

RYSZARD GONCZAREK

**TEORIA PRZEJŚĆ FAZOWYCH
WYBRANE ZAGADNIENIA**



OFICYNA WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ
WROCŁAW 2004

Recenzent
Lucjan Jacak

Opracowanie redakcyjne i korekta
Alina Kaczak

Projekt okładki
Zofia i Dariusz Godlewscy

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2004

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN 83-7085-762-0

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 117/2004.

SPIS TREŚCI

Wstęp	5
1. Klasyczne sformułowanie zagadnienia	7
2. Teoria Yanga i Lee	14
3. Przemiany fazowe	20
4. Modele ferromagnetyzmu	25
5. Relacja ferromagnetyk–antyferromagnetyk	42
6. Granica termodynamiczna	46
7. Miejsca zerowe wielkiej sumy statystycznej	50
8. Modele jednowymiarowe	54
9. Przejścia fazowe w układach jednowymiarowych	64
10. Model Isinga	71
11. Teorie przybliżone	81
12. Zjawiska krytyczne	89
13. Indeksy krytyczne	98
14. Hipoteza skalowania	103
15. Teoria grupy renormalizacyjnej	110
16. Kierunki nowych poszukiwań	119
Literatura	121

WSTĘP

Przejścia fazowe, zwane także przemianami fazowymi, to procesy, które powszechnie występują w otaczającej nas rzeczywistości. Ich wynikiem jest zawsze skokowa zmiana pewnych własności fizycznych ciała, które podlega przemianie. Przemiany fazowe zachodzą w określonych warunkach, tj. dla określonych wartości temperatury i ciśnienia odpowiadających równowadze fazowej danego układu. Przemiany fazowe, podczas których następują zmiany stanu skupienia (np. przejście gazu w ciecz, cieczy w ciało stałe), gęstość natomiast, a zatem i objętość oraz takie funkcje termodynamiczne, jak energia wewnętrzna, energia swobodna, entalpia i entropia doznają skokowej zmiany, to przemiany fazowe pierwszego rodzaju. Takie przemiany łączą się zawsze z wydzielaniem lub pochłanianiem pewnej ilości ciepła stanowiącego tzw. ciepło (utajone) przemiany fazowej. Z kolei przemiany fazowe, podczas których gęstość oraz funkcje stanu układu zmieniają się w sposób ciągły, skokowe zmiany natomiast dotyczą pojemności cieplnej, współczynnika rozszerzalności cieplnej, współczynnika ściśliwości (prężności) itp. to przemiany fazowe drugiego rodzaju. Ciepło przemian fazowych drugiego rodzaju jest równe zeru, a przykładami takich przemian są: przejście ferromagnetyka w paramagnetyk, przejście układu metalicznego ze stanu normalnego w stan nadprzewodzący, przejście ciekłego helu (zarówno ^4He , jak i ^3He) ze stanu normalnego w stan nadciekłości.

W badaniach własności termodynamicznych układów przemiany fazowe oraz zjawiska okołokrytyczne stanowią wyodrębnioną grupę zagadnień, których specyfika wymagała opracowania właściwych dla nich ujęć teoretycznych i modeli. Obecnie istnieje bardzo szeroki materiał teoretyczny dotyczący tych zagadnień, wykorzystujący także zaawansowany aparat analizy funkcjonalnej oraz metod numerycznych, który nie sposób jednak przedstawić w trakcie jednosemestralnego wykładu. Dlatego w niniejszym opracowaniu ograniczono się do zaprezentowania kilkunastu wybranych zagadnień, które jednakże umożliwiają zilustrowanie różnorodnej specyfiki problemów związanych z badaniem przemian fazowych. W odróżnieniu od innych opracowań podręcznikowych, w prezentowanym materiale zamieszczono wiele bardzo szczegółowych obliczeń analitycznych, co ma na celu wykazanie studentom oraz zainteresowanym tymi problema-

mi doktorantom, że powszechnie przytaczane formuły i relacje, będące efektem rozwoju teorii przejść fazowych, wynikają ze znanych praw fizyki i można je uzyskać w prosty sposób, wykonując średniozaawansowane obliczenia.

Niniejszy podręcznik zawiera materiał wykładany od kilku lat przez autora studentom kierunku fizyka Wydziału Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej i powstał przy ich współudziale.

1. KLASYCZNE SFORMUŁOWANIE ZAGADNIENIA

Model twardych kul, wielka suma statystyczna, parametryczne równania stanu, granica termodynamiczna, osobliwości równania stanu

Przejściem fazowym nazywamy przejście jednej fazy układu znajdującego się w równowadze termodynamicznej w inną fazę. W trakcie przejścia fazowego substancja przyjmuje nowy typ struktury lub nabywa nowych cech właściwych dla nowej fazy, które nie występowały przed przejściem fazowym.

Stwierzenie. Z doświadczenia wiadomo, że przejścia fazowe zachodzą, gdy w równaniu stanu pojawiają się osobliwości lub nieciągłości. Występują one w układach charakteryzujących się silnym wzajemnym oddziaływaniem składników. Natomiast w układach idealnych utworzonych z takich składników, których wzajemne oddziaływanie pomija się, a analiza ich własności redukuje się do rozważania pojedynczego składnika, przejścia fazowe nie występują. Są to np. klasyczne gazy doskonałe. Zatem istotą przejść fazowych jest występowanie oddziaływania między cząstkami, co jest właściwością np. gazów van der Waalsa.

Model twardych kul

Rozważamy klasyczny układ N jednakowych cząstek w objętości V , zakładając istnienie oddziaływań między nimi. Hamiltonian takiego układu można wyrazić następująco:

$$H = K + \Omega(1, 2, \dots, N)$$

gdzie $K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$ określa energię cząstek, natomiast $\Omega(1, 2, \dots, N) = \sum_{i < j} w_{ij}$ wyraża ich

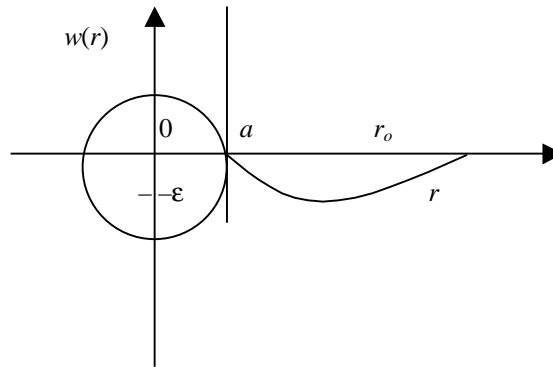
wzajemne oddziaływania, przy czym $w_{ij} = w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$.

Stwierdzenie. Cząstki lub atomy tworzące pewne substancje można uważać za twarde kule. Oddziaływanie takich cząstek na małych odległościach cechuje istnienie sił odpychających, za których występowanie odpowiedzialne jest nakrywanie się funkcji falowych elektronów walencyjnych oddziałujących cząstek. Na nieznacznie większych odległościach w oddziaływaniu cząstek pojawiają się siły przyciągające, zwane siłami van der Waalsa.

PRZYKŁAD

Twarde kule o promieniu a otoczone potencjałem przyciągającym o ograniczonym zasięgu r_o i głębokości ε , wówczas

$$w(r) = \begin{cases} \infty, & \text{gdy } r \leq a \\ 0, & \text{gdy } r \geq r_o \end{cases} \quad \text{oraz} \quad -\varepsilon < w(r) < 0, \text{ gdy } a < r < r_o$$



Rys. 1.1. Modelowe oddziaływanie $w(r)$ o zasięgu r_o i głębokości ε

Stwierdzenie. Choć zaprezentowane oddziaływanie jest modelowe, to podobne potencjały przyciągające o ograniczonym zasięgu i skończonej głębokości są spotykane w przyrodzie.

Stwierdzenie. O układzie mówimy, że jest z chaosem molekularnym, gdy w wyniku zderzeń cząstek brak jest korelacji między $r_i(t)$ i $v_i(t)$. Wówczas prędkości cząstek $v_i(t)$ znajdujących się w położeniu $r_i(t)$ mogą być dowolne.

Suma statystyczna

Zakładamy, że elementarne własności składników układu są znane i potrafimy wyznaczyć sumę statystyczną. Umożliwia to wyznaczenie parametrów termodynamicznych rozważanych układów. Ponieważ rzeczywiste układy są skomplikowane, w rozważaniach stosuje się różnego typu uproszczenia ograniczone do pewnych modeli układów fizycznych, jak np. model twardych kul.

Klasyczna suma statystyczna wyraża się następująco:

$$Q_N(V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta(K+\Omega)} = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N} p}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}} \int d^{3N} q e^{-\beta \cdot \Omega(q_1, \dots, q_{3N})}$$

gdzie: $\beta = \frac{1}{2kT}$, q_i – współrzędne uogólnione, p_i – pędy uogólnione oraz $i = 1, 2, \dots, 3N$.

Ponieważ pierwszą z otrzymanych całek można wyznaczyć analitycznie, tj.

$$\begin{aligned} I &= \int \frac{d^{3N} p}{h^{3N}} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \frac{1}{h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdot \dots \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dp_{3N} e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \cdot \dots \cdot e^{-\beta \frac{p_{3N}^2}{2m}} \\ &= \left(\frac{\sqrt{2mkT}}{h} \right)^{3N} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^{3N} \end{aligned}$$

gdzie $x_i = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p_i$ i $\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$, a zatem $I = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$ oraz wprowadzając termiczną długość fali cząstki $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{mkT}}$ całkę tę zapisuje się w postaci $I = \frac{1}{\lambda^{3N}}$, a stąd

$$Q_N(V) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} q e^{-\beta \Omega(1, \dots, N)}$$

Ponadto dla $N = 0$ przyjmuje się, że $Q_0(V) = 1$. Wówczas wielka suma statystyczna ma postać:

$$\Xi(z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} q e^{-\beta \Omega(N)}$$

Stwierzenie. Równanie stanu w postaci parametrycznej jest określone następująco:

$$\begin{cases} \beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{V} \langle N \rangle = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, V) \end{cases}$$

Zasadnicze równanie stanu określające $P(v)$ powstaje po wyeliminowaniu aktywności z z równań parametrycznych. Z drugiego równania należy wyznaczyć $v = v(z)$, a następnie $z = z(v)$, wówczas po wstawieniu $z(v)$ do pierwszego równania otrzymuje się ciśnienie $P = P(v)$ w zależności jedynie od objętości właściwej $v = V/N$, która jest intensywnym parametrem układu.

Uwaga. W równaniu stanu w postaci parametrycznej zamiast aktywności $z = e^{\beta\mu}$ można wprowadzić potencjał chemiczny μ .

Przejścia fazowe

Stwierzenie. Miejsca osobliwe funkcji $P(v)$ odpowiadają przejściom fazowym. Dlatego badanie zależności funkcji $P(v)$ dla ustalonej objętości V ma na celu określenie jej nieanalityczności.

Stwierzenie. W skończonej objętości V można zgromadzić co najwyżej $N_m(V)$ cząstek, gdyż objętość każdej z nich wynosi $\frac{4}{3}\pi a^3$. Gdy $N > N_m(V)$, wówczas co najmniej dwie cząstki muszą się przenikać i odległość między nimi $d < 2a$. Wówczas potencjał $w(d/2) = \infty$, a stąd

$$\int d^{3N} q e^{-\beta\Omega(N)} = \int d^{3N} q e^{-\beta \sum_{\langle i,j \rangle} w_{ij}} = \int d^{3N} q e^{-\beta\infty} = 0$$

co powoduje, że $Q_N(V) = 0$ dla $N > N_m(V)$, gdyż $\Omega(N) = \infty$.

Stwierzenie. Osobliwości równania stanu występują, gdy $\Xi(z, V) = 0$, gdyż wówczas potencjał termodynamiczny $\Omega(z, V) = -kT \ln \Xi(z, V)$ osiąga wartość nieskończoną.

Stwierzenie. Dla skończonych objętości V wielka suma statystyczna ma postać:

$$\Xi(z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V) = 1 + zQ_1(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)$$

czyli jest to suma składająca się ze skończonej liczby dodatnich składników, gdyż $z = e^{\beta\mu} > 0$, $Q_0(V) = 1$ oraz $Q_N(V) > 0$ dla $N \leq N_m$. Ponieważ $\Xi(z, V)$ jest wielomianem stopnia N_m i $\Xi(z, V) > 0$, więc nie może mieć rzeczywistych dodatnich pierwiastków. Wynika stąd, że dla skończonych objętości V nie ma przejść fazowych.

Stwierzenie. Dla skończonych objętości V równanie stanu w postaci parametrycznej ma postać:

$$\begin{cases} \beta P = \frac{1}{V} \ln[1 + zQ_1(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)] \\ \frac{1}{v} = \frac{1}{V} \frac{zQ_1(V) + 2z^2 Q_2(V) + \dots + N_m z^{N_m} Q_{N_m}(V)}{1 + zQ_1(V) + z^2 Q_2(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)} \end{cases}$$

Przedłużenie analityczne

Stwierdzenie. Jeżeli przyjąć, że z (aktywność) jest liczbą zespoloną, $z \in C$, to P i v są funkcjami analitycznymi $z = x + iy$ w pewnym obszarze płaszczyzny zespolonej C , który obejmuje półoś rzeczywistą dodatnią, gdzie $x > 0$. Jest to przedłużenie analityczne funkcji $P(z)$ i $v(z)$ poza dodatnią półoś, R_+ .

Stwierdzenie. Z analityczności funkcji $v(z)$ wynika, że jest ona odwracalna, funkcja $z(v)$ jest zatem też analityczna. Ponieważ $P(z)$ jest analityczna, więc $P(z(v)) \Rightarrow P(v)$ jest też analityczna.

Stwierdzenie. Zachodzą następujące relacje:

- $P(z) \geq 0$ dla $z \in R_+$.

Dowód. Ponieważ $P(z) = \frac{1}{\beta V} \ln[1 + zQ_1(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)]$ oraz $z = e^{\beta\mu} > 0$ i $Q_N(V) > 0$ dla $N \leq N_m$, więc $\ln[1 + \text{wyrazy dodatnie}] \geq 0$, a stąd $P(z) \geq 0$.

- $\frac{V}{N_m} \leq v < \infty$, objętość właściwa jest ograniczona z dołu.

Dowód. Objętość właściwa $v = \frac{V}{N}$ oraz $N \leq N_m$ dla $N = 1, 2, \dots, N_m$, stąd $\frac{N}{V} \leq \frac{N_m}{V} \Rightarrow$

$$\frac{V}{N_m} \leq v < \infty.$$

- $\frac{\partial P(v)}{\partial v} \leq 0$ – warunek stabilności układu.

Dowód. $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{1}{\beta v z} \cdot \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{1}{\beta v z} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^{-1}$, gdyż

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \quad \text{i} \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, V), \quad \text{więc} \quad \frac{1}{\beta v} = z \frac{\partial}{\partial z} P \Rightarrow \frac{1}{\beta v z} = \frac{\partial P}{\partial z}.$$

Ponadto $\frac{\partial v}{\partial z} = -v^2 \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v} = -\frac{v^2}{V} \frac{\partial}{\partial z} \langle N \rangle = -\frac{v^2}{zV} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle$, gdyż

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \langle N \rangle &= \frac{\partial}{\partial z} \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N}{\Xi} \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 z^{N-1} Q_N \cdot \Xi - \sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N \sum_{N=0}^{\infty} N z^{N-1} Q_N}{\Xi^2} \\ &= \frac{1}{z} \langle N^2 \rangle - \frac{1}{z} \langle N \rangle^2 = \frac{1}{z} \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \geq 0. \end{aligned}$$

Ponieważ $\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - 2 \langle N \rangle \langle N \rangle + \langle N \rangle^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \geq 0$,

więc $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{1}{\beta v z} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^{-1} = -\frac{V}{\beta v^3} \left[\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \right]^{-1} \leq 0$.

Uwaga. Otrzymane równanie jest także słuszne dla przypadku kwantowego.

Granica termodynamiczna

Stwierdzenie. Układ pozostający w stanie równowagi termodynamicznej jest opisywany przez kilka wielkości (parametrów) termodynamicznych, które mogą być otrzymywane jako pochodne potencjału termodynamicznego $\Omega(z, V) = -kT \ln \Xi(z, V)$. Cechą charakteryzującą parametry ekstensywne, takie jak objętość, entropia, energia swobodna jest to, że ich wartości są wprost proporcjonalne do liczby elementarnych składników tworzących układ. Parametry intensywne, takie jak temperatura, ciśnienie, gęstość pozostają niezmienione dla powiększonej liczby elementarnych składników.

Stwierdzenie. Wielkości termodynamiczne w pewnych obszarach są ciągłymi funkcjami parametrów stanu. W punktach odpowiadających przejściom fazowym doznają one mniej lub bardziej gwałtownych zmian, pojawiają się osobliwości i przestają być funkcjami ciągłymi takich parametrów stanu, jak temperatura czy gęstość. Prowadzi do wniosku, że powinny istnieć pewne ograniczenia co do charakteru wzajemnego oddziaływania elementarnych składników układu ($w(r) < \infty$), a w rozważaniach układ należy traktować jako dostatecznie duży, tak aby można było dokonywać przejścia $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, przy czym gęstość N/V pozostaje stała. Takie przejście graniczne nazywamy przejściem do granicy termodynamicznej (por. rozdz. 6).

Uwaga. Przejście do granicy termodynamicznej oznacza, że gdy $V \rightarrow \infty$ i $N \rightarrow \infty$ stosunek N/V pozostaje stały. Jest to zatem przejście z jedną stałą do nieskończoności, np. V , gdyż wówczas $N = \text{const} \times V$. Należy pamiętać, że takie przejście nie jest równoważne żadnemu z przejść: $\lim_{N \rightarrow \infty} (\dots) \cdot \lim_{V \rightarrow \infty} (\dots)$ lub $\lim_{V \rightarrow \infty} (\dots) \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} (\dots)$, które same mogą być nieprzemienne.

Stwierzenie. Aby ujawnić możliwość występowania przejścia fazowego, bez jawnego wyznaczenia sumy statystycznej, należy przejść do granicy termodynamicznej. Parametryczne równanie stanu ma wówczas postać:

$$\beta P = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \right] \quad \text{i} \quad \frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi(z, V) \right]$$

gdzie $V, N \rightarrow \infty$, gdy $V/N = \text{const}$. Zauważmy, że matematyczne operacje $\lim_{V \rightarrow \infty}$ i $\frac{\partial}{\partial z}$ mogą być nieprzemienne i wówczas $\frac{1}{\beta v} \neq z \frac{\partial}{\partial z} P$.

Stwierzenie. Osobliwości równania stanu pojawiające się w granicy termodynamicznej należy utożsamiać z przejściami fazowymi. Dlatego przejścia fazowe istnieją tylko w nieskończonych układach.

2. TEORIA YANGA I LEE

Twierdzenia Yanga i Lee, faza jednorodna i przejścia fazowe, twierdzenia teorii Yanga i Lee, wybrane przykłady równań stanu

Termodynamika fenomenologiczna stanowi najbardziej ogólny formalizm umożliwiający makroskopowy opis układów wielu ciał i zjawisk z nimi związanych. Pojęcie fazy oraz jej zmiana wiąże się ściśle z własnościami makroskopowymi i można je traktować w kategoriach jakościowych, ale mechanizm przemiany jest związany z układem wielu ciał. Wiele podstawowych informacji o zachowaniu się układu w okolicy punktu krytycznego, a więc o przejściach fazowych, można uzyskać na podstawie rozważań na poziomie teorii fenomenologicznych. Aby znaleźć fizyczne przyczyny występowania przejść fazowych w układach wielu ciał, należy sięgać do podstawowej metody interpretacyjnej, jaką w tym przypadku jest fizyka statystyczna.

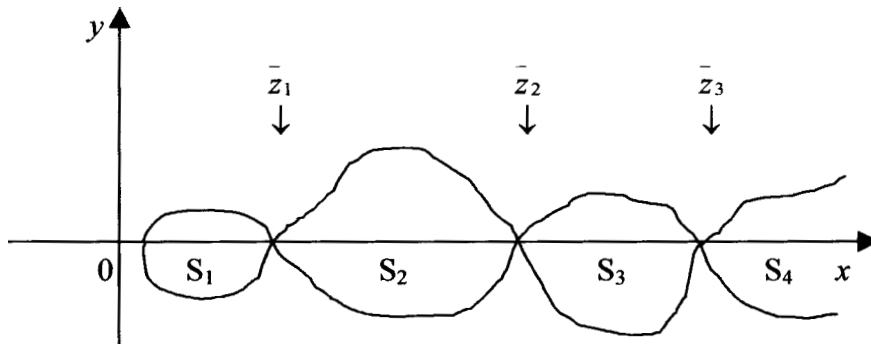
Stwierdzenie. Dla układów klasycznych lub kwantowych, gdy objętość jest skończona ($V < \infty$), chociaż bardzo duża, nie obserwuje się osobliwości w równaniu stanu, tj. $\Xi(z, V) = 0$ nie ma dodatnich pierwiastków $z \in \mathbb{R}_+$. Natomiast w płaszczyźnie zespolonej \mathbb{C} istnieje N_m pierwiastków zespolonych $z_i \in \mathbb{C}$, gdzie $i = 1, 2, \dots, N_m$, których liczba rośnie, gdy zwiększa się objętość V . W granicy termodynamicznej zatem liczba pierwiastków zespolonych dąży do nieskończoności i pewien nieskończony podciąg tych pierwiastków może okazać się zbieżny do dodatniej osi rzeczywistej, tj. gdy $V \rightarrow \infty$, $z_1, z_2, \dots, z_n \in \mathbb{C}$ i $n \rightarrow \infty$, wówczas istnieje podciąg $z_{i_n} \rightarrow \bar{z}_i \in \mathbb{R}_+$.

Stwierdzenie. Rzeczywiste dodatnie pierwiastki wielkiej sumy statystycznej mogą pojawić się wyłącznie po przejściu do granicy termodynamicznej. Ich obecność implikuje istnienie punktów, w których potencjał termodynamiczny przestaje być funkcją analityczną. Ustalenie postaci nieanalityczności występujących w tych punktach pozwala określić rodzaj przejścia fazowego.

Definicja – Obszary fazy jednorodnej

Niech obszar S_i , leżący na płaszczyźnie zespolonej, będzie obszarem otwartym obejmującym część osi rzeczywistej dodatniej R_+ , i dla dowolnego V , $\Xi(z, V)$ nie ma pierwiastków na tym obszarze, tj. $\Xi(z, V) \neq 0$ dla $z \in S_i$, to obszar ten odpowiada fazie jednorodnej.

Stwierdzenie. Dla danego $\Xi(z, V)$ może istnieć wiele obszarów S_i fazy jednorodnej. Wówczas przy przemieszczaniu się od jednego do drugiego obszaru S_i wzdłuż osi R_+ zachodzą przejścia fazowe.



Rys. 2.1. Obszary S_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) fazy jednorodnej w płaszczyźnie zespolonej C . Wskazane strzałkami punkty $\bar{z}_i \in R_+$ odpowiadają przejściom fazowym

TWIERDZENIE YANGA I LEE I (dotyczy $z \in R_+$)

Granica termodynamiczna wyrażenia $\lim_{V \rightarrow \infty} [V^{-1} \ln \Xi(z, V)]$ istnieje zawsze dla wszystkich $z \in R_+$ i nie zależy od wyboru sposobu przejścia do granicy termodynamicznej. Otrzymane wyrażenie jest ciągłą i niemalejącą funkcją parametru z .

Uwaga. Otrzymana funkcja nie musi być funkcją analityczną, czyli różniczkowalna nieskończenie wiele razy. W dowodzie twierdzenia ponadto zakłada się, że powierzchnia S otaczająca objętość V nie rośnie szybciej niż objętość podniesiona do potęgi $2/3$. W przypadku przejść do granicy termodynamicznej, gdy układ ma kształt regularny, np. prostopadłościanu lub kuli, $S \sim V^{2/3}$.

TWIERDZENIE YANGA I LEE II (dotyczy $z \in C$)

Niech S będzie obszarem otwartym na płaszczyźnie zespolonej C , obejmującym pewną część dodatniej półosi rzeczywistej R_+ , który dla dowolnej objętości V nie zawiera żadnego pierwiastka równania $\Xi(z, V) = 0$. Dla każdego $z \in S$ wyrażenie $V^{-1} \ln \Xi(z, V)$ jest zbieżne jednostajnie do pewnej granicy, gdy $V \rightarrow \infty$, tj.

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \right] \rightarrow F_{\infty}(z)$$

gdzie funkcja $F_{\infty}(z)$ jest analityczna dla wszystkich $z \in S$.

Stwierdzenie. Faza to zbiór stanów termodynamicznych odpowiadających tym wartościom z , które leżą w obszarze S na osi \mathbb{R}_+ .

Stwierdzenie. Dla takich obszarów fazy jednorodnej S_i , których może istnieć wiele, zawsze spełniona jest zależność

$$\bigwedge_{z \in S_i} \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \right] \rightarrow F_{\infty}^i(z)$$

a funkcje $F_{\infty}^i(z)$ są różnymi funkcjami analitycznymi określonymi odpowiednio w obszarach S_i .

Stwierdzenie. Ponieważ w obszarach jednofazowych S_i funkcje $F_{\infty}^i(z)$ są analityczne, co zapewnia, że operacje $\lim_{V \rightarrow \infty}$ i $\frac{\partial}{\partial z}$ są przemienne, równanie stanu otrzymane w granicy termodynamicznej dla $z \in \mathbb{R}_+$ ma postać

$$\begin{cases} \beta P(z) = F_{\infty}^i(z) \\ \frac{1}{v(z)} = z \frac{\partial F_{\infty}^i(z)}{\partial z} \end{cases}$$

z której wynikają następujące własności parametrów układu w fazie jednorodnej:

- ponieważ $F_{\infty}^i(z)$ jest niemalejącą funkcją $z \in \mathbb{R}_+ \Rightarrow \frac{\partial F_{\infty}^i(z)}{\partial z} = \frac{1}{vz} \geq 0$, a stąd
- $\frac{\partial P(z)}{\partial z} = \frac{1}{\beta vz} \geq 0$.
- po przejściu z obszaru $z < z_0$ do obszaru $z > z_0$ funkcja $\frac{1}{v(z)}$ nie może maleć, gdyż dla dowolnych skończonych objętości V zachodzi relacja (por. s. 12)

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] = z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \right] = V \left[\left\langle \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle^2 \right] \geq 0$$

a zatem

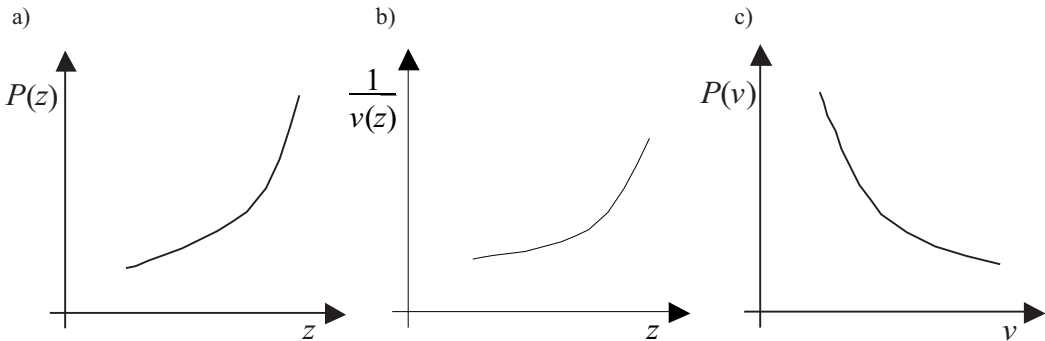
$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] \geq 0$$

- ponieważ $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial v} = -\frac{1}{v^2} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v}\right)^{-1}$, więc wobec podanych relacji jest spełniony warunek stabilności układu $\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0$.

Stwierdzenie. Jeżeli $z_1, z_2 \in \mathbb{R}_+$ i $z_1 < z_2$, to $v(z_1) \geq v(z_2)$ lub odpowiednio $\frac{1}{v(z_1)} \leq \frac{1}{v(z_2)}$.

Wybrane przykłady równań stanu

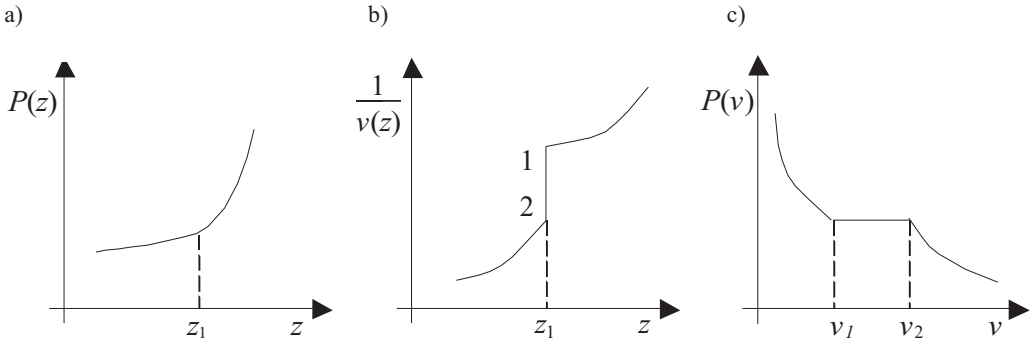
I. Niech istnieje tylko jeden obszar S , który obejmuje całą półoś rzeczywistą \mathbb{R}_+ . Taki układ jest zawsze w obszarze jednej fazy, jest to układ jednofazowy. Ponieważ $\frac{\partial P(z)}{\partial z} \geq 0$ oraz $\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] \geq 0$, więc orientacyjne rozwiązania graficzne dla takiego układu mają postać przedstawioną na rysunku 2.2.



Rys. 2.2. Ciśnienie – rosnąca, analityczna funkcja z (a), odwrotność objętości właściwej – rosnąca, analityczna funkcja z (b), ciśnienie – malejąca, analityczna funkcja v (c)

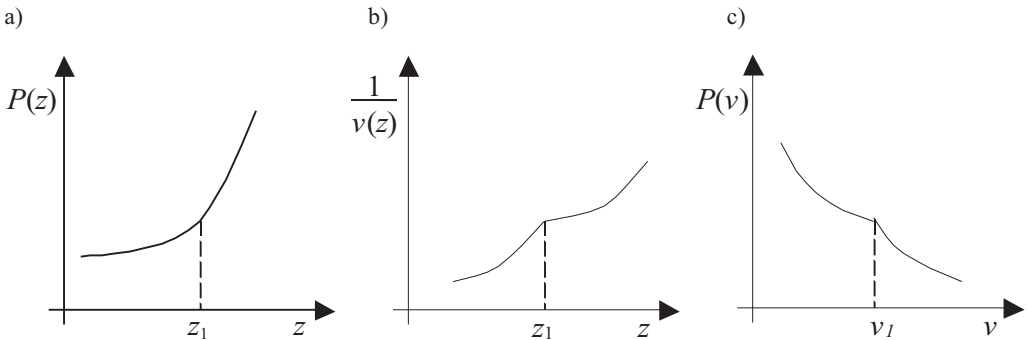
II. Niech układ ma jeden punkt $z_1 \in \mathbb{R}_+$ stanowiący granicę rozwiązań równania $\Xi(z, V) = 0$, gdy $V \rightarrow \infty$. Taki układ ma dwie fazy odpowiadające $z < z_1$ i $z > z_1$, a w punkcie z_1 zachodzi przejście fazowe. W obszarach S_1 i S_2 funkcje $F_\infty^1(z)$ i $F_\infty^2(z)$ są analityczne, funkcja $P(z)$ jest zatem ciągła w $z = z_1$. Gdy pierwsza pochodna $P(z)$ ma w tym punkcie

skok, a ponadto $\frac{\partial P(z)}{\partial z} \geq 0$ oraz $\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] \geq 0$, wówczas orientacyjne rozwiązania graficzne dla takiego układu mają postać podaną na rysunku 2.3.



Rys. 2.3. Ciężnienie – rosnąca, ciągła funkcja z (a), odwrotność objętości właściwej – rosnąca funkcja z , która w punkcie z_1 posiada skok (b), ciężnienie – malejąca funkcja v , która przyjmuje stałą wartość dla przejścia fazowego (c)

III. Niech układ ma jeden punkt $z_1 \in \mathbb{R}_+$ stanowiący granicę rozwiązań równania $\Xi(z, V) = 0$, gdy $V \rightarrow \infty$. Taki układ ma dwie fazy odpowiadające $z < z_1$ i $z > z_1$, a w punkcie z_1 zachodzi przejście fazowe. W obszarach S_1 i S_2 funkcje $F_\infty^1(z)$ i $F_\infty^2(z)$ są analityczne, funkcja $P(z)$ zatem jest ciągła w $z = z_1$. Gdy pierwsza pochodna $P(z)$ jest ciągła, a druga pochodna ma w tym punkcie skok, a ponadto $\frac{\partial P(z)}{\partial z} \geq 0$ oraz $\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] \geq 0$, wówczas orientacyjne rozwiązania graficzne dla takiego układu mają postać przedstawioną na rysunku 2.4.



