

Faasimuutoksista

Lee-Yangin teoria

Faasitransitio tapahtuu tarkasti määrättyssä lämpötilassa, joka riippuu tiheydestä, paineesta ja muista systeemin intensiivisistä ominaisuuksista. Koska systeemin tilamuuttujat käyttäytyvät analyyttisesti eri tavoin transitiopisteen eri puolilla, täytyy tilasumman olla ei-analyyttinen transitiopisteessä. Äärelliseen tilavuuteen suljetun äärellisen hiukkasmäärän energiaspektri $\{E_n\}$ on diskreetti, joten kanoninen tilasumma

$$Z_N = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

on argumenttinsa β positiivinen ja positiivisella reaaliakselilla $\beta > 0$ sekä sen ympäristössä analyyttinen funktio. Tällaisessa systeemissä ei niin ollen voi olla tarkkaa faasitransitiopistettä. Faasitransitio voi siis esiintyä vain *termodynaamisella rajalla*, missä

$$V \rightarrow \infty \text{ ja } N \rightarrow \infty \text{ mutta } \frac{N}{V} \rightarrow \rho = \text{vakio.}$$

Leen ja Yangin malli selittää, miten analyyttisen tilasumman lauseke kehittyy kohti ei-analyyttistä muotoa lähestyttäessä termodynaamista rajaa. Tarkastellaan tilavuuteen V suljettujen kovien pallojen systeemiä. Olkoon V_0 yksittäisen pallon tilavuus. Silloin

$$N_m \approx \frac{V}{V_0}$$

on pallojen maksimimäärä. Suurkanoninen tilasumma

$$Z_G(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{N_m} z^N Z(T, V, N)$$

on nyt fugasiteetin

$$z = e^{\beta\mu}$$

N_m -asteinen polynomi. Merkitään lyhyiden vuoksi

$$Z(z) = Z_G(T, V, \mu).$$

Olkoot $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_m}$ polynomin $Z(z)$ nollakohdat. Koska $Z(0) = 1$, on algebran peruslauseen nojalla

$$Z(z) = \prod_{n=1}^{N_m} \left(1 - \frac{z}{\xi_n}\right).$$

Koska $Z(z)$ on reaalinen kun z on reaalinen, täytyy nollakohtien esiintyä konjugaattipareittain, ts. jokaista juurta ξ_n kohti on olemassa juuri ξ_n^* . Termodynaamista rajaa lähestyttäessä tilasumman $Z(z)$ nollakohtien lukumäärä lähestyy ääretöntä. On oletettavissa, että reaaliakseli lähiympäristöineen pysyy nollakohdista puhtaana lukuunottamatta joitakin erillisiä pisteitä. Tällaisissa pisteissä saattavat nollakohdat kerääntyä reaaliakselille saakka. Nollakohtien tiheästi peittämällä alueella tai käyrällä funktio $Z(z)$ on epäanalyyttinen.

Oletetaan, että tilasumman $Z(z)$ reaaliakselin läheisyydessä olevat nollakohdat tiivistyvät käyrälle C . Funktio $Z(z)$ on analyyttinen käyrän molemmin puolin, mutta sen analyyttiset ominaisuudet ovat erilaiset käyrän eri puolilla. Kun käyrällä C olevat nollakohdat tihentyvät jatkumoksi, voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} \ln Z(z) &= \sum_n \ln \left(1 - \frac{z}{\xi_n}\right) \\ &\rightarrow \int_C d\xi w(\xi) \ln \left(1 - \frac{z}{\xi}\right). \end{aligned}$$

Tässä

$$dn = d\xi w(\xi)$$

on nollakohtien lukumäärä käyrän osalla $d\xi$. Tiheys $w(\xi)$ on $\propto N_m \propto V$ ja siten ekstensiivinen suure. Tästä partiofunktion muodosta nähdään selvästi, että $Z(z)$ ei ole analyyttinen, jos z sattuu nollakohtien muodostamalle käyrälle.

Tarkastellaan esimerkkinä tilasummaa, joka pisteen z_0 läheisyydessä käyttäytyy kuten

$$Z(z) \approx e^{\Phi(z)} \cosh \left[\frac{\pi}{b} (z - z_0) \right],$$

kun $\Phi(z)$ on analyyttinen. Tilasumman nollakohdat ovat silloin pisteissä

$$\xi_n = z_0 + ib \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Koska

$$\ln Z(z) = \Phi(z) + \ln \cosh \left[\frac{\pi}{b} (z - z_0) \right]$$

on ekstensiivinen, täytyy argumentin $\pi/b(z - z_0)$ olla ekstensiivinen. Ainoa mahdollisuus on silloin, että $1/b \propto V$. Merkitään

$$b = \frac{v_0}{V},$$

jolloin termodynaamisella rajalla

$$V \rightarrow \infty \text{ eli } b \rightarrow 0 \text{ mutta } v_0 = \text{vakio}$$

saadaan

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln Z &= \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \cosh \left[\frac{\pi V}{v_0} (z - z_0) \right] \\ &\rightarrow \begin{cases} \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \frac{1}{2} + \frac{\pi}{v_0} (z_0 - z), & z < z_0 \\ \frac{1}{V} \Phi(z) + \frac{1}{V} \ln \frac{1}{2} + \frac{\pi}{v_0} (z - z_0), & z > z_0. \end{cases} \end{aligned}$$

