

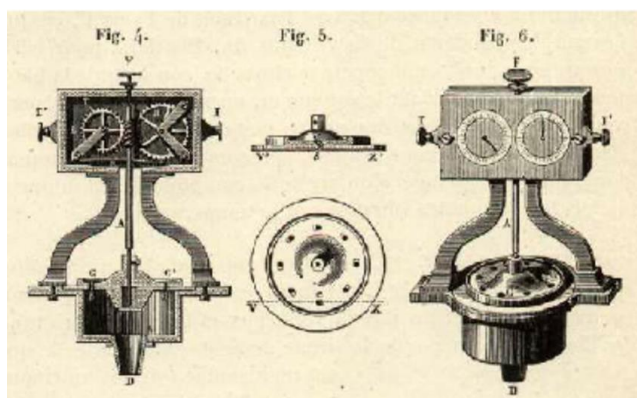
پدیده‌های بحرانی ۱۵۰ سال پس از چارلز کاگنیارد دلاتور

بارون چارلز کاگنیارد دلاتور (۱۷۷۷-۱۸۵۹) کاشف پدیده‌های بحرانی است، چیزی که در ابتدا به صورت یک کنجکاو عجیب آغاز شد و سپس به گرایشی بالغ در فیزیک مدرن امروز سیستم‌های پیچیده و بس‌ذره‌ای توسعه پیدا کرد. در این مقاله شرایط موجود در زمان کشف او و تکامل این رشته تا به امروز خلاصه شده است.



شکل ۱: پرتره‌ای از چارلز کاگنیارد دلاتور، برای ادای احترام به او در دانشگاه مینهو، پرتغال.

چارلز کاگنیارد دلاتور که در ۱۷۷۷ در شهر پاریس متولد شد در مدرسه پلی تکنیک آن شهر تحصیل کرد و به دانشمند و مخترعی پر کار تبدیل شد. او علاوه بر کشف پدیده‌های بحرانی به بررسی ماهیت مخمر و نقش آن در تخمیر الکل پرداخت او همچنین به ماهیت فیزیکی صدای انسان‌ها و پرواز پرندگان علاقه‌مند بود. علاقه‌ی او به اکوستیک منجر به اختراع آژیر شد که منبع این نامگذاری موجودات افسانه‌ای در اسطوره‌های یونانی هستند که ملوانان را با آوازهای احساس‌برانگیز خود طلسم کرده و به کام مرگ می‌کشاندند.



شکل ۲: آژیر ارتقاء یافته، اختراع و نامگذاری شده توسط چارلز کاگنیارد دلاتور. عکس از اکول پلی تکنیک پاریس، فرانسه.

انگیزه و علاقه به رفتار مایعات در فشار و دماهای بالا به خاطر آزمایش‌ها بر روی موتور بخار در پایان قرن ۱۷ و آغاز قرن ۱۸ میلادی به وجود آمدند. دنیس پاپین (۱۷۱۲-۱۶۴۷) مخترع دیگ بخار و یک پیشگام در تولید موتورهای بخار دریافت که وقتی آب تحت فشار گرم شود، در دماهایی بسیار بیشتر از نقطه جوش معمول (100°C)

