione per sito mediante una media statistica scritta nella forma

$$m_{\vec{q}} = \frac{1}{N Z} \text{Tr} \left[ e^{-\mathcal{H}(H)/k_B T} S_{\vec{q}}^z \right] \quad (3.10)$$

dove  $Z$  è la funzione di partizione definita come  $Z = \text{Tr} \left[ e^{-\mathcal{H}(H)/k_B T} \right]$  ed il simbolo  $\text{Tr}$  indica la traccia. La traccia è espressa come somma sugli elementi di matrice diagonali. In particolare,  $\text{Tr} \left[ e^{-\mathcal{H}(H)/k_B T} \right] = \sum_{\{v\}} \langle v | e^{-\mathcal{H}(H)/k_B T} | v \rangle = \sum_{\{v\}} e^{-E_v/k_B T}$ . In questa serie di passaggi si è applicata l'equazione agli autovalori  $\mathcal{H}(H) | v \rangle = E_v | v \rangle$  con  $| v \rangle$  autostati dell'Hamiltoniana  $\mathcal{H}$  e si è tenuto conto del fatto che l'autovettore  $| v \rangle$  è normalizzato, cioè  $\langle v | v \rangle = 1$ . In seguito all'applicazione di un campo di intensità  $H > 0$  si ha che la magnetizzazione per sito  $m_{\vec{q}}$  è maggiore

di zero. Essa è anche reale a causa dell'hermitianità di  $S_{\bar{q}}^z$  (un operatore hermitiano ha infatti autovalori reali espressi dagli elementi di matrice diagonali). Tale hermitianità è dovuta, a sua volta, alla simmetria per riflessione rispetto all'origine del reticolo di spin.

Si dice che il sistema ha *rottura spontanea di una simmetria continua* se presenta una magnetizzazione spontanea nel limite termodinamico (numero degli atomi (spin)  $N \rightarrow \infty$ ) ed al tendere a zero del campo magnetico esterno  $H$ :

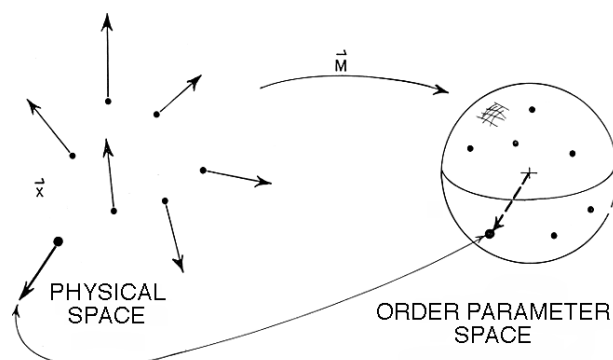
$$\lim_{H \rightarrow 0^+} \lim_{N \rightarrow \infty} m_{\bar{q}}(H, N, T) \neq 0$$

È importante rispettare l'ordine dei limiti. Il limite più esterno significa che il campo magnetico tende a zero a partire da valori positivi (+). La magnetizzazione è il parametro d'ordine del sistema. Nel caso specifico la magnetizzazione sceglie spontaneamente di orientarsi lungo una certa direzione dopo che è stato applicato e poi tolto il campo magnetico esterno risultando diversa da zero. Prima dell'applicazione di un campo magnetico esterno, allo stato fondamentale potevano corrispondere tutti gli infiniti orientamenti della magnetizzazione in tutte le direzioni spaziali, cioè lo stato fondamentale era degenere (si avevano in altre parole infiniti stati fondamentali tutti equivalenti fra di loro). A causa dell'applicazione di un campo magnetico esterno lungo una particolare direzione spaziale viene rimossa la degenerazione dello stato fondamentale. Si ha infatti una ben definita direzione della magnetizzazione individuata dalla direzione del campo magnetico esterno. Quindi lo stato fondamentale diviene unico, corrisponde ad un'orientazione precisa della magnetizzazione nello spazio che viene scelta spontaneamente e non possiede più simmetria rotazionale. Come conseguenza dell'unicità dello stato fondamentale se ad esempio si considera come stato fondamentale quello la cui magnetizzazione corrispondente è lungo la direzione  $z$ , l'applicazione dell'operatore di rotazione a tale stato dà origine ad un nuovo stato ruotato rispetto al precedente, ma diverso e non più degenere con quello precedente. L'Hamiltoniana di Heisenberg corrispondente (quella contenente il solo termine di scambio) è invece invariante per simmetria rotazionale e quindi non rompe la simmetria rotazionale. Tale proprietà di invarianza è la conseguenza della commutatività dell'Hamiltoniana  $\mathcal{H}_{\text{scambio}}$  con l'operatore di spin che genera la rotazione. Indicando infatti con  $R$  l'operatore di rotazione associato allo spin si dimostra facilmente che i due operatori commutano, cioè  $[\mathcal{H}, R] = 0$  da cui si ricava  $\mathcal{H}R - R\mathcal{H} = 0$  che a sua volta fornisce  $\mathcal{H}R = R\mathcal{H}$ . Moltiplicando entrambi i membri a sinistra per l'operatore di rotazione inverso  $R^{-1}$  si ricava  $R^{-1}\mathcal{H}R = R^{-1}R\mathcal{H}$  da cui  $\mathcal{H}' = \mathcal{H}$  ponendo  $R^{-1}\mathcal{H}R = \mathcal{H}'$  e tenendo conto del fatto che  $R^{-1}R = 1$ . In questo modo si può affermare che lo stato ha una simmetria più bassa rispetto all'Hamiltoniana. Questa affermazione secondo cui lo stato ha una simmetria più bassa rispetto