Rys. 2.4. Ciężnienie – rosnąca, ciągła funkcja z (a), odwrotność objętości właściwej – rosnąca, ciągła funkcja z , która w punkcie z_1 jest nieanalityczna (b), ciężnienie – malejąca funkcja v , która w punkcie v_1 jest nieanalityczna (c)

Stwierdzenie. Z przedstawionych rozważań wynika, że wielka suma statystyczna $\Xi(z, V)$ oraz potencjał termodynamiczny $\Omega(z, V) = -kT \ln \Xi(z, V)$ są funkcjami analitycznymi z dla układów skończonych ($V < \infty$). Sytuacja jest typowa w teorii zjawisk krytycznych, w której zwykle okazuje się, że potencjały termodynamiczne układów skończonych są funkcjami analitycznymi odpowiednich zmiennych. Dlatego w układach skończonych nie mogą zachodzić przejścia fazowe rozumiane jako przejścia układu przez punkty z_i , w których potencjał termodynamiczny jest nieanalityczny. Ponieważ obiekty badawcze typu makroskopowego składają się z bardzo dużej liczby cząstek, należy oczekiwać, że ich własności są zbliżone do własności hipotetycznych układów nieskończonych. Dlatego też w badaniach prowadzonych na gruncie fizyki statystycznej szuka się możliwości wystąpienia przejść fazowych, w matematycznym sensie, wyłącznie w granicznym przypadku układów nieskończonych, przechodząc do granicy termodynamicznej.

Komentarz. W celu potwierdzenia takiego podejścia Yang i Lee zbadali przejście do granicy termodynamicznej, rozpatrując wielki rozkład kanoniczny dla zbioru cząstek tworzących gaz sieciowy, ograniczając rozważania wyłącznie do oddziaływań dwucząstkowych przy potencjale typu „twardych kul”, co znacznie uprościło dowód. Podobne rozważania przeprowadzone przez Yanga i Lee oraz Jonesa dotyczące istnienia i położenia zer sumy statystycznej (lub wielkiej sumy statystycznej) w płaszczyźnie zespolonej $\beta = 1/kT$ pozwoliły wykazać, że w przypadku przejścia do granicy termodynamicznej zera te mogą tworzyć punkty skupienia, a nawet linie. Punkt na płaszczyźnie zespolonej, w którym linia takich zer przecina oś rzeczywistą odpowiada przejściu fazowemu i wprost określa temperaturę $T_c = 1/k\beta_c$ takiego przejścia.

3. PRZEMIANY FAZOWE

Klasyfikacja Ehrenfesta, faza gazowa, relacje Meyera, twierdzenie van Hove'a

Przemiany fazowe stanowią obszerną dziedzinę fizyki wciąż bardzo dynamicznie rozwijającą się, a na ich znaczenie składa się wiele czynników. Przemiana fazowa łączy się ze skokową zmianą jednej lub kilku wielkości fizycznych, a często nawet z istotną zmianą właściwości fizycznych układu, jak np. zmiana stanu skupienia, zanik oporu elektrycznego, pojawienie się spontanicznej magnetyzacji i wiele innych. Tak istotne zmiany własności makroskopowych układu są możliwe dzięki temu, że o przejściu fazowym decydują złożone zjawiska, w których uczestniczą wszystkie składniki tworzące układ, tj. atomy, jony, cząsteczki itp. Z tego też powodu w teoretycznych rozważaniach odnoszących się do przejść fazowych należałoby uwzględniać oddziaływania między wszystkimi składnikami układu, co prowadzi do zasadniczych komplikacji, ale i otwiera nowe horyzonty badań. Wszystko to stanowi o atrakcyjności problematyki związanej z przejściami fazowymi, a także ze zjawiskami krytycznymi, blisko spokrewnionymi z przemianami fazowymi. W typowych badaniach wyróżnia się przejścia fazowe pierwszego i drugiego rodzaju. Pierwsze z nich to znane z codziennego doświadczenia zmiany stanu skupienia: topnienie, parowanie, sublimacja, natomiast przejścia fazowe drugiego rodzaju to skokowe zmiany innych własności ciał stałych i cieczy, przebiegające bez zmiany stanu skupienia. Są to przemiany struktury krystalicznej, struktury magnetycznej, elektrycznej, lepkości itp. Choć nie towarzyszy im zmiana objętości próbki ani wydzielanie ciepła, to zwykle jednak skokowo zmienia się ich ciepło właściwe, które jest jedną z wielkości najbardziej reagujących na przemiany fazowe.

Klasyfikacja przejść fazowych Ehrenfesta

Stwierdzenie. Z reguły faz Gibbsa: $s = n + 2 - f$, gdzie f jest liczbą faz w stanie równowagi fazowej układu o n składnikach i s niezależnych intensywnych parametrach stanu, tj. niezależnych stopniach swobody, wynika, że liczba faz będących w równowadze nie może przekraczać liczby składników zwiększonej o 2. Ponieważ z praktycznego i teore-

tycznego punktu widzenia najważniejsze są przejścia fazowe w układach czystych, jednoskładnikowych, rozpatrywana klasyfikacja przejść fazowych odnosi się wyłącznie do układów jednoskładnikowych, $n = 1$. W takich układach mogą współistnieć dwie fazy, $f = 2$, gdy liczba stopni swobody $s = 1$ oraz trzy fazy, $f = 3$, gdy liczba stopni swobody $s = 0$.

Stwierdzenie. Potencjałem termodynamicznym właściwym do badania przejść fazowych jest molarny potencjał Gibbsa $g = g(T, X)$ zależny wyłącznie od parametrów intensywnych, np. $g(T, P)$ lub $g(T, H)$, który spełnia równanie $G(T, X, N) = g(T, X) N$, gdzie $G(T, X, N)$ jest potencjałem Gibbsa, a N określa liczbę moli składnika tworzącego układ. Molarny potencjał Gibbsa jest w istocie potencjałem chemicznym.

Klasyfikacja Ehrenfesta

Przejście fazowe jest n -tego rodzaju, jeżeli dla dwóch różnych faz wszystkie pochodne $g(T, X)$ rzędu k , w punkcie przejścia fazowego, są równe dla $k = 0, 1, \dots, n-1$, tj.

$$\frac{\partial^k g_1}{\partial T^k} = \frac{\partial^k g_2}{\partial T^k} \quad \text{i} \quad \frac{\partial^k g_1}{\partial X^k} = \frac{\partial^k g_2}{\partial X^k}$$

oraz dla n -tej pochodnej zachodzi:

$$\frac{\partial^n g_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial T^n} \quad \text{lub} \quad \frac{\partial^n g_1}{\partial X^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial X^n}$$

przy czym wystarczy, aby była spełniona tylko jedna z tych nierówności.

Stwierdzenie. Przy przejściu fazowym I rodzaju układ wydziela lub pochłania ciepło. Jest to tzw. ciepło przemiany lub ciepło utajone. Własność tę różniącą przejścia fazowe I rodzaju od przejść fazowych wyższych rodzajów, dla których ciepło przemiany jest równe zeru, uznaje się za podstawową, gdyż można to sprawdzić eksperymentalnie.

Stwierdzenie. Równanie różniczkowe krzywej równowagi faz przy przejściach I rodzaju nazywa się równaniem Clausiusa-Clapeyrona i ma postać:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{q}{T(x_1 - x_2)}$$

gdzie q jest molarnym ciepłem przemiany, a x jest ustalonym dla każdej z faz molekularnym parametrem stanu termodynamicznie sprzężonym do parametru X , tj. takim, żeby iloczyn Xx miał wymiar energii, np. x jest równe V/N dla P lub M/N dla H . Stosując regułę de L'Hospitala z równania Clausiusa-Clapeyrona otrzymuje się analogiczną relację dla przejść fazowych II rodzaju, która ma postać:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{\Delta \frac{\partial s}{\partial X}}{\Delta \frac{\partial x}{\partial X}}$$

gdzie $s = \frac{q}{T}$ jest molarną entropią, pochodne $\frac{\partial s}{\partial X}$ i $\frac{\partial x}{\partial X}$ należy ustalić, korzystając z tożsamości Maxwella.

Stwierdzenie. Klasyfikację Ehrenfesta można stosować do przejść fazowych wynikających z nieanalityczności potencjału termodynamicznego identyfikowanych w teorii Yanga i Lee. W rozważanych układach temperatura $T = 1/k\beta$ jest stała. Ponieważ $\mu = g$, więc $\ln z = \beta g$, a stąd $dg = \frac{1}{\beta z} dz$. Z drugiej strony różniczka $dg = -sdT + v dP$ redukuje się do postaci $dg = v dP$, gdy $T = \text{const}$. Korzystając z obu formuł otrzymuje się $\frac{\partial g}{\partial P} = v$ oraz

$$\frac{1}{v} = \frac{\partial P}{\partial g} = \frac{\partial P}{\frac{1}{\beta z} dz} = \beta z \frac{\partial P}{\partial z}$$

a stąd

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1}{\beta v z}$$

Gdy funkcja $\frac{1}{v}$ ma zatem skok, wówczas $\frac{\partial P}{\partial z}$ jest nieciągła oraz pochodna $\frac{\partial g}{\partial P}$ jest także nieciągła, co oznacza, że taka nieosobliwość odpowiada przejściu fazowemu I rodzaju.

Wniosek. Omówione w rozdziale 2 przejścia fazowe, w wybranych przykładach równań stanu II i III są odpowiednio przejściami fazowymi pierwszego i drugiego rodzaju.

Faza gazowa – podejście Meyera

Stwierdzenie. W obszarze jednorodnej fazy, gdy obszar S obejmuje punkt $z = 0$, wówczas odpowiada on fazie gazowej, tj. wysokiej temperaturze i małej gęstości. Ponieważ funkcja $F_{\infty}(z)$ jest analityczna w otoczeniu $z = 0$, można ją rozwinąć w szereg potęgowy i równanie stanu wyrazić w następującej formie:

$$\beta P(z) = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$$

$$\frac{1}{v(z)} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$$

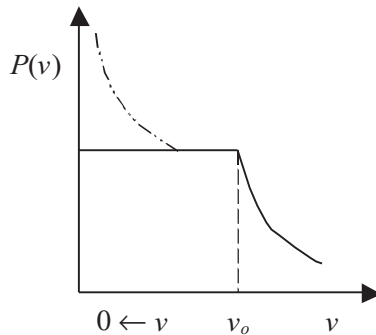
gdzie $b_l = \lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V)$ są bezwymiarowe, a λ jest termiczną długością fali.

Ciśnienie $P(z)$ w fazie jednorodnej jest funkcją analityczną, a w obszarze przejścia fazowego I rodzaju przyjmuje stałą wartość, co powoduje, że szereg $\sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l$ zbieżny i ograniczony dla $z > z_0$ jego wartość jest praktycznie stała. Natomiast aby objętość $v(z)$ mogła dążyć do zera, wartość szeregu $\sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l$ dla dużych $z > z_0$ nie może być ograniczona. W przypadku małych $z, z \ll 1$, równanie stanu redukuje się do postaci

$$\beta P(z) = \frac{1}{\lambda^3} b_1 z \quad \text{i} \quad \frac{1}{v(z)} = \frac{1}{\lambda^3} b_1 z \Rightarrow \beta P v = 1$$

z której wynika, że w obszarze tym otrzymane równanie jest identyczne z równaniem stanu klasycznego gazu doskonałego. Na podstawie otrzymanych relacji można stwierdzić, że izotermy dla układu przyjętego przez Meyera mają postać przedstawioną na rysunku 3.1.

Stwierdzenie. Jeżeli relacje Meyera są poprawne, a rozwinięcie wirialne jest słuszne dla wszystkich $z > 0$, to izoterma powinna mieć kształt jak na rysunku. Jednakże taki przebieg izotermy jest niefizyczny, gdyż dla $v \rightarrow 0$ ciśnienie $P(v)$ musi rosnąć. W podejściu



Rys. 3.1. Izoterma fazy gazowej w podejściu Meyera. Dla $v < v_0$ wartość ciśnienia jest stała. Dla porównania krzywa (---) prezentuje przebieg izoterm gazów rzeczywistych

Meyera w istocie zachodzą dwa przejścia graniczne $N \rightarrow \infty$ oraz $V \rightarrow \infty$, które są traktowane w sposób niezależny, a zatem niezgodnie z warunkami przejścia do granicy termodynamicznej, gdzie $N/V = \text{const}$. Przejścia graniczne $N \rightarrow \infty$ oraz $V \rightarrow \infty$ są ponadto w ogólności nieprzemienne.

TWIERDZENIE VAN HOVE' A. Po przejściu do granicy termodynamicznej równanie stanu w zespole kanonicznym jest takie samo jak w wielkim zespole kanonicznym.

Wniosek. Rozważania odnoszące się do przejść fazowych mogą być prowadzone zarówno w zespole kanonicznym, jak i wielkim zespole kanonicznym i są sobie równoważne.

4. MODELE FERROMAGNETYZMU

Modele: Heisenberga, Isinga, XY, przejście Kosterlitz-Thoulessa odpowiedniość wzajemna modelu Isinga i gazu sieciowego, temperatura Curie, faza ciekła i gazowa, własności symetrii gazu sieciowego

Stwierdzenie. Rozpatrywana jest sieć krystaliczna $(1, 2, \dots, n)$ -wymiarowa, gdzie w każdym z kierunków przestrzeni n -wymiarowej jest N_1, N_2, \dots, N_n węzłów, liczba zatem węzłów sieci, czyli np. atomów, wynosi $N = N_1 N_2 \dots N_n$. Każdy węzeł tej sieci jest obsadzony cząstką o spinie różnym od zera. Taka sieć tworzy tzw. układ spinów. Gdy w j -tym węźle sieci znajduje się atom o spinie s_j , to hamiltonian układu ma następującą postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - g \mu_B \mathbf{H} \sum_i s_i$$

gdzie pierwszy człon opisuje wzajemne oddziaływanie „spinów”, a drugi człon tzw. zemanowski wyraża oddziaływanie układu „spinów” z zewnętrznym polem magnetycznym \mathbf{H} zazwyczaj skierowanym wzdłuż osi Z . Symbol $\langle i,j \rangle$ oznacza sumę po wszystkich możliwych parach spinów, g jest czynnikiem giroskopowym Landego, μ_B – to magneton Bohra, a J_{ij} jest całką wymiany, czyli potencjałem oddziaływania między spinami, J_{ij} jest dodatnia dla ferromagnetyków i J_{ij} jest ujemna dla antyferromagnetyków. Najczęściej określa się ją fenomenologicznie, co pozwala modelować zagadnienie.

Stwierdzenie. Wartość całki wymiany w istotny sposób zależy od wzajemnej odległości węzłów i,j . Stosuje się przybliżenia kolejnych tj. 1, 2, ..., n -tych sąsiadów. W praktyce jednak przyjmuje się, że jest to oddziaływanie krótkozasięgowe, którego potencjał maleje szybciej niż $1/r$, oraz że J_{ij} jest różne od zera jedynie dla par najbliższych sąsiadów.

Iloczyn skalarny $s_i \cdot s_j$ można wyrazić następująco:

$$s_i \cdot s_j = s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y + s_i^z s_j^z$$

Spin elektronu $s = 1/2$, natomiast w przypadku atomów reguły Hundta zapewniają, że ich całkowity spin jest mały i często można go sprowadzić do wartości $1/2$. Wtedy składowe operatora spinu można wyrazić za pomocą macierzy Pauliego w sposób:

$$s_j^\alpha = \frac{1}{2} \sigma_j^\alpha$$

gdzie $\alpha = x, y, z$, $\mathbf{s}_j = [s_j^x, s_j^y, s_j^z]$, $\boldsymbol{\sigma}_j = [\sigma_j^x, \sigma_j^y, \sigma_j^z]$

lub jawnie

$$s_j^x = \frac{1}{2} \sigma_j^x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad s_j^y = \frac{1}{2} \sigma_j^y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad s_j^z = \frac{1}{2} \sigma_j^z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}_j$$

Stwierdzenie. Model Heisenberga jest modelem izotropowym, tzn. oddziaływanie spinów jest takie samo dla x, y i z -owej składowej spinu. Pewnym uogólnieniem tego modelu jest model anizotropowy, w którym hamiltonian ma postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\substack{\langle i, j \rangle \\ \alpha, \beta}} J_{ij}^{\alpha\beta} s_i^\alpha s_j^\beta - g\mu_B H \sum_i s_i^z$$

gdzie $\alpha, \beta = x, y, z$ oraz składowe operatora spinu nie komutują ze sobą, gdyż

$$[s_i^\alpha, s_j^\beta] = \frac{i}{2} \delta_{ij} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} s_i^\gamma$$

Hamiltonian ten można sprowadzić do osi głównych układu, wówczas przybiera on postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i, j \rangle} \{J_{ij}^{xx} s_i^x s_j^x + J_{ij}^{yy} s_i^y s_j^y + J_{ij}^{zz} s_i^z s_j^z\} - g\mu_B H \sum_i s_i^z$$

Stwierdzenie. Dla ferromagnetyków rozpatruje się następujące przybliżenia:

- model izotropowy, czyli model Heisenberga, gdy wszystkie składowe całki wymiany są sobie równe, $J_{ij}^{\alpha\beta} = J_{ij}$, wówczas hamiltonian ma postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - g\mu_B H \cdot \sum_i s_i^z$$

- model silnie anizotropowy zorientowany w kierunku z , tzw. model Isinga, w którym zakłada się, że składowe J_{ij}^{xx} oraz J_{ij}^{yy} całki wymiany są małe i do pominięcia, wówczas hamiltonian redukuje się do postaci:

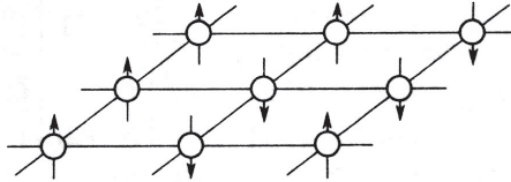
$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i^z s_j^z - g \mu_B H \sum_i s_i^z$$

gdzie $J_{ij} = J_{ij}^{zz}$

W tym przypadku s_i^z przyjmuje tylko dwie wartości, tj. $s_i^z = \pm 1$. Często pomija się także górny wskaźnik, wówczas hamiltonian uzyskuje formę:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - g \mu_B H \sum_i s_i$$

Efekty kwantowe związane z własnościami przemienności operatorów składowych spinów nie wpływają już w tym przypadku na dalsze rozważania. Ilustruje to rysunek 4.1. Model ten jest właściwy do opisu układów o silnej anizotropii w jednym kierunku.



Rys. 4.1. Przykładowy rozkład spinów w dwuwymiarowym modelu Isinga

- model XY, gdy można pominąć oddziaływanie składowych z-owych spinu, podczas gdy składowe x oraz y wnoszą istotny wkład do hamiltonianu, a oddziaływanie ich jest anizotropowe, wówczas hamiltonian ma postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} [(1 + \eta_{ij}) s_i^x s_j^x + (1 - \eta_{ij}) s_i^y s_j^y] - g \mu_B H \sum_i s_i^z$$

gdzie $J_{ij} = \frac{1}{2} (J_{ij}^{xx} + J_{ij}^{yy})$ oraz $\eta_{ij} = \frac{J_{ij}^{xx} - J_{ij}^{yy}}{J_{ij}^{xx} + J_{ij}^{yy}}$.

Model ten stosuje się do opisu przejścia Kosterlitz–Thoulessa uporządkowania bliskiego zasięgu w dwuwymiarowych układach, jak np. wiry w cienkich warstwach nadprzewodnika lub też szkła spinowe i inne.

Stwierdzenie. Zaprezentowane modele mogą być rozpatrywane jako wielowymiarowe modele opisane na sieciach wielowymiarowych, jednakże dokładne analityczne rozwiązania otrzymuje się jedynie dla układów jednowymiarowych 1D, oraz czasami dla ukła-

dów dwuwymiarowych 2D. W pozostałych przypadkach należy stosować obliczenia numeryczne. W każdym przypadku operatory spinu są brane w przestrzeni trójwymiarowej 3D, jak w modelu Heisenberga, lub w przestrzeni jednowymiarowej 1D, jak w modelu Isinga.

Gazy sieciowe

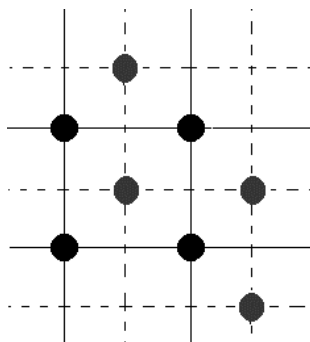
Niech sieć krystaliczna ma N węzłów, przy czym w każdym węźle może, ale nie musi być zlokalizowana cząstka, tzn. każdy węzeł może być obsadzony lub nie. Niech parametr obsadzenia i -tego węzła p_i jest określony następująco:

$$p_i = \begin{cases} 1, & \text{gdy w węźle jest cząstka} \\ 0, & \text{gdy w węźle cząstki nie ma} \end{cases} \quad \text{przy czym} \quad \sum_{i=1}^N p_i = n$$

Oznaczmy przez $2\varepsilon_{ij}$ energię oddziaływania cząstek osadzonych w węzłach i -tym i j -tym, wówczas hamiltonian określający energię układu ($\mathcal{H} = E_p$) ma postać:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} p_i p_j$$

gdzie człon związany z drganiami własnymi cząstek został pominięty. Tego typu układ nazywany jest gazem sieciowym.



Rys. 4.2. Rozlokowanie atomów w węzłach sieci

Stwierdzenie. Model gazu sieciowego służy również do opisu roztworu lub stopu dwuskładnikowego, wówczas węzły są obsadzane przez atomy dwóch pierwiastków A i B , to $p_i(A) = 1$ oraz $p_i(B) = 0$, lub $p_i(A) = 0$, $p_i(B) = 1$.

Stwierdzenie. Energia układu dwuskładnikowego ma postać:

$$E_d = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \{ \varepsilon_{ij}(AA) p_i(A) p_j(A) + \varepsilon_{ij}(AB) [p_i(A) p_j(B) + p_i(B) p_j(A)] \\ + \varepsilon_{ij}(BB) p_i(B) p_j(B) \}$$

przy czym energie oddziaływania atomu A zlokalizowanego w węźle i z atomem B zlokalizowanym w węźle j są sobie równe, co wynika z symetrii oddziaływania, tj. $\varepsilon_{ij}(AB) = \varepsilon_{ij}(BA)$.

Stwierdzenie. W przypadku dowolnego rozmieszczenia dwóch typów atomów w sieci można przyjąć, że $p_i(A) + p_i(B) = 1$, więc $p_i(B) = 1 - p_i(A)$, a stąd energię oddziaływania można przepisać następująco:

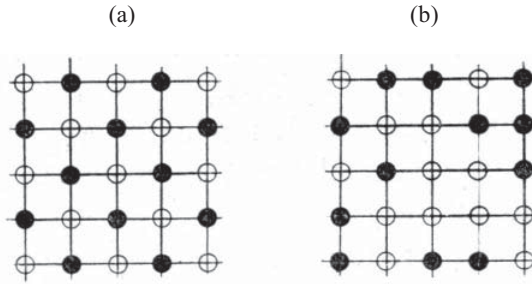
$$E_d = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} [2\varepsilon_{ij}(AB) - \varepsilon_{ij}(AA) - \varepsilon_{ij}(BB)] p_i(A) p_j(B) \\ - 2 \sum_{\langle i,j \rangle} [\varepsilon_{ij}(AA) p_i(A) \cdot 1 + \varepsilon_{ij}(BB) p_j(B) \cdot 1] + \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij}(BB)$$

Ponieważ drugi człon wyrażenia na energię nie zależy od rozmieszczenia atomów A i B w sieci, gdyż każdy atom A i każdy atom B oddziałuje z wszystkimi węzłami sieci, więc człon ten jest stały tak samo jak człon trzeci, dlatego są one pomijane w dalszych rozważaniach.

Stwierdzenie. Układ dwuskładnikowy jest równoważny gazowi sieciowemu, gdzie n atomów jednego składnika odpowiada gazowi sieciowemu, $N - n$ atomów drugiego składnika odpowiada nieobsadzonym węzłom gazu sieciowego. Natomiast przejście atomu z węzła do innego nieobsadzonego węzła odpowiada przestawieniu dwóch atomów różnego typu. Zauważmy, że gdy para atomów A i B pojawia się w węzłach i, j , wówczas energia zmienia się o wartość $-2[2\varepsilon_{ij}(AB) - \varepsilon_{ij}(AA) - \varepsilon_{ij}(BB)]$.

PRZYKŁAD

Zmiany strukturalne w stopach. Rozważmy stop dwuskładnikowy złożonego z atomów typu A i B . Przejście fazowe w takim układzie polega na zmianie struktury nieuporządkowanej na uporządkowaną lub odwrotnie. Zakładamy, że liczba atomów A jest równa liczbie atomów B i wynosi N , liczba zatem wszystkich węzłów sieci krystalicznej, dostępnych dla obu typów atomów, jest równa $2N$. Taki stop wykazuje różny stopień uporządkowania. W wysokiej temperaturze rozmieszczenie atomów jest zupełnie przypadkowe, w miarę zaś obniżania temperatury stopień uporządkowania wzrasta, aż do pełnego uporządkowania, gdy w węzłach każdej podsieci znajdują się atomy tylko jednego typu.



Rys. 4.3. Stop uporządkowany (a) i nieuporządkowany (b).
 \oplus – atomy typu A, \bullet – atomy typu B

W stanie całkowicie uporządkowanym atomy A zajmują jedną podsieć, atomy B – drugą. W stanie nieuporządkowanym atomy obu typów znajdują się w obu podsieciach. Dla określenia stopnia uporządkowania (dalekiego zasięgu) wprowadza się parametr d , który określa ułamek całkowitej liczby atomów A lub B obsadzających węzły w „swojej” podsieci. Stanowi pełnego uporządkowania odpowiada wartość $d = 1$, natomiast pełnego nieuporządkowania $d = 1/2$. Ponieważ wygodniej jest posługiwać się parametrem zmieniającym się w zakresie od 0 do 1 i określającym prawdopodobieństwo, wprowadza się parametr $l \in [0,1]$ i wówczas $d = (1 + l)/2$. Liczba N_A atomów A obsadzających węzły podsieci A wynosi zatem

$$N_A = N \frac{1+l}{2} \quad \text{oraz} \quad N_B = N \frac{1+l}{2}$$

Aby określić energię E_d układu wprowadza się trzy parametry energetyczne ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} , określające energie oddziaływania dwóch odpowiednich atomów sąsiadujących ze sobą oraz zakłada się, że oddziaływania atomów nie będących najbliższymi sąsiadami można pominąć. Wówczas

$$E_d = N_{AA}\epsilon_{AA} + N_{BB}\epsilon_{BB} + N_{AB}\epsilon_{AB}$$

gdzie liczbę par N_{AA} atomów typu A oblicza się w następujący sposób: atom A, znajdujący się w podsieci A ma z najbliższych sąsiadów należących do podsieci B, przy czym atomy A występują z prawdopodobieństwem $(1 - l)$, a zatem

$$N_{AA} = \frac{z}{2}(1+l)(1-l)N \quad \text{oraz} \quad N_{AA} = N_{BB}$$

Liczba par mieszanych wyznaczona w analogiczny sposób wynosi

$$N_{AB} = [(1+l)^2 + (1-l)^2]N$$

wówczas energia E_d otrzymuje postać

$$E_d = E_0 + \frac{1}{2} zN\Delta E l^2,$$

gdzie

$$E_0 = \frac{1}{2} zN(2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \text{ oraz } \Delta E = 2\varepsilon_{AB} - \varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}$$

E_d jest kwadratową funkcją parametru uporządkowania l , przy czym jest to funkcja rosnąca, gdy $\Delta E > 0$ i malejąca, gdy $\Delta E < 0$. Gdy $\Delta E > 0$, E_d osiąga wartość minimalną dla $l = 0$, czyli dla stanu nieuporządkowanego, natomiast gdy $\Delta E < 0$, minimalna wartość energii wewnętrznej jest osiągana dla $l = 1$, czyli w stanie pełnego uporządkowania.

W temperaturze powyżej zera bezwzględnego należy rozważać energię swobodną $F = E - TS$. Entropię układu S określa się definicją Boltzmanna. Jeśli w podsieci o N węzłach znajduje się N_A atomów typu A, to można je rozłożyć na $\binom{N}{N_A}$ sposobów. Entropia zatem wynosi

$$S = k \ln \binom{N}{N_A} = S_0 - \frac{1}{2} kN[(1+l)\ln(1+l) + (1-l)\ln(1-l)]$$

gdzie wykorzystano wzór Stirlinga, a wyrazy nie zawierające parametru l tworzą stały człon S_0 , którego jawna postać nie jest potrzebna. Entropia jest monotonicznie malejącą funkcją l od wartości $S = S_0$ dla $l = 0$ do wartości $S = S_0 - kN \ln 2$ dla $l = 1$. Stąd energia swobodna układu jest następującą funkcją parametru l :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} zN\Delta E l^2 + \frac{1}{2} kTN[(1+l)\ln(1+l) + (1-l)\ln(1-l)]$$

więc przy ustalonej temperaturze T stabilna będzie ta konfiguracja makroskopowa, dla której F osiąga minimum jako funkcja l , a zatem

$$\frac{dF}{dl} = 0 = zN\Delta E l + \frac{1}{2} kTN \ln \frac{1+l}{1-l}$$

Otrzymany rezultat umożliwia określenie stopnia uporządkowania l w zależności od temperatury T , odpowiadający stabilnej konfiguracji układu. Ponieważ drugi składnik podanego równania jest zawsze dodatni, warunkiem koniecznym istnienia niezerowych rozwiązań jest, aby pierwszy składnik był ujemny, co jest równoważne warunkowi:

$$\Delta E < 0 \text{ lub } \varepsilon_{AB} < \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

a zatem wzajemne oddziaływanie atomów różnych musi być słabsze od średniej arytmetycznej oddziaływań pomiędzy atomami jednakowymi.

Aby określić temperaturę przejścia, w której $l \rightarrow 0$, należy otrzymany logarytm rozwinąć w szereg, zachowując tylko liniową część rozwinięcia. Wówczas po uproszczeniu przez l otrzymuje się

$$T_c = \frac{z\Delta E}{k}$$

Z powyższego wzoru można wyznaczyć ΔE , korzystając z wartości T_c określonej eksperymentalnie. Temperatura krytyczna jest zatem bezpośrednią miarą parametru energetycznego ΔE , który został wprowadzony w trakcie rozważań nad energią wewnętrzną stopu.

Aby ustalić zależność stopnia uporządkowania od temperatury w obszarze temperatur $T \rightarrow T_c$, należy posłużyć się rozwinięciem logarytmu w szereg z zachowaniem następnego wyrazu rozwinięcia, tj.:

$$\ln \frac{1+l}{1-l} \approx 2l + \frac{2}{3}l^2$$

wówczas z równania

$$zN\Delta E l + kTN l + \frac{1}{3}kTN l^2 = 0$$

otrzymuje się

$$l = \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

Stan uporządkowania układu dwuskładnikowego występuje, gdy $\Delta E < 0$ oraz $T < T_c$ i w układach tych zachodzi przejście fazowe.

Stwierzenie. W układach dwuskładnikowych, a zatem i w gazach sieciowych, są możliwe przejścia fazowe.

Odpowiedniość wzajemna gazu sieciowego i modelu Isinga

Stwierzenie. Przyjmuje się, że w gazie sieciowym liczba węzłów sieci wynosi N , n zaś jest liczbą obsadzających te węzły atomów ($n < N$), wówczas

$$\sum_{i=1}^N p_i = n$$

oraz energia sieci wynosi

$$E_p = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} p_i p_j + \sum_i \varepsilon_p p_i$$

gdzie ε_p jest energią własną drgań atomów w sieci. Suma statystyczna Z_p i wielka suma statystyczna Ξ_p dla gazu sieciowego mają odpowiednio postać:

$$Z_p = j_p^n \sum_{\Sigma p_i = n} \exp(-\beta E_p)$$

$$\begin{aligned} \Xi_p &= \sum_{n=0}^N \exp(\beta \mu_p n) j_p^n \sum_{\Sigma p_i = n} \exp(-\beta E_p) \\ &= \sum_{n=0}^N \sum_{\Sigma p_i = n} \exp \left\{ -\beta \left[E_p - (\mu_p + kT \ln j_p) \sum_{i=1}^N p_i \right] \right\} \end{aligned}$$

gdzie $j_p = \exp(\beta \varepsilon_p)$ jest przyczynkiem do sumy statystycznej pochodzącym od drgań atomu w danym węźle sieci, o którym zakładamy, że jest niezależny od konfiguracji otaczających atomów. Parametr μ_p jest potencjałem chemicznym, natomiast suma $\Sigma p_i = n$ oznacza sumowanie po wszystkich rozkładach, dla których liczba obsadzających węzły atomów wynosi n .

Stwierdzenie. O magnetyku Isinga zakłada się, że zawiera N spinów $s_i^z = \pm \frac{1}{2}$, wówczas przyjmując, że $2s_i^z = \sigma_i$, energia układu otrzymuje postać:

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - mH \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

gdzie $m = g\mu_B/2$.

Suma statystyczna jest określona wzorem:

$$\Xi_s = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp(-\beta E_s)$$

gdzie $\{\sigma_i\}$ oznacza sumowanie po wszystkich możliwych kombinacjach rozkładu spinów.