در فاز مایع باقی می ماند که بدان معناست که با افزایش فشار دمای نقطه جوش افزایش پیدا میکند. اصطلاح گرمای نهان که به معنای انرژی مورد نیاز برای رفتن از فاز مایع به فاز بخار است اولین بار توسط جوزف بلک (۱۷۹۹-۱۷۲۸) در ۱۷۵۰ معرفی شد. در ۱۷۸۳ جیمز وات (۱۸۱۹-۱۷۳۶) وابستگی گرمای نهان به فشار را آنالیز کرد و دریافت که گرمای نهان تبخیر با افزایش دما کاهش می یابد. در این دوره‌ی زمانی گازها متمایز از بخارات در نظر گرفته می شدند و تصور می شد که بخارات توسط مایعات تبخیر شده تولید می شوند و سیالات الاستیکی که قابل تبدیل به مایع نبودند گاز نامیده می شدند. تنها در نیمه دوم قرن ۱۸م میلادی بود که آنتوان لوران دی لاوازیه (۱۷۹۴-۱۷۴۳) نشان داد که گازها و بخارات از یک جنس هستند و حالت سومی از ماده در کنار جامدات و مایعات می باشند. وی همچنین پیشنهاد کرد که می توان گازها را در دماهای به اندازه کافی پایین و فشار زیاد به مایع تبدیل کرد [۱]. اولین آزمایش های موفق در خصوص مایع کردن گازها در سال ۱۷۸۴ رخ دادند وقتی که ژان فرانسوا کلوت (۱۸۰۱-۱۷۵۱) و گاسپارد مونگه (۱۸۱۸-۱۷۴۶) موفق به مایع کردن گاز دی اکسید گوگرد در فرایند کاهش فشار و خنک سازی شدند. پس از آن در دنباله ای از آزمایش های موفق گازها مایع شدند شامل آزمایش های موفق شیمیدان و فیزیکدان مشهور مایکل فارادی (۱۸۶۷-۱۷۹۱) و بنابراین تمایز بین بخار و گاز از بین رفت [۲,۳]. هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و کربن مونوکسید که در گذشته تصور می شد که گاز باشند و گازهای دائمی نامیده می شدند در نهایت در سال ۱۸۷۷ به مایع تبدیل شدند. کشف آنچه ما در حال حاضر نقطه بحرانی می نامیم با آزمایش های کاغیارد دلاتور بر روی دیگ بخار پایین اتفاق افتاد. در ۱۸۲۲، در موضوع مورد علاقه ای او یعنی آکوستیک، او یک سنگ چخماق را در دیگ بخاری نسبتاً پر از آب قرار داد. با چرخاندن دستگاه، صدای پاششی به خاطر رسوخ توپ سنگی در ترکیب بخار و مایع تولید می شد. کاغیارد دلاتور دریافت که با گرم کردن سیستم فراتر از نقطه جوش مایع، صدای پاشش بالای یک دمای مشخص متوقف می شود. که این نشان دهنده ی کشف فاز سیال فوق بحرانی است. در این فاز هیچ کشش سطحی بین مولکول ها وجود ندارد چرا که هیچ مرزی بین فاز مایع-گاز وجود ندارد. مایع فوق بحرانی می تواند ماده را مانند یک مایع در خود حل کند همچنین می تواند همانند گاز در جامدات پخش شود.

در دو مقاله در سالنامه ی شیمی فیزیک [۴] کاغیارد دلاتور شرح داد که چگونه لوله ای مهر و موم شده از الکل را تحت فشار گرم کرده (شکل ۳ را مشاهده کنید). او مشاهده کرد که مایع تقریباً تا دو برابر حجم اصلی اش منبسط شده و سپس ناپدید می شود که این به معنای آن است که به بخاری شفاف بدل شده و به همین دلیل شیشه به نظر خالی می آمده است. با دوباره خنک سازی سیستم ابر ضخیمی ظاهر می شود. اکنون این مشاهده را به عنوان کدری بحرانی و کشف نقطه بحرانی به رسمیت می شناسیم. او همچنین مشاهده کرد که ورای یک دمای خاص افزایش فشار مانع تبخیر مایع نمی شود. در مقاله بعدی او دنباله ای از آزمایشات با مواد مختلف را گزارش کرد [۵]. او روی آب، الکل، اتر و کربن بی سولفیت با هدف نشان دادن عمومی بودن وجود یک دمای محدود بحرانی

که ورای آن مایع صرف نظر از مقدار فشار بخار می‌شود، آزمایش کرد. او دمای بحرانی که در آن کشش سطحی از بین می‌رود را اندازه گرفت که با ناپدید شدن منیسک مشخص می‌شود و کشف کرد که برای هر ماده دمای مشخصی وجود دارد که ورای آن تبخیر مایع اتفاق می‌افتد. در مورد آب این دمای بحرانی حدود 362°C تخمین زده شد که نتیجه‌ای به طور قابل ملاحظه دقیق است (اندازه گیری های جدید دمای 374°C را گزارش می‌کنند) آزمایش‌های او نشان داد که این "شرایط خاص" نیازمند دمای بالا، تقریباً مستقل از حجم لوله است [۵]. امروزه می‌دانیم که این حالت خاص نشان‌دهنده نقطه‌ی پایانی رشته‌ای از گذار فازهای مرتبه اول است، جایی که گذار فازها پیوسته می‌شوند.