Koska suurkanoniselle tilasummalle on voimassa

$$\begin{aligned} pV &= k_B T \ln Z \\ N &= z \frac{\partial \ln Z}{\partial z}, \end{aligned}$$

nähdään, että nyt

$$\begin{aligned} pV &= k_B T \Phi(z) + \frac{\pi}{v_0} k_B T V |z - z_0| \xrightarrow{z \rightarrow z_0} k_B T \Phi(z_0) \\ N &= z \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \pi \frac{V}{v_0} z \operatorname{sgn}(z - z_0). \end{aligned}$$

Kyseessä on siis tyypillinen ensimmäisen kertaluvun faasitransitio, jossa tiheys hyppää määrällä

$$\Delta\rho = \frac{2\pi z_0}{v_0}.$$

Isingin malli

Likipitäin ainoat tarkasti ratkaistavat systeemit ovat Isingin yksi- ja kaksikulotteiset mallit. Tarkastellaan yksikulotteista spinketjua

$$\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow \dots \downarrow N,$$

johon sovelletaan periodisia reunaehtoja, ts. asetetaan

$$\sigma_{N+1} = \sigma_1.$$

Systeemin Hamiltonin operaattori on silloin

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i \\ &= -J \sum_{i=1}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - J \sigma_N \sigma_1 - h \sum_{i=1}^N \sigma_i, \end{aligned}$$

missä kukin spinmuuttuja voi saada arvot

$$\sigma_i = \pm 1.$$

Tilasumma on

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} e^{\beta J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + \beta h \sum_{i=1}^N \sigma_i} \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} \prod_{i=1}^N e^{\beta J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} \beta h (\sigma_i + \sigma_{i+1})}. \end{aligned}$$

Määritellään 2×2 -siirtomatriisi T siten, että

$$T_{\sigma\sigma'} = e^{\beta J \sigma \sigma' + \frac{1}{2} \beta h (\sigma + \sigma')},$$

missä $\sigma, \sigma' = \pm 1$. Tilasumma saadaan nyt muotoon

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \dots \sum_{\sigma_N} T_{\sigma_1 \sigma_2} T_{\sigma_2 \sigma_3} \dots T_{\sigma_N \sigma_1} \\ &= \sum_{\sigma_1} (T^N)_{\sigma_1 \sigma_1} = \text{Tr } T^N. \end{aligned}$$

Matriisimuodosta

$$T = \begin{pmatrix} e^{\beta J + \beta h} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta J - \beta h} \end{pmatrix}$$

nähdään siirtomatriisin olevan symmetrinen. Siten sen ominaisarvot, joiksi helposti saadaan

$$\lambda^{\pm} = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta J) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right],$$

ovat reaaliset. Olkoon S siirtomatriisin T diagonalisoiva ortogonaalimatriisi (muodostetaan T :n ominaisvektoreista), ts.

$$T = S^{-1} \begin{pmatrix} \lambda^+ & 0 \\ 0 & \lambda^- \end{pmatrix} S.$$

Nyt

$$T^N = S^{-1} \begin{pmatrix} (\lambda^+)^N & 0 \\ 0 & (\lambda^-)^N \end{pmatrix} S$$

ja jäljen syklistyysominaisuudesta seuraa, että

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr } T^N = \text{Tr } S S^{-1} \begin{pmatrix} (\lambda^+)^N & 0 \\ 0 & (\lambda^-)^N \end{pmatrix} \\ &= (\lambda^+)^N + (\lambda^-)^N. \end{aligned}$$

Tilasumman logaritmi on

$$\begin{aligned} \ln Z &= \ln \left[(\lambda^+)^N + (\lambda^-)^N \right] \\ &= N \ln \lambda^+ + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \right]. \end{aligned}$$

Koska termodynaamisella rajalla, $N \rightarrow \infty$, on voimassa

$$\left(\frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \rightarrow 0,$$

saadaan siis

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \ln Z \rightarrow N \left[\ln \lambda^+ + \frac{1}{N} \left(\frac{\lambda^-}{\lambda^+} \right)^N \right] \xrightarrow{N \rightarrow \infty} N \ln \lambda^+.$$