Stwierdzenie. Całkowita magnetyzacja układu dana jest wzorem:

$$M = m \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

wówczas $-mN \leq M \leq mN$ lub $-N \leq M/m \leq N$, gdy M/m jest odpowiednikiem n dla gazu sieciowego. Magnetyzację wykorzystujemy do opisu rozkładu spinów w układzie. Sumy

statystyczne Z_p i Ξ_s są równoważne, co oznacza, że także równania stanu i opisy zjawisk są również wzajemnie równoważne. Ponieważ sumowanie wykonuje się dla N spinów, to jednak po uwzględnieniu warunku wszystkich ich możliwych rozkładów w sieci, gdzie $\sigma_i = \pm 1$, wówczas $-N \leq \sum_{i=1}^N \sigma_i \leq N$, tak więc Ξ_s dla układu N spinów jest raczej wielką sumą statystyczną i odpowiednikiem Ξ_p dla gazu sieciowego.

Stwierdzenie. Po podstawieniu $p_i = (\sigma_i + 1)/2$, gdzie $p_i = 1$ dla $\sigma_i = 1$ oraz $p_i = 0$ dla $\sigma_i = -1$, wielka energia gazu sieciowego otrzymuje postać:

$$E_p - (\mu_p + kT \ln j_p) \sum_{i=1}^N p_i = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 + \mu_p + kT \ln j_p) \sum_{i=1}^N \sigma_i - \frac{N}{2} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} + \mu_p + kT \ln j_p \right),$$

gdzie $\varepsilon_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ij} = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}$ oraz przyjmuje się, że suma ta jest zbieżna dla $N \rightarrow \infty$, co zachodzi, gdy $\varepsilon_{ij} \rightarrow 0$ dostatecznie szybko dla oddalających się par węzłów $\langle i,j \rangle$. Wówczas dla dostatecznie dużego układu ε_0 jest stałe i niezależne od drugiego indeksu. Wówczas wielka suma statystyczna wyraża się następująco:

$$\Xi_p = \exp \left[\frac{\beta N}{2} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} + \mu_p + kT \ln j_p \right) \right] \Xi'_p$$

gdzie

$$\Xi'_p = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left(-\frac{E'_p}{kT} \right) \quad \text{oraz} \quad E'_p = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j - \frac{1}{2} (\varepsilon_0 + \mu_p + kT \ln j_p) \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Stwierdzenie. Gdy objętość komórki elementarnej sieci wynosi 1, objętość układu

$V = 1 \cdot N = N$ i równanie stanu ma postać $\Xi_p = \exp \left(\frac{PN}{kT} \right)$, a stąd

$$\Xi'_p = \exp \left\{ \frac{\beta N}{2} \left[2P - \left(\frac{\varepsilon_0}{2} + \mu_p + kT \ln j_p \right) \right] \right\}$$

Stwierdzenie. W gazie sieciowym średnią liczbę cząstek $\langle n \rangle$ określa zależność

$$\langle n \rangle = z \frac{\partial \ln \Xi_p}{\partial z} = kT \frac{\partial \ln \Xi_p}{\partial \mu_p}$$

gdź $dz = z\beta d\mu_p$. Natomiast wyrażenie postaci

$$kT \frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \mu_p} = \frac{kT}{\Xi'_p} \cdot \frac{1}{kT} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{E'_p}{kT}\right) \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{2} = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(p_i - \frac{1}{2}\right) \right\rangle = n - \frac{N}{2}$$

określa liczbę cząstek gazu sieciowego pomniejszoną o $N/2$. Powoduje to, że

$$-N \leq 2n - N \leq N, \text{ czyli } -N \leq 2kT \frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \mu_p} \leq N$$

Stwierdzenie. Dla modelu Isinga w przypadku występowania zewnętrznego pola magnetycznego H spełnione są relacje:

$$G_s = E_s - TS - HM = \mu_s N \text{ oraz } \Xi_s = \exp\left(-\frac{G_s}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\mu_s N}{kT}\right)$$

gdzie M oznacza magnetyzację, a μ_s potencjał chemiczny.

Ponieważ $\frac{\partial G_s}{\partial H} = -M$ oraz $G_s = -kT \ln \Xi_s$, więc magnetyzacja układu wyraża się następująco:

$$M = kT \frac{\partial \ln \Xi_s}{\partial H}$$

a stąd

$$M = m \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle \text{ oraz } -N \leq \frac{M}{m} \leq N$$

Stwierdzenie. Odpowiedniość gazu sieciowego i magnetyka Isinga wynika z porównania wyrażeń Ξ'_p i Ξ_s . Ich utożsamienie prowadzi do odpowiedności poszczególnych wielkości charakteryzujących oba układy, co przedstawiono w tabeli 4.1.

Własności magnetyka Isinga mają swoje odpowiedniki w gazie sieciowym. Dotyczy to także przejścia fazowego.

Stwierdzenie. Poniżej temperatury Curie T_c w modelu Isinga zachodzi spontaniczne namagnesowanie i dla $H = 0$ pojawiają się uporządkowane obszary fazy ferromagnetycznej, podczas gdy dla temperatur $T > T_c$ układ jest niemagnetyczny, a rozkład spinów

Tabela 4.1. Odpowiedniość modelu Isinga i gazu sieciowego

Parametry układu	Model Isinga	Gaz sieciowy
Energia oddziaływania	J_{ij}	ε_{ij}
Magnetyzacja i liczba atomów	M/m	$2n - N$
Energia oddziaływania z zewnętrznym polem magnetycznym i potencjał chemiczny	mH	$(\varepsilon_0 + \mu_p + kT \ln j_p)/2$
Potencjał chemiczny	$-\mu_s$	$P - (\varepsilon_0/2 + \mu_p + kT \ln j_p)/2$
Ciśnienie	$mH - \mu_s$	$P + \varepsilon_0/4$

wykazuje pełny chaos. W fazie ferromagnetycznej wartość magnetyzacji na jeden spin wynosi $+mI_0$, gdy $H \rightarrow 0^+$ albo $-mI_0$, gdy $H \rightarrow 0^-$, gdzie $1 \geq I_0 > 0$, gdy $0 \leq T < T_c$. Wielkość $I_0 = I_0(T) = M/mN$ określa ułamek spinów uporządkowanych w fazie ferromagnetycznej. Równanie stanu magnetyka Isinga dla $H = 0$ ma osobliwość, która wyraża istnienie przejścia fazowego.

Stwierdzenie. Niech ζ – aktywność uogólniona ma postać $\zeta = \exp[\beta(\mu_p + kT \ln j_p)]$, wówczas

$$\Xi'_p = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j\right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i}$$

gdzie

$$y_p = \exp\left(\frac{1}{2} \beta \varepsilon_0\right) \zeta^{\frac{1}{2}} = \exp\left[\frac{1}{2} \beta (\varepsilon_0 + \mu_p + kT \ln j_p)\right]$$

Stan gazu sieciowego odpowiadający przypadkowi $H = 0$ w modelu Isinga określa warunek $y_p = 1$, czyli równość $\varepsilon_0 + \mu_p + kT \ln j_p = 0$. Spełnienie tej równości prowadzi do osobliwości w równaniu stanu, a wówczas poniżej temperatury T_c w gazie sieciowym jest realizowany stan współistnienia dwóch faz, tj. fazy ciekłej i fazy gazowej odpowiednio o gęstościach

$$\left(\frac{n}{N}\right)_l = \frac{1}{2}(1 + I_0) \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{n}{N}\right)_g = \frac{1}{2}(1 - I_0)$$

gdyż z warunków odpowiedniości wynika relacja $\frac{M}{m} = 2n - N$. Ponieważ w modelu Isinga $\frac{M}{m} = NI_0$, więc gęstość fazy ciekłej odpowiadającej fazie uporządkowanej ferromagnetycznie ma postać

$$\left(\frac{n}{N}\right)_i = \frac{1}{2} \left(\frac{M}{mN} + 1 \right) = \frac{1}{2} (1 + I_0)$$

PRZYKŁAD

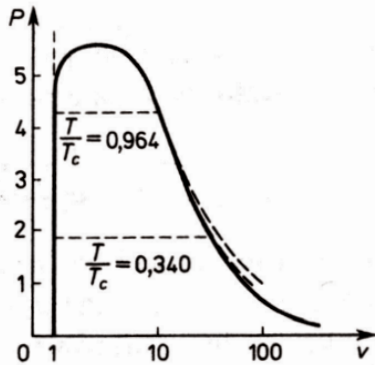
Dwuwymiarowy model Isinga z oddziaływaniem najbliższych sąsiadów J , opisany na sieci kwadratowej. Yang pokazał, że w takim przypadku

$$I_0 = \left[1 - \frac{1}{\sinh^4(2L)} \right]^{\frac{1}{8}}, \text{ gdzie } L = \frac{J}{2kT}$$

Otrzymana relacja umożliwia wyznaczenie gęstości fazy ciekłej i gazowej gazu sieciowego jako funkcje L . Ciśnienie P natomiast można wyznaczyć korzystając jednocześnie z rozwinięcia Onsagera podanego w rozdz. 10, wówczas

$$\frac{P}{kT} = -2L + \ln(2 \cosh 2L) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi} \right) d\varphi$$

gdzie $\kappa = 2 \frac{\sinh 2L}{\cosh^2 2L}$



Rys. 4.4. Przykładowa zależność ciśnienia od objętości właściwej dla gazu sieciowego. Przybliżony przebieg izoterm pojedynczych faz zaznaczono liniami przerywanymi

Własności symetrii gazu sieciowego

Stwierdzenie. Wprowadzone oznaczenia:

$$y_p = \exp\left(\frac{1}{2} \beta \varepsilon_0\right) \zeta^{\frac{1}{2}} \text{ oraz } \zeta = \exp[\beta(\mu_p + kT \ln j_p)]$$

pozwalają traktować wielką sumę statystyczną Ξ'_p jako funkcję y_p , tj.

$$\Xi'_p(y_p) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j\right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i}$$

Funkcja ta jest niezmiennicza względem zamiany znaku wszystkich σ_i na $-\sigma_i$, gdyż suma $\sum_{\{\sigma_i\}}$ uwzględnia wszystkie możliwe rozkłady σ_i , gdzie $\sigma_i = \pm 1$, a zatem po zamianie znaku zawiera ona także wszystkie możliwe rozkłady. Stąd $\Xi'_p(y_p) = \Xi'_p\left(\frac{1}{y_p}\right)$.

Stwierdzenie. Liczba cząstek gazu sieciowego zdefiniowana w postaci $2n - N$ spełnia relacje

$$2n - N = \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle = 2kT \frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \mu_p} = \frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \ln y_p}$$

gdź

$$\frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \ln y_p} = \frac{1}{\Xi'_p} \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j\right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} \sum_{i=1}^N \sigma_i = \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle$$

oraz

$$y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} = \exp\left(\ln y_p \sum_{i=1}^N \sigma_i\right)$$

więc

$$\frac{\partial}{\partial \ln y_p} y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} = y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Stwierdzenie. Pochodna $\frac{\partial(2n - N)}{\partial \ln y_p} \geq 0$, gdyż

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(2n - N)}{\partial \ln y_p} &= \frac{\partial}{\partial \ln y_p} \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle \\
&= \frac{1}{\Xi'_p} \left\{ \sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j \right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 \Xi'_p \right. \\
&\quad \left. - \left[\sum_{\{\sigma_i\}} \exp \left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j \right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} \sum_{i=1}^N \sigma_i \right]^2 \right\} \\
&= \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle^2 = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i - \left\langle \sum_{i=1}^N \sigma_i \right\rangle \right)^2 \right\rangle \geq 0
\end{aligned}$$

Stwierdzenie. Suma statystyczna Ξ'_p jest parzystą funkcją $\ln y_p$, gdyż $\Xi'_p(y_p) = \Xi'_p\left(\frac{1}{y_p}\right)$, więc $\Xi'_p(\exp(+\ln y_p)) = \Xi'_p(\exp(-\ln y_p))$.

Stwierdzenie. Wyrażenie $2n - N$ jest nieparzystą funkcją $\ln y_p$, gdyż

$$2n - N = \frac{\partial \ln \Xi'_p(\exp(\ln y_p))}{\partial \ln y_p}$$

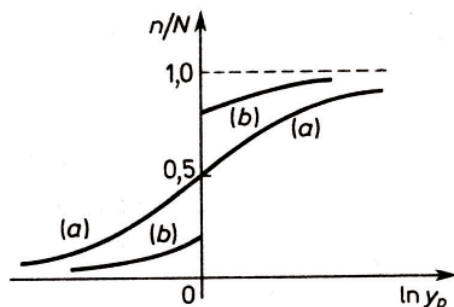
jest pierwszą pochodną funkcji parzystej po jej argumentcie.

Stwierdzenie. Wyrażenie $2n - N$ jest niemalejącą (rosnącą lub stałą) funkcją $\ln y_p$, gdyż

$$\frac{\partial(2n - N)}{\partial \ln y_p} \geq 0$$

Stwierdzenie. Ponieważ w modelu Isinga pojawia się uporządkowanie (stan ferromagnetyczny) dla $T < T_c$ i skok magnetyzacji w punkcie $H = 0$, więc dla modelu gazu sieciowego musi pojawić się faza ciekła i skok gęstości cząstek. Gęstość cząstek gazu sieciowego określa funkcja $\frac{n}{N} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2N} \cdot \frac{\partial \ln \Xi'_p}{\partial \ln y_p}$, której możliwe formy przedstawiono

na rysunku 4.5. Krzywa ma kształt (a), jeśli wyrażenie n/N jest analityczną funkcją $\ln y_p$ w przedziale $(-\infty, +\infty)$. Gdy funkcja natomiast ma punkt osobliwy (nieciągłość), to odpowiednią krzywą będzie krzywa (b), gdzie nieciągłość pojawia się, zgodnie z twierdzeniem Lee–Yanga, w punkcie, w którym $\ln y_p = 0$.



Rys. 4.5. Możliwe formy zależności n/N od $\ln y_p$ dla gazu sieciowego

Stwierdzenie. Dla wysokich temperatur ($T \rightarrow \infty$, $\beta \rightarrow 0$) $\Xi'_p(y_p)$ redukuje się do postaci

$$\Xi'_p(y_p) = \left(y_p + \frac{1}{y_p} \right)^N$$

która wyraża sumę statystyczną układu nieoddziałujących cząstek. W tym przypadku n/N jest analityczną funkcją y_p w przedziale $(0, \infty)$, a więc także dla $y_p = 1$, czyli $\ln y_p = 0$.

Dowód

W przypadku, gdy $\beta \rightarrow 0$ w wyrażeniu

$$\Xi'_p(y_p) = \sum_{\{\sigma_i\}} \exp\left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_{ij} \sigma_i \sigma_j \right) y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i}$$

można pominąć pierwszy człon, kładąc jego wartość równą 1. Takie przybliżenie odpowiada pominięciu oddziaływań między cząstkami. Redukuje się ono wówczas do postaci

$$\Xi'_p(y_p) = \sum_{\{\sigma_i\}} y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i}$$

Ponieważ $-N \leq \sum_{i=1}^N \sigma_i \leq N$ i $\sum_{i=1}^N \sigma_i$ zmienia się co 2, gdy zmieniamy jakąś wartość σ_i na przeciwną, więc

$$\Xi'_p(y_p) = \sum_{\{\sigma_i\}} y_p^{\sum_{i=1}^N \sigma_i} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} y_p^{-N+2n} = \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} y_p^n y_p^{n-N} = \left(y_p + \frac{1}{y_p} \right)^N$$

gdyż jednakowa wartość $\sum_{i=1}^N \sigma_i$ może być realizowana na $\binom{N}{n}$ sposobów, a zatem

$$\Xi'_p(\ln y_p) = (\exp(\ln y_p) + \exp(-\ln y_p))^N$$

a stąd

$$\begin{aligned} \frac{n}{N} &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2N} \cdot \frac{\partial}{\partial \ln y_p} \ln[\exp(\ln y_p) + \exp(-\ln y_p)]^N \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\exp(\ln y_p) - \exp(-\ln y_p)}{\exp(\ln y_p) + \exp(-\ln y_p)} = \frac{1}{2} [1 + \tanh(\ln y_p)] \end{aligned}$$

Otrzymane wyrażenie jest analityczną funkcją $\ln y_p$ w przedziale $(-\infty, +\infty)$ i dla $\ln y_p = 0$ przyjmuje wartość $1/2$.

5. RELACJA FERROMAGNETYK—ANTYFERROMAGNETYK

Magnetyk Isinga, magnetyzacja a parametr uporządkowania dalekiego zasięgu, temperatury Curie i Néela

Zasadnicza idea modelu, znanego obecnie jako model Isinga, została sformułowana w 1920 r. jako prosty model ferromagnetyka przez Lenza. Lenz przypuszczał, że dostatecznie silne oddziaływanie pochodzenia niemagnetycznego, które wyróżni jako energetycznie bardziej korzystne jedno z możliwych położeń momentu magnetycznego cząsteczki względem jej najbliższych sąsiadów w kryształe ferromagnetycznym, powinno prowadzić przy braku zewnętrznego pola magnetycznego do uporządkowania momentów magnetycznych w całym kryształe, tj. do pojawienia się różnego od zera parametru porządku. Ising w 1925 r. wykonał analizę zaproponowanego modelu dla jednowymiarowego łańcucha atomów i wykazał, że w tym przypadku nie występuje przejście do stanu uporządkowanego w żadnej temperaturze powyżej zera bezwzględnego. Ten negatywny wynik spowodował, że o modelu zapomniano. Zainteresowanie modelem pojawiło się znów, gdy Peierls wykazał, że dwu- i trzywymiarowe modele Isinga opisują zjawisko uporządkowania magnetycznego. Nieco później w 1944 r. Onsager podał dokładne rozwiązanie dla dwuwymiarowego modelu przy zerowym polu magnetycznym i wykazał, że istnieje możliwość opisu przejść fazowych na gruncie teorii mikroskopowej. Podstawową zaletą modelu Isinga jest jego prostota ułatwiająca rozważania statystyczne, co również umożliwia stosowanie modelu do opisu przejść fazowych w innych układach. Istota oddziaływania porządkującego momenty magnetyczne nie była znana w czasach Lenza i Isinga. Wcześniej Weiss tłumaczył istnienie uporządkowania magnetycznego w ferromagnetykach jako efekt działania niezwykle silnego pola wewnętrznego o nieznanym pochodzeniu. Natura tego oddziaływania została wyjaśniona dopiero przez Heisenberga na gruncie mechaniki kwantowej. Za istnienie tego oddziaływania odpowiedzialne są elektrony powłok elektronowych atomów, których spinowy moment magnetyczny nie jest skompensowany drugim elektronem w stanie kwantowym o tej samej głównej i spinowej liczbie kwantowej. Jeśli rozpatrzyć układ dwóch takich atomów, to zasada Pauliego wymaga, aby funkcja falowa była antysymetryczna względem

przedstawienia zmiennych spinowych i przestrzennych. Prowadzi to do wniosku, że energie własne układu są różne, gdy spinowe momenty są równoległe lub antyrównoległe. Oznacza to że istnieje oddziaływanie, które orientuje momenty spinowe równoległe lub antyrównoległe.

Stwierdzenie. W przeprowadzonych rozważaniach rozpatrywany jest model Isinga dla $H = 0$, którego wymiar może być wybrany dowolnie. Zakładając krótkozasięgowość oddziaływania, można przyjąć, że występuje ono jedynie między parami najbliższych sąsiadów. Całą sieć stanowią dwa identyczne podsystemy sieci A i B. W węzłach podsieci A i B znajdują się cząstki, których momenty magnetyczne mogą przyjmować jedynie dwa przeciwne położenia $\sigma_i = \pm 1$ względem wyróżnionego w przestrzeni kierunku. Cząstki traktowane są poza tym punktowo i są sztywno związane z siecią krystaliczną, co oznacza, że inne stopnie swobody nie mają istotnego wpływu na opisywane zjawisko. Można więc mówić o układzie spinów rozmieszczonych w węzłach dwóch sieci o zadanej geometrii, gdzie najbliżsi sąsiedzi znajdują się w innej podsieci. Jeżeli we wszystkich węzłach podsieci A spiny $\sigma_i = +1$ (albo $\sigma_i = -1$) oraz we wszystkich węzłach podsieci B spiny $\sigma_j = +1$ (albo $\sigma_j = -1$), to układ tworzy uporządkowany stan ferromagnetyka. Gdy natomiast we wszystkich węzłach podsieci A spiny $\sigma_i = +1$ (albo $\sigma_i = -1$), a we wszystkich węzłach podsieci B spiny $\sigma_j = -1$ (albo $\sigma_j = +1$), to układ tworzy uporządkowany stan antyferromagnetyka.

Rys. 5.1. Przykładowe rozmieszczenie spinów dla układu dwuwymiarowego w węzłach podsieci A i B

Stwierdzenie. Energia układu przy uwzględnieniu oddziaływania najbliższych sąsiadów ma postać

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

gdzie $\langle i,j \rangle$ oznacza sumowanie po najbliższych sąsiadach, przy czym spiny odpowiadające indeksom i i j muszą należeć do różnych podsieci. Dla ferromagnetyka $J_{ij} > 0$, a dla antyferromagnetyka $J_{ij} < 0$. Dla prostych układów regularnych przyjmuje się, że $J_{ij} = J$ i jest stałe.

Stwierdzenie. Dla ferromagnetyka stanem o najniższej energii jest stan, gdy wszystkie spiny w obu podsieciach mają identyczne ustawienie, np. $\sigma_i^A = \sigma_j^B = +1$ albo -1 , wówczas

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij}, \text{ gdzie } J_{ij} > 0$$

Dla antyferromagnetyka stanem o najniższej energii jest stan, gdy wszystkie spiny w każdej podsieci mają identyczne ustawienie, ale spiny w różnych podsieciach są ustawione przeciwnie, np. $\sigma_i^A = -\sigma_j^B = +1$ albo $\sigma_i^A = -\sigma_j^B = -1$, wówczas

$$E_s = \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} |J_{ij}|, \text{ gdyż } J_{ij} < 0$$

Stwierdzenie. Suma statystyczna

$$\Xi_s = \sum_{\{\sigma_i, \sigma_j\}} \exp\left(\frac{\beta}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j\right)$$

gdzie $\{\sigma_i, \sigma_j\}$ oznacza sumowanie po wszystkich możliwych rozkładach spinów w obu podsieciach jest niezmiennicza względem jednoczesnej zamiany wszystkich $J_{ij} \rightarrow -J_{ij}$ oraz $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ w całej jednej podsieci A albo B. Taka zamiana wyraża przejście od ferromagnetyka do antyferromagnetyka.

Stwierdzenie. Ponieważ suma statystyczna, a więc i równanie stanu, dla ferromagnetyka $J_{ij} > 0$ i dla antyferromagnetyka $J_{ij} < 0$ są takie same, własności zatem FM i AFM są analogiczne, np. zależność ciepła właściwego od temperatury, istnienie osobliwości, określenie temperatury przejścia fazowego.

Definicja. Parametr porządku jest wielkością intensywną i określa stan uporządkowania układu. Niech N_+^A i N_-^A oznaczają liczby spinów σ_i o wartości odpowiednio $+1$ i -1 rozmieszczonych w podsieci A, a N_+^B i N_-^B odpowiednio liczby spinów rozmieszczonych w podsieci B, wówczas parametrem porządku jest dla:

- ferromagnetyka – wielkość wyrażająca spontaniczną magnetyzację

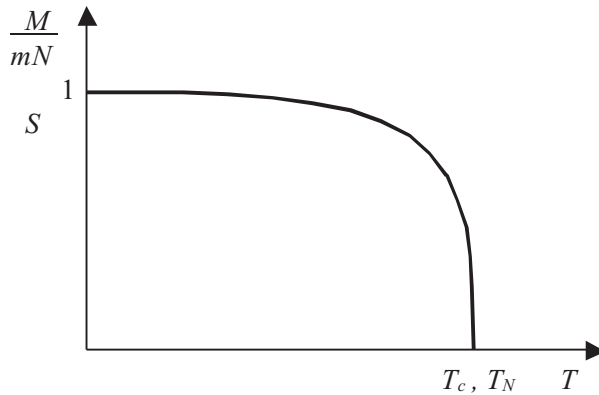
$$\frac{\langle M \rangle}{mN} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sigma_i \right\rangle = \frac{1}{N} \left[\left\langle \sum_i \sigma_i^A \right\rangle + \left\langle \sum_i \sigma_i^B \right\rangle \right] = \frac{1}{N} \left[(N_+^A + N_+^B) - (N_-^A + N_-^B) \right]$$

- antyferromagnetyka – stopień uporządkowania dalekiego zasięgu w obu podsieciach

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{N} \left[\left\langle \sum_i \sigma_i^A \right\rangle - \left\langle \sum_i \sigma_i^B \right\rangle \right] = \frac{1}{N} \left[(N_+^A - N_-^A) - (N_+^B - N_-^B) \right] \\ &= \frac{1}{N} \left[(N_+^A + N_-^A) - (N_+^B + N_-^B) \right] \end{aligned}$$

gdzie $N = N_+^A + N_-^A + N_+^B + N_-^B$ oznacza całkowitą liczbę spinów w obu podsieciach.

Stwierdzenie. Parametr porządku dla ferromagnetyka $\langle M \rangle / mN$ oraz antyferromagnetyka S zależy od temperatury i dąży do maksymalnej wartości równej 1, gdy $T \rightarrow 0$. Jest wówczas osiągane właściwe, pełne uporządkowanie w obu podsieciach. W przypadku, gdy $T \rightarrow T_c$, tj. temperatury Curie dla FM, lub $T \rightarrow T_N$, tj. temperatury Néela dla AFM, parametr porządku dąży do zera i brak jest uporządkowania dalekiego zasięgu.



Rys. 5.2. Zależność parametru porządku FM – $\langle M \rangle / mN$ oraz AFM – S od temperatury. Parametr porządku znika po osiągnięciu temperatury krytycznej T_c lub T_N

6. GRANICA TERMODYNAMICZNA

Własności analityczne sumy statystycznej przy przejściu do granicy termodynamicznej, warunki stabilności układu, przykłady i oszacowania

Stwierdzenie. Układ w stanie równowagi termodynamicznej jest opisywany przez parametry intensywne i ekstensywne. Parametry intensywne, np. T, P, H, ρ nie zależą od liczby elementarnych składników, parametry ekstensywne np. V, S, F, G są proporcjonalne do liczby cząstek lub spinów itp., ogólnie do liczby N .

Stwierdzenie. Funkcje termodynamiczne dają się wyrazić przez $\ln Z$ lub $\ln \Xi$, np. $F = -kT \ln Z$, $\Omega = -kT \ln \Xi$, lub ich odpowiednie pochodne np. $S = (\partial kT \ln Z / \partial T)$ itp.

Stwierdzenie. Funkcje termodynamiczne w poszczególnych fazach układu są analitycznymi funkcjami intensywnych parametrów stanu. W punktach przejść fazowych pewne wielkości termodynamiczne przestają być funkcjami ciągłymi intensywnych parametrów stanu (T, P, H, ρ) i w wyniku przejść fazowych następują ich gwałtowne zmiany.

Stwierdzenie. Wielkości termodynamiczne nie zależą od rodzaju zespołu statystycznego użytego do ich wyznaczenia.

Definicja – Granica termodynamiczna jest to formalne przejście graniczne dotyczące liczby cząstek (spinów), $N \rightarrow \infty$, oraz objętości, $V \rightarrow \infty$, po założeniu, że koncentracja N/V pozostaje stała.

Stwierdzenie. Przejście do granicy termodynamicznej zapewnia:

- jednorodność przestrzenną układu oraz brak efektów związanych z brzegiem układu, gdyż niejednorodności stają się małe, a brzeg nieskończenie odległy,
- pojawienie się osobliwości w logarytmie sumy statystycznej i innych wielkościach termodynamicznych, gdy tylko $V \rightarrow \infty$, które są odpowiedzialne za przejścia fazowe.

PRZYKŁAD

Rozpatrzmy model Isinga w przybliżeniu najbliższych sąsiadów, $J_{ij} = J$. Suma statystyczna dla układu N spinów $\sigma_i = \pm 1$ ma postać:

$$\Xi_s = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \exp \left[\frac{J}{2kT} \left(\sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \right) \right]$$

Zawiera ona 2^N składników analitycznych, gdyż dla ustalonego i zachodzi $-s \leq \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \leq s$, gdzie s jest liczbą najbliższych sąsiadów, a więc wartość sumy

$\sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j$ dla wszystkich par $\langle i, j \rangle$ jest ograniczona i niech $-N_0 \leq \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j \leq N_0$, gdzie

$N_0 \leq \frac{s}{2} N$, wówczas

$$\Xi_s = \sum_{n=-N_0}^{N_0} A_n \exp \left(\frac{J}{2kT} n \right)$$

gdzie A_n – pewna liczba naturalna jest funkcją analityczną jako skończona suma funkcji analitycznych, gdy $T > 0$.

Stwierdzenie. Suma statystyczna jest analityczną funkcją temperatury T , z wyjątkiem $T = 0$, co powoduje niewystępowanie przejść fazowych dopóki liczba składników układu N jest skończona, $N < \infty$.

Stwierdzenie. Osobliwości funkcji termodynamicznych w sensie ścisłych definicji matematycznych mogą się pojawić jedynie po przejściu do granicy termodynamicznej.

Stwierdzenie. Rzeczywiste układy zawsze są skończone, gdyż są zbudowane ze skończonej liczby składników, chociaż N może być bardzo duże. Obserwowane cechy doświadczalne w punktach przejść fazowych są identyfikowane przez ich ekstrapolacje na odpowiedniki osobliwości pojawiające się podczas przejścia do granicy termodynamicznej.

Stwierdzenie. Jednorodność przestrzenna układu oraz brak brzegu przy przejściu do granicy termodynamicznej powodują konieczność nakładania ograniczeń na potencjał oddziaływania składników układu.

Stwierdzenie. Gdy N_1 i N_2 są liczbami cząstek układu należących odpowiednio do podukładów I i II, wówczas energia wewnętrzna układu $E(I, II) = E(I) + E(II) + W$, gdzie W

jest energią oddziaływania podukładów I i II, która wyraża efekty brzegu. Następujące lematy wprowadzają ograniczenia na potencjał oddziałujących składników układu.

LEMAT. Warunek $|W| \leq AN_1N_2r^{-q}$, gdzie stała $A \geq 0$, jest wystarczający, aby pominąć efekty brzegu, gdy r określające najmniejszą odległość dwóch cząstek należących do podukładów I i II jest duże, a wykładnik q większy niż wymiar d przestrzeni konfiguracyjnej, $q > d$, co zapewnia addytywność podukładów.

LEMAT. Warunek $E(N) \geq -NB$, gdzie $B \geq 0$, pozwala uniknąć efektu gromadzenia się cząstek prowadzącego do niestabilności układu oraz zapewnia zbieżność sumy statystycznej. Ponieważ $E(N) \sim N$, więc warunek $E(N)/N \geq -B$ oznacza istnienie kresu dolnego energii przypadającej na jedną cząstkę niezależnie od liczby cząstek układu.

PRZYKŁAD

Układ N cząstek jednoatomowych jednego gatunku. Dla takiego układu suma statystyczna ma postać:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{\lambda^{3N}} \int_V d^{3N}x \exp[-\beta E(N)]$$

gdzie $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ jest termiczną długością fali cząstki oraz $E(N) \geq -NB$, więc $-\beta E(N) \leq \beta NB$. Wówczas suma statystyczna jest ograniczona następująco:

$$Z_N \leq \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{\lambda^{3N}} V^N \exp(\beta BN) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\lambda^3} \exp(\beta B) \right]^N \approx \left[\frac{e}{\lambda^3 n_0} \exp(\beta B) \right]^N$$

gdzie $n_0 = N/V = \text{const}$ oraz wykorzystano wzór Stirlinga $-N! \approx e^{-N}N^N$. Stąd wielka suma statystyczna, która wyraża się:

$$\Xi = 1 + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\zeta^N}{N!} \int_V d^{3N}x \exp[-\beta E(N)]$$

gdzie $\zeta = z/\lambda^3$, a z jest aktywnością, po uwzględnieniu warunku $E(N) \geq -NB$ daje się oszacować następująco

$$\Xi \leq 1 + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\zeta^N}{N!} V^N \exp(\beta BN) = 1 + \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [\zeta V \exp(\beta B)]^N = \exp[\zeta V \exp(\beta B)]$$

Stwierzenie. Przedstawione oszacowania dowodzą, że w przypadku skończonego układu, $V < \infty$ i $N < \infty$, wartości Z_N oraz Ξ są skończone. Nie musi to dotyczyć granicy termo-

dynamicznej. Jednak otrzymane wyrażenia umożliwiają oszacowanie ciśnienia w granicy termodynamicznej. Ponieważ $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$, więc

$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln Z_N}{V} \leq n_0 \ln \left[\frac{e}{\lambda^3 n_0} \exp(\beta B) \right] < \infty$$

gdzie wykorzystano regułę d'Hospitala.

Ciśnienie można również wyznaczyć i oszacować z formuły

$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln \Xi}{V} \leq \zeta \exp(\beta B) < \infty$$

Z otrzymanych oszacowań wynika zatem, że wyrażenia $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln Z_N}{V}$ oraz $\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln \Xi}{V}$ przyjmują skończone wartości.