در حالی که بسیاری از معاصران کاغنیارد دلاتور نتایج او را منحصر به مواد مورد آزمایش دانستند و نه یک پدیده عمومی [۶]، فارادی اهمیت کار او را تشخیص داد [۳]. فارادی در نامه‌ای به ویلیام واوئل در سال ۱۸۴۴ نوشت [۷]: "کاغنیارد دلاتور چندین سال قبل آزمایشی انجام داده که به من فرصتی داده که یک کلمه‌ی جدید بخواهم". اشاره به آنچه ما در حال حاضر نقطه بحرانی می‌نامیم، او ادامه داد "چگونه می‌توانم این نقطه را که سیال و بخار به خاطر قانون پیوستگی یکی می‌شوند را نامگذاری کنم. کاغنیارد دلاتور آن را نامگذاری نکرده؛ چه اسمی باید به آن بدهم؟" واوئل پیشنهاد داد که آن نقطه را علم بخار و یا نقطه‌ای که سیال تبلور می‌یابد و یا حالت تورین بنامند و در مقاله بعدی فارادی از آن با عنوان "حالت کاغنیارد دلاتور" و "نقطه‌ی کاغنیارد دلاتور" نام می‌برد [۸]. در ۱۸۶۱ دیمیتری مندلیف (۱۸۳۴-۱۹۰۷) از آن با عنوان "غلیان مطلق" و یا "نقطه‌ی جوش مطلق" نام می‌برد [۹].

در ۱۸۶۹ عبارتی که ما در حال حاضر استفاده می‌کنیم -نقطه بحرانی- سرانجام توسط توماس اندروز (۱۸۸۵-۱۸۱۳) اختراع شد که بیشتر معنی حالت خاص کاغنیارد دلاتور را روشن کرد [۱۰]. اندروز منحنی فشار-حجم، همزیستی بخار-مایع اسید کربنیک را مطالعه کرد و روشن ساخت که زیر دما و فشار مشخصی یک گاز فقط ممکن است متراکم شد به یک مایع و یا یک مایع تبخیر شود به یک گاز. ورای این نقطه فاز فوق بحرانی‌ای وجود دارد که تمایز بین بخار و مایع ناپدید می‌شود. در ادامه آنچه رخ داد آن بود که آزمایش‌های اولیه‌ی کاغنیارد دلاتور منجر به یک ماجراجویی ذهنی بزرگ مقیاس شد. در ۱۸۷۳ واندروالس (۱۸۳۷-۱۹۲۳) در پایان نامه‌ی دکتری خود [۱۱] نشان داد که معادله حالت مبتنی بر آزمایش اندروز را می‌توان به صورت کیفی با استفاده از بسط قانون گاز ایده‌آل که به طور ساده جاذبه‌ی بین مولکول‌ها و دافعه‌ی بین هسته‌ها را مدل می‌کند، توضیح داد.

Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.

Par M. le Baron CAGNIARD DE LA TOUR.

On sait qu'au moyen de la marmite à Papin on peut élever la température des liquides beaucoup au-dessus du terme ordinaire de leur ébullition; et l'on est porté à croire que la compression intérieure qui s'augmente avec la température devrait être un obstacle à l'évaporation totale du liquide, surtout si l'espace laissé au-dessus de ce liquide n'est pas d'une certaine étendue.

En y réfléchissant, il m'est venu à la pensée que la dilatation d'un liquide volatil avait nécessairement une limite au-delà de laquelle ce liquide devait, malgré la compression, passer à l'état de vapeur, pour peu que la capacité de l'appareil permit à la matière liquide de s'étendre au-delà de son *maximum* de dilatation.

Pour vérifier ce fait j'ai introduit dans une petite marmite à Papin, construite avec un bout de canon de fusil très-épais, une certaine quantité d'alcool à 36 de-

شکل ۳: صفحه اول مقاله‌ی کاگنیارد دلاتور که در آن کشف پدیده‌های بحرانی گزارش شده است.

