19. ročník, úloha VI . S ... *kritická teplota* *(8 bodů; průměr 4,50; řešilo 6 studentů)*

a) *Kvalitativně popište, jak se chová tepelná kapacita Isingova modelu s nulovým vnějším magnetickým polem v okolí kritické teploty.*

b) *Podobným postupem, jako jsme vypočítali chování magnetizace m v okolí kritického bodu, určete chování susceptibility χ ($\lim_{B\to 0} \partial m/\partial B$) a závislost magnetizace na magnetickém poli při kritické teplotě.*

c) *Ukažte, že model mřížového plynu vede ke kondenzaci, a určete kritickou teplotu.*

d) *Prozkoumejte model binární slitiny.*

Zadal autor seriálu Matouš Ringel.

a) Ke správnému kvalitativnímu řešení si stačilo uvědomit, že energie při nulovém vnějším poli v přiblížení středního pole závisí pouze na magnetizaci m. Nad kritickou teplotou je magnetizace nulová a vnitřní energie se nemění. Zato pod kritickou teplotou ano, ale pouze pomalu, neboť i m se mění pomalu. Tepelná kapacita tedy rozhodně nemůže divergovat a pouze skočí z nulové na nenulovou hodnotu.

Pro jistotu provedeme i výpočet. K určení chování tepelné kapacity potřebujeme znát chování vnitřní energie. Energii určité konfigurace spinů známe ze seriálu

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i \cdot s_j - B \sum_i s_i \,;$$

magnetické pole B dále položíme rovno nule. Jak víme ze seriálu, model s těmito energiemi lze aproximovat modelem středního pole, kde interakci sousedních spinů nahradíme interakcí každého spinu zvlášť s jakýmsi umělým magnetickým polem. V této aproximaci pro energii platí vzorec (viz seriál) $E = -Jqm \sum_i s_i$, kde m je střední hodnota magnetizace jednoho spinu, $m = \langle s_i \rangle$. Vnitřní energii jsme dříve definovali jako střední hodnotu energie E, již můžeme snadno vypočítat

$$U = \langle E \rangle = -Jqm \langle \sum_i s_i \rangle = -Jqm \sum_i \langle s_i \rangle = -Jqm \cdot Nm = -NJq \cdot m^2 \,.$$

Nad kritickou teplotou je ovšem střední magnetizace m nulová, pročež i vnitřní energie musí být v této aproximaci nulová. V oblasti těsně pod kritickou teplotou jsme v seriálu odvodili závislost $m = \varepsilon^{1/2} \cdot \sqrt{3}$, kde $\varepsilon = (T_\mathrm{C} - T)/T_\mathrm{C}$. Vnitřní energie tedy závisí lineárně na teplotě, čili tepelná kapacita vychází konstantní a nenulová. Tepelná kapacita tedy v kritické teplotě vykazuje skok, nediverguje.

Nakonec jsme si nechali malé překvapení. Tepelná kapacita totiž ve skutečnosti diverguje, a to logaritmicky. To je v rozporu s teorií středního pole. Příčinu rozporu snadno identifikujeme. Při použití středního pole jsme zanedbali korelace mezi sousedními spiny, tj. veličinu $\langle s_i \cdot s_j \rangle$. Nahradili jsme ji interakcí se středním polem, které je ovšem nenulové, pouze pokud střední hodnota spinu vychází nenulová. Nicméně korelace je obecně zcela jistě nenulová i tehdy, když střední hodnota je nulová, přispívá tedy k energii.

b) Jako první krok řešení zde zopakujeme rovnici pro m ze seriálu $m = \operatorname{tgh} \beta(Jqm + B)$. V seriálu jsme dále použili aproximaci $\operatorname{tgh} x \approx x - x^3/3$. Navíc si vzpomeneme, že pro kritickou teplotu jsme našli $\beta_\mathrm{C} Jq = 1$.

Nyní již můžeme snadno určit závislost susceptibility χ na teplotě. Z aproximace $\operatorname{tgh} x$ si vezmeme jenom první člen. Dostaneme tak rovnici $m = \beta(Jqm + B)$. Tuto rovnici jednoduše zderivujeme podle B

$$\frac{\partial m}{\partial B} = \beta Jq \frac{\partial m}{\partial B} + \beta \,,$$

odkud

$$\chi = \lim_{B\to 0} \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{\partial m}{\partial B} = \frac{\beta}{1-\beta Jq} = \frac{1}{Jq}\frac{1}{1/\beta Jq - 1} = \frac{1}{Jq}\frac{1}{\beta_{\mathrm{C}}/\beta - 1} = -\frac{1}{Jq}\cdot \varepsilon^{-1}\,.$$

Takto jsme zjistili, že susceptibilita diverguje, a to nepřímo úměrně vzdálenosti od kritického bodu. Pro úplnost dodejme, že přesné řešení dává místo minus jedničky hodnotu $-7/4$.

Podobně určíme závislost magnetizace na magnetickém poli při kritické teplotě. Jak se však ukáže, nestačí vzít pouze první člen z rozvoje $\operatorname{tgh} x$, neboť bychom dostali rovnici, již nelze splnit pro nenulové B. Druhá nejjednodušší možnost je vzít první dva členy, což také provedeme. Napíšeme rovnici pro m v kritickém bodě, tj. s $\beta Jq = 1$. Rovnice zní

$$m \approx \beta(Jqm + B) - \tfrac{1}{3}(\beta Jqm + \beta B)^3 = m + \beta B - \tfrac{1}{3}(m + \beta B)^3\,.$$

Při zanedbání členu s třetí mocninou bychom dostali rovnici $B = 0$, nyní jsme ovšem předpokládali pravý opak. Člen s třetí mocninou situaci zachrání, dostáváme rovnici

$$3\beta B = (m + \beta B)^3\,,$$

jež nám umožní určit relativní velikost členů m a βB. Předpokládáme, že pole B je slabé, tj. $\beta B \ll 1$. Odtud $(\beta B)^3 \ll \beta B$. Aby šla rovnice splnit, musí na pravé straně dominovat m, vůči kterému pak