7. MIEJSCA ZEROWE WIELKIEJ SUMY STATYSTYCZNEJ

Przedłużenie analityczne i miejsca zerowe wielkiej sumy statystycznej, identyfikacja przejścia fazowego w gazie sieciowym, porównanie z potencjałem Coulomba w dwuwymiarowej przestrzeni

Stwierzenie. Przejawem przejścia fazowego jest nieciągłość albo osobliwość w równaniu stanu badanego układu. Rozważanym obiektem jest układ N oddziałujących cząstek zawartych w naczyniu o objętości V , dla których potencjał oddziaływania $v(r)$ charakteryzuje się skończonym zasięgiem r_0 , sztywnym rdzeniem sił odpychających o średnicy a i ma następującą postać (por. rozdz. 1 i 2):

$$v(r) = \begin{cases} \infty, & \text{gdy } r < a \\ 0, & \text{gdy } r < r_0 \end{cases} \quad \text{oraz } -v_0 \leq v(r) \leq 0, \quad \text{gdy } a \leq r \leq r_0$$

Powoduje to, że w objętości V może znajdować się co najwyżej $N_m(V)$ cząstek, gdyż dla $N > N_m(V)$ co najmniej dwie cząstki będą się „stykały” i wówczas klasyczna suma statystyczna jest równa zero, tj. $Q_N(V) = 0$ dla $N > N_m(V)$, zatem wielka suma statystyczna rozważanego układu ma postać

$$\Xi(z, V) = \sum_{N=0}^{N_m(V)} z^N Q_N(V)$$

gdzie $Q_0(V) = 1$ oraz

$$Q_N(V) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} x e^{-\beta \Omega(1, \dots, N)} > 0$$

i

$$\Xi(z, V) = 1 + zQ_1(V) + z^2Q_2(V) + \dots + z^{N_m}Q_{N_m}(V)$$

jest wielomianem stopnia $N_m \equiv N_m(V) < \infty$ zmiennej z . Ponieważ wszystkie współczynniki wielomianu są dodatnie, $Q_N(V) > 0$ oraz $z = e^{\beta\mu} \in \mathbb{R}_+$, równanie $\Xi(z, V) = 0$ nie ma pierwiastków wśród z rzeczywistych dodatnich.

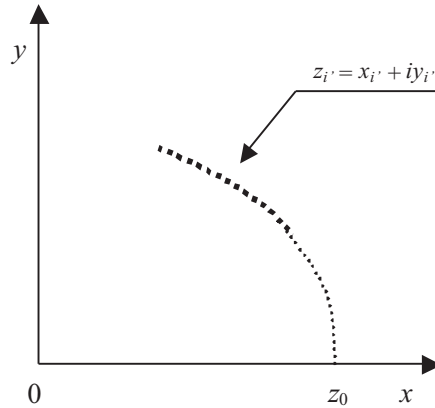
Stwierdzenie. Przedłużenie analityczne funkcji $\Xi(z, V)$ na całą płaszczyznę zespoloną \mathbb{C} zapewnia, że równanie $\Xi(z, V) = 0$ ma $N_m(V)$ pierwiastków $z_1, \dots, z_{N_m} \in \mathbb{C}$. Wówczas wielką sumę statystyczną $\Xi(z, V)$ można przedstawić w postaci:

$$\Xi(z, V) = \prod_{i=1}^{N_m(V)} \left(1 - \frac{z}{z_i} \right)$$

Otrzymane wyrażenie umożliwia określenie ciśnienia w granicy termodynamicznej w następującej formie:

$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_m(V)} \ln \left(1 - \frac{z}{z_i} \right)$$

gdzie $z_i \in \mathbb{C}$, a $z \in \mathbb{R}_+$. Ponieważ dla $V < \infty$ wszystkie pierwiastki $z_i \notin \mathbb{R}_+$, więc w granicy $V \rightarrow \infty$ liczba pierwiastków $N_m(V) \rightarrow \infty$ i może istnieć nieskończony podciąg $z_{i'} \rightarrow z_0 \in \mathbb{R}_+$, gdy $i' \rightarrow \infty$ oraz $\Xi(z_0, V) = 0$. Wówczas $z = z_0$ jest punktem osobliwym aktywności, w którym zachodzi przejście fazowe.



Rys. 7.1. Przykładowy ciąg punktów $z_{i'} = x_{i'} + iy_{i'} \in \mathbb{C}$ dążący do $z_0 \in \mathbb{R}_+$

Stwierdzenie. Istnienie przejścia fazowego w gazie sieciowym można wykazać przez porównanie własności z dwuwymiarowym potencjałem Coulomba.

Dowód. Niech pierwiastki równania $\Xi(z, V) = 0$ tworzące ciąg zbieżny do $z_0 \in \mathbb{R}_+$ są postaci $z_n = r_n \exp(i\theta_n)$ oraz $z \in \mathbb{R}_+$, wówczas

$$\ln\left(1 - \frac{z}{z_n}\right) = \ln \frac{(r_n \cos \theta_n - z) + ir_n \sin \theta_n}{r_n \exp(i\theta_n)} = \ln \frac{[(r_n \cos \theta_n - z)^2 + (r_n \sin \theta_n)^2]^{\frac{1}{2}}}{r_n} + \text{część urojona} = \ln(z^2 - 2zr_n \cos \theta_n + r_n^2)^{\frac{1}{2}} - \ln r_n + \text{część urojona}$$

Równanie stanu zatem, które w granicy termodynamicznej ma postać

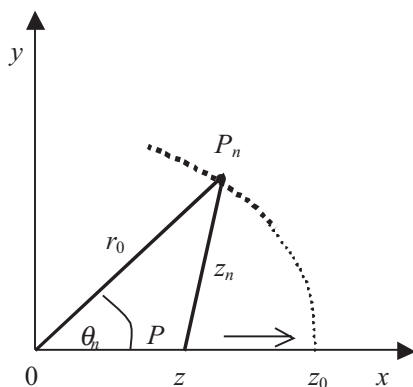
$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_m(V)} \ln\left(1 - \frac{z}{z_i}\right)$$

gdzie $z > 0$ jest aktywnością, zawiera wśród składników nieskończonego szeregu elementy postaci $\ln(z^2 - 2zr_n \cos \theta_n + r_n^2)^{\frac{1}{2}}$.

Rozważmy potencjał elektrostatyczny w przestrzeni dwuwymiarowej pochodzący od ładunku punkowego e . Z twierdzenia Gaussa wynika, że $E \cdot 2\pi r = 4\pi e$, czyli $E = \frac{2e}{r}$, gdzie E – wartość natężenia pola elektrycznego w odległości r od ładunku punkowego e , zatem natężenie $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{2e}{r^2} \mathbf{r}$, a stąd odpowiadający mu potencjał oddziaływania kulombowskiego ma postać $\phi(\mathbf{r}) = -2e \ln |\mathbf{r}|$. Przenosząc rozważania na płaszczyznę XY , można stwierdzić, że dwuwymiarowy potencjał elektrostatyczny w punkcie P , pochodzący od ładunku $e = -1/2$ umieszczonego w punkcie P_n wyraża się on następująco

$$\phi(r_n) = \ln(z^2 - 2zr_n \cos \theta_n + r_n^2)^{\frac{1}{2}}$$

gdzież odległość $|P_n P| = (z^2 - 2zr_n \cos \theta_n + r_n^2)^{\frac{1}{2}}$



Rys. 7.2. W punktach P_n znajdują się ładunki $e = -1/2$. Gdy punkt P_n zmierza do punktu z_0 , wówczas punkt z także dąży do punktu z_0

Gdy liczba ładunków $N \rightarrow \infty$, wówczas stają się one rozłożone w sposób ciągły wzdłuż krzywej, jak na rysunku 7.2, która przecina oś X w punkcie $z_0 > 0$. W punkcie tym potencjał elektrostatyczny pochodzący od zgromadzonych na krzywej ładunków $e = -1/2$, który ma postać

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \ln(z^2 - 2zr_n \cos \theta_n + r_n^2)^{\frac{1}{2}}$$

zmienia się w sposób ciągły, natężenie natomiast gwałtownie zwiększa się skokowo do wartości przeciwnej. Zauważmy, że w przypadku ładunków rozłożonych wzdłuż nieskończonej prostej prostopadłej do osi X i przechodzącej przez punkt z_0 potencjał wyznaczany na osi X ma postać $\Phi(z) = -E |z - z_0|$, gdzie E jest stałą wartością natężenia pola. Stąd natężenie pola (wzdłuż osi X , $\hat{\mathbf{x}}$ – wektor jednostkowy) ma postać

$$\mathbf{E} = -\nabla \Phi(\mathbf{r}) = -\frac{\partial}{\partial z} \Phi(z) \hat{\mathbf{x}} = E \cdot \text{sgn}(z - z_0) \hat{\mathbf{x}}$$

czyli zmienia skokowo swoją wartość na przeciwną w punkcie z_0 .

Ponieważ gęstość (koncentracja cząstek) gazu sieciowego wyraża się następująco

$$\rho = \frac{N}{V} = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(z, V) \right), \text{ czyli } \rho = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{P}{kT} \right)$$

a suma statystyczna zawiera także takie same wyrazy jak potencjał elektrostatyczny, zatem gęstość ρ w punkcie z_0 musi wykazywać nieciągłość typu skok i jest to punkt przejścia fazowego. Faza gazowa istnieje, gdy $z < z_0$, faza ciekła, gdy $z > z_0$. Na podstawie przeprowadzonych rozważań, należy oczekiwać, że funkcja gęstości w najbliższym otoczeniu punktu z_0 będzie wyrażać się następująco: $\rho(z) = \rho_0 + \frac{1}{2} \rho_1 \text{sgn}(z - z_0)$, gdzie ρ_0 pochodzi od innych składników wielkiej sumy statystycznej niż te, które mają swoje odpowiedniki w dwuwymiarowym potencjale elektrostatycznym, a ρ_1 określa wielkość skoku gęstości.

8. MODELE JEDNOWYMIAROWE

Modele jednowymiarowe z oddziaływaniem o skończonym zasięgu, rozkład P–T, analityczność równania stanu, model oddziaływania o nieskończenie długim zasięgu przy zaniedbywalnie małej energii

Stwierzenie. Modele jednowymiarowe dają się rozwiązać ściśle w sposób analityczny. Otrzymywane rozwiązania pozwalają ustalić warunki zachodzenia przejść fazowych lub wykazują ich brak.

Układy o oddziaływaniach wyłącznie między najbliższymi sąsiadami

Rozważany jest model jednowymiarowy, w którym:

- objętość $V = L$ jest długością układu, a cząstki są rozmieszczone w przestrzeni jednowymiarowej,
- oddziaływanie krótkozasięgowe jest ograniczone do oddziaływania najbliższych sąsiadów, uwzględniane są jedynie siły wzajemnego oddziaływania występujące między parami sąsiadujących cząsteczek,
- cząstki jednego rodzaju oznaczone numerami $1, 2, \dots, N$, rozmieszczone kolejno wzdłuż linii układu, nie mogą przenikać się wzajemnie,
- długość układu L może przyjmować dowolne wartości.

Stwierzenie. Jeżeli w rozważanym układzie zachodzi przejście fazowe, to istnieje taka długość L^* , że pochodna $\partial P/\partial L$ jest nieciągła w $L = L^*$. Aby zbadać tę własność układu, należy rozważyć zdefiniowane dalej wielkości.

Suma statystyczna dla układu jednowymiarowego ma postać

$$Z_N(T, L) = \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty \dots \int_0^\infty \exp \left[-\beta \sum_{1 \leq i \leq N-1} u(x_{i+1} - x_i) \right] dx_1 \dots dx_N,$$

gdzie czynnik $1/N!$ nie występuje, ponieważ cząstki klasyczne nie mogą zamieniać swej kolejności w układzie jednowymiarowym, $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ – termiczna długość fali cząstki.

Stwierzenie. Aby przenieść rozważania do układu, w którym parametrami są ciśnienie i temperatura, czyli tzw. układu P - T , należy określić postać czynnika Boltzmannia uwzględniającą zmiany liczby stanów pod zadanym ciśnieniem termostatu. Ponieważ entropia termostatu wynosi

$$S(E - E', V - V') = S(E, V) + \frac{\partial S}{\partial E}(-E') + \frac{\partial S}{\partial V}(-V') = S(E, V) - \frac{E'}{T} - \frac{PV'}{T}$$

więc czynnik Boltzmannia ma postać $\exp[-\beta(E' + PV')]$, a stąd suma po wszystkich stanach, czyli suma statystyczna w zespole P - T wyraża się następująco

$$Y_N(T, P) = \int_0^{\infty} dV \exp(-\beta PV) Z_N(T, V)$$

i stanowi transformatę Laplace'a sumy statystycznej $Z_N(T, V)$.

Stwierzenie. $Y_N(T, P) = \exp[-\beta G(T, P)]$, gdzie $G(T, P)$ jest entalpią swobodną określaną także jako potencjał Gibbsa.

Dowód. Ponieważ $Z_N(T, V) = \exp[-\beta F(T, V)]$, gdzie $F(T, V)$ jest energią swobodną, więc

$$Y_N(T, P) = \int_0^{\infty} dV \exp(-\beta PV) Z_N(T, V) = \int_0^{\infty} dV \exp\{-\beta[PV + F(T, V)]\}$$

z czego wynika, że

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y_N(T, P) &= -\frac{1}{Y_N(T, P)} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\infty} dV \exp\{-\beta[PV + F(T, V)]\} \\ &= -\frac{1}{Y_N(T, P)} \int_0^{\infty} dV \exp\{-\beta[PV + F(T, V)]\} \left[-PV - F(T, V) - \beta \frac{\partial F(T, V)}{\partial \beta} \right] \\ &= P \langle V \rangle + \langle F \rangle + T \langle S \rangle = H \end{aligned}$$

gdzie H jest entalpią oraz

$$\beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial \frac{1}{kT}} = \frac{1}{T} \frac{\partial F}{\partial T} \left(\frac{\partial T^{-1}}{\partial T} \right)^{-1} = -T \frac{\partial F}{\partial T} = TS$$

a oznaczenie

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Y_N(T, P)} \int_0^{\infty} dV \exp\{-\beta[PV + F(T, V)]\} A(V)$$

definiuje średnią po zespole statystycznym P - T . Z drugiej strony

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y_N(T, P) = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta G) = G + \beta \frac{\partial G}{\partial \beta} = G - TS$$

a zatem $G = H + TS$, czyli G jest entalpią swobodną.

Stwierzenie. Średnia objętość w zespole P - T wyraża się wzorem

$$\langle V \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y_N(T, P)}{\partial P}$$

gdyż

$$\langle V \rangle = \frac{1}{Y_N(T, P)} \int_0^{\infty} dV \exp\{-\beta[PV + F(T, V)]\} V$$

Stwierzenie. W rozważanym układzie jednowymiarowym suma statystyczna w zespole P - T ma postać

$$\begin{aligned} Y_N(T, P) &= \int_0^{\infty} dL \exp(-\beta PL) Z_N(T, L) \\ &= \frac{1}{\lambda^N} \int_0^{\infty} dL e^{-\beta PL} \int_0^{\infty} dx_1 \dots \int_0^{\infty} dx_N \exp\left[-\beta \sum_{1 \leq i \leq N-1} u(x_{i+1} - x_i)\right] \end{aligned}$$

Po przedstawieniu długość L w formie

$$L = x_1 + (x_2 - x_1) + (x_3 - x_2) + \dots + (x_N - x_{N-1}) + (L - x_N)$$

oraz zamianie zmiennych całkowania, zastępując odpowiednio wstępujące w całkach różniczki:

$$dx_2 \rightarrow d(x_2 - x_1), dx_3 \rightarrow d(x_3 - x_2), \dots, dL \rightarrow d(L - x_N)$$

wyrażenie $Y_N(T, P)$ można przekształcić do postaci

$$\begin{aligned}
Y_N(T, P) &= \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty dx_1 \dots \int_0^\infty dx_N \int_0^\infty dL \exp\{-\beta P[x_1 + (x_2 - x_1) + \dots + (L - x_N)]\} \\
&\quad \cdot \exp\{-\beta[u(x_2 - x_1) + u(x_3 - x_2) + \dots + u(x_N - x_{N-1})]\} \\
&= \frac{1}{\lambda^N} \int_0^\infty dx_1 \int_0^\infty d(x_2 - x_1) \dots \int_0^\infty d(x_N - x_{N-1}) \int d(L - x_N) \exp(-\beta P x_1) \\
&\quad \cdot \exp\{-\beta[u(x_2 - x_1) + P(x_2 - x_1)]\} \dots \exp\{-\beta[u(x_N - x_{N-1}) + P \cdot (x_N - x_{N-1})]\} \\
&\quad \cdot \exp[-\beta P \cdot (L - x_N)] = \frac{1}{\lambda^N} \cdot \frac{1}{(\beta P)^2} \left\{ \int_0^\infty dx \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)] \right\}^{N-1}
\end{aligned}$$

Po wprowadzeniu oznaczenia

$$F(P) = \int_0^\infty dx \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)]$$

otrzymujemy

$$Y_N(T, P) = \frac{1}{\lambda^N} \frac{1}{(\beta P)^2} [F(P)]^{N-1}$$

Stwierzenie. Ponieważ w układach jednowymiarowych objętości odpowiada długość, więc jej średnia wartość $\langle L \rangle \equiv L$ wyraża się wzorem $L = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Y_N(T, P)}{\partial P}$ i jest funkcją P i T . Po podstawieniu wyznaczonych wyrażeń otrzymujemy

$$\begin{aligned}
L &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \ln \left[\frac{1}{\lambda^N} \frac{1}{(\beta P)^2} [F(P)]^{N-1} \right] \right\} \\
&= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial P} [-N \ln \lambda - 2 \ln(\beta P) + (N-1) \ln F(P)] \\
&= \frac{2kT}{P} - kT(N-1) \frac{\partial}{\partial P} \ln F(P) \approx -kTN \frac{\partial}{\partial P} \ln F(P)
\end{aligned}$$

gdyż $N - 1 \approx N$, a zatem

$$l = \frac{L}{N} \approx \frac{kT}{F(P)} \int_0^{\infty} dx x \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)]$$

gdzie l jest „długością właściwą”.

Stwierdzenie. Aby ustalić, czy w badanym układzie może zachodzić przejście fazowe, należy wyznaczyć pochodną $\partial P/\partial l$. Wymaga to znajomości postaci potencjału $u(x)$. W układzie jednowymiarowym potencjał $u(x)$ musi być potencjałem odpychającym, tzn. $u(x) > 0$ oraz $u(x) \rightarrow 0$, gdy $x \rightarrow \infty$, gdyż potencjał przyciągający preferowałby stan gromadzenia się cząstek, zatem wyrażenie $u(x) + Px > 0$, a stąd

$$F(P) = \int_0^{\infty} dx \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)] < \int_0^{\infty} dx \exp(-\beta Px) = \frac{kT}{P}$$

oraz

$$-\frac{\partial F(P)}{\partial P} = \beta \int_0^{\infty} dx x \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)] < \beta \int_0^{\infty} dx x \exp(-\beta Px) = \left(\frac{kT}{P}\right)^2$$

co stanowi, że dla $P > 0$ $F(P)$ jest regularną, ograniczoną i malejącą funkcją P , czyli funkcją analityczną, której pochodna też jest funkcją analityczną. Wynika stąd, że długość właściwa l jest analityczną funkcją P oraz $P = P(l)$ jest także funkcją analityczną dla wszystkich wartości l . Brak osobliwości funkcji $P(l)$ oznacza, że nie są możliwe żadne przejścia fazowe.

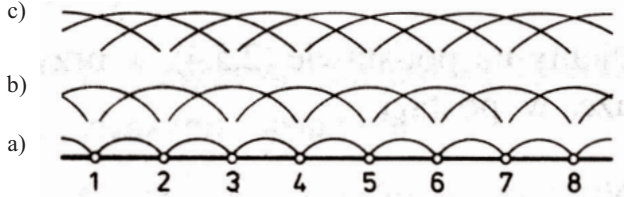
Stwierdzenie. W układach jednowymiarowych, przy założeniu oddziaływania najbliższych sąsiadów, przejścia fazowe nie występują.

Jednowymiarowy gaz sieciowy uwzględniający oddziaływania pierwszych, drugich i trzecich najbliższych sąsiadów

Założenia

- Gaz sieciowy stanowi układ, w którym n cząstek jest rozmieszczonych w N węzłach sieci krystalicznej, gdzie $n \leq N$.
- Model gazu sieciowego jest równoważny modelowi Isinga.
- W modelu jednowymiarowego gazu sieciowego uwzględniającym jedynie oddziaływania najbliższych sąsiadów żadne przejścia fazowe nie występują.

- Obiektem rozważań jest jednowymiarowy układ, w którym wzajemne oddziaływania obejmują skończoną liczbę kolejnych najbliższych sąsiadów. Szczegółowe rozważania są prowadzone dla przypadku, gdy uwzględnia się oddziaływania pomiędzy trzema najbliższymi sąsiadami.



Rys. 8.1. Oddziaływania między sąsiadami: a) najbliższymi, b) drugiego rzędu, c) trzeciego rzędu

Stwierzenie. W przypadku oddziaływania między trzema najbliższymi sąsiadami energię wzajemnego oddziaływania układu n cząstek obsadzających N węzłów można zapisać w formie

$$E_p = u(p_1, p_2, p_3, p_4) + u(p_2, p_3, p_4, p_5) + u(p_3, p_4, p_5, p_6) + \dots$$

gdzie $u(p_i, p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})$ jest energią przypisaną cząstce znajdującej się w węźle i -tym, która wyraża oddziaływanie i -tej cząstki z cząstkami obsadzającymi węzły $i+1$, $i+2$, $i+3$,

$$p_i = \begin{cases} 1, & \text{gdy węzeł jest obsadzony} \\ 0, & \text{gdy węzeł jest pusty} \end{cases} \quad \text{oraz} \quad \sum_{i=1}^N p_i = n$$

Wówczas wielka suma statystyczna ma postać

$$\Xi = \sum_{n=0}^N \xi^n \sum_{\Sigma p_j = n} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N u(p_i, p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3}) \right]$$

gdzie wyrażenie $\Sigma p_j = n$ oznacza sumowanie po wszystkich możliwych stanach, tj. kombinacjach rozlokowania n cząstek w N węzłach. Zakładamy ponadto, że układ tworzy zamknięty pierścień, co utożsamia węzeł $N+1$ z pierwszym węzłem itd. Po przekształceniu wielkiej sumy statystycznej do postaci

$$\Xi = \sum_{\{p_j\}} \prod_{i=1}^N \exp[-\beta u(p_i, p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})] \xi^{p_i}$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich możliwych kombinacjach obsadzenia N węzłów, oraz po wprowadzeniu oznaczenia

$$w(p_i, p_{i+1}, p_{i+2} \mid p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3}) = \exp[-\beta u(p_i, p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})] \xi^{p_i}$$

ostatecznie otrzymuje się wyrażenie

$$\Xi = \sum_{\{p_j\}} \prod_{i=1}^N w(p_i, p_{i+1}, p_{i+2} \mid p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})$$

Stwierdzenie. Liczba możliwych stanów dla trzech kolejnych węzłów o obsadzeniach 0 lub 1 wynosi $2^3 = 8$. Stany te oznaczane jako $k = 1, 2, \dots, 8$ odpowiadają następującym obsadzeniom

$$\begin{array}{l} k = \quad 1 \quad \quad 2 \quad \quad 3 \quad \quad 4 \\ \text{stan} \quad 000 \quad 001 \quad 010 \quad 011 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} k = \quad 5 \quad \quad 6 \quad \quad 7 \quad \quad 8 \\ \text{stan} \quad 100 \quad 101 \quad 110 \quad 111 \end{array}$$

Można traktować wyrażenia $w(p_i, p_{i+1}, p_{i+2} \mid p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})$ jako elementy pewnej kwadratowej (8×8) macierzy \mathbf{W} , która ma postać

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} x & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x \\ x & x & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x & x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x & x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & x \end{bmatrix}$$

gdzie symbol x oznacza elementy macierzowe różne od zera, których jest 16. Pozostałych 48 elementów jest zerami, ponieważ mają one niefizyczny charakter, np. $w(2 \mid 1) = w(001 \mid 000) \equiv 0$, gdyż w lewej części przyjęto, że obsadzenie węzła $p_{i+2} = 1$, a w prawej, że $p_{i+2} = 0$, co jest sprzeczne, a więc niefizyczne.

Stwierdzenie. Macierz \mathbf{W} określa wszystkie możliwe oddziaływania cząstki z jej trzema kolejnymi sąsiadami. Macierze $\mathbf{W}_i = \{w(p_i, p_{i+1}, p_{i+2} \mid p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3})\}$ zdefiniowane dla poszczególnych węzłów $i = 1, 2, \dots, N$ są identyczne $\mathbf{W}_i \equiv \mathbf{W}$, gdyż wszystkie cząstki są jednego rodzaju, a kolejne łączące je oddziaływania powtarzają się. Pozwala to zapisać wielką sumę statystyczną w postaci

$$\Xi = \sum_{\{p_i\}} \prod_{i=1}^N w(p_i, p_{i+1}, p_{i+2} | p_{i+1}, p_{i+2}, p_{i+3}) = \text{Tr} \prod_{i=1}^N \mathbf{W}_i = \text{Tr} \mathbf{W}^N$$

Stwierdzenie. Po zdiagnozowaniu macierzy \mathbf{W} wielka suma statystyczna sprowadza się do postaci

$$\Xi = \text{Tr} \mathbf{W}^N = \sum_{i=1}^8 \lambda_i^N$$

gdzie λ_i ($i = 1, 2, \dots, 8$) są wartościami własnymi macierzy \mathbf{W} . Z twierdzenia Perrona wynika brak degeneracji wartości własnych λ_i oraz że największa wartość własna (co do bezwzględnej wartości) jest dodatnia.

Stwierdzenie. Jeżeli $\lambda_1 > 0$ jest największą wartością własną, równanie stanu w granicy termodynamicznej ma postać $\frac{P}{kT} = \ln \lambda_1$. Ponieważ λ_1 jest analityczną funkcją β , żadna osobliwość w ciśnieniu $P = P(T)$, które jest analityczną funkcją temperatury T , nie pojawi się, a zatem brak jest przejść fazowych.

Dowód. Równanie stanu w granicy termodynamicznej wyraża się następująco:

$$\begin{aligned} \beta P &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \Xi = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln(\lambda_1^N + \lambda_2^N + \dots + \lambda_8^N) \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left\{ \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N + \dots + \left(\frac{\lambda_8}{\lambda_1} \right)^N \right] \right\} \\ &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left\{ \ln \lambda_1 + \frac{1}{N} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N + \dots + \left(\frac{\lambda_8}{\lambda_1} \right)^N \right] \right\} = \ln \lambda_1 \end{aligned}$$

gdyż $(\lambda_i/\lambda_1)N \rightarrow 0$, dla $i = 2, 3, \dots, 8$, gdy $N \rightarrow \infty$.

Stwierdzenie. Przeprowadzone rozważania w przypadku oddziaływania z trzema najbliższymi sąsiadami w układzie jednowymiarowym można łatwo uogólnić na dowolną skończoną liczbę q ($q < \infty$) sąsiadów. Wówczas także otrzymane równanie stanu jest analityczne i w układzie nie występują przejścia fazowe. W układach jednowymiarowych zatem, w których oddziaływania cząstek mają skończony zasięg, przejścia fazowe nie występują.

Oddziaływania dalekozasięgowe

Stwierdzenie. Jedną z istotnych cech oddziaływań jest ich zasięg. Rozróżnia się oddziaływania dalekozasięgowe lub inaczej dalekozasięgowe o nieskończonym zasięgu oraz oddziaływania krótkozasięgowe lub inaczej bliskozasięgowe, których zasięg jest zawsze skończony. Zasięg oddziaływania wynika z zależności potencjału oddziaływania od odległości. W przypadku oddziaływań dalekozasięgowych ich potencjał maleje dla dużych odległości powoli, np. jak r^{-1} , natomiast potencjał oddziaływań krótkozasięgowych maleje wykładniczo lub potęgowo, jak r^{-n} , gdzie n jest dostatecznie dużą liczbą. Przykładem oddziaływań dalekozasięgowych są oddziaływania elektrostatyczne o potencjale $\sim r^{-1}$. Przykładami oddziaływań krótkozasięgowych są oddziaływania o potencjale

$$U(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$$

gdzie parametry A , B , m , n są dodatnie oraz $n > m$, który w szczególności może być potencjałem Lennarda–Jonesa ($n = 12$, $m = 6$), lub potencjałem sił van der Waalsa $\sim r^{-6}$, a także oddziaływania o ekranowanym potencjale kulombowskim $\sim r^{-1}\exp(-\lambda r)$, gdzie λ^{-1} jest promieniem ekranowania.

Stwierdzenie. Oddziaływanie o nieskończeniu długim zasięgu stwarza możliwość pojawienia się przejść fazowych w układach jednowymiarowych.

Przedmiotem rozważań są jednowymiarowe, jednorodnie układy o oddziaływaniu $J(r)$ lub $\varepsilon(r)$ odpowiednio między spinami lub cząstkami gazu sieciowego pozostającymi w odległości r od siebie.

Stwierdzenie. Jeżeli np. w gazie sieciowym oddziaływanie $\varepsilon(r) = \varepsilon = \text{const}$, tzn. jest stałe, czyli niezależne od odległości wielkości r , całkowita energia oddziaływania E_p wynosi:

$$E_p = -\varepsilon \sum_{\langle i,j \rangle} p_i p_j = -\varepsilon N(N-1) \approx -\varepsilon N^2$$

Z otrzymanej relacji wynika, że energia układu $E_p \sim N^2$, co jest sprzeczne z zasadami termodynamiki w odniesieniu do wielkości ekstensywnych, które stanowią, że $E_p \sim N$. Aby ominąć ten problem, należy przyjąć, że $\varepsilon(r) = \text{const} = \varepsilon_0/N$ i wówczas

$$E_p \approx -\frac{\varepsilon_0}{N} N^2 = -\varepsilon_0 N$$

a zatem im więcej atomów jest w sieci, tym słabsze jest oddziaływanie dalekozasięgowe i $\varepsilon(r) \rightarrow 0$, gdy $N \rightarrow \infty$.

Stwierdzenie. Model, w którym oddziaływanie ma nieskończenie długi zasięg przy zaniedbywalnie małej energii oddziaływania pojedynczej pary cząstek lub spinów, jest równoważny przybliżeniu Weissa lub przybliżeniu Bragga–Williamsa. Równanie stanu dla takiego modelu charakteryzuje się występowaniem obszaru w przestrzeni stanów termodynamicznych o dodatnim nachyleniu krzywej $P(v)$ w stałym T , tj. $(\partial P/\partial v) > 0$, w których układ jest niestabilny. Powodem takiego efektu jest założenie o jednorodności przestrzennej rozkładu cząstek w całej objętości układu bez wprowadzenia kondensatu. Zastosowanie reguły równych pól Maxwella, czyli tzw. reguły dźwigni, umożliwia wyeliminowanie obszarów niestabilności i zastąpienia ich obszarami przejść fazowych.

Stwierdzenie. W modelach, w których oddziaływanie ma nieskończenie długi zasięg przy zaniedbywalnie małej energii oddziaływania, przejścia fazowe występują niezależnie od wymiaru układu $d = 1, 2, 3, \dots$

9. PRZEJŚCIA FAZOWE W UKŁADACH JEDNOWYMIAROWYCH

Warunki występowania przejścia fazowego a własności energii oddziaływania, warunek Ruelle'a, twierdzenie Dysona, model Bakera, model Kaca – jednowymiarowy gaz van der Waalsa

Stwierdzenie. Warunki występowania przejścia fazowego dają się sformułować w odniesieniu do oszacowań następujących wielkości

$$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} J(n) \quad \text{i} \quad M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} nJ(n)$$

gdzie $J(n)$ określa energię oddziaływania spinów (cząstek) w jednowymiarowej sieci oddalonych o n ($n = r/a$) stałych sieci a .

PRZYKŁAD

Oszacowanie wielkości M_0 i M_1 . Niech $J(n) = \frac{J_0}{N}$, gdzie stała $0 < J_0 < \infty$, jest w granicy termodynamicznej oddziaływaniem o nieskończenie długim zasięgu i zaniedbywanie małej energii, np. model Isinga dla ferromagnetyka, wówczas

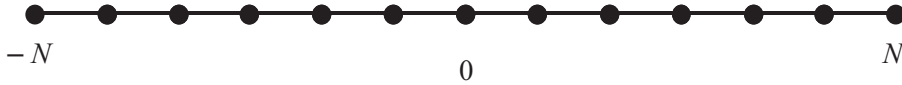
$$M_0 = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{J_0}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{J_0}{N} N = J_0 < \infty$$

$$M_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N n \frac{J_0}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{J_0}{N} \frac{N(N+1)}{2} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2} J_0 (N+1) = \infty$$

Stwierdzenie. Jeżeli $M_0 = \infty$, to różnica energii między poziomem o najniższej energii (podstawowym) a następnym z najniższej położonych jest nieskończenie duża, co powoduje,

że przejście do innego (wyższego) stanu jest niemożliwe. Ponieważ układ pozostaje w jednym stanie o najniższej energii, nie ma przejść fazowych.