این به نوبه‌ی خود به هایک کامرلینگ اونس (۱۹۲۶-۱۸۵۳) ایده‌ای برای اندازه‌گیری نقطه بحرانی "گازهای دائمی" داد، که در نهایت پایه‌های مفهومی لازم برای مایع کردن هلیوم را فراهم کرد و این روند به زودی با کشف ابررسانایی دنبال شد. از طرف دیگر، همانطور که ژول امیل ورشافت (۱۹۵۵-۱۸۷۰) به طور تجربی دریافت مقادیر ساده میدان میانگین گونه‌ی "نماهای بحرانی" که توسط معادلات او به دست می‌آیند برای توصیف کمی سیستم‌های واقعی مناسب نیستند. رفتارهای میدان میانگین گونه در تئوری پدیدارشناسانه‌ی لو داویدوویچ لاندائو (۱۹۸۰-۱۹۶۸) که گذار فازها را در تمام ابعاد فضایی پیشبینی می‌کردند، سیستماتیک شدند [۱۲]. از طرف دیگر مفهوم مهم "جهان‌شمولی" پدیده‌های بحرانی توسط پیر کوری (۱۹۰۶-۱۸۵۹) معرفی شد و کشف کرد که مواد فرومغناطیس در دماهای بالاتر از دمای بحرانی پارامغناطیس می‌شوند [۱۳] و از این دما اغلب با عنوان "نقطه کوری" نام برده می‌شود. قیاس تفصیلی بین سیستم‌های فیزیکی نامرتب‌پیشین برای فهم پدیده‌های بحرانی بسیار مفید بوده است و همچنین یکی از انگیزه‌های ویلهلم لنز (۱۹۵۷-۱۸۸۸) بودند وقتی که او مدل ساده‌ی بس‌ذره‌ای ایزینگ را معرفی کرد [۱۴]. ارنست ایزینگ (۱۹۹۸-۱۹۹۰) حالت یک بعدی آن را برای پایان نامه‌ی