all'Hamiltoniana corrisponde alla definizione rigorosa e generale di rottura spontanea della simmetria data all'inizio del paragrafo. Nel caso specifico si ha rottura spontanea della simmetria continua rotazionale associata al gruppo  $O(3)$ . La rottura della simmetria continua rotazionale implica la comparsa di una magnetizzazione spontanea ed è quindi associata ad una transizione di fase continua che porta ad uno stato ordinato con magnetizzazione diversa da zero. E' da notare che, nell'ambito della teoria di Landau delle transizioni di fase, la rottura spontanea della simmetria continua rotazionale non è dovuta all'applicazione di un campo magnetico esterno, ma alla diminuzione della temperatura a partire dallo stato paramagnetico che è presente ad elevate temperature e quindi la definizione di rottura di simmetria data nel limite termodinamico per un sistema magnetico non è applicabile alla teoria di Landau. Diminuendo la temperatura viene raggiunta la temperatura di Curie che segna il passaggio, mediante una transizione continua (critica), dallo stato paramagnetico allo stato ferromagnetico caratterizzato da una magnetizzazione spontanea. La genesi del ferromagnetismo è quindi associata al raffreddamento dell'universo.

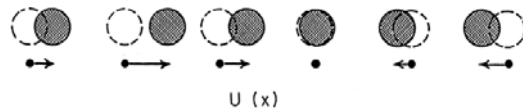
La conseguenza fondamentale della rottura di una simmetria continua è la nascita di eccitazioni collettive. Anch'esse possono quindi essere associate al raffreddamento dell'universo. In particolare, le eccitazioni elementari che nascono dalla rottura di simmetria in un ferromagnete sono i modi di spin. Essi nascono come modi di Goldstone la cui caratteristica è quella di non richiedere energia per essere eccitati. Sono infatti eccitazioni uniformi caratterizzate da lunghezza d'onda infinita.

Vediamo altri esempi di rottura spontanea di una simmetria continua in sistemi di interesse fisico alcuni dei quali elencati in figura. In tutti questi esempi la rottura spontanea della simmetria avviene a causa della diminuzione della temperatura. Nel primo pannello è messa in evidenza la corrispondenza fra lo spazio fisico (reale) e lo spazio dei parametri con le frecce che indicano il vettore posizione. Questa rappresentazione è in genere usata quando si descrivono i fenomeni critici associati alle transizioni di fase critiche (si veda il Capitolo GRUPPO DI RINORMALIZZAZIONE per una definizione dello spazio dei parametri).





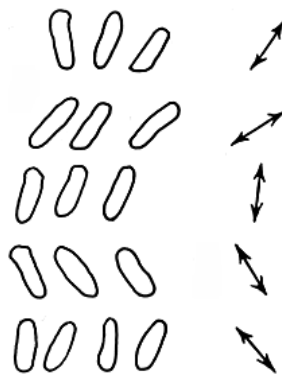
### CRISTALLO



### MAGNETE



### LIQUIDO NEMATICO



Nel caso di un cristallo, a causa della presenza della superficie, si verifica la rottura della simmetria traslazionale. La conseguenza di ciò è la genesi dei fononi, quanti di vibrazione degli atomi che oscillano subendo spostamenti pari a  $U(x)$  lungo una certa direzione attorno alla loro posizione di equilibrio. Per un liquido nematico caratterizzato da particelle disposte lungo una particolare direzione con ordine orientazionale a lungo raggio si ha invece una rottura della simmetria rotazionale con genesi di onde rotazionali a causa della diminuzione della temperatura a partire dalla fase di liquido isotropo ad alta temperatura. Nel passaggio da fluido a superfluido a causa

della diminuzione della temperatura, si ha rottura della simmetria globale di gauge. L'aggettivo globale si riferisce al fatto che la trasformazione di scala è valida in ogni punto dello spazio-tempo. La conseguenza è, anche in questo caso, la genesi di fononi associati ad una transizione di fase continua. Invece, in un superconduttore e nei sistemi descritti dalla teoria elettro-debole descrivente le interazioni fra leptoni e quarks, si ha la rottura di una simmetria di gauge locale a causa dell'abbassamento della temperatura. Con il termine simmetria di gauge locale si intende una simmetria di gauge dove le corrispondenti trasformazioni di scala sono valide solo localmente in punti specifici dello spazio-tempo. A causa della rottura della simmetria locale di gauge si ha la genesi di "modi di Higgs". Infine, nella cromodinamica quantistica (QCD), che rappresenta la teoria descrivente l'interazione nucleare forte fra protoni e neutroni e fra quarks e gluoni, viene rotta la simmetria chirale a causa della diminuzione della temperatura e ciò comporta la genesi di mesoni  $\pi$  anche chiamati pioni e responsabili dell'interazione forte. A parte il caso del liquido nematico dove la transizione di fase associata alla rottura di simmetria è del primo ordine e non si hanno veri modi di Goldstone, per gli altri casi studiati le eccitazioni collettive sono modi di Goldstone e le transizioni di fase associate alla rottura della simmetria sono continue. Inoltre, nel caso particolare dei superconduttori e di altri sistemi in cui si ha accoppiamento con un campo vettoriale a massa nulla, come ad esempio un campo fotonico, i modi di Goldstone danno origine ai "modi di Higgs" non appena il fotone acquisisce una massa dinamica. Gli esempi discussi sono elencati in tabella.

| <i>System</i>             | <i>Broken symmetry</i> | <i>Goldstone excitation</i> |
|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Crystal                   | Translational          | Phonon                      |
| Ferromagnet               | Rotational             | Spin wave                   |
| Superfluid                | Global gauge           | Phonon                      |
| Superconductor            | Local gauge            | (Higgs mode)                |
| Electro-weak <sup>b</sup> | Local gauge            | (Higgs mode)                |
| QCD <sup>c</sup>          | Chiral                 | $\pi$ mesons                |