Do w ó d. Rozpatrzmy jednowymiarowy model Isinga zawierający $2N + 1$ spinów $\sigma_i = \pm 1$ rozłożonych symetrycznie względem punktu 0.



Rys. 9.1. Rozkład węzłów w sieci w rozpatrywanym modelu Isinga

W granicy termodynamicznej $N \rightarrow \infty$, energia takiego układu przypadająca na jeden spin ma postać

$$\varepsilon_s = -\frac{1}{2} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{\langle i, j \rangle} J(|i-j|) \sigma_i \sigma_j = -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=-N}^N \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N J(|i-j|) \sigma_i \sigma_j$$

Stanem o najniższej energii (podstawowym) jest stan, w którym wszystkie spiny σ_i mają to samo ustawienie, np. $\sigma_i = 1$ dla $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N$, wówczas

$$\begin{aligned} \varepsilon_{sp} &= -\frac{1}{2} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{\langle i, j \rangle} J(|i-j|) = -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=-N}^N \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N J(|i-j|) \\ &= -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=-N}^N M_0(i, N) = -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} M_0(i, N) = -\frac{1}{2} M_0 = -\infty \end{aligned}$$

gdyż

$$M_0(i, N) = \sum_{n=1}^{N-i} J(n) + \sum_{n=1}^{N+i} J(n) \quad \text{i} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} M_0(i, N) = 2M_0 = \infty$$

Niech stanem wzbudzonym będzie stan ze spinami odwróconymi począwszy od pewnego k , tj. $\sigma_i = 1$ dla $-N \leq i < k$ oraz $\sigma_i = -1$ dla $k \leq i \leq N$. Energia takiego układu przypadająca na jeden spin ma postać

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{sw} &= -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=-N}^N \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N J(|i-j|) \sigma_i \sigma_j \\
&= -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left[\sum_{i=-N}^{k-1} \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^{k-1} J(|i-j|) - \sum_{i=-N}^{k-1} \sum_{j=k}^N J(|i-j|) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{i=k}^N \sum_{j=-N}^{k-1} J(|i-j|) + \sum_{i=k}^N \sum_{\substack{j=k \\ j \neq i}}^N J(|i-j|) \right] \\
&= -\frac{1}{4} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left[\sum_{i=-N}^N \sum_{\substack{j=-N \\ j \neq i}}^N J(|i-j|) - 4 \sum_{i=-N}^{k-1} \sum_{j=k}^N J(|i-j|) \right] \\
&= \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=k}^N \sum_{j=-N}^{k-1} J(|i-j|) = \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=k}^N \sum_{j=1-k}^N J(|i+j|) \\
&= \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N-k}{2N+1} \sum_{j=1-k}^N J(|i+j|) = \varepsilon_{sp} + \frac{1}{2} M_0
\end{aligned}$$

gdź

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{j=1-k}^N J(|i+j|) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\sum_{n=1}^N J(n) - \sum_{n=1}^{i-k} J(n) \right] = M_0 - \sum_{n=1}^{i-k} J(n)$$

gdzie odejmowane wyrażenie, które stanowi sumę skończonej $i-k$ ($i \geq k$) liczby elementów $J(n)$, ma wartość ograniczoną, zatem $\varepsilon_{sw} - \varepsilon_{sp} = +\infty$, co oznacza, że przejście do takiego stanu nie jest osiągalne. Podobnie można wykazać, że energia przejścia do innych stanów wzbudzonych przypadająca na jeden spin jest także nieskończona.

Stwierdzenie. Aby mogło zachodzić przejście fazowe, musi być spełniony warunek $M_0 < \infty$.

Stwierdzenie. Ruelle wykazał, że gdy $M_1 < \infty$, wówczas układ pozostaje zawsze w stanie nieuporządkowanym i nie pojawiają się przejścia fazowe.

Do w ó d. Rozpatrzmy taki jak poprzednio jednowymiarowy model Isinga zawierający $2N+1$ spinów $\sigma_i = \pm 1$ ($-N \leq i \leq N$) rozłożonych symetrycznie względem punktu 0.

Niech układ jest w takim stanie, że $\sigma_i = 1$ dla $-N \leq i < k$ oraz $\sigma_i = -1$ dla $k \leq i \leq N$, gdzie liczba k jest numerem dowolnie wybranego węzła jednowymiarowej sieci. Energia układu w tym stanie przypadająca na jeden spin w granicy termodynamicznej ma postać

$$\begin{aligned} \varepsilon_{sw} &= \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \sum_{i=k}^N \sum_{j=-N}^{k-1} J(|i-j|) \\ &= \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left[\sum_{n=1}^N nJ(n) - \sum_{n=1}^{2k} nJ(n+N-2k) \right] \\ &= \varepsilon_{sp} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N+1} \left[M_1 - \sum_{n=1}^{2k} nJ(n+N-2k) \right] = \varepsilon_{sp} \end{aligned}$$

gdyż wyrażenia w nawiasie tj. M_1 oraz skończona suma mają ograniczone wartości. Oznacza to, że energia układu w rozważanym stanie przypadająca na jeden spin wyznaczona w granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$) nie zależy od wyboru węzła k . Odwrócenie k -tego spinu $\sigma_k = -1 \rightarrow \sigma_k = +1$, a także kolejnych spinów, nie prowadzi do zmiany tej energii. Powoduje to, że układ pozostaje wyłącznie w stanie nieuporządkowanym i nie zachodzą przejścia fazowe.

Stwierdzenie. Aby mogło zachodzić przejście fazowe, musi być spełniony warunek $M_1 = \infty$.

TWIERDZENIE DYSONA. Jeżeli energia oddziaływania $J(n) \geq 0$ jest malejącą monotonicznie funkcją n , tj. $\frac{dJ(n)}{dn} \leq 0$, a wyrażenia

$$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} J(n) \quad \text{i} \quad K = \sum_{n=1}^{\infty} [\ln \ln(n+4)][n^3 J(n)]^{-1}$$

przyjmują skończone wartości (tj. $M_0 < \infty$ i $K < \infty$), gdy $M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} nJ(n)$ jest rozbieżne, wówczas w skończonej temperaturze T_C ($0 < T_C < \infty$) zachodzi przejście fazowe. Wyjątek stanowi przypadek, gdy $M_1 = \infty$, ale wyrażenie

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left[(\ln \ln N)^{-1} \sum_{n=1}^N nJ(n) \right] = 0$$

gdyż wówczas przejście fazowe nie występuje.

PRZYKŁAD

Model Bakera. Rozważane jest oddziaływanie postaci $J(n) = \alpha \exp(-\gamma n)$, które ma następujące własności: nieograniczony zasięg oraz eksponencjalny zanik, tj. $J(n) > 0$ oraz $J(n) \rightarrow 0$, gdy $n \rightarrow \infty$. Przyjmuje się ponadto, że $\alpha = \alpha_0 \gamma$, gdzie $\alpha_0 = \text{const}$, wówczas gdy $\gamma \rightarrow 0$ $J(n) = \alpha_0 \gamma \exp(-\gamma n) \rightarrow \alpha_0 \gamma \exp(0) = \alpha_0 \gamma \rightarrow 0$. Wielkości M_0 i M_1 dla rozpatrywanego oddziaływania są postaci

$$M_0 = \sum_{n=1}^{\infty} J(n) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_0 \gamma \exp(-\gamma n) = \alpha_0 \gamma \sum_{n=1}^{\infty} (\exp(-\gamma))^n = \alpha_0 \gamma \frac{\exp(-\gamma)}{1 - \exp(-\gamma)}$$

$$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n J(n) = \alpha_0 \gamma \sum_{n=1}^{\infty} n \exp(-\gamma n) = -\alpha_0 \gamma \frac{d}{d\gamma} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n\gamma)$$

$$= -\alpha_0 \gamma \frac{d}{d\gamma} \frac{\exp(-\gamma)}{1 - \exp(-\gamma)} = -\alpha_0 \gamma \frac{-\exp(-\gamma)(1 - \exp(-\gamma)) - \exp(-\gamma) \exp(-\gamma)}{(1 - \exp(-\gamma))^2}$$

$$= \alpha_0 \gamma \frac{\exp(-\gamma)}{(1 - \exp(-\gamma))^2}$$

które spełniają relację $M_1 = -\frac{\partial M_0}{\partial \gamma}$. W granicy $\gamma \rightarrow 0$ wielkości te redukują się do wartości

$$M_0 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \alpha_0 \gamma \frac{\exp(-\gamma)}{1 - \exp(-\gamma)} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \alpha_0 \gamma \frac{1 - \gamma}{1 - 1 + \gamma} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \alpha_0 \gamma \frac{1}{\gamma} = \alpha_0$$

$$M_1 = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \alpha_0 \gamma \frac{\exp(-\gamma)}{(1 - \exp(-\gamma))^2} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \alpha_0 \gamma \frac{1 - \gamma}{(1 - 1 + \gamma)^2} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\alpha_0 \gamma}{\gamma^2} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\alpha_0}{\gamma} = \infty$$

Ponieważ $M_0 = \alpha_0 < \infty$ oraz $M_1 = \infty$ w układzie z rozważanym oddziaływaniem $J(n) = \alpha_0 \gamma \exp(-\gamma n)$, przejście fazowe jest możliwe.

Stwierdzenie. Dla jednowymiarowego układu gazu sieciowego o długości L , który zawiera N cząstek, przyjmuje się, że $\gamma n = \frac{x}{l}$, gdzie x jest odległością między dwiema cząstkami a $l = \frac{L}{N}$ jest długością właściwą, tj. obszarem w jednowymiarowej przestrzeni przypadającym na jedną cząstkę. Wtedy po wprowadzeniu stałej sieci a otrzymujemy

$$\frac{x}{l} = \frac{x/a}{l/a} = \frac{a}{l} \cdot \frac{x}{a} = \gamma \cdot n$$

gdzie $\gamma = a/l \rightarrow 0$, gdy $l \rightarrow \infty$ oraz $n = x/a$ jest odległością mierzoną w stałych sieci.

PRZYKŁAD

Model Kaca. Rozpatrywany jest model twardych kul o średnicy δ oddziałujących potencjałem przyciągającym typu Bakera. Przyjęte oddziaływanie z tzw. sztywnym rdzeniem ma postać

$$u(x) = \begin{cases} \infty & \text{dla } x < \delta \\ -\frac{A}{l} \exp\left(-\frac{x}{l}\right) & \text{dla } x \geq \delta \end{cases}$$

gdzie $A = \alpha_0 a$. Równanie stanu dla układu z dowolnym oddziaływaniem $u(x)$ zostało wyznaczone w rozdziale 8 i ma ono postać

$$l = -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \int_0^{\infty} dx \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)]$$

W obliczeniach uwzględnia się jedynie przybliżoną formę oddziaływania otrzymaną dla przypadku $x \ll l$ tj.

$$u(x) = -\frac{A}{l} \left(1 - \frac{x}{l}\right)$$

Wówczas równanie stanu można przekształcić w następujący sposób

$$\begin{aligned} l &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \int_0^{\infty} dx \exp[-\beta(u(x) + P \cdot x)] \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \int_{\delta}^{\infty} dx \exp\left[-\beta\left(-\frac{A}{l} + \frac{Ax}{l^2} + Px\right)\right] \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \int_{\delta}^{\infty} dx \exp\left(\frac{\beta A}{l}\right) \exp\left[-\beta\left(\frac{A}{l^2} + P\right)x\right] \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \frac{\beta A}{l} + \ln \int_{\delta}^{\infty} dx \exp\left[-\beta\left(\frac{A}{l^2} + P\right)x\right] \right\} \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \left\{ -\frac{l^2}{\beta(A + Pl^2)} \exp\left[-\beta\left(\frac{A}{l^2} + P\right)x\right] \right\}_{\delta}^{\infty} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \ln \left\{ \frac{l^2}{\beta(A + Pl^2)} \exp \left[-\beta \left(\frac{A}{l^2} + P \right) \delta \right] \right\} \\
 &= -kT \frac{\partial}{\partial P} \left[\ln \frac{l^2}{\beta} - \ln(A + Pl^2) - \beta \left(\frac{A}{l^2} + P \right) \delta \right] = \frac{kTl^2}{A + Pl^2} + \delta
 \end{aligned}$$

zatem

$$l = \frac{kTl^2}{A + Pl^2} + \delta$$

z czego wynika, że równanie stanu jednowymiarowego układu twardych kul z zanikającym eksponencjalnie potencjałem przyciągającym ma formę równania van der Waalsa i daje się zapisać w postaci

$$\left(P + \frac{A}{l^2} \right) (l - \delta) = kT$$

Stwierdzenie. W modelu Kaca ciśnienie, które wyraża się wzorem $P = \frac{kT}{l - \delta} - \frac{A}{l^2}$, jest funkcją l . Obszary, gdzie pochodna $\frac{\partial P}{\partial l} = -\frac{kT}{(l - \delta)^2} + \frac{2A}{l^3}$ jest dodatnia to obszary niestabilności układu. Aby je wyeliminować, stosuje się regułę Maxwella, co powoduje, że występujące w tym układzie przejście fazowe jest pierwszego rodzaju.

Komentarz. Biologiczne makrocząstki wykazują przejście strukturalne od struktury spirali do struktury kłęбка, np. DNA i polipeptydy, które można opisać za pomocą jednowymiarowego modelu Isinga. Gdy występujące oddziaływania są długozasięgowe zachodzące przemiany stanowią przejścia fazowe, natomiast w przypadku istnienia tylko oddziaływań krótkozasięgowych obserwowane przemiany są procesami dyfuzyjnymi. Nie wszystkie zatem przemiany w układzie to przejścia fazowe.

10. MODEL ISINGA

Model Isinga dla układów jednowymiarowych i wielowymiarowych, suma statystyczna, sieci sprzężone, model dwuwymiarowy, temperatura krytyczna, model jednowymiarowy, metoda macierzy, magnetyzacja i podatność magnetyczna

Model Isinga jest stosowany z powodzeniem w zagadnieniach ferromagnetyzmu. Otóż w takich metalach, jak Fe i Ni, pewna skończona liczba spinów ustawia się wzdłuż jednego kierunku, co powoduje powstawanie w metalu makroskopowego pola magnetycznego. Zjawisko to występuje tylko dla temperatur nie przekraczających pewnej charakteryzującej każdy układ temperatury, zwanej temperaturą Curie. Powyżej tej temperatury orientacje spinów są zupełnie przypadkowe i wypadkowe pole magnetyczne znika. Model Isinga stanowi uproszczony sposób opisu rzeczywistego ferromagnetyka. Jego jednowymiarową oraz dwuwymiarową wersję można ściśle rozwiązać, posługując się mechaniką statystyczną. Należy jednakże zaznaczyć, że model dwuwymiarowy jest jedynym nietrywialnym przykładem układu, w którym w ścisły sposób można przeanalizować przejścia fazowe.

Stwierdzenie. W modelu Isinga rozpatruje się układ N ustalonych punktów, zwanych węzłami sieci, tworzących d -wymiarową periodyczną sieć ($d = 1, 2, 3, \dots$). Sieć może mieć strukturę regularną lub np. heksagonalną. Każdemu węzłowi sieci przyporządkowana jest zmienna spinowa $s_i = \pm 1/2$ ($i = 1, \dots, N$), którą w celu uproszczenia rozważań zastępuje się przez $\sigma_i = 2s_i$, wówczas $\sigma_i = \pm 1$, przy czym $+1$ i -1 oznaczają skierowanie spinu w i -tym węźle w jednym z dwóch przeciwnych kierunków, np. w górę i w dół. Układ nie ma żadnych innych stopni swobody, a zbiór liczb $\{\sigma_i\}$ wyznacza konfigurację układu. Energia takiego układu wyraża się w sposób następujący (por. rozdz. 4)

$$E_s = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - mH \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

gdzie $m = g\mu_B/2$. Symbol $\langle i, j \rangle$ oznacza tu sumowanie po parach najbliższej sąsiadujących spinów, czyli tzw. parach najbliższych sąsiadów w sieci, przy czym pary uwzględnia się jednokrotnie, tzn. pary $\langle i, j \rangle$ i $\langle j, i \rangle$ są nierozróżnialne. Suma po $\langle i, j \rangle$ przy zaniechaniu brzegów zawiera $\gamma N/2$ wyrazów, gdzie γ jest liczbą najbliższych sąsiadów pojedynczego węzła sieci, przy czym $\gamma = 2$ dla sieci jednowymiarowej, $\gamma = 4$ dla dwuwymiarowej sieci kwadratowej, $\gamma = 6$ dla trójwymiarowej sieci prostej regularnej, $\gamma = 8$, gdy trójwymiarowa sieć regularna jest centrowana przestrzennie. W uproszczonych przypadkach rozważane są oddziaływania izotropowe, gdy $J_{ij} = J$ jest jednakowe dla wszystkich par $\langle i, j \rangle$, wówczas energię E_s można zapisać w postaci

$$E_s = -\frac{1}{2} J \sum_{\langle i, j \rangle} \sigma_i \sigma_j - mH \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Model Isinga stosuje się do opisu ferromagnetyków, wtedy $J > 0$ oraz antyferromagnetyków, gdy $J < 0$. W dalszej części rozważany będzie przypadek $J > 0$, czyli ferromagnetyka.

Stwierdzenie. Suma statystyczna dla rozpatrywanego przybliżenia modelu Isinga i w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego, $H = 0$, ma następującą postać

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \prod_{\langle i, j \rangle} \exp(L\sigma_i \sigma_j)$$

gdzie $L = J/2kT$. Ponieważ σ_i dla każdego i może przyjmować jedynie wartości $+1$ lub -1 , więc muszą być spełnione równości

$$\sigma_i \sigma_j = \begin{cases} +1 & \text{gdy } \sigma_i = \sigma_j \\ -1 & \text{gdy } \sigma_i \neq \sigma_j \end{cases}$$

a stąd $L\sigma_i \sigma_j = \pm L$, co pozwala określić następującą relację:

$$e^{\pm L} = \frac{1}{2}(e^{\pm L} + e^{\mp L}) + \frac{1}{2}(e^{\pm L} - e^{\mp L}) = \cosh(\pm L) + \sinh(\pm L) = \cosh L \pm \sinh L$$

z której wynika, że $\exp(L\sigma_i \sigma_j) = \cosh L + \sigma_i \sigma_j \sinh L$. Z kolei ta relacja umożliwia zapisanie sumy statystycznej w bardziej użytecznej dla dalszych rozważań postaci

$$Z = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} \prod_{\langle i, j \rangle} (\cosh L + \sigma_i \sigma_j \sinh L)$$

Jednowymiarowy model Isinga

Stwierdzenie. W jednowymiarowym modelu Isinga zawierającym N spinów przyjmuje się, że spiny są rozłożone na prostej z zachowaniem periodyczności sieci. W rozważaniach uwzględnia się dwa przypadki, tj. gdy sieć tworzy łańcuch otwarty, wtedy $\sigma_{N+1} = 0$ lub łańcuch zamknięty (związany), wtedy $\sigma_{N+1} = \sigma_1$.



Rys. 10.1. Jednowymiarowa sieć o N węzłach. Gdy sieć tworzy łańcuch związany węzeł $N+1$ pokrywa się z pierwszym węzłem

Stwierdzenie. Suma statystyczna w jednowymiarowym modelu Isinga wyraża się wzorem

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N [\cosh L(1 + \sigma_i \sigma_{i+1} \tanh L)] \\ &= (\cosh L)^N \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N (1 + \sigma_i \sigma_{i+1} \tanh L) \end{aligned}$$

Korzystając z faktu, że $\sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i = 0$ i $(\sigma_i)^2 = 1$ oraz zakładając, że $\sigma_{N+1} = 0$, stwierdzamy, że wszystkie sumy postaci

$$\sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i \sigma_{i+1} = \sigma_{i+1} \sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i = \sigma_{i+1} (+1 - 1) = \sigma_{i+1} \cdot 0 = 0$$

dla $i = 1, 2, \dots, N$ redukują się do zera. Stąd sumę statystyczną daje się przekształcić do postaci

$$\begin{aligned} Z &= (\cosh L)^N \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} [(1 + 1 \cdot \sigma_2 \tanh L) + (1 - 1 \cdot \sigma_2 \tanh L)] \prod_{i=2}^N (1 + \sigma_i \sigma_{i+1} \tanh L) \\ &= (\cosh L)^N \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} 2 \prod_{i=2}^N (1 + \sigma_i \sigma_{i+1} \tanh L) = (2 \cosh L)^N \end{aligned}$$

co oznacza, że w przypadku otwartego łańcucha ($\sigma_{N+1} = 0$) jest ona postaci $Z = (2 \cosh L)^N$.

W przypadku zamkniętego łańcucha, gdy $\sigma_{N+1} = \sigma_1$, sumę statystyczną przekształca się następująco

$$\begin{aligned} Z &= (\cosh L)^N \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} (1 + \sigma_1 \sigma_2 \tanh L)(1 + \sigma_2 \sigma_3 \tanh L) \dots (1 + \sigma_N \sigma_1 \tanh L) \\ &= (\cosh L)^N \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} [1 + (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_2 \sigma_3 + \dots + \sigma_N \sigma_1) \tanh L \\ &\quad + \dots + \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_N \sigma_1 (\tanh L)^N] \end{aligned}$$

Ponieważ $\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_N \sigma_1 = \prod_{i=1}^N (\sigma_i)^2 = \prod_{i=1}^N 1 = 1$ oraz wszystkie inne wyrazy stojące przed kolejnymi potęgami $\tanh L$ znikają wyrażenie określające sumę statystyczną redukuje się do postaci

$$Z = (\cosh L)^N \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} [1 + (\tanh L)^N] = (2 \cosh L)^N [1 + (\tanh L)^N]$$

Ponieważ $\tanh L < 1$, więc $(\tanh L)^N \rightarrow 0$ dla $N \rightarrow \infty$ i w przypadku zamkniętego łańcucha spinów można przyjąć, że suma statystyczna jest także postaci $Z = (2 \cosh L)^N$.

Stwierdzenie. Ponieważ $Z = \exp(-\beta F)$ energia swobodna Helmholtza ma postać $F = -kTN \ln(2 \cosh L)$, gdzie $L = J/2kT$. W przejściach fazowych istotnym kryterium jest zależność ciśnienia od objętości. W przypadku jednowymiarowego modelu spinów w sieci objętości odpowiada liczba cząstek N , a zatem ciśnienie P , które ma postać

$$P = -\frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{\partial}{\partial N} [-NkT \ln(2 \cosh L)] = kT \ln \left(2 \cosh \frac{J}{2kT} \right)$$

jest analityczną funkcją T i J oraz $P \rightarrow J/2$ dla $T \rightarrow 0$, co stanowi, że w modelu tym przejścia fazowe nie zachodzą.

Model wielowymiarowy

Jak już wspomniano w d -wymiarowej sieci całkowita liczba par najbliższych sąsiadów wynosi $\gamma N/2$. Po wprowadzeniu oznaczeń $u = \tanh L$ oraz $S = \gamma N/2$ (w przypadku sieci jednowymiarowej $\gamma = 2$, a $S = N$) można sumę statystyczną przekształcić następująco

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} (\cosh L + \sigma_i \sigma_j \sinh L) = (\cosh L)^S \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{\langle i,j \rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j u)$$

jednakże wyznaczenie jej nie jest sprawą prostą. Zaproponowana przez Landaua i Lifszica, a udoskonalona przez Poliakowa, metoda diagramów jest ogólnie skomplikowana i wymaga ustalenia wymiaru przestrzeni i modelu sieci, np. dla przestrzeni dwuwymiarowej istnieją 3 modele sieci, tj. sieć kwadratowa, trójkątna i sześciokątna. W sieci d -wymiarowej ogólną postać sumy statystycznej można zapisać jako:

$$Z = (\cosh L)^S \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \left(1 + u \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j + u^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle k,l \rangle} \sigma_i \sigma_j \sigma_k \sigma_l + \dots \right)$$

$$= 2^N (\cosh L)^S \left(1 + \sum_{n=1}^N \Omega_n u^n \right)$$

gdzie Ω_n jest liczbą diagramów o n wiązaniach utworzonych wyłącznie z wielokątów. Po wprowadzeniu rozwinięcia wysokotemperaturowego ($\beta \rightarrow 0$), zgodne z ideą Kaca, Warda i Feynmana, można uzyskać przybliżoną wartość Z wyrażoną w formie analitycznej.

Stwierdzenie. Sumę stanów dla wielowymiarowego modelu Isinga liczono także inną techniką, np. z użyciem modelu sferycznego Berlina i Kaca dla dowolnego wymiaru d , przy czym Berlin i Kac rozwiązali zaproponowany przez Kaca model sferyczny dla $d = 1, 2, 3$. Model ten jest jednym z niewielu ściśle rozwiązywalnych modeli dla sieci trójwymiarowej. Ważne osiągnięcie stanowi model ośmiowierzchołkowy zaproponowany przez Baxtera do opisu przejścia fazowego w dwuwymiarowym ferroelektryku. W modelu tym rozważa się osiem możliwych konfiguracji dipoli usytuowanych w wiązaniach sieci kwadratowej. Pozwala on obliczyć analityczną postać energii swobodnej przypadającej na pojedynczy wierzchołek. Okazał się także równoważny modelowi Isinga dla kwadratowej sieci spinów w odniesieniu do sieci sprzężonej.

Metoda macierzy

Dwuwymiarowy model Isinga sformułowany w kategoriach macierzy przez Onsagera w 1944 roku stanowi pierwszy krok prowadzący do ścisłego rozwiązania modelu. Rozważana jest periodyczna sieć kwadratowa zawierająca $N = n^2$ spinów ułożonych w n wierszy i n kolumn, tworząca dwuwymiarowy torus. Oznacza to, że konfiguracja spinów w $n + 1$ rzędzie i $n + 1$ kolumnie jest taka sama, jak konfiguracja spinów odpowiednio pierwszego rzędu i pierwszej kolumny.

Definicja – W sieci dwuwymiarowej, jeżeli wstawimy punkt \circ w środek każdej z komórek elementarnych, to punkty \circ tworzą sieć sprzężoną, przy czym

- dla sieci kwadratowej siecią sprzężoną jest sieć kwadratowa,
- dla sieci sześciokątnej siecią sprzężoną jest sieć trójkątna,
- dla sieci trójkątnej siecią sprzężoną jest sieć sześciokątna.

Rys. 10.2. Dwuwymiarowa sieć w modelu Isinga.
Warunki brzegowe nadają sieci topologię torusa

Stwierzenie. Energia swobodna wyznaczona w podejściu Onsagera (metoda macierzy) dla dwuwymiarowego modelu Isinga, gdy $H = 0$, ma postać

$$-\frac{F}{kT} = \ln Z = \ln 2 + \frac{1}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \ln(\cosh 2L_1 \cosh 2L_2 + \sinh 2L_1 \cos \varphi_1 + \sinh 2L_2 \cos \varphi_2)$$

gdzie $L_\alpha = \beta J_\alpha / 2$ ($\alpha = 1, 2$) oraz J_1 określa oddziaływanie w sieci właściwej, a J_2 – w sieci sprzężonej. Rozwiązanie dla dwuwymiarowego modelu Isinga, gdy $H > 0$, zostało podane przez Zamałodczikowa w 1989 roku.

Stwierzenie. Temperaturę przejścia fazowego T_c (temperaturę Curie) dla modelu dwuwymiarowego wyznacza się z równania $\sinh 2L_1 \sinh 2L_2 = 1$. Ponieważ dla sieci kwadratowej $L_1 = L_2 = L_c$, więc $\sinh^2 2L_c = 1$, a stąd $L_c = 0,4407$ oraz temperatura krytyczna dla sieci kwadratowej $T_c = J/0,8814k$.

Stwierzenie. Wprowadzając kąt Gudermanna g można określić temperatury przejścia fazowego w modelu dwuwymiarowym dla sieci kwadratowych, sześciokątnych i trójkątnych za pomocą relacji

$$\cosh L_c = \sec g = \frac{1}{\cos g}$$

gdzie $g = \pi/\gamma$, a γ jest liczbą najbliższych sąsiadów. Wówczas

$$L_c = \frac{1}{2} \ln \left[\left(\cos \frac{\pi}{\gamma} \right)^{-1} + \sqrt{\left(\cos \frac{\pi}{\gamma} \right)^{-2} - 1} \right] \quad \text{oraz} \quad T_c = \frac{J}{2kL_c}$$

gdzie: $L_c = 0,2747$ dla sieci trójkątnej,
 $L_c = 0,4407$ dla sieci kwadratowej,
 $L_c = 0,6585$ dla sieci sześciokątnej,

a zatem dla wszystkich rodzajów sieci przejście fazowe zachodzi w $T_c > 0$.

Zaproponowana przez Onsagera metoda macierzy, która okazała się wyjątkowo efektywnym narzędziem do badania przejść fazowych w układach jedno- i dwuwymiarowych, w przypadku jednowymiarowym uwzględniającym pole magnetyczne pozwala także rozważyć własności magnetyzacji.

Stwierzenie. Energię układu w przybliżeniu najbliższych sąsiadów dla jednowymiarowego modelu Isinga w obecności pola magnetycznego H można zapisać w postaci

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

gdzie uwzględnia się warunek brzegowy $\sigma_{N+1} = \sigma_1$, który oznacza, że sieć spinów tworzy periodyczny układ zamknięty. Po wprowadzeniu oznaczeń, jak poprzednio $L = \beta J/2$ oraz $C = mH/kT$ suma statystyczna przyjmuje kolejno formy

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left[\sum_{i=1}^N \left(L \sigma_i \sigma_{i+1} + C \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} \right) \right] \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp \left(L \sigma_i \sigma_{i+1} + C \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} \right) \end{aligned}$$

Aby zastosować metodę macierzy, należy zdefiniować następującą macierz

$$K(\sigma_i, \sigma_{i+1}) = \exp \left(C \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} + L \sigma_i \sigma_{i+1} \right)$$

wówczas suma statystyczna daje się zapisać w postaci

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} K(\sigma_1, \sigma_2) K(\sigma_2, \sigma_3) \dots K(\sigma_N, \sigma_1) = \text{Tr } K^N$$

Po przyjęciu, że macierz K można sprowadzić do postaci diagonalnej

$$K' = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}$$

gdzie $\lambda_1, \lambda_2 > 0$, $\lambda_1 > \lambda_2$ oraz $K' = A^{-1}KA$, ponadto po uwzględnieniu, że

$$\text{Tr } A^{-1}BA = \text{Tr } AA^{-1}B = \text{Tr } B$$

sumę statystyczną można przekształcić w następujący sposób

$$Z = \text{Tr } K^N = \text{Tr } \underbrace{AK'A^{-1}\dots AK'A^{-1}}_N = \text{Tr } K^N = \text{Tr} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

Ponieważ

$$Z = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]$$

oraz $\lambda_2/\lambda_1 < 1$, więc suma statystyczna dla $N \rightarrow \infty$ redukuje się do postaci $Z = \lambda^N$.

Stwierdzenie. W celu przekształcenia macierzy K do postaci diagonalnej K' należy wyznaczyć wartości własne macierzy K , rozwiązując równanie wielokowe (sekularne) postaci $|K - \lambda E| = 0$, gdzie E jest macierzą jednostkową. Ponieważ spełnione są relacje

$$\frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} = \begin{cases} -1, & \text{gdy } \sigma_i = \sigma_{i+1} = -1 \\ 0, & \text{gdy } \sigma_i \neq \sigma_{i+1} \\ +1, & \text{gdy } \sigma_i = \sigma_{i+1} = +1 \end{cases}$$

oraz

$$\sigma_i \sigma_{i+1} = \begin{cases} -1, & \text{gdy } \sigma_i \neq \sigma_{i+1} \\ +1, & \text{gdy } \sigma_i = \sigma_{i+1} \end{cases}$$

macierz K ma postać

$$K = \begin{bmatrix} xy & y^{-1} \\ y^{-1} & \frac{y}{x} \end{bmatrix}$$

gdzie w celu uproszczenia dalszej procedury wprowadzono oznaczenia $e^C = x$ i $e^L = y$. Wówczas równanie wielokowe, które jest postaci

$$(xy - \lambda) \left(\frac{y}{x} - \lambda \right) - \frac{1}{y^2} = 0$$

należy sprowadzić do równania kwadratowego

$$\lambda^2 - \lambda \left(x + \frac{1}{x} \right) y + \left(y^2 - \frac{1}{y^2} \right) = 0$$

które ma następujące rozwiązania

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[y \left(x + \frac{1}{x} \right) \pm \sqrt{y^2 \left(x + \frac{1}{x} \right)^2 - 4 \left(y^2 - \frac{1}{y^2} \right)} \right]$$

a stąd

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[e^L (e^C + e^{-C}) \pm \sqrt{e^{2L} (e^C + e^{-C})^2 - 4(e^{2L} - e^{-2L})} \right]$$

redukuje się do postaci

$$\lambda_{1,2} = e^L \cosh C \pm \sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}}$$

gdzie został wykorzystany związek $\cosh^2 C - 1 = \sinh^2 C$. Ponieważ $\lambda_1 \lambda_2 = e^{2L} - e^{-2L} > 0$, więc $\lambda_1, \lambda_2 > 0$.