دکتری خود حل کرد (۱۹۲۴) و غیاب یک گذار فاز در یک بعد به روشنی نشان داد که توضیح مفهومی نقطه‌ی بحرانی را باید ورای سطح نظریه‌های میدان میانگین جست و جو کرد. این نتیجه‌گیری بیشتر با موفقیت‌های لارس اونزاگر (۱۹۷۶-۱۹۰۳) تقویت شد، او در سال ۱۹۴۴ گرمای ویژه‌ی مدل آیزینگ دو بعدی را در غیاب میدان مغناطیسی خارجی محاسبه کرد و در ۱۹۴۹ فرمول درست برای مغناطش خود به خودی که توسط سی.ان.یانگ (۱۹۹۲-) در ۱۹۵۲ ثابت شد را معرفی کرد. با یک مهارت عالی و ترکیب تکنیک‌های کانفورمال فیلد تئوری با سیستم‌های یکپارچه الکساندر زوملودچیکوو (۱۹۵۲-) در ۱۹۸۹ نشان داد که مدل آیزینگ دو بعدی در یک میدان خارجی اما در دمای ثابت، قابل یکپارچه شدن است [۱۵]. با توجه به عدم وجود یک راه حل دقیق برای مدل آیزینگ سه بعدی، تکنیک‌های عددی به کار آمدند. این تکنیک‌ها بر اساس بسط سیستماتیک حول حالت‌های بینهایت دماهای خیلی بالا و یا خیلی پایین می‌باشند همانطور که سیریل دامب (۱۹۲۰-) در پایان نامه دکتری خود در ۱۹۴۹ پیشنهاد کرده است [۱۶]، و یا براساس شبیه‌سازی‌های بزرگ مقیاس که تحت عنوان "روش‌های مونت کارلو" توسط نیکلاس متروپلیس (۱۹۹۹-۱۹۱۵) و استنیسلاو اولام (۱۹۸۶-۱۹۰۹) در ۱۹۴۹ پیشنهاد شدند [۱۷]. در دهه‌ی ۱۹۶۰ لئو کادانوف (۱۹۳۷-) و مایکل فیشر (۱۹۳۱-) دریافتند که یک چارچوب کلی تئوری برای گذار فازها به لحاظ "تئوری مقیاسی" که به طور خاص منجر به "روابط مقیاسی" بین نماهای بحرانی که توصیف کننده‌ی رفتار کمیت‌های متعدد قابل اندازه‌گیری در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی هستند باید فرمالیزه شود. این رویکرد راه را برای توصیف کامل تئوری پدیده‌های بحرانی از طریق "گروه بازبهنجارش" که توسط کنت ویلسون (۱۹۳۶-) در ۱۹۱۷ ارائه شد مهیا کرد. این نظریه پایه‌ی خیلی دقیقی برای پیشبینی مقادیر نماهای بحرانی در دو و سه بعد بوده است. از طرف دیگر از زمان کاگنیارد دلاتور تکنیک‌های آزمایشگاهی به طور مداوم اصلاح شده‌اند. امروزه ارزیابی‌های بسیار دقیقی از نماهای بحرانی می‌توان به دست آورد. برای مدت طولانی، در حالی که آزمایشگران مشغول اندازه‌گیری رفتارهای بحرانی در حجم سیستم‌های سه بعدی بودند، نظریه‌پردازان تنها می‌توانستند رفتار بحرانی سیستم‌های دو بعدی را به طور دقیق محاسبه کنند، که تنها در سطح برخی زیرلایه‌ها قابل تحقق است. زمان طولانی گذشت تا گذار فازها برای سیستم‌های محدود در سطح به طور آزمایشگاهی دیده شدند. به نظر می‌رسد که اولین مثال تایید شده در نانسی فرانسه و توسط آندره تیموتی در چرخه سوم جذب کریپتون روی گرافیت (۱۹۵۹) انجام شده باشد [۱۹]. این کشف دقیقاً یک قرن پس از مرگ کاگنیارد دلاتور انجام شده است. امروزه دقیق‌ترین آزمایش‌ها در شاتل‌های فضایی، ایستگاه فضایی MIR و ایستگاه فضایی بین‌المللی انجام می‌شود. به عنوان یک نمونه نتیجه برای نمای بحرانی گرمای ویژه $\alpha = 0.11 \pm 0.3$ در نقطه بحرانی برای مایع ساده‌ی SF_6 در طول ماموریت آزمایشگاه فضایی $D2$ در (۱۹۹۹) به دست آمد که تطابق خوبی با برآورد نظری فعلی یعنی مقدار [۱۸] $\alpha = 0.109 \pm 0.002$ دارد. (نظریه‌ی میدان میانگین مقدار $\alpha = 0$ را پیش بینی می‌کند)

۱۵۰ سال پس از آغاز، گرایش پدیده‌های بحرانی شکوفا شده و اکنون سنگ بنایی در فیزیک مدرن شکل داده است هم در بخش تجربی و هم در بخش نظری و این پیشرفت به خوبی نشان می‌دهد که چگونه یک موضوع تحقیق کاملاً بنیادی، در زمان کافی، می‌تواند به جهت‌های متنوعی که از ابتدا غیر قابل پیشبینی هستند منجر شود. بنیان گذار آن چارلز کاگنیارد دلاتور در پنجم جولای ۱۸۵۹ در پاریس در گذشت.

مراجع

[۱] A.-L. Lavoisier, De quelques substances qui sont constamment dans l'état de fluides a'eriformes, au degr'e de chaleur et de pression habituel de l'atmosph'ere, Recueil des m'emoires de chemie (۱۷۹۲), ۳۴۸; republished in Œuvres de Lavoisier, publi'ees par les soins de son excellence le ministre de l'instruction publique et des Cultes (Paris: Impr. imp'eriale, ۱۸۶۲), t. II, .۷۸۳-۸۰۳

[۲] M. Faraday and H. Davy, On Fluid Chlorine, Phil. Trans. R. Soc. Lond. ۱۱۳ (۱۸۲۳) ۱۶۰-۱۶۵; M. Faraday, On the Condensation of Several Gases into Liquids, ibid., ۱۸۹-۱۹۸