Samoin kuin vapaassa spinsysteemissä vapaa energia tulkitaan tässäkin magneettiseksi Gibbsin funktioksi. Spiniä kohti se on

$$\begin{aligned} \frac{G}{N} &= -\frac{k_B T}{N} \ln Z \\ &= -J \\ &\quad -k_B T \ln \left[\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right]. \end{aligned}$$

Muiden termodynaamisten muuttujien tasapainoarvot on laskettavissa Gibbsin funktiosta. Erikoisesti spinmuuttujan keskiarvo on

$$\begin{aligned} \sigma &\equiv \langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{N\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = -\frac{\partial G/N}{\partial h} \\ &= \frac{\sinh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}. \end{aligned}$$

Odotusarvo σ on systeemin *järjestysparametri*: $\sigma = 0$ vastaa spinien täysin stokastista orientoitumista kun taas $|\sigma| = 1$ vastaa tilannetta, missä kaikki spinrit ovat järjestäytyneet yhdensuuntaisiksi.

Järjestysparametri σ vastaa vapaan spinsysteemin magnetisaatiota M kun h vastaa magneettikenttää H . Suskeptiivisyys on silloin analogisesti

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \Leftrightarrow \frac{\partial \sigma}{\partial h}.$$

Pienen kentän rajalla $h \rightarrow 0$ saadaan silloin

$$\chi = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{k_B T} e^{\frac{2J}{k_B T}}.$$

Kytkenän ollessa ferromagneettinen ($J > 0$) systeemi magnetoituu matalissa lämpötiloissa voimakkaasti.

Ulkoisen kentän poistuessa systeemi palaa epäjärjestyneeseen tilaan $\sigma = 0$: siinä ei esiinny *spontaanial symmetriarikkoo*.

Jos kytkenä on antiferromagneettinen ($J < 0$), on polarisoituminen vaimennettu eksponentiaalisesti. Yksiulotteinen Isingin ketju on siis paramagneettinen systeemi, jossa ei esiinny faasimuutosta. Koska se ei kuitenkaan noudata Curien lakia, se ei ole Curien paramagneetti.

Kaksiulotteinen Isingin malli voidaan ratkaista tarkasti yleistämällä siirtomatriisimenetelmä (Onsager, 1944). Osoittautuu, että tässä tapauksessa systeemissä tapahtuu faasimuutos lämpötilassa

$$T_c = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269 J.$$

Ominaislämpö divergoi kriittisessä pisteessä $T = T_c$ logaritmisesti ja faasimuutos on jatkuva.

Monte Carlo-menetelmät

Koska vuorovaikuttavia systeemejä ei yleensä osata ratkaista analyttisesti ovat numeeriset menetelmät ensiarvoisia näiden käsittelyssä. Eräs tärkeä numeeristen menetelmien luokka, *Monte Carlo-menetelmät*, käsittelee vuorovaikuttavia järjestelmiä stokastisilla simuloinneilla. Jatkuvien systeemien, kuten ^3He - ^4He -nesteen ja elektronikaasun, simulointiin sopivat kentäteoriaan pohjautuvat *Greenin funktio-Monte Carlo-menetelmät*. Diskretisoitujen systeemien käsittelyyn soveltuu usein *Metropolisin Monte Carlo-menetelmä*:

- Olkoot systeemin mahdolliset konfiguraatiot

$$j \in J = \{1, 2, \dots, K\}$$

ja niitä vastaavat energiat $E(j)$.

- Muodostetaan konfiguraatioiden ketju $j_1, j_2, \dots, j_n$.
- Valitaan ketjun seuraava, $(n + 1)$:s, konfiguraatio arpomalla mahdollisten konfiguraatioiden joukosta J . Arvonnan tulos, j' , kelpuutetaan, mikäli

- $\Delta E = E(j') - E(j_n) < 0$, niin ilman muuta.
- $\Delta E > 0$, niin vain todennäköisyydellä $\propto e^{-\beta \Delta E}$.

- Ketjun $\{j_n\}$ pituuden N kasvaessa ($N \rightarrow \infty$) kunkin konfiguraation j esiintymistodennäköisyys tulee olemaan

$$P(j) \propto e^{-\beta E(j)}.$$

- Ketju on siten kanoninen ensemble, jota voidaan käyttää odotusarvojen laskemiseen.

Huom. Menetelmässä edellytetään, että systeemin energian ominaistilat tunnetaan. Se soveltuu niin ollen esim. Isingin mallien ja kaikkien klassisten systeemien käsittelyyn.

Jos energiatiloja ei tunneta, on kvantitus sisällytettävä simulointiin.