Stwierdzenie. Dla dostatecznie dużych N ($N \rightarrow \infty$) suma statystyczna dla jednowymiarowego modelu Isinga, gdy $H \neq 0$, wyraża się następująco

$$Z = \left(e^L \cosh C + \sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}} \right)^N$$

a stąd energia swobodna

$$F = -kT \ln Z = -kTN \ln \left(e^L \cosh C + \sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}} \right)$$

gdzie $L = \beta J/2$ oraz $C = mH/kT$.

Stwierdzenie. Magnetyzacja w jednowymiarowym modelu Isinga ma postać

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} = kTN \frac{e^L \sinh C + \frac{2e^{2L} \sinh C \cosh C}{2\sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}}}}{e^L \cosh C + \sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}}} \cdot \frac{m}{kT}$$

$$= mN \frac{\sinh C \left(\sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}} + e^L \cosh C \right)}{e^L \cosh C + \sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}}} \cdot \frac{e^L}{\sqrt{e^{2L} \sinh^2 C + e^{-2L}}}$$

czyli

$$M = \frac{mN \sinh\left(\frac{mH}{kT}\right)}{\sqrt{\sinh^2\left(\frac{mH}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right)}}$$

z czego wynika, że dla $T > 0$, gdy $H \rightarrow 0$ magnetyzacja $M \rightarrow 0$, a zatem brak jest spontanicznej magnetyzacji poniżej jakiejś temperatury $T_c > 0$. Mimo że dla $T = 0$ i $H \rightarrow 0$ pojawia się spontaniczna magnetyzacja $M = mN \operatorname{sign}(H)$, jednak nie istnieje skończona temperatura $T_c > 0$, w której zachodziłoby przejście fazowe.

Stwierzenie. Podatność magnetyczna w jednowymiarowym modelu Isinga ma postać

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{Nm^2}{kT} \exp\left(\frac{J}{kT}\right)$$

która dla $J \ll kT$ jest zgodna z prawem Curie dla paramagnetyków. Gdy $T \rightarrow 0$ otrzymana zależność dąży eksponencjalnie do nieskończoności, co jest związane z istnieniem spontanicznej magnetyzacji w $T = 0$.

Komentarz. Przedstawione wyniki pokazują, że w układzie opisywanym jednowymiarowym modelem Isinga żaden stan uporządkowany, tj. ferromagnetyczny ($J > 0$), czy też antyferromagnetyczny ($J < 0$) nie może zaistnieć. Jeżeli stan uporządkowany zostanie uformowany w pewnym obszarze liniowego łańcucha spinów, to przynajmniej na jednym jego końcu znajduje się spin ustawiony antyrównoległe do spinów rozmieszczonych w tym obszarze. Wskutek istnienia jednego pojedynczego antyrównoległego spinu, tworzącego ostrą granicę w jednowymiarowym układzie, stan uporządkowany w wydzielonym obszarze nie może wpływać na porządkowanie spinów poza tym obszarem. W przypadku układów dwu- i trójwymiarowych wpływ obszaru będącego w stanie uporządkowanym na sąsiednie spiny nie może zostać wyeliminowany przez obecność pojedynczego antyrównoległego spinu na brzegu tego obszaru. Stan spinów w otoczeniu uporządkowanego obszaru będzie się kształtował pod wpływem wszystkich znajdujących się tam spinów i pojedynczy graniczny, antyrównoległy spin nie wystarczy do powstrzymania propagowania się stanu uporządkowanego poza pierwotnie zajmowany obszar. Dlatego, mimo że w układach jednowymiarowych spontaniczna magnetyzacja nie występuje, staje się ona możliwa w układach dwu- i trójwymiarowych.

11. TEORIE PRZYBLIŻONE

Przybliżenie średniego pola dla ferromagnetyka, temperatura Curie, podatność magnetyczna, parametr porządku, wyjaśnienie własności przybliżenia

Stwierdzenie. Ścisły opis własności termodynamicznych układów, a w szczególności zachodzących w nich przejść fazowych, może być sformułowany wyłącznie w przypadku pewnych szczególnych układów jedno- i dwuwymiarowych. Większość rzeczywistych i interesujących układów fizycznych są to układy trójwymiarowe, do ich opisu stosuje się metody przybliżone. Jedną z takich metod jest przybliżenie średniego pola.

Stwierdzenie. W metodzie przybliżenia średniego pola przyjmuje się, że średnie pole otaczających cząstek lub spinów działa na wybraną cząstkę lub spin. Na przykład w odniesieniu do modelu Isinga, dla którego hamiltonian układu spinowego w zewnętrznym polu magnetycznym H wyraża się wzorem

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i^z s_j^z - g\mu_B H \sum_i s_i^z$$

gdzie $s_i^z = \pm 1/2$, zakłada się istnienie stałego oddziaływania, $J_{ij} = J = \text{const}$, wyłącznie z najbliższymi sąsiadami, których liczba wynosi γ . Ponieważ symbol $\langle i,j \rangle$ w pierwszej sumie hamiltonianu oznacza sumowanie po najbliższych sąsiadach, których liczba jest skończona, wprowadza się podstawienie

$$\sum_j s_j^z = \gamma \langle s^z \rangle$$

gdzie $\langle s^z \rangle$ jest średnią wartością spinu w układzie i nie zależy od położenia. Wówczas hamiltonian układu w przybliżeniu średniego pola otrzymuje postać

$$\mathcal{H} = -2J\gamma \sum_i s_i^z \langle s^z \rangle - g\mu_B H \sum_i s_i^z$$

Pierwszy składnik przybliżonego hamiltonianu opisuje wpływ sąsiednich spinów na wybrany spin s_i^z jako działanie średniego, wewnętrznego pola otaczających spinów, które jest proporcjonalne do średniej wartości spinu $\langle s^z \rangle$ w układzie. Stąd procedura ta nosi nazwę przybliżenia pola średniego, a otrzymany hamiltonian można przedstawić jako sumę hamiltonianów jednocząstkowych, tj.

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i$$

gdzie $\mathcal{H}_i = -(2J\gamma \langle s^z \rangle + g\mu_B H) s_i^z$

Stwierzenie. W przypadku modelu Heisenberga, gdzie spin jest wektorem i ma postać

$$\mathbf{s}_i = [s_i^x, s_i^y, s_i^z]$$

hamiltonian wyraża się następująco

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - g\mu_B H \sum_i s_i$$

Gdy pole magnetyczne \mathbf{H} jest skierowane wzdłuż osi z , $\mathbf{H} = H \hat{z}$, wówczas $\mathbf{H}\mathbf{s}_i = Hs_i^z$, co powoduje, że $\langle s \rangle = [0, 0, \langle s^z \rangle]$. Stąd wynika, że w przybliżeniu średniego pola hamiltonian dla modelu Heisenberga jest taki sam jak dla modelu Isinga.

Stwierzenie. Przybliżenie średniego pola zwane jest także przybliżeniem pola molekularnego, przybliżeniem Weissa lub przybliżeniem Bragga-Williamsa. Ma ono zastosowanie m. in. w teoriach magnetyzmu, badaniach stopów podwójnych oraz umożliwia określenie przejścia fazowego typu porządek-chaos (nieporządek).

Stwierzenie. Uwzględnwszy, że hamiltonian układu N spinów w przybliżeniu średniego pola jest sumą hamiltonianów jednocząstkowych, sumę statystyczną można zapisać w postaci $Z = Z_i^N$, gdzie

$$\begin{aligned} Z_i &= \sum_{s_i = \pm \frac{1}{2}} \exp(-\beta \mathcal{H}_i) = \exp\left[\frac{1}{2} \beta (2J\gamma \langle s \rangle + g\mu_B H)\right] + \exp\left[-\frac{1}{2} \beta (2J\gamma \langle s \rangle + g\mu_B H)\right] \\ &= 2 \cosh\left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H\right)\right] \end{aligned}$$

oraz $s_i \equiv s_i^z$ i $\langle s \rangle \equiv \langle s^z \rangle$. Średnia wartość spinu $\langle s \rangle$ zdefiniowana następująco

$$\langle s \rangle = \langle s_i \rangle = \frac{1}{Z_i} \sum_{s_i = \pm \frac{1}{2}} s_i \exp[\beta (2J\gamma \langle s \rangle + g\mu_B H) s_i] = \frac{1}{\beta g\mu_B} \frac{\partial}{\partial H} \ln Z_i$$

po przekształceniach

$$\begin{aligned} \langle s \rangle &= \left\{ 2 \cosh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right] \right\}^{-1} \\ &\cdot \left\{ \exp \left[\frac{1}{2} \beta (2J\gamma \langle s \rangle + g\mu_B H) \right] \exp \left[-\frac{1}{2} \beta (2J\gamma \langle s \rangle + g\mu_B H) \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\sinh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]}{\cosh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]} \end{aligned}$$

otrzymuje postać

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]$$

Ponieważ $\tanh(x) < x$ dla $x > 0$ i $\tanh(x) = x$ dla $x = 0$, aby zatem w temperaturze $T_c > 0$ zachodzi przejście fazowe i powstaje spontaniczne namagnesowanie w nieobecności pola magnetycznego, tj. dla $H = 0$, więc równanie

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh(\beta J\gamma \langle s \rangle)$$

ma niezerowe rozwiązanie dla $T < T_c$, czyli gdy $\beta J\gamma \langle s \rangle > 2 \langle s \rangle$. Przyjawszy, że $\langle s \rangle \rightarrow 0$, gdy $T \rightarrow T_c$ oraz

$$\tanh \left(\frac{1}{kT_c} J\gamma \langle s \rangle \right) \cong \frac{1}{kT_c} J\gamma \langle s \rangle$$

otrzymuje się równanie $\langle s \rangle = \frac{1}{2kT_c} J\gamma \langle s \rangle$, a stąd temperatura przejścia do fazy ferromagnetycznej, czyli temperatura Curie, wyraża się następująco $T_c = J\gamma/2k$. W temperaturach $T > T_c$ możliwe jest jedynie rozwiązanie $\langle s \rangle = 0$, co oznacza, że faza ta jest paramagnetyczna.

Stwierdzenie. Przybliżenie średniego pola umożliwia wyznaczenie podatności magnetycznej fazy paramagnetycznej i sformułowanie prawa Curie–Weissa. Dla temperatury $T > T_c$ magnetyzacja wywołana polem magnetycznym H przypadająca na pojedynczy spin wyraża się wzorem $M = g\mu_B \langle s \rangle$. Stąd podatność magnetyczna przypadająca również na pojedynczy spin jest określona przez wyrażenie

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0}$$

Z relacji

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]$$

gdy H i $\langle s \rangle$ są różne od zera oraz po wykonaniu przekształcenia

$$\chi = g\mu_B \left. \frac{\partial \langle s \rangle}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{1}{2} g\mu_B \frac{\beta J\gamma \frac{\partial \langle s \rangle}{\partial H} + \frac{1}{2} \beta g\mu_B}{\cosh^2 \left(\beta J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} \beta g\mu_B H \right)} \Big|_{H=0}$$

i uwzględnieniu wprowadzonych oznaczeń oraz tego, że dla $H = 0$ mianownik powyższego wyrażenia jest równy jeden, otrzymuje się następujące równanie

$$\chi = \frac{1}{2} \beta J\gamma \chi + \beta \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2$$

a stąd

$$\chi = \beta \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \left(1 - \frac{\beta J\gamma}{2} \right)^{-1}$$

Ponieważ $\frac{J\gamma}{2k} = T_c$ oraz $T \approx T_c$, podatność magnetyczna przypadająca na pojedynczy spin jest określona wzorem

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2}{4k} \frac{1}{T - T_c}$$

który wyraża prawo Curie–Weissa.

Stwierdzenie. Dla temperatury $T < T_c$ w układzie pojawia się spontaniczne namagnesowanie. Wówczas $\langle s \rangle$ jest parametrem porządku, którego wielkość zależy od odległości od punktu przejścia fazowego T_c . Dla $T > T_c$ parametr porządku znika, tj. $\langle s \rangle = 0$. Z relacji

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]$$

która dla $T < T_c$ w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego ($H = 0$) redukuje się do postaci

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh(\beta J\gamma \langle s \rangle)$$

a także korzystając z rozwinięcia funkcji $\tanh(x) \approx x - 1/3 x^3$, dla małych wartości $\langle s \rangle$, gdy $T_c - T \ll T_c$, otrzymuje się równanie

$$\langle s \rangle = \frac{J\gamma}{2kT} \langle s \rangle - \frac{1}{6} \left(\frac{J\gamma}{kT} \right)^3 \langle s \rangle^3$$

Gdy $J\gamma/2k = T_c$ i $T \approx T_c$ oraz po wykonaniu kolejnych przekształceń

$$1 = \frac{J\gamma}{2kT} - \frac{8}{6} \left(\frac{J\gamma}{2kT_c} \right)^3 \langle s \rangle^2$$

$$\frac{4}{3} \langle s \rangle^2 = -1 + \frac{T_c}{T}$$

otrzymuje się wyrażenie

$$\langle s \rangle = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$$

które określa zależność parametru porządku $\langle s \rangle$ od temperatury dla $T < T_c$, gdy $T_c - T \ll T_c$. Stąd spontaniczna magnetyzacja przypadająca na jedną cząstkę wynosi

$$M = \pm g\mu_B \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}$$

i znika w temperaturze $T = T_c$, co oznacza, że układ jest ferromagnetykiem, przy czym zostało uwzględnione zwyrodnienie układu dopuszczające dwa sposoby spontanicznego uporządkowania spinów, tj. \uparrow lub \downarrow .

Stwierdzenie. W przypadku gdy w $T = T_c$ istnieje infitezymalnie małe pole $H > 0$, z przekształcenia relacji

$$\langle s \rangle = \frac{1}{2} \tanh \left[\beta \left(J\gamma \langle s \rangle + \frac{1}{2} g\mu_B H \right) \right]$$

do postaci

$$\langle s \rangle = \frac{J\gamma}{2kT_c} \langle s \rangle + \frac{g\mu_B}{4kT_c} H - \frac{4}{3} \left(\frac{J\gamma}{2kT_c} \right)^3 \langle s \rangle^3$$

wynika, że

$$\langle s \rangle = \left(\frac{3g\mu_B}{16kT_c} \right)^{\frac{1}{3}} H^{\frac{1}{3}}$$

gdzie uwzględniono związek $J\gamma = 2kT_c$. Stąd magnetyzacja (przypadająca na jedną cząstkę) w polu $H > 0$ w punkcie krytycznym ($T = T_c$) wynosi

$$M = g\mu_B \left(\frac{3g\mu_B}{16kT_c} \right)^{\frac{1}{3}} H^{\frac{1}{3}}$$

Stwierdzenie. W przypadku modeli rotacyjnie niezmienniczych opisanych hamiltonianem o ciągłej symetrii globalnej, np. hamiltonianem Heisenberga kierunek spontanicznego namagnesowania może zostać wybrany w sposób dowolny spośród wszystkich możliwych stanów podstawowych o najmniejszej energii, związanych ze sobą własnościami symetrii, a zmiana kierunku spontanicznej magnetyzacji nie wiąże się ze zmianą energii układu. W modelu takim następuje tzw. spontaniczne naruszenie symetrii ciągłej, co prowadzi do pojawienia się bezszczelinowych modów Goldstone'a zwanych także bozonami Goldstone'a o zerowej masie i spinie.

Stwierdzenie. Dla układu, którego cząstki rozmieszczone w węzłach sieci posiadają całkowity spin równy S , a magnetyczna liczba kwantowa m_s określająca rzut spinu w kierunku pola przybiera jedną z $2S+1$ wartości: $-S, -S+1, \dots, S-1, S$, średni moment magnetyczny $\langle \mu \rangle$ przypadający na jeden spin, który jest zgodny z kierunkiem H , należy wyznaczyć z równania $\langle \mu \rangle = g\mu_B S B_S(x)$, gdzie

$$x = \beta g\mu_B \left[\frac{2J\gamma}{(g\mu_B)^2} \langle \mu \rangle + H \right]$$

oraz

$$B_S(x) = \left(1 + \frac{1}{2S}\right) \coth\left[\left(1 + \frac{1}{2S}\right)x\right] - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}x\right)$$

jest funkcją Brillouina. Dla układu takiego temperatura Curie wyraża się wzorem

$$T_c = \frac{2J\gamma S(S+1)}{3k}$$

a podatność magnetyczna ferromagnetyka powyżej temperatury T_c , przypadająca na jedną cząstkę zgodnie z prawem Curie–Weissa jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy $T - T_c$ i ma postać

$$\chi = \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k} \frac{1}{T - T_c}$$

W przypadku układu, dla którego $S = 1/2$, po podstawieniu $S = 1/2$ otrzymuje się wyrażenia na T_c i χ . Funkcja Brillouina redukuje się ponadto do postaci

$$\begin{aligned} B_{\frac{1}{2}}(x) &= 2 \coth(2x) - \coth(x) = \frac{2 \cosh(2x)}{\sinh(2x)} - \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} \\ &= \frac{2[\cosh^2(x) + \sinh^2(x)]}{2 \sinh(x) \cosh(x)} - \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{\cosh^2(x) + \sinh^2(x) - \cosh^2(x)}{\sinh(x) \cosh(x)} \\ &= \frac{\sinh^2(x)}{\sinh(x) \cosh(x)} = \frac{\sinh(x)}{\cosh(x)} = \tanh(x) \end{aligned}$$

która pozwala otrzymać powyżej rozważane równanie.

Stwierzenie. W przybliżeniu średniego pola wyznaczenie temperatury Curie T_c oraz stwierdzenie istnienia fazy ferromagnetycznej dla $T < T_c$ następuje niezależnie od liczby wymiarów rozpatrywanych sieci. Posłużenie się w rozważaniach krótkozasięgowym oddziaływaniem najbliższych sąsiadów może nasuwać wniosek, że otrzymane rozwiązania są sprzeczne z własnościami układów jednowymiarowych, dla których w przypadku oddziaływań o ograniczonym zasięgu przejścia fazowe nie są możliwe. Wyjaśnienie tej sprzeczności uzyskuje się przez wykazanie, że przybliżenie średniego pola jest równoważne uwzględnieniu oddziaływania dalekozasięgowego.

Do w ó d. Ponieważ $\langle s \rangle$ jest średnią globalną, jednakową w całym układzie, można określić ją następująco

$$\langle s \rangle = \frac{1}{N} \sum_i s_i$$

gdzie suma przebiega po wszystkich węzłach sieci, N jest natomiast liczbą spinów w sieci. Wówczas Hamiltonian układu

$$\mathcal{H} = -2J\gamma \sum_i s_i \langle s \rangle - g\mu_B H \sum_i s_i$$

otrzymany w przybliżeniu średniego pola przekształca się do postaci

$$\mathcal{H} = -\frac{2J\gamma}{N} \left(\sum_i s_i \right)^2 - g\mu_B H \sum_i s_i$$

Ponieważ

$$\left(\sum_i s_i \right)^2 = \left(\sum_i s_i \right) \left(\sum_j s_j \right) = 2 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \neq j}} s_i s_j + \sum_i s_i^2 = 2 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i \neq j}} s_i s_j + \frac{1}{4} N$$

gdź $s_i^2 = 1/4$, więc

$$\mathcal{H} = -\frac{2J\gamma}{N} \cdot 2 \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - g\mu_B H \sum_i s_i - \frac{2J\gamma}{N} \cdot \frac{N}{4}$$

gdzie symbol $\langle i,j \rangle$ oznacza sumowanie po wszystkich parach spinów w układzie. Po przyjęciu, że w układzie istnieje stałe, dalekozasięgowe oddziaływanie

$$J_{ij} = \frac{2J\gamma}{N} = \text{const}$$

które rozciągają się na wszystkie pary spinów $\langle i,j \rangle$ oraz po uwzględnieniu, że ostatni wyraz w hamiltonianie

$$\frac{2J\gamma}{N} \frac{N}{4} = \frac{J\gamma}{2} = \text{const}$$

jako stały może zostać pominięty, rozważany hamiltonian można sprowadzić do wyjściowej postaci zdefiniowanej w modelu Isinga

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j - g\mu_B H \sum_i s_i$$

Stwierdzenie. Przybliżenie średniego pola jest równoważne przyjęciu, że stałe oddziaływanie o energii $J_{ij} = 2J\gamma/N$ jest oddziaływaniem dalekozasięgowym, którego energia $J_{ij} \rightarrow 0$, gdy liczba spinów $N \rightarrow \infty$. Dla tego typu oddziaływań możliwe są przejścia fazowe niezależnie od wymiaru układu.

12. ZJAWISKA KRYTYCZNE

Indeksy krytyczne i postać funkcji termodynamicznych w pobliżu T_c , odpowiedniość układów magnetycznych i układów cząstek

W teorii przejść fazowych najtrudniejszym, ale zarazem najciekawszym problemem jest badanie zachowania się układu w pobliżu punktu krytycznego. Zjawiska zachodzące w bezpośrednim sąsiedztwie tego punktu oraz w nim samym nazywa się zjawiskami krytycznymi. W celu opisu tych zjawisk wygodnie jest wybrać pewną wielkość, tzw. parametr uporządkowania (lub parametr porządku) w taki sposób, aby punkt krytyczny był stanem odniesienia w stosunku do wszystkich innych. Charakterystyczną cechą wszystkich przejść fazowych jest osobliwe zachowanie się niektórych wielkości termodynamicznych podczas zbliżania się do punktu krytycznego. Opis przejścia fazowego nie może jednak dotyczyć jedynie zdefiniowania jego rodzaju, czy rozważań dotyczących stanu krytycznego, ale musi także określać funkcyjną zależność wielkości charakteryzujących układ w warunkach, gdy któryś z parametrów układu dąży do swej wartości krytycznej. Jest to tym bardziej konieczne, gdyż trudno jest w realnych przypadkach dokonywać pomiarów w punkcie krytycznym, w którym wiele wielkości fizycznych dąży do ostrego maksimum. Dlatego przyjęto, aby zachowanie krytyczne różnych wielkości fizycznych osobliwych i niesobliwych, charakteryzować za pomocą indeksów krytycznych, zwanych także wskaźnikami lub wykładnikami krytycznymi.

Stwierdzenie. Na podstawie wyników eksperymentalnych stwierdza się, że

- Miarą odległości stanu od punktu krytycznego jest wielkość

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{T}{T_c} - 1,$$

która nosi nazwę temperatury zredukowanej. Temperatura zredukowana $\varepsilon > 0$ dla $T > T_c$ oraz $\varepsilon < 0$ dla $T < T_c$. Otoczenie punktu krytycznego to obszar, w którym $|\varepsilon|$ nie przekracza wartości $\sim 10^{-n}$, gdzie wykładnik n wynosi od kilku do kilkunastu w zależności od rodzaju substancji.

- Wielkości termodynamiczne związane z opisem przejść fazowych w otoczeniu punktu krytycznego zależą od temperatury, jak $|T - T_c|^{\pm\mu}$, gdzie μ jest indeksem krytycznym oraz $\mu > 0$.
- Na ogół indeksy krytyczne przybierają wartości uniwersalne niezależnie od rodzaju opisywanej substancji, wyjątek stanowi model ośmiowierzchołkowy.
- Istnieją proste zależności między indeksami krytycznymi wynikające z relacji termodynamicznych.

Stwierzenie. Indeksy krytyczne λ i λ' określające zachowanie się wielkości fizycznej $f(\varepsilon)$ w punkcie krytycznym $\varepsilon = 0$, są zdefiniowane za pomocą relacji Fishera:

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}, \quad \lambda' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln(-\varepsilon)}$$

które zakładają istnienie tych granic, po uwzględnieniu tego, że granica prawostronna nie musi być równa granicy lewostronnej. Co prawda dla większości przypadków $\lambda = \lambda'$, ale nie jest to regułą. Wartości indeksów z primem, tj. zdefiniowanych w obszarze $T < T_c$, są bardzo trudno mierzalne, przez co ich wartości eksperymentalne są mało precyzyjne.

Stwierzenie. Funkcja termodynamiczna $f(\varepsilon)$ zależy nie tylko od temperatury, ale również od innych parametrów, jednak dla wygody pomija się je podkreślając tym samym, że rozpatrywane jest jedynie zachowanie się funkcji $f(\varepsilon)$ w obszarze krytycznym. Wówczas funkcję $f(\varepsilon)$ można przyjąć w formie

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} A\varepsilon^\lambda, & \text{gdy } \varepsilon > 0 \\ A'(-\varepsilon)^{\lambda'}, & \text{gdy } \varepsilon < 0 \end{cases}$$

gdzie stałe $A, A' > 0$ to tzw. amplitudy. Funkcja ta w punkcie krytycznym osiąga wartości

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} f(\varepsilon) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } \lambda < 0 \\ A & \text{dla } \lambda = 0 \\ 0 & \text{dla } \lambda > 0 \end{cases} \quad \text{oraz} \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^-} f(\varepsilon) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } \lambda' < 0 \\ A' & \text{dla } \lambda' = 0 \\ 0 & \text{dla } \lambda' > 0 \end{cases}$$

a zatem jest rozbieżna dla $\lambda, \lambda' < 0$ oraz równa zero dla $\lambda, \lambda' > 0$. W granicznym przypadku, gdy $\lambda = \lambda' = 0$, funkcja $f(\varepsilon)$ nie ma określonego typu zachowania się, mimo że w $\varepsilon = 0$ ma skończoną wartość. Może być ona funkcją analityczną lub mieć nieciągłość typu skończonego skoku, $A' - A$. Takie podejście do fizyki zjawisk krytycznych, które zostało wprowadzone przez Fishera (1965), okazało się nie tylko proste, ale i efektywne, co prowadzi do sformułowania wielu nowych reguł i praw fizycznych. Nagro-

madzenie materiałów na drodze badań doświadczalnych prowadzi do przekonania, że dla każdej wielkości fizycznej można wyznaczyć indeks krytyczny. Wartości indeksów krytycznych, wyznaczone na podstawie modeli teoretycznych, wynikają wprost z otrzymywanych zależności w postaci potęgowej lub rozwijania otrzymywanych relacji w odpowiednie szeregi potęgowe. W opracowywaniu danych eksperymentalnych natomiast, w celu wyznaczenia indeksów krytycznych, stosuje się metody numeryczne przez dopasowanie założonych form funkcyjnych.

Stwierdzenie. Przyjmuje się, że typową funkcję termodynamiczną w obszarze krytycznym można przedstawić w postaci

$$f(\varepsilon) = |\varepsilon|^\lambda f_0(\varepsilon)$$

co pozwala rozróżnić dwa przypadki tj., gdy $f_0(\varepsilon)$ w $\varepsilon = 0$ jest funkcją analityczną i wówczas

$$f_0(\varepsilon) = A + B |\varepsilon|^b + C |\varepsilon|^c + \dots$$

gdzie $0 < b < c < \dots$ oraz $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f_0(\varepsilon) = A$, lub gdy $f_0(\varepsilon)$ w $\varepsilon = 0$ jest funkcją nieanalityczną i wówczas można wybrać ją w postaci

$$f_0(\varepsilon) = A(\ln |\varepsilon|^{-1})^\mu + B$$

gdzie $\mu > 0$.

Badania doświadczalne oraz prace teoretyczne najczęściej prowadzą do zależności z analityczną funkcją $f_0(\varepsilon)$, a nawet do najprostszyc postaci, gdy $B = C = \dots = 0$. Spotykana rozbieżność $f_0(\varepsilon)$, która jest typu logarytmicznego, czyli słabsza niż potęgowa, dotyczy zwłaszcza funkcji opisującej ciepło właściwe.

Stwierdzenie. Gdy funkcja $f_0(\varepsilon)$ ma rozbieżność logarytmiczną postaci

$$f(\varepsilon) = A \ln |\varepsilon|^{-1} + B$$

wówczas można formalnie przyjąć, że indeks krytyczny $\lambda = 0$, gdyż

$$\begin{aligned} f(\varepsilon) &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(A \frac{|\varepsilon|^{-\lambda} - 1}{\lambda} + B \right) = A \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{\exp(-\lambda \ln |\varepsilon|) - 1}{\lambda} + B \\ &= A \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1 - \lambda \ln |\varepsilon| - 1}{\lambda} + B = -A \ln |\varepsilon| + B = A \ln |\varepsilon|^{-1} + B \end{aligned}$$

Stwierzenie. W przypadku gdy pochodne $f^{(i)}(\varepsilon) = \frac{d^i f(\varepsilon)}{d\varepsilon^i}$ dla $i = 1, 2, \dots, n-1$ nie wykazują osobliwości, pochodna $f^{(n)}(\varepsilon)$ jest natomiast nieanalityczna w $\varepsilon = 0$, w celu rozróżnienia rozbieżności typu logarytmicznego od innych zachowań funkcji $f(\varepsilon)$ dla $\lambda = 0$ wprowadza się następujący indeks krytyczny $\lambda_s = n + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |f^{(n)}(\varepsilon)|}{\ln |\varepsilon|}$.

PRZYKŁAD

Niech $f(\varepsilon) = A + B |\varepsilon|^{1/2}$ oraz $g(\varepsilon) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} A |\varepsilon|^\lambda$, wówczas $f(0) = g(0) = A$. Ponieważ pochodna $f^{(1)}(\varepsilon) = \frac{1}{2}B |\varepsilon|^{-1/2}$ dąży do nieskończoności, gdy $\varepsilon \rightarrow 0$, więc indeks krytyczny

$$\lambda_s = 1 + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln\left(\frac{1}{2}B\right) - \frac{1}{2} \ln |\varepsilon|}{\ln |\varepsilon|} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

Stwierzenie. Na podstawie prawa stanów odpowiadających przyjmuje się, że w otoczeniu punktu krytycznego temperatura zredukowana ε niezależnie rozważane relacje termodynamiczne od innych niż T_c wielkości charakteryzujących dany materiał. Dla indeksów krytycznych przyjęto ustalone, uniwersalne oznaczenia, które podano w tabelach 12.1 i 12.2.

W przypadku gdy ciepło właściwe wykazuje rozbieżności logarytmiczne, tzn.

$$C_v \sim \ln(-\varepsilon)^{-1} \quad \text{lub} \quad C_H \sim \ln(-\varepsilon)^{-1} \quad \text{dla } \varepsilon < 0$$

oraz

$$C_v \sim \ln \varepsilon^{-1} \quad \text{lub} \quad C_H \sim \ln \varepsilon^{-1} \quad \text{dla } \varepsilon > 0$$

przyjmuje się, że $\alpha = \alpha' = 0$.

Tabela 12.1. Indeksy krytyczne dla układów ciekłych $\varepsilon = T/T_c - 1$

Indeks	Definicja	Warunki			Wielkość
		ε	$P - P_c$	$\rho - \rho_c$	
α' α	$C_v \sim (-\varepsilon)^{-\alpha}$ $C_v \sim \varepsilon^{-\alpha}$	< 0 > 0	$= 0$ $= 0$	$\neq 0$ $= 0$	Pojemność cieplna przy stałej objętości dla $T < T_c$ i $T > T_c$
β	$\rho_L - \rho_G \sim (-\varepsilon)^{-\beta}$	< 0	$= 0$	$\neq 0$	Różnica między gęstościami fazy ciekłej i gazowej (krzywa współistnienia)
γ' γ	$\kappa_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ $\kappa_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$	< 0 > 0	$= 0$ $= 0$	$\neq 0$ $= 0$	Izotermiczna ściśliwość dla $T < T_c$ i $T > T_c$
δ	$P - P_c \sim \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	Izoterma krytyczna

Tabela 12.2. Indeksy krytyczne dla układów magnetycznych $e = T/T_c - 1$

Indeks	Definicja	Warunki			Wielkość
		ε	H	M	
α' α	$C_H \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$ $C_H \sim \varepsilon^{-\alpha}$	< 0 > 0	$= 0$ $= 0$	$\neq 0$ $= 0$	Pojemność cieplna w stałym polu magnetycznym dla $T < T_c$ i $T > T_c$
β	$M \sim (-\varepsilon)^{-\beta}$	< 0	$= 0$	$\neq 0$	Namagnesowanie w zerowym polu zewnętrznym $H = 0$
γ' γ	$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ $\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$	< 0 > 0	$= 0$ $= 0$	$\neq 0$ $= 0$	Izotermiczna podatność magnetyczna w zewnętrznym polu $H = 0$ dla $T < T_c$ i $T > T_c$
δ	$H \sim M ^\delta \operatorname{sgn}(M)$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	Izoterma krytyczna

PRZYKŁAD

Zastosowanie przybliżenia średniego pola do ferromagnetyków umożliwia określenie następujących zależności termodynamicznych oraz wartości indeksów krytycznych w temperaturze bliskiej temperaturze Curie T_c (por. rozdz. 11):

- podatność magnetyczna, prawo Curie–Weissa

$$\chi = \frac{M}{H} \propto (T - T_c)^{-1} \quad \text{dla } T > T_c, \text{ zatem } \gamma = 1$$

- magnetyzacja spontaniczna

$$M \propto (T_c - T)^{\frac{1}{2}} \quad \text{dla } T < T_c, \text{ zatem } \beta = \frac{1}{2}$$

- magnetyzacja w punkcie krytycznym

$$M \propto H^{\frac{1}{2}} \quad \text{dla } T = T_c, \text{ zatem } \delta = 3.$$

Stwierdzenie. Zgodnie z zasadą odpowiedniości wielkości rozważane w przypadku magnetyków albo układów cząstek mają swoje odpowiedniki i jednakowe indeksy krytyczne:

- zmiana gęstości $\rho_L - \rho_G$ i magnetyzacja spontaniczna M dla $T < T_c$, stąd $\rho_L - \rho_G \propto (T_c - T)^\beta$ oraz $M \propto (T_c - T)^\beta$ mają jednakowy indeks β ,
- zmiana ciśnienia $P - P_c$ i natężenie pola magnetycznego H dla $T = T_c$, stąd $\rho_L - \rho_G \propto |P - P_c|^{1/\delta}$ oraz $M \propto H^{1/\delta}$ mają jednakowy indeks δ ,
- ściśliwość izotermiczna $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)$, gdzie $\rho = N/V$ i podatność magnetyczna $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, stąd

$$\kappa_T \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & \text{dla } T > T_c \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & \text{dla } T < T_c \end{cases} \quad \text{oraz} \quad \chi \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & \text{dla } T > T_c \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & \text{dla } T < T_c \end{cases}$$

mają jednakowe indeksy γ i γ' , chociaż wyniki doświadczeń sugerują, że $\gamma = \gamma'$.