[۳] M. Faraday, Historical Statement Respecting the Liquefaction of Gases, The Quarterly Journal of Science, vol. xvi. (۱۸۲۴), pp. ۲۲۹-۲۴۰; reprinted in The Liquefaction of Gases. Papers by Michael Faraday, F.R.S. (۱۸۲۳-۱۸۴۵) with an Appendix consisting of Papers by Thomas Northmore in the Compression of Gases (۱۸۰۵-۱۸۰۶), Alembic Club Reprint No. ۱۲, pages ۱۹-۳۳, Pub. by William F. Clay, Edinburgh and Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co., London.(۱۸۹۶)

[۴] C. Cagniard de la Tour, Expos'e de quelques r'esultats obtenu par l'action combin'ee de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'ether sulfurique et l'essence de p'etrole rectifi'ee, Ann. Chim. Phys., ۲۱ (۱۸۲۲) ۱۲۷-۱۳۲; Suppl'ement, ibid., .۱۷۸-۱۸۲

[۵] C. Cagniard de la Tour, Nouvelle note sur les effets qu'on obtient par l'application simultan'ee de la chaleur et de la compression a certains liquides, Ann. Chim. Phys., ۲۲(۱۸۲۳) .۴۱۰-۴۱۵

[۶] Y. Goudaroulis, Searching for a Name: the development of the concept of the critical point (۱۸۲۲-۱۸۶۹), Revue d'Histoire des Sciences (۱۹۹۴) .۳۵۳-۳۷۹ ۴۷

[۷] M. Faraday, letter to W. Whewell, ۹th November ۱۸۴۴. See [۶] and references therein.

[⁸] M. Faraday, On the liquefaction and solidification of bodies generally existing as gases Philosophical Transactions for 1840, Vol. 130, pp 100-117; reprinted in The Liquefaction of Gases. Papers by Michael Faraday, F.R.S. (1823-1840) with an Appendix consisting of Papers by Thomas Northmore in the Compression of Gases (1800-1806), Alembic Club Reprint No. 12, pages 19-33, Pub. by William F. Clay, Edinburgh and Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co., London. (1896)

[⁹] D.I. Mendeleev, Ueber die Ausdehnung der Flüssigkeiten beim Erwärmen über ihren Siedepunkt, Annalen der Chemie und Pharmazie 119(1871). 1-11

[¹⁰] T. Andrews, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. 109(1869). 570-590.

[¹¹] J.D. van der Waals, Over de continuïteit van den gas - en vloeistoestand, doctoral thesis, Leiden (1873); reprinted in On the continuity of gaseous and liquid states, ed. with an introductory essay by J.S. Rowlinson, North-Holland Amsterdam. (1988)

[¹²] L.D. Landau, On the theory of phase transitions, Nature 137(1936). 840-841

[¹³] P. Curie, Quelques remarques relatives à l'équation réduite de Van der Waals, Archives des Sciences physiques et naturelles, 3^e période, tome XXVI (1891) p. 13; reprinted in: Oeuvres de Pierre Curie, pp 214-219, Paris: Gauthier-Villars. (1908),

[¹⁴] W. Lenz, Physik. Z. 21(1920) 613; E. Ising, Z. Physik 31(1920). 253

[¹⁵] A.B. Zamolodchikov, Integrable field theory from conformal field theory, Adv. Stud. Pure Math. 19(1989). 641-674

[¹⁶] C. Domb, The critical point: a historical introduction to the modern theory of critical phenomena, Taylor & Francis (London 1996).

[¹⁷] N.C. Metropolis, The beginning of the Monte Carlo method, Los Alamos Science 10, (1987) 120

[¹⁸] M. Barmatz, I. Hahn, J.A. Lipa and R.V. Duncan, Critical phenomena in microgravity: Past, present, and future, Rev. Mod. Phys. 79(1997). The experimental estimate for α quoted in the text is from A. Haupt and J. Straub, Phys. Rev. E 69, (1999) 1790

[¹⁹] A. Thomy and X. Duval, Adsorption de molécules simples sur graphite, J. de Chimie Physique 77, (1970) 1101