Stwierdzenie. W celu dokonania ilościowej charakterystyki zmian struktury i własności termodynamicznych, których doznaje układ przy przejściu fazowym, wprowadza się parametr uporządkowania ϕ zwany także parametrem porządku określony w taki sposób, aby był on różny od zera w fazie o niższej symetrii i zerował się w fazie o wyższej symetrii. Wybór parametru uporządkowania nie jest jednoznaczny, ma on jednakże następujące własności:

- powinien zniknąć powyżej T_c i jest różny od zera poniżej T_c ,
- w sposób ciągły dąży do zera, gdy $T \rightarrow T_c$ od strony temperatur niższych od T_c ,
- poniżej T_c nie jest on w pełni zdefiniowany przez warunki zewnętrzne i może przyjmować dwie lub więcej wartości w tych samych warunkach.

Dla gazów parametr uporządkowania wybiera się np. jako $\rho_L - \rho_G$, gdzie ρ_L i ρ_G oznaczają odpowiednio gęstość fazy ciekłej i gazowej. Dla układów magnetycznych jako ϕ wybiera się spontaniczne namagnesowanie M lub średnią wartość spinu $\langle s \rangle$ w czasie nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego.

Stwierdzenie. Parametrem o wymiarze długości określającym rozmiar obszaru uporządkowania jest długość korelacji ξ . W przypadku magnetyków jest to średni rozmiar obszaru, w którym spiny są ustawione równolegle, natomiast dla układu cząstek jest to średni rozmiar obszaru, gdzie cząstki tworząc grono (*cluster*), są zgrupowane w całość. Długość korelacji staje się nieskończenie duża $\xi \rightarrow \infty$, gdy $T \rightarrow T_c$, wówczas

$$\xi \propto \begin{cases} (T - T_c)^{-\nu} & \text{dla } T > T_c \\ (T_c - T)^{-\nu'} & \text{dla } T < T_c \end{cases}$$

gdzie $\nu, \nu' > 0$ są indeksami krytycznymi.

Stwierdzenie. W ośrodkach optycznych niejednorodnych fizycznie, w których współczynnik załamania światła ma różną wartość w różnych punktach ośrodka, co jest spowodowane przede wszystkim fluktuacjami gęstości ośrodka, zachodzi rozpraszanie światła. Zjawisko to nosi nazwę opalescencji, a jego szczególne nasilenie, które następuje w punkcie krytycznym, zwane jest opalescencją krytyczną. Natężenie światła rozpraszanego przez układ dane jest wzorem

$$I(\mathbf{k}) = \iint n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + V \cdot \langle n \rangle^2$$

gdzie:

$$\langle n \rangle \equiv \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right\rangle \text{ jest średnią gęstością cząstek, a}$$

$$n^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{\substack{j,k \\ j \neq k}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) \right\rangle \text{ jest dwucząstkową funkcją rozkładu.}$$

Po wykonaniu całkowania $I(\mathbf{k}) = [S(\mathbf{k}) + \langle n \rangle^2 \delta(\mathbf{k})] V$, gdzie czynnik struktury

$$S(\mathbf{k}) = \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

jest transformatą Fouriera funkcji Greena $G(\mathbf{r}) = G_0 \frac{\exp(-r/\xi)}{r}$, otrzymuje się

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= G_0 \int \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \frac{\exp(-r/\xi)}{r} d\mathbf{r} = 2\pi G_0 \int_0^\infty dr r^2 \int_{-1}^1 dx \exp(-ikrx) \frac{\exp(-r/\xi)}{r} \\ &= 2\pi G_0 \int_0^\infty dr r \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right) \frac{\exp(-ikrx)}{-ikr} \Big|_{-1}^1 \\ &= \frac{2\pi G_0}{-ik} \int_0^\infty dr \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right) [\exp(-ikr) - \exp(ikr)] \\ &= \frac{2\pi G_0}{-ik} \left\{ \frac{\exp\left[-\left(\frac{1}{\xi} + ik\right)r\right]}{-\left(\frac{1}{\xi} + ik\right)} \Big|_0^\infty - \frac{\exp\left[-\left(\frac{1}{\xi} - ik\right)r\right]}{-\left(\frac{1}{\xi} - ik\right)} \Big|_0^\infty \right\} \\ &= \frac{2\pi G_0}{-ik} \left(\frac{1}{\frac{1}{\xi} + ik} - \frac{1}{\frac{1}{\xi} - ik} \right) \\ &= \frac{2\pi G_0}{-ik} \frac{\frac{1}{\xi} - ik - \frac{1}{\xi} - ik}{\frac{1}{\xi^2} + k^2} = 4\pi G_0 \frac{\xi^2}{1 + k^2 \xi^2} \end{aligned}$$

Ponieważ w punkcie krytycznym $\xi \rightarrow \infty$, więc $S(\mathbf{k}) \sim k^{-2}$. Uogólniając otrzymane wyrażenie, można przyjąć, że w punkcie krytycznym $S(\mathbf{k}) \sim k^{-2+\eta}$, gdzie η jest kolejnym indeksem krytycznym.

Stwierdzenie. W przedstawionych rozważaniach zdefiniowano osiem indeksów krytycznych: $\alpha, \alpha', \beta, \gamma, \gamma', \delta, \eta, \nu$. Ich zmierzone (w granicach błędu) i wyznaczone teoretycznie wartości zamieszczono w tabeli 12.3. Przy nieciągłości typu skokowego lub przy rozbieżności logarytmicznej wykładniki krytyczne są oznaczone odpowiednio symbolami: $0(\theta)$ i $0(\ln)$.

Tabela 12.3. Wartości indeksów krytycznych

Wielkość fizyczna	χ, κ_T	M $\rho_L - \rho_G$	M $\rho - \rho_c$	C	C	$S(k)$	ξ
Indeks	γ, γ'	β ($T \leq T_c$)	δ ($T = T_c$)	α ($T > T_c$)	α' ($T < T_c$)	η	ν
Doświadczenie – układy rzeczywiste							
u. m. Fe	1,33	0,35		$\leq 0,17$	$\leq 0,13$		
u. m. Ni	1,35	0,42	4,22	0	$\alpha'_s = -0,3$		
u. c.g. CO ₂	1~1,35	0,34	4,2	0,1	0,1		
u. c.g. Xe	1,2~1,3	0,35	4,4		$< 0,2$		
Teoria – układy modelowe							
p. śr. p.	1	1/2	3	$0(\theta)$	$0(\theta)$	$0(?)$	$0,5(?)$
m. I. 2-D	7/4	1/8	15	$0(\ln)$	$0(\ln)$	0,25	1
m. I. 3-D	5/4	5/16	5,05	0,1	0,1	0,056	0,638

u. m. Fe – układ magnetyczny Fe,

u. m. Ni – układ magnetyczny Ni,

p. śr. p. – przybliżenie średniego pola (gaz van der Waalsa i model Weissa),

m. I. 2-D – model Isinga dwuwymiarowy,

m. I. 3-D – model Isinga trójwymiarowy.

Komentarz. Ściśle z problemem wyznaczania indeksów krytycznych wiąże się pytanie, w jakim zakresie temperatur w pobliżu punktu krytycznego należy spodziewać się zależności potęgowej lub logarytmicznej, która określa indeksy krytyczne. Ten zakres temperatur to obszar krytyczny. Jednakże dla tak zdefiniowanego obszaru krytycznego pojawiają się dwa zastrzeżenia: po pierwsze taki obszar krytyczny, mimo że leży w pobliżu T_c , to wykracza poza strefę zjawisk krytycznych, a po drugie przy tak przyjętej definicji w danym materiale może istnieć wiele obszarów krytycznych, gdyż mogą one być różne dla różnych wielkości termodynamicznych. Pierwsze zastrzeżenie wynika z tego, że

„szukamy analitycznej struktury”, tzn. formułujemy analityczny aparat do opisu nieanalitycznego zachowania się wielkości termodynamicznych oraz z drugiej strony, że z danych eksperymentalnych otrzymuje się jedynie „ostre maksimum”, a nie dążenie do nieskończoności w punkcie krytycznym. Drugie zastrzeżenie, bez szukania przyczyn interpretacyjnych, można sformułować na podstawie analizy wyników eksperymentalnych.

Indeksy krytyczne są bardzo ważnymi charakterystykami przejść fazowych i zachowania się parametrów fizycznych w otoczeniu tych przejść, ale nie dostarczają informacji o warunkach i punktach zachodzenia przejść fazowych. Dlatego możliwości wyznaczenia T_c , jak również amplitud, występujących w relacjach zawierających indeksy krytyczne stanowi przedmiot stałych dociekań. Jednak ustalenie wartości poszczególnych parametrów oraz ich związku z mikroskopowymi charakterystykami układu jest praktycznie możliwe jedynie w ramach rozważań modeli mikroskopowych.

13. INDEKSY KRYTYCZNE

Związki pomiędzy indeksami krytycznymi, nierówność Rushbrooke'a i nierówność Griffithsa

Stwierzenie. Między indeksami krytycznymi, zwanymi także wykładnikami krytycznymi, istnieje wiele związków, mających formę nierówności, wynikających z relacji termodynamicznych określonych przez warunki stabilności dla układów termodynamicznych. Mimo że związki te, które są nierównościami, nie wpływają na zredukowanie liczby niezależnych indeksów krytycznych, jednak umożliwiają nałożenie ograniczeń na zakres ich zmienności.

Stwierzenie. Nierówności spełniane przez indeksy krytyczne umożliwiają weryfikację wyników eksperymentalnych, a dla modeli teoretycznych – ocenę prawidłowości przyjętych założeń oraz wyeliminowanie modeli sprzecznych z nimi.

LEMAT. Niech funkcje $f(x) > 0$ i $g(x) > 0$ oraz $f(x) \geq g(x)$, wówczas $\ln f(x) \geq \ln g(x)$. Ponieważ dla wartości $0 < x < 1$ funkcja $\ln x < 0$, w obszarze tym spełniona jest relacja

$$\frac{\ln f(x)}{\ln x} \leq \frac{\ln g(x)}{\ln x}$$

Niech funkcje $f(x)$ i $g(x)$ będą postaci $f(x) = Ax^\lambda$ oraz $g(x) = Bx^\mu$, wówczas

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln f(x)}{\ln x} = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\lambda \ln x + \ln A}{\ln x} = \lambda \quad \text{oraz} \quad \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln g(x)}{\ln x} = \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\mu \ln x + \ln B}{\ln x} = \mu.$$

Jeżeli zatem dla funkcji termodynamicznych zachodzi relacja $Ax^\lambda \geq Bx^\mu$, ich wykładniki krytyczne spełniają nierówność $\lambda \leq \mu$.

Stwierzenie. Indeksy krytyczne spełniają nierówność Rushbrooke'a: $\alpha' + 2\beta + \lambda' \geq 2$.

Dowód. Rozpatrujemy układ magnetyczny dla $T < T_c$, tj. gdy $\varepsilon = T/T_c - 1 < 0$. Równanie określające związek między ciepłem właściwym C_H określonym w stałym polu mag-

netycznym H i ciepłem właściwym C_M określonym przy stałej magnetyzacji M wynika z następujących relacji:

Niech entropia $S = S(T, M)$, wówczas

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T dM$$

Po podzieleniu obu stron przez dT i przyjęciu stałej H otrzymujemy równanie

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M + \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

Z relacji Maxwella

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M$$

i tożsamości

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_H = -1, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial M} \right)_H^{-1} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

oraz po pomnożeniu obu stron przez T powyższe równanie można przekształcić w następujący sposób:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M - T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M + T \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

gdyż

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_M = - \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T^{-1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

Stąd po uwzględnieniu definicji ciepła właściwego i podatności magnetycznej

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H, \quad C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_M \quad \text{i} \quad \chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

otrzymuje się równanie

$$C_H - C_M = T \chi_T^{-1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

Ponieważ spełnienie warunków stabilności dla układu wymaga, aby $C_M \geq 0$ oraz $\chi_T \geq 0$, więc z podanego równania wynika nierówność

$$C_H \geq T \chi_T^{-1} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2$$

która jest spełniona także, gdy $T \rightarrow T_c$ oraz $H = 0$.

Przyjmąwszy, że w obszarze krytycznym, gdy $T < T_c$ ($\varepsilon < 0$), następujące funkcje termodynamiczne mają postać: $C_H = A(-\varepsilon)^{-\alpha'}$, $M = B(-\varepsilon)^\beta$ i $\chi_T = C(-\varepsilon)^{-\gamma'}$, gdzie A, B, C są stałymi oraz uwzględniając, że

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial M}{\partial(-\varepsilon)} \right)_H \frac{d(-\varepsilon)}{dT} = -\frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial M}{\partial(-\varepsilon)} \right)_H = -\frac{1}{T_c} \left(\frac{\partial [B(-\varepsilon)^\beta]}{\partial(-\varepsilon)} \right)_H = -\frac{\beta B(-\varepsilon)^{\beta-1}}{T_c}$$

otrzymaną nierówność można podać w postaci

$$A(-\varepsilon)^{-\alpha'} \geq \frac{\beta^2 B^2}{BT_c} (-\varepsilon)^{\gamma'+2(\beta-1)}$$

z której na mocy wprowadzonego *Lematu* wynika, że $-\alpha' \leq \gamma' + 2\beta - 2$, czyli nierówność Rushbrooke'a: $\alpha' + 2\beta + \lambda' \geq 2$.

Stwierdzenie. Ponieważ w warunkach równowagi potencjał Helmholtza, czyli energia swobodna F , osiąga minimalną wartość, jest więc funkcją wypukłą. Z warunku wypukłości potencjału Helmholtza wynika nierówność Griffithsa: $\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$.

Dowód. Jeżeli funkcja dwóch zmiennych $f(x, y)$ osiąga minimum, to są spełnione warunki

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{vmatrix} > 0 \quad \text{oraz} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0 \quad \text{lub} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} > 0$$

Warunki te zapewniają także wypukłość funkcji poza punktem osiągnięcia minimum, w którym ponadto musi być spełniony warunek

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0$$

Ponieważ potencjał Helmholtza F w ustalonych warunkach zewnętrznych, tj. $T = T_0$ i $H = H_0$, osiąga minimum, w rozważanym układzie, gdzie zmiennymi są S i M , jest on

funkcją postaci $F(S, M) = U(S, M) - T_0S - H_0M$, gdzie $U = U(S, M)$ jest energią wewnętrzną. Po uwzględnieniu, że $dU = TdS + HdM$ oraz że pochodne

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_M = T - T_0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_S = H - H_0$$

warunki wypukłości potencjału Helmholtza mają postać

$$\left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M & \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M & \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S \end{array} \right| > 0 \quad \text{i} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M > 0 \quad \text{lub} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S > 0$$

Spełnienie drugiego warunku pociąga za sobą relacje

$$C_M = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M > 0 \quad \text{oraz} \quad \chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S > 0$$

które są wymagane dla stabilności układu. Gdy natomiast korzysta się z metody funkcjonalnych wyznaczników (jakobianów), pierwszy warunek można przekształcić w następujący sposób

$$\left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M & \left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_M & \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_S \end{array} \right| = \frac{D(T, H)}{D(S, M)} = \left[\frac{D(S, M)}{D(T, H)} \right]^{-1} > 0$$

z czego wynika, że

$$\frac{D(S, M)}{D(T, H)} = \left| \begin{array}{cc} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \end{array} \right| \geq 0$$

a stąd

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \geq 0$$

Uwzględnivszy, że

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_H}{T}, \quad \chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$$

oraz relację Maxwella

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$$

otrzymuje się relację

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

która jest także spełniona w punkcie krytycznym.

Ponieważ w punkcie krytycznym, gdzie $T = T_c$, $H = DM^\delta$, więc $\frac{\partial H}{\partial M} = \delta DM^{\delta-1}$. Natomiast dla $T \rightarrow T_c$, gdy $T < T_c$ ($\varepsilon < 0$), rozważane funkcje termodynamiczne mają postać

$$C_H = A(-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad M = B(-\varepsilon)^\beta \quad \text{oraz} \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{\beta B(-\varepsilon)^{\beta-1}}{T_c}$$

a ponadto

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T^{-1} = (\delta DM^{\delta-1})^{-1} = \frac{M^{1-\delta}}{\delta D} = \frac{B^{1-\delta}}{\delta D} (-\varepsilon)^{\beta(1-\delta)}$$

Po podstawieniu powyższych funkcji do wyznaczonej nierówności otrzymuje się wyrażenie

$$A(-\varepsilon)^{-\alpha'} \frac{B^{1-\delta}}{\delta D} (-\varepsilon)^{\beta(1-\delta)} \geq \frac{\beta^2 B^2}{T_c} (-\varepsilon)^{2(\beta-1)}$$

z którego na mocy wprowadzonego Lematu wynika, że $-\alpha' + \beta(1 - \delta) \leq 2(\beta - 1)$, czyli nierówność Griffithsa: $\alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2$.

Komentarz. Dla wszystkich modeli teoretycznych nierówności Rushbrooke'a i Griffithsa przechodzą w równości. Także dla wielu układów rzeczywistych wyznaczone doświadczalnie indeksy krytyczne spełniają relacje równości z dokładnością do błędów pomiarów. Dowodzi to, że nie wszystkie indeksy krytyczne są niezależne.

14. HIPOTEZA SKALOWANIA

Hipoteza skalowania, równość Widoma, redukcja niezależnych indeksów krytycznych, zasada uniwersalności, prawo stanów odpowiadających

Stwierdzenie. Hipoteza skalowania zwana także teorią skalowania, hipotezą podobieństwa, lub hipotezą ogólnej jednorodności potencjału termodynamicznego, pozwala wyrazić sześć podstawowych indeksów krytycznych, tj. α , α' , β , γ , γ' , δ przez dwa niezależne.

Definicja – Funkcja n zmiennych postaci: $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nazywa się uogólnioną funkcją jednorodną, jeżeli $f(\lambda^{a_1} x_1, \lambda^{a_2} x_2, \dots, \lambda^{a_n} x_n) = \lambda^p f(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Stwierdzenie. Potencjały termodynamiczne są uogólnionymi funkcjami jednorodnymi wyłącznie parametrów intensywnych, np. T , P , H .

PRZYKŁAD

Rozpatrujemy układ magnetyczny o dwóch stopniach swobody T i H . Uogólnioną funkcją jednorodną jest entalpia swobodna $G = G(T, H)$, której różniczka zupełna ma postać: $dG = -SdT - MdH$. Rozważania dotyczą obszaru krytycznego, dla wygody temperaturę T zastępuje się temperaturą zredukowaną $\varepsilon = \frac{T}{T_c} - 1$, wówczas potencjał Gibbsa $G = G(\varepsilon, H)$, gdzie w punkcie krytycznym $\varepsilon = 0$. Ponieważ jest to uogólniona funkcja jednorodna, więc wynika z tego, że

$$G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^p G(\varepsilon, H)$$

I. Po zróżniczkowaniu obu stron powyższego wyrażenia względem H oraz uwzględnieniu, że $\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_T = -M$, gdzie M jest magnetyzacją, otrzymujemy odpowiednio

$$\frac{\partial}{\partial H} G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^b \frac{\partial}{\partial (\lambda^b H)} G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H)$$

$$\frac{\partial}{\partial H} \lambda^p G(\varepsilon, H) = \lambda^p M(\varepsilon, H)$$

a stąd

$$\lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^p M(\varepsilon, H)$$

Rozważamy dwa przypadki, tj. $\varepsilon = 0$ i $H = 0$, odpowiadające dwóm różnym indeksom krytycznym.

Przypadek 1. $T = T_c$ czyli $\varepsilon = 0$ i $H \neq 0$. Wówczas magnetyzacja $M \sim H^{1/\delta}$, a otrzymana relacja redukuje się do postaci

$$\lambda^b M(0, \lambda^b H) = \lambda^p M(0, H)$$

a stąd po podstawieniu $M = DH^{1/\delta}$, gdzie D jest stałą amplitudą, otrzymujemy równanie

$$\lambda^b D (\lambda^b H)^{1/\delta} = \lambda^p H^{1/\delta} D$$

z którego wynika, że $\lambda^{b+b/\delta} = \lambda^p$, czyli $b + b/\delta = p$, a zatem

$$\delta = \frac{b}{p-b}$$

Przypadek 2. $H = 0$ i $T \rightarrow T_c$, czyli $\varepsilon \rightarrow 0$ oraz $T < T_c$. Wówczas magnetyzacja $M \sim (-\varepsilon)^\beta$, a otrzymana relacja redukuje się do postaci

$$\lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, 0) = \lambda^p M(\varepsilon, 0),$$

a stąd po podstawieniu $M = B(-\varepsilon)^\beta$, gdzie B jest stałą amplitudą, otrzymujemy równanie

$$\lambda^b B(-\lambda^a \varepsilon)^\beta = \lambda^p B(-\varepsilon)^\beta,$$

z którego wynika, że $\lambda^{b+a\beta} = \lambda^p$, czyli $b + a\beta = p$, a zatem

$$\beta = \frac{p-b}{a}$$

II. Rozpatrzmy podatność magnetyczną $\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \Big|_{H=0}$ dla $T < T_c$ i dla $T > T_c$, gdy

$T \rightarrow T_c$, czyli $\varepsilon \rightarrow 0$. Wówczas podatność magnetyczna $\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ dla $\varepsilon < 0$ oraz $\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$ dla $\varepsilon > 0$.

Po zróżniczkowaniu obu stron wyrażenia

$$\lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^p M(\varepsilon, H)$$

względem H i przyjęciu $H = 0$ otrzymujemy odpowiednio

$$\frac{\partial}{\partial H} \lambda^b M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) |_{H=0} = \lambda^{2b} \frac{\partial}{\partial (\lambda^b H)} M(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) |_{H=0} = \lambda^{2b} \chi_T(\lambda^a \varepsilon),$$

$$\frac{\partial}{\partial H} \lambda^p M(\varepsilon, H) |_{H=0} = \lambda^p \chi_T(\varepsilon),$$

a stąd

$$\lambda^{2b} \chi_T(\lambda^a \varepsilon) = \lambda^p \chi_T(\varepsilon)$$

Po podstawieniu $\chi_T = C'(-\varepsilon)^{-\gamma'}$ dla $\varepsilon < 0$ oraz $\chi_T = C\varepsilon^{-\gamma}$ dla $\varepsilon > 0$, gdzie C' i C są stałymi amplitudami, otrzymujemy odpowiednio równania

$$\lambda^{2b} C'(-\lambda^a \varepsilon)^{-\gamma'} = \lambda^p C'(-\varepsilon)^{-\gamma'}$$

z którego wynika, że

$$\lambda^{2b-a\gamma'} = \lambda^p, \text{ czyli } 2b - a\gamma' = p$$

oraz

$$\lambda^{2b} C(\lambda^a \varepsilon)^{-\gamma} = \lambda^p C\varepsilon^{-\gamma}$$

z którego wynika, że

$$\lambda^{2b-a\gamma} = \lambda^p, \text{ czyli } 2b - a\gamma = p$$

a zatem

$$\gamma' = \gamma = \frac{2b - p}{a}$$

Stwierdzenie. Ponieważ indeksy krytyczne w otrzymanych relacjach mają postać ilorazu, można wyeliminować z nich jeden parametr, zastępując np. stałe a i b przez $a'p$ i $b'p$. Wówczas

$$\delta = \frac{b'p}{p - b'p} = \frac{b'}{1 - b'}, \quad \beta = \frac{p - b'p}{a'p} = \frac{1 - b'}{a'} \quad \text{oraz} \quad \gamma' = \gamma = \frac{2b'p - p}{a'p} \equiv \frac{2b' - 1}{a'}$$

a stąd po przekształceniu wyrażenia

$$\beta\delta = \frac{1 - b'}{a'} \frac{b'}{1 - b'} = \frac{b'}{a'} = \frac{2b' - 1 + 1 - b'}{a'} = \frac{2b' - 1}{a'} + \frac{-b' + 1}{a'} = \gamma' + \beta$$

otrzymuje się tzw. równość Widoma:

$$\gamma' = \beta(\delta - 1)$$

określającą związek pomiędzy indeksami krytycznymi β , γ' i δ .

III. Ciepło właściwe przy stałym polu magnetycznym określone jest wzorem

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H \Big|_{H=0} = T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_T \Big|_{H=0}$$

a zatem, aby wyznaczyć związki dla ciepła właściwego, należy zróżniczkować dwukrotnie względem T relację

$$G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \lambda^p G(\varepsilon, H)$$

i położyć $H = 0$. Ponieważ T zostało zastąpione przez ε , wygodnie jest posłużyć się formułą

$$\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{T_c} \frac{\partial}{\partial \varepsilon}$$

wówczas kolejno otrzymujemy

$$\frac{1}{T_c} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \frac{\lambda^a}{T_c} \frac{\partial}{\partial (\lambda^a \varepsilon)} G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) = \frac{\lambda^a}{T_c} S(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H)$$

$$\frac{1}{T_c^2} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} G(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) \Big|_{H=0} = \frac{\lambda^a}{T_c^2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} S(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) \Big|_{H=0}$$

$$= \frac{\lambda^{2a}}{T_c^2} \frac{\partial}{\partial (\lambda^a \varepsilon)} S(\lambda^a \varepsilon, \lambda^b H) \Big|_{H=0} = \frac{\lambda^{2a}}{T_c^2} C_H(\lambda^a)$$

oraz

$$\frac{1}{T_c^2} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \lambda^p G(\varepsilon, H) \Big|_{H=0} = \frac{\lambda^p}{T_c^2} C_H(\varepsilon)$$

a stąd

$$\frac{\lambda^{2a}}{T_c^2} C_H(\lambda^a \varepsilon) = \frac{\lambda^p}{T_c^2} C_H(\varepsilon), \text{ czyli } \lambda^{2a} C_H(\lambda^a \varepsilon) = \lambda^p C_H(\varepsilon)$$

Po podstawieniu $C_H = A'(-\varepsilon)^{-\alpha'}$ dla $\varepsilon < 0$ oraz $C_H = A\varepsilon^{-\alpha}$ dla $\varepsilon > 0$, gdzie A' i A są stałymi amplitudami, otrzymujemy odpowiednio równania

$$\lambda^{2a} A'(-\lambda^a \varepsilon)^{-\alpha'} = \lambda^p A'(-\varepsilon)^{-\alpha'}$$

z którego wynika, że $\lambda^{2a-a\alpha'} = \lambda^p$, czyli $2a - a\alpha' = p$ oraz

$$\lambda^{2a} A(\lambda^a \varepsilon)^{-\alpha} = \lambda^p A\varepsilon^{-\alpha}$$

z którego wynika, że $\lambda^{2a-a\alpha} = \lambda^p$, czyli $2a - a\alpha = p$, a zatem

$$\alpha' = \alpha = \frac{2a-p}{a} \text{ lub } \alpha' = \alpha = 2 - \frac{1}{a'}$$

gdzie c stała a została zastąpiona przez $a'p$.

Stwierdzenie. Wyrażenia $\alpha' = \alpha = 2 - \frac{1}{a'}$, $\beta = \frac{1-b'}{a'}$ oraz $\gamma' = \gamma = \frac{2b'-1}{a'}$ umożliwiają wyznaczenie wzoru $\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2$, który jest odpowiednikiem nierówności Rushbrooke'a i określa związek między indeksami krytycznymi α' , β i γ' .

Dowód

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2 - \frac{1}{a'} + \frac{2-2b'}{a'} + \frac{2b'-1}{a'} = 2 - \frac{1}{a'} + \frac{2}{a'} - \frac{2b'}{a'} + \frac{2b'}{a'} - \frac{1}{a'} = 2.$$

Stwierdzenie. Hipoteza skalowania prowadzi do wniosku, że 6 indeksów krytycznych, tj. α , α' , β , γ , γ' i δ jest powiązanych czterema związkami:

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

z czego wynika, że tylko dwa indeksy krytyczne są niezależne, a pozostałe cztery można wyrazić w zależności od nich. Otrzymane związki zwane są prawami skalowania. Jeżeli jako niezależne indeksy krytyczne zostaną wybrane np. α i γ , to

$$\alpha' = \alpha, \quad \gamma' = \gamma, \quad \beta = \frac{2-\alpha-\gamma}{2}, \quad \delta = \frac{2-\alpha+\gamma}{2-\alpha-\gamma}$$

Hipoteza skalowania prowadzi ponadto do wniosku, że indeksy krytyczne α i α' oraz γ i γ' , występujące w funkcjach termodynamicznych C_H oraz χ_T po obu stronach T_c są sobie równe.

Podane związki otrzymano dla magnetyka, są one jednak słuszne również dla innych układów.

Stwierdzenie. Wszystkie wersje hipotezy skalowania sprowadzają się do założenia o uogólnionej jednorodności potencjału Gibbsa w otoczeniu punktu krytycznego. Żadna z wersji tej hipotezy nie została jeszcze udowodniona. Tak więc wyniki otrzymane na podstawie stwierdzenia, że potencjały termodynamiczne są uogólnionymi funkcjami jednorodnymi są na tyle poprawne, na ile słuszne jest to stwierdzenie. Hipoteza skalowania nie daje możliwości wyznaczenia wartości indeksów krytycznych, a jedynie pozwala wyrażać 4 spośród nich przez 2 pozostałe lub wszystkie przez dwa nieokreślone, skalujące parametry a i b . Znajomość parametrów a i b byłaby równoznaczna ze znajomością indeksów krytycznych.

Stwierdzenie. Chociaż brak jest ogólnego dowodu hipotezy skalowania, Kadanoff w 1966 roku wskazał na heurystyczne argumenty intuicyjne potwierdzające hipotezę skalowania i sformułował hipotezę uniwersalności.

Stwierdzenie. Staranna analiza eksperymentalna wartości indeksów krytycznych pozwala dostrzec, że dla wielu grup układów mają one zbliżone wartości. Dla bardzo wielu związków płynowych i magnetycznych na podstawie wyników eksperymentalnych uzyskuje się następujące oszacowania dla indeksów krytycznych:

$$\alpha \approx -0,1 \div 0,1, \quad \beta \approx 0,33 \div 0,42, \quad \gamma \approx 1,21 \div 1,37, \quad \delta \approx 4,2 \div 4,4,$$

które pokazuje, że ich wartości zawarte są w wąskich przedziałach o szerokości 0,2 oraz zapewniają, że rzeczywiste parametry krytyczne spełniają prawa skalowania w granicach błędu.

Stwierdzenie. Dla dwuwymiarowego modelu Isinga wyznaczone wartości indeksów krytycznych są różne od podanych, niemniej jednak nie zależą one od rodzaju sieci spinowej i są np. takie same dla sieci kwadratowej i sieci trójkątnej. Tego typu obserwacje doprowadziły do sformułowania zasady uniwersalności.

Stwierdzenie. Zasada uniwersalności zwana także hipotezą uniwersalności sformułowana przez Kadanoffa głosi, że:

Ciągłe przejścia fazowe można podzielić na niewielką liczbę klas uniwersalności w zależności

- od wymiaru przestrzennego d układu (modele 1-, 2-, 3-, ... , d -wymiarowe) oraz
- od wymiaru (charakteru) parametru porządku (skalar, wektor, tensor, ...).

Przykładem rzeczywistego układu 1-wymiarowego może być łańcuch polimerowy, w którym sprzężenia między cząsteczkami łańcucha są silniejsze niż sprzężenia między różnymi łańcuchami. Błony i cienkie warstwy, a także nadprzewodniki wysokotemperaturowe, w których korelacje między warstwami można pominąć, są przykładem rzeczywistych układów 2-wymiarowych.

W każdej klasie uniwersalności odpowiadające sobie wielkości fizyczne zależą w podobny sposób od względnej odległości $\varepsilon = T/T_c - 1$ od punktu krytycznego i mają

jednakowe indeksy krytyczne. Układy te są zatem opisywane takimi samymi algebraicznie równaniami stanu.

Stwierdzenie. Wartości indeksów krytycznych zależą przede wszystkim od makroskopowych własności układu, co się wyraża w istnieniu niewielkiej liczby klas uniwersalności i znikomym wpływie mikroskopowej budowy układu.

Stwierdzenie. W obszarze krytycznym fluktuacje parametru porządku stają się makroskopowe i zaczynają dominować. Niezwykle silny wzrost fluktuacji parametru uporządkowania oraz wzrost zasięgu fluktuacji jest charakterystyczną cechą ciągłych przejść fazowych. Pozwala to też uściślić pojęcie obszaru krytycznego, przyjmując, że jest to obszar, w którym fluktuacje zaczynają mieć znaczącą rolę w przebiegu zjawisk fizycznych. Dla ciągłych przejść fazowych promień korelacji ξ , tj. promień obszaru identyczności układu jest rzędu $|T - T_c|^{-\nu}$, gdzie $\nu > 0$ oraz $\xi \rightarrow \infty$, gdy $T \rightarrow T_c$.

PRZYKŁAD

I. W przypadku opalescencji krytycznej fluktuacje parametru porządku w punkcie krytycznym występują w skali makroskopowej, a nie tylko w skali mikroskopowej. Są to tzw. fluktuacje krytyczne.

II. Promień korelacji (długość koherencji) wyznaczony na podstawie teorii mikroskopowych dla nadprzewodnika jest określony wzorem $\xi(T) = 0,739\xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}}$. Stąd $\nu = \frac{1}{2}$.

Stwierdzenie. Pierwowzoru hipotezy uniwersalności można szukać w równaniu van der Waalsa. Przejście do przeskalowanych bezwymiarowych zmiennych prowadzi do zredukowanego równania van der Waalsa zwanego także równaniem stanów odpowiadających, prawem stanów odpowiadających lub hipotezą odpowiedniości stanów:

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\tau, \text{ gdzie } \pi = \frac{P}{P_c}, \varphi = \frac{V}{V_c}, \tau = \frac{T}{T_c}$$

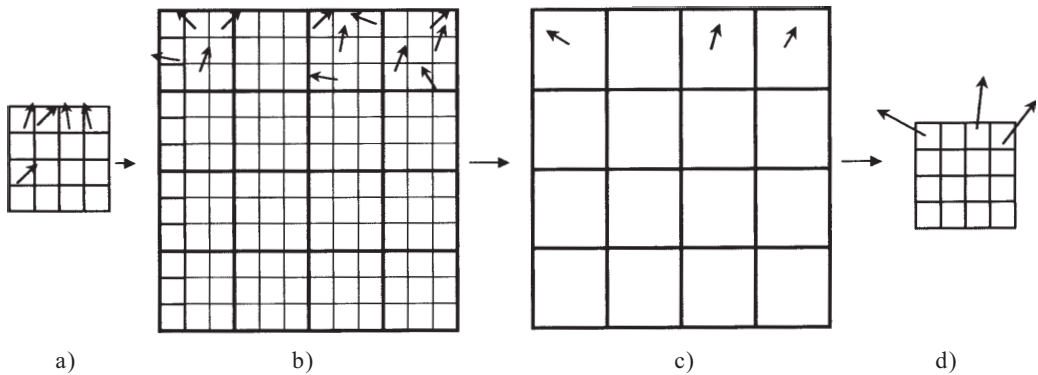
w którym uległy zatarciu wszystkie indywidualne cechy gazów. Mimo że różne gazy van der Waalsa mają różne współrzędne punktów krytycznych, po przeskalowaniu ich równania stanu są takie same, co powoduje, że wszystkie gazy van der Waalsa mają identyczne indeksy krytyczne.

Komentarz. Pomimo niepodważalnych osiągnięć hipotezy skalowania i hipotezy uniwersalności należy stwierdzić, że nie wyjaśniają one przyczyn zachodzenia przejść fazowych, nie określają współrzędnych punktów krytycznych, ani nie podają wartości liczbowych indeksów krytycznych.

15. TEORIA GRUPY RENORMALIZACYJNEJ

Metoda grupy renormalizacyjnej, transformacja Kadanoffa, jednowymiarowy model Isinga, punkt stały transformacji, wyznaczanie indeksów krytycznych

Stwierdzenie. Powiększenie s razy ($s > 1$) d -wymiarowej kostki o krawędzi L oznacza, że każda krawędź jest powiększona s razy i wynosi sL , a objętość wzrasta s^d razy. Jeżeli układ cząstek w d -wymiarowej przestrzeni jest d -wymiarową kostką, to powiększony układ zawiera s^d razy więcej cząstek. W powiększonym układzie stopnie swobody, które pojawiają się w wyniku jego powiększenia, nazywa się wewnętrznymi stopniami swobody. Jeżeli zaniedbać wewnętrzne stopnie swobody, to powiększony układ ma tyle samo stopni swobody co układ wyjściowy.



Rys. 15.1. Dwuwymiarowy układ spinowy: a) układ wyjściowy, w każdej małej komórce znajduje się 1 spin; b) układ powiększony 3 razy, duże komórki zawierają 9 małych komórek z wyjściowymi spinami; każdej dużej komórce można przyporządkować spin całkowity; c) transformacja Kadanoffa – układ średnich spinów w dużych komórkach; d) przeskalowanie – rozmiar układu jest równy rozmiarowi wyjściowemu

PRZYKŁAD

Transformacja Kadanoffa i przeskalowanie układu. Rozważany jest dwuwymiarowy układ o krawędzi $L = 4$, w komórkach którego znajdują się dowolnie zorientowane spiny σ_{ci} (cząstki obdarzone spinem) – rysunek 15.1a. Układ zostaje przeskalowany, powiększony $s = 3$ razy ma krawędź $L' = sL = 3 \times 4 = 12$. Małe komórki stają się dużymi komórkami o krawędzi 3, wewnątrz których znajduje się $s^d = 3^2 = 9$ elementarnych komórek. Każda elementarna komórka zawiera jeden spin σ_{ci} . W dużych komórkach jest $s^d = 9$ spinów – rysunek 15.1b. Spiny wewnątrz każdej dużej komórki zostają zastąpione jednym spinem o wartości równej wartości średniej, zdefiniowanej następująco:

$$\sigma_i = s^{-d} \sum_{\{ci\}} \sigma_{ci},$$

gdzie $\{\sigma_{ci}\}$ oznacza sumę po komórkach elementarnych w jednej dużej komórce.

Wówczas zaniedbując wewnętrzne stopnie swobody, otrzymuje się układ zawierający L^2 , czyli tyle samo co wyjściowy układ komórek z jednym (uśrednionym) spinem, ale powiększony s razy – rysunek 15.1c. Kolejne przeskalowanie układu (pomniejszenie $s = 3$ razy) powoduje, że końcowy układ ma rozmiar identyczny jak układ wyjściowy, jednakże zmniejszenie jego rozmiaru powoduje wzrost gęstości spinów s^d razy w pomniejszonych komórkach, tj. $\sigma_i' = s^d \sigma_i$ – rysunek 15.1d.

Stwierzenie. Hamiltoniany układów w kolejnych etapach transformacji odpowiadających na rysunku przypadkom a, b, c, d są oznaczane odpowiednio \mathcal{H} , \mathcal{H}_L , \mathcal{H}_{Ls} , \mathcal{H}_s .

Definicja – Transformacja Kadanoffa to transformacja hamiltonianu od postaci hamiltonianu dla powiększonego s razy wyjściowego układu (b) do postaci hamiltonianu dla układu z uśrednionym spinem (c), przy czym układ (b) ma s^d razy więcej spinów niż układ (c). Niech hamiltoniany układów (b) i (c) są odpowiednio postaci

$$\mathcal{H}_L = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_{ci} \sigma_{cj} \quad \text{oraz} \quad \mathcal{H}_{Ls} = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J'_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

wówczas transformację Kadanoffa wyraża się w formie

$$\mathcal{H}_{Ls} = \mathcal{K}_s \mathcal{H}_L$$

gdzie postać hamiltonianu \mathcal{H}_{Ls} jest określana na podstawie równania

$$\exp(-\beta \mathcal{H}_{Ls}) = \sum_{\{\sigma_{ci}\}} \dots \sum \exp(-\beta \mathcal{H}_L) \delta\left(\sigma_i - s^{-d} \sum \sigma_{ci}\right)$$

a δ jest n -wymiarową deltą Diraca, jeżeli spin ma n składowych.

Stwierdzenie. Ponieważ w wyniku transformacji Kadanoffa krawędź pojedynczej komórki została powiększona s -krotnie, przeskalowując ją do pierwotnych wymiarów $L = L'/s$ gęstość spinów transformuje się zgodnie z zależnością $\sigma = \lambda_s \sigma'$, gdzie $\lambda_s = s^d$.

Stwierdzenie. Transformacja stanowiąca złożenie transformacji Kadanoffa z przestrzennym przeskalowaniem oznaczana jest przez \mathcal{R}_s , wówczas $\mathcal{H}_s = \mathcal{R}_s \mathcal{H}$.

Definicja – Transformacje \mathcal{R}_s tworzą tzw. grupę renormalizacyjną. W rzeczywistości jest to półgrupa, gdyż brak jest elementów odwrotnych.

Stwierdzenie. Transformacje \mathcal{R}_s , które spełniają zależność $\mathcal{R}_{ss'} = \mathcal{R}_s \mathcal{R}_{s'}$, są na ogół transformacjami nieliniowymi. Podczas transformacji \mathcal{R}_s następuje zmiana oddziaływania $J_{ij} \rightarrow J'_{ij}$, ale także często zmianie ulega postać hamiltonianu. Oddziaływanie między „nieistotnymi stopniami swobody” zostaje ponadto wyeliminowane z hamiltonianu.

PRZYKŁAD

Jednowymiarowy model Isinga, $L = J/2kT$ oraz $H = 0$. Hamiltonian układu N spinów tworzących związany łańcuch ma postać

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}$$

gdzie $\sigma_i = \pm 1$, $\sigma_{N+1} = \sigma_1$. Rozważmy następujące przekształcenia sumy statystycznej:

$$\begin{aligned} Z_N(L) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{i=1}^N \exp(L\sigma_i \sigma_{i+1}) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp(L\sigma_1 \sigma_2) \exp(L\sigma_2 \sigma_3) \exp(L\sigma_3 \sigma_4) \dots \exp(L\sigma_N \sigma_1) \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_3=\pm 1} \dots \left\{ \sum_{\sigma_2=\pm 1} \exp[L(\sigma_1 + \sigma_3)\sigma_2] \right\} \left\{ \sum_{\sigma_4=\pm 1} \exp[L(\sigma_3 + \sigma_5)\sigma_4] \right\} \dots \end{aligned}$$

Ponieważ

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_{i+1}=\pm 1} \exp[L(\sigma_i + \sigma_{i+2})\sigma_{i+1}] &= \sum_{\sigma_{i+1}=\pm 1} \exp(L\sigma_i \sigma_{i+1}) \exp(L\sigma_{i+2} \sigma_{i+1}) \\ &= \sum_{\sigma_{i+1}=\pm 1} (\cosh L + \sigma_i \sigma_{i+1} \sinh L) (\cosh L + \sigma_{i+2} \sigma_{i+1} \sinh L) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\sigma_{i+1}=\pm 1} [\cosh^2 L + (\sigma_i + \sigma_{i+2})\sigma_{i+1} \cosh L \sinh L + \sigma_i \sigma_{i+1}^2 \sigma_{i+2} \sinh^2 L] \\
&= 2(\cosh^2 L + \sigma_i \sigma_{i+2} \sinh^2 L) = \cosh 2L + 1 + \sigma_i \sigma_{i+2} \cosh 2L - \sigma_i \sigma_{i+2}
\end{aligned}$$

więc po określeniu zmienionej wartości oddziaływania $L' = J/2kT$ za pomocą równania

$$\exp(2L') = \cosh 2L$$

czyli $L' = \frac{1}{2} \ln(\cosh 2L)$ oraz gdy $L = 0$, wówczas $L' = 0$ i gdy $L \rightarrow \infty$, wówczas

$$L' = \frac{1}{2} \ln \frac{e^{2L} + e^{-2L}}{2} = \frac{1}{2} \ln e^{2L} + \frac{1}{2} \ln(1 + e^{-4L}) - \frac{1}{2} \ln 2 \approx L$$

wyrażenie można przekształcić w następujący sposób:

$$\begin{aligned}
&\cosh 2L + 1 + \sigma_i \sigma_{i+2} \cosh 2L - \sigma_i \sigma_{i+2} = \exp(2L') + 1 + \sigma_i \sigma_{i+2} \exp(2L') - \sigma_i \sigma_{i+2} \\
&= \exp(L') [\exp(L') + \exp(-L') + \sigma_i \sigma_{i+2} \exp(L') - \sigma_i \sigma_{i+2} \exp(-L')] \\
&= 2 \exp(L') (\cosh L' + \sigma_i \sigma_{i+2} \sinh L') = 2 \exp(L') \exp(L' \sigma_i \sigma_{i+2})
\end{aligned}$$

Po wykorzystaniu otrzymanej relacji suma statystyczna $Z_N(L)$ otrzymuje formę

$$\begin{aligned}
Z_N(L) &= \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_3=\pm 1} \dots [2 \exp(L') \exp(L' \sigma_1 \sigma_3)] [2 \exp(L') \exp(L' \sigma_3 \sigma_5)] \dots \\
&= [2 \exp(L')]^{N/2} \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_3=\pm 1} \dots [\exp(L' \sigma_1 \sigma_3) \exp(L' \sigma_3 \sigma_5) \dots]
\end{aligned}$$

Stwierdzenie. Wyeliminowanie stanów spinowych w parzystych węzłach sieci powoduje redukcję układu N spinów z oddziaływaniem J (lub L) do układu $N/2$ spinów z oddziaływaniem J' (lub L'). Transformacja Kadanoffa prowadzi do związku

$$Z_N(L) = [2 \exp(L')]^{N/2} Z_{N/2}(L')$$

gdzie $Z_{N/2}(L')$ jest sumą statystyczną układu $N/2$ spinów z oddziaływaniem J' .

Stwierdzenie. Ponieważ jednowymiarowy model Isinga, $N \rightarrow \infty$, otrzymuje się, gdy (por. rozdz. 10).

$$Z_N(L) = [Z(L)]^N = (2 \cosh L)^N$$

więc

$$Z_N(L) = [Z(L)^2]^{N/2} = [2 \exp(L')Z(L')]^{N/2}, \text{ czyli } Z(L)^2 = 2 \exp(L')Z(L')$$

a stąd

$$(2 \cosh L)^2 = 4 \exp(L') \cosh L', \text{ czyli } \cosh^2 L = \exp(L') \cosh L'$$

Stwierzenie. W przypadku jednowymiarowego modelu Isinga transformacja Kadanoffa, która jest określona na podstawie równania

$$\exp(-\beta \mathcal{H}_{L_s}) = [2 \exp(L')]^{N/2} [\exp(L' \sigma_1 \sigma_3) \exp(L' \sigma_3 \sigma_5) \dots]$$

prowadzi do wniosku, że

$$\mathcal{H}_{L_s} = -\frac{1}{2} J' \sum_{i=1}^{N/2} \sigma_{2i-1} \sigma_{2i+1}$$

Hamiltonian zatem po transformacji ma postać taką samą, jak przed transformacją, ale nie jest to prawidłowość ogólna.

Stwierzenie. Na hamiltonian można nakładać wielokrotnie transformację renormalizacji \mathcal{R}_s , $s > 1$, która na ogół jest nieliniowa. Jej złożenie jest równoważne transformacji o zwiększonym parametrze s , tzn. $\mathcal{R}_s \mathcal{R}_{s'} = \mathcal{R}_{s''}$, gdzie $s'' > s, s'$. W przypadku, gdy $s \rightarrow \infty$, otrzymany hamiltonian określa się jako: $\mathcal{H}^* = \lim_{s \rightarrow \infty} \mathcal{R}_s \mathcal{H}$.

Definicja – Hamiltonian \mathcal{H}^* to hamiltonian niezmienniczy względem transformacji \mathcal{R}_s , gdyż $\mathcal{R}_s \mathcal{H}^* = \mathcal{H}^*$, dla każdego s . Jest on tzw. stałym punktem (*fixed-point*) transformacji renormalizacji.

Stwierzenie. Punkt stały \mathcal{H}^* transformacji \mathcal{R}_s charakteryzuje się tym, że wprowadzony na wejściu układu dynamicznego pojawia się na wyjściu $-\mathcal{R}_s \mathcal{H}^* = \mathcal{H}^*$. Punkt natomiast, do którego dążą wartość $\mathcal{R}_s \mathcal{H}^*$ przy kolejnych iteracjach to tzw. atraktor. Ponieważ dla dowolnej transformacji \mathcal{R}_s zachodzi związek $\underbrace{\mathcal{R}_s \mathcal{R}_s \dots \mathcal{R}_s}_{n \rightarrow \infty} \mathcal{H} = \lim_{s \rightarrow \infty} \mathcal{R}_s \mathcal{H} = \mathcal{H}^*$, więc \mathcal{H}^* jest także atraktorem transformacji \mathcal{R}_s . Obszar, w którym każdy element \mathcal{H} przy kolejnych transformacjach \mathcal{R}_s zbliża się do atraktora, jest obszarem przyciągania atraktora lub tzw. dorzeczem atraktora.

Stwierdzenie. Osiągnięcie wartości granicznej \mathcal{H}^* ujawnia własności specyficzne dla punktu krytycznego oraz uniwersalne własności układu. Procedura renormalizacji oznacza powiększanie skali zjawisk i coraz mniejsze obszary uzyskują własności makroskopowe, co w obszarze okołokrytycznym eliminuje szczegóły mikroskopowe.

Stwierdzenie. W punkcie krytycznym L staje się niezmiennicze względem transformacji renormalizacji, zatem $L = L'$. Wynika stąd, że

$$\cosh^2 L = \exp(L) \cosh L, \text{ czyli } \exp(L) = \cosh L$$

Równanie jest spełnione jedynie wówczas, gdy

- $L = \infty$, co zachodzi, gdy $T = 0$,
- $L = 0$, co dla $J > 0$ oznacza, że $T \rightarrow \infty$.

Otrzymane wyniki potwierdzają fakt, że w układach jednowymiarowych z krótkozasięgowym oddziaływaniem nie występują przejścia fazowe.

PRZYKŁAD

Rozważamy d -wymiarowy układ spinów opisany hamiltonianem Ginzburga–Landaua zwanym także funkcjonalem Ginzburga–Landaua, który jest postaci

$$\mathcal{H}(\sigma) = \int d^d \mathbf{x} [a_0 + a_2 \sigma^2 + a_4 \sigma^4 + c(\nabla \sigma)^2 - h \sigma]$$

Gdy pole magnetyczne $h = 0$, hamiltonian $\mathcal{H}(\sigma)$ zależy od trzech parametrów a_2 , a_4 , c , które można oznaczyć w formie wektora $\boldsymbol{\mu} = [a_2, a_4, c]$. W punkcie krytycznym, gdy hamiltonian $\mathcal{H}(\sigma)$ staje się niezmienniczy, wektor $\boldsymbol{\mu}^*$ określa zbiór stałych parametrów, zatem $\mathcal{R}_s \boldsymbol{\mu}^* = \boldsymbol{\mu}^*$ oraz w dowolnym przypadku $\mathcal{R}_s \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}'$.

Niech $\delta \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\mu}^*$ wtedy, gdy stan układu określony wektorem $\boldsymbol{\mu}$ znajduje się bardzo blisko punktu krytycznego $\delta \boldsymbol{\mu}$ jest bardzo małe. Dla małych $\delta \boldsymbol{\mu}$ działanie operatora \mathcal{R}_s można zlinearyzować względem punktu krytycznego i wówczas $\mathcal{R}_s^L \delta \boldsymbol{\mu} = \delta \boldsymbol{\mu}'$, gdzie \mathcal{R}_s^L jest macierzą 3×3 .

Niech $\rho_i(s)$ oraz $\mathbf{e}_i(s)$, $i = 1, 2, 3$, są wartościami własnymi i wektorami własnymi

$$\text{operatora } \mathcal{R}_s^L, \text{ zatem } \delta \boldsymbol{\mu} = \sum_{i=1}^3 t_i \mathbf{e}_i \text{ oraz } \delta \boldsymbol{\mu}' = \mathcal{R}_s^L \delta \boldsymbol{\mu} = \mathcal{R}_s^L \sum_{i=1}^3 t_i \mathbf{e}_i = \sum_{i=1}^3 \rho_i t_i \mathbf{e}_i.$$

Stwierdzenie. Ponieważ $\mathcal{R}_s^L \mathcal{R}_{s'}^L = \mathcal{R}_{ss'}^L$, więc $\rho_i(s) \rho_i(s') = \rho_i(ss')$, z czego wynika, że $\rho_i(s)$ musi być postaci $\rho_i(s) = s^{a_i}$, gdyż $s^{a_i} s'^{a_i} = (s \cdot s')^{a_i}$.

Dowód

Po zróżniczkowaniu obu stron wyrażenia $\rho_i(s)\rho_i(s') = \rho_i(ss')$ po s' i położeniu $s' = 1$ otrzymuje się:

Strona lewa:

$$\left. \frac{d}{ds'} [\rho_i(s)\rho_i(s')] \right|_{s'=1} = \rho_i(s) \left. \frac{d\rho_i(s')}{ds'} \right|_{s'=1} = \rho_i(s) a_i$$

gdzie a_i oznacza stałą wartość pochodnej $\frac{d\rho_i(s')}{ds'}$ dla $s' = 1$.

Strona prawa:

$$\left. \frac{d}{ds'} \rho_i(ss') \right|_{s'=1} = \left. \frac{d\rho_i(ss')}{d(ss')} \right|_{s'=1} = \left. \frac{d\rho_i(s)}{ds} \right|_{s=1}$$

a zatem

$$\rho_i(s) a_i = \left. \frac{d\rho_i(s)}{ds} \right|_{s=1}$$

Aby znaleźć rozwiązanie otrzymanego równania, należy przekształcić je do postaci

$$\frac{d\rho_i(s)}{\rho_i(s)} = a_i \frac{ds}{s}$$

i obustronnie scałkować, wówczas otrzymuje się

$$\ln \rho_i(s) = a_i \ln s + \ln A_i$$

a stąd

$$\rho_i(s) = A_i s^{a_i}$$

gdzie A_i jest stałą całkowania.

Po podstawieniu otrzymanego wyrażenia do wyrażenia $\rho_i(s)\rho_i(s') = \rho_i(ss')$ otrzymuje się równanie $A_i s^{a_i} \cdot A_i (s')^{a_i} = A_i (s \cdot s')^{a_i}$, z którego wynika, że $(A_i)^2 = A_i$, a zatem $A_i = 1$, czyli funkcja $\rho_i(s)$ może być wyłącznie postaci:

$$\rho_i(s) = s^{a_i}$$

Stwierdzenie. Jeżeli $\delta\mu$ należy do podprzestrzeni rozpiętej na wektorach własnych $\{e_i\}$, $i = 1, 2, 3$, a odpowiadające im funkcje własne $\rho_i(s) = s^{a_i}$ mają wykładniki $a_i < 0$, to dla $s \rightarrow \infty$ funkcje $s^{a_i} \rightarrow 0$ oraz $\delta\mu', \delta\mu \rightarrow 0$, co oznacza, że w przypadku gdy wykładniki $a_i < 0$, punkt μ^* jest osiągnięty.

Stwierdzenie. Jeżeli $\delta\boldsymbol{\mu}$ leży w podprzestrzeni, gdzie funkcje własne $\rho_i(s) = s^{a_i}$ mają wykładniki $a_i > 0$, to dla $s \rightarrow \infty$ funkcje $s^{a_i} \rightarrow \infty$ oraz $\delta\boldsymbol{\mu}'$, $\delta\boldsymbol{\mu} \rightarrow \infty$, co oznacza, że w przypadku, gdy wykładniki $a_i > 0$, punkt $\boldsymbol{\mu}$ szybko oddala się od punktu $\boldsymbol{\mu}^*$.

Stwierdzenie. Zastosowanie zaprezentowanych elementów teorii grupy renormalizacyjnej umożliwia wyznaczanie indeksów krytycznych.

PRZYKŁAD

Niech wykładniki funkcji własnych $\rho_i(s) = s^{a_i}$ spełniają nierówności $a_3 < a_2 < 0 < a_1$, wówczas, gdy $s \rightarrow \infty$, $\delta\boldsymbol{\mu}' = s^{a_1} t_1 \mathbf{e}_1$, gdyż pozostałe dwa wyrazy można pominąć jako zanedbywalnie małe. Ponieważ w punkcie krytycznym $\delta\boldsymbol{\mu}' = 0$, więc t_1 powinno być funkcją temperatury taką, że $t_1 \rightarrow 0$, gdy $T \rightarrow T_c$, zatem niech $t_1(T)$ jest funkcją postaci

$$t_1(T) = A_1(T - T_c) + B_1(T - T_c)^2 + \dots = A_1(T - T_c) \left[1 + \frac{B_1}{A_1}(T - T_c) + \dots \right]$$

oraz $A_1 > 0$, wówczas dla $T \rightarrow T_c$ można przyjąć, że $t_1(T) = A_1(T - T_c)$, a stąd

$$\boldsymbol{\mu}'_1 = \boldsymbol{\mu}_1^* + s^{a_1} A_1(T - T_c) \mathbf{e}_1$$

Funkcja $t_1(T) = A_1(T - T_c)$ zależy od odległości stanu układu od punktu krytycznego. Z kolei długość korelacji ξ , która określa rozmiar obszaru uporządkowania, wyraża się wzorem (por. s. 95)

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu},$$

co dla $T > T_c$ umożliwia podstawienie

$$A_1(T - T_c) = X \xi^{-\frac{1}{\nu}}$$

wówczas

$$\boldsymbol{\mu}'_1 = \boldsymbol{\mu}_1^* + s^{a_1} X \xi^{-\frac{1}{\nu}} \mathbf{e}_1 = \boldsymbol{\mu}_1^* + X \frac{\xi^{-\frac{1}{\nu}}}{s^{-a_1}} \mathbf{e}_1 = \boldsymbol{\mu}_1^* + X \left(\frac{\xi}{s} \right)^{\frac{1}{\nu}} s^{a_1 - \frac{1}{\nu}} \mathbf{e}_1$$

Ponieważ w punkcie krytycznym $\xi \rightarrow \infty$ i układ staje się nieczuły na przeskalowanie, tj. $\xi/s = \xi' \propto |T - T_c|^{-\nu}$, więc $a_1 - \frac{1}{\nu} = 0$, a stąd indeks krytyczny $\nu = \frac{1}{a_1}$, gdzie wartość wykładnika a_1 wynika z postaci operatora \mathcal{R}_s^L .

Stwierdzenie. Jeżeli wykładniki funkcji własnych $\rho_i(s) = s^{a_i}$ spełniają nierówności $a_3 < 0 < a_2, a_1$ w układzie pojawia się potrójny punkt krytyczny, w którym istnieją trzy

fazy substancji o tych samych własnościach. Taki punkt potrójny jest obserwowany w roztworach He^4 i He^3 .

Stwierdzenie. W przybliżeniu Gaussa, gdy zaniedbuje się wyraz ϕ^4 , można dla hamiltonianu Ginzburga–Landaua postaci

$$H(\phi) = \frac{1}{2} \int d^d \mathbf{x} [a_2 \phi^2 + (\nabla \phi)^2]$$

przeprowadzić do końca przedstawioną procedurę grupy renormalizacyjnej. Otrzymane indeksy krytyczne mają wartości

$$\eta = 0, \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad \beta = \frac{d+2}{4}, \quad \delta = \frac{d+2}{d-2}$$

gdzie d jest wymiarem przestrzeni.

Stwierdzenie. W przypadku zastosowania modelu ϕ^4 w odniesieniu do hamiltonianu Ginzburga–Landaua, gdy wymiar przestrzeni $d > 4$, przybliżenie Gaussa okazuje się wystarczające. Po wprowadzeniu parametru $\varepsilon = 4 - d$ można rozwinąć asymptotycznie względem ε .

16. KIERUNKI NOWYCH POSZUKIWAŃ

Przejście fazowe ciecz-ciecz, modele teoretyczne, temperatury krytyczne, parametry porządku

Natura przejść fazowych może mieć bardzo niezwykły charakter. Dowodzą tego badania ostatnich lat, których celem jest dogłębne poznanie i wyjaśnienie przejścia fazowego typu ciecz–ciecz występującego w materiałach ciekłokrystalicznych oraz roztworach o ograniczonej mieszalności. Na podstawie zebranych wyników eksperymentalnych opracowano już kilka modeli teoretycznych opisujących własności zarówno w samych przejściach fazowych, jak i zachowanie się układu w obszarach przedprzejściowych. Ważnym obiektem zainteresowań stało się przejście fazowe ciecz izotropowa–faza ciekłokrystaliczna, najczęściej nematyczna lub smektyczna. Na bazie modelu Landaua–de Gennesa opracowano modele opisujące nie tylko jakościowo ale i ilościowo, zarówno liniowe, jak i nieliniowe własności dielektryczne w pobliżu wspomnianego przejścia fazowego. W połowie lat 90. Mukherjee zaproponował model, tj. podał sposób opisu przejścia fazowego ciecz izotropowa–nematyk, który przenosi pewne idee aplikowane do przejścia fazowego w roztworach binarnych o ograniczonej mieszalności z wyraźnie zdefiniowanym punktem krytycznym. W modelu tym krzywe opisujące współistnienie mieszaniny jednorodnej z mieszaniną, rozdzieloną meniskiem wewnątrz fazy ciekłej, tzw. spinodala i binodala, mają punkt wspólny. Gdy przyjmie się, że punkt przejścia fazowego ciecz izotropowa–nematyk leży na hipotetycznej binodali można wyprowadzić równanie stanu dla tzw. układów cieczopodobnych (*fluidlike*), które umożliwia ustalenie wartości istotnych parametrów określających to przejście, a zwłaszcza nieciągłość przejścia fazowego mierzoną jako różnicę pomiędzy temperaturą faktycznego przejścia fazowego (binodala), T_c , a temperaturą hipotetycznego przejścia ciągłego (spinodala), T^* , oraz wykładnik krytyczny opisujący m. in. liniowe własności dielektryczne. Model ten daje się rozszerzyć na przejścia fazowe ciecz izotropowa–smektyk.

Innych ważnym elementem badań natury przejść fazowych jest przejście od cieczy będącej w równowadze termodynamicznej do cieczy przechłodzonej (szklistej). W mo-

delu zaproponowanym przez Fischera, który podaje molekularną interpretację mechanizmów związanych z własnościami cieczy przechłodzonych, zakłada się istnienie tzw. „klasteryów Fischera”. Na podstawie modelu można stwierdzić, że w przechłodzonej cieczy współistnieją wielocząsteczkowe obiekty (klastery) o zamrożonej kompozycji molekularnej, których rozmiary rosną w miarę zbliżania się do temperatury szkła. Klastery pływają w „zwykłej” cieczy, która ostatecznie zamarza w temperaturze szkła, T_g .

Uogólnienie odnoszące się do przejścia fazowego ciecz–ciecz zostało zawarte w modelu Tanaki, który bazuje na założeniu, że ciecz nie jest jednorodnym ośrodkiem, gdyż w dowolnej cieczy istnieją lokalnie faworyzowane struktury współistniejące z normalnymi strukturami cieczy. Dla opisu własności fazowych dowolnego materiału fizycznego definiuje się odpowiedni parametr porządku. Powszechnie przyjmuje się, że dla cieczy najlepszym parametrem porządku jest gęstość ρ , która doskonale opisuje przejście fazowe gaz–ciecz. W modelu Tanaki wprowadza się dwa lub więcej parametrów porządku. Jednym jest gęstość ρ , a pozostałe opisują uporządkowanie wiązań. Parametry porządku wiązań (*bond order parameters*) $S(\mathbf{r})$ opisują geometrię wiązań w konfiguracyjnym układzie współrzędnych. Energia swobodna takiego układu dana jest wyrażeniem

$$F(S) = E - T\Sigma + [SV_S + (1 - S)V_\rho]P$$

gdzie Σ , V_S , V_ρ oznaczają odpowiednio entropię oraz objętości właściwe stanów S i ρ . Punkt krytyczny przejścia ciecz–ciecz określają następujące wartości parametrów: $S_c = 1/2$, $T_c = J/2k$, $P_c = [\Delta E - T\Delta\Sigma]/\Delta V$, gdzie $\Delta E = E_\rho - E_S$, $\Delta V = V_S - V_\rho$, ponadto J jest parametrem opisującym frustrację układu składającego się z dwóch różnych, sąsiadujących ze sobą struktur. Wartości parametrów J oraz ΔE dzielą ciecz na trzy klasy ze względu na położenie punktu krytycznego parametru porządku S . Punkt ten znajduje się w obrębie fazy ciekłej lub stałej, lub jak jest w cieczach przechłodzonych, w obszarze ujemnych ciśnień, kiedy są klasterymi Fischera.

LITERATURA

1. M. TODA, R. KUBO, N. SAITÔ, *Fizyka statystyczna I, mechanika statystyczna stanów równowagowych*, PWN, Warszawa 1991.
2. K. HUANG, *Mechanika statystyczna*, PWN, Warszawa 1987.
3. R. S. INGARDEN, A. JAMIOŁKOWSKI, R. MRUGAŁA, *Fizyka statystyczna i termodynamika*, PWN, Warszawa 1990.
4. J. KLAMUT, K. DURCZEWSKI, J. SZNAJD, *Wstęp do fizyki przejść fazowych*, Wyd. PAN 1979.
6. J. J. BINNEY, N. J. DOWRICK, A. J. FISHER, M. E. J. NEWMAN, *Zjawiska krytyczne. Wstęp do grupy renormalizacji*, PWN, Warszawa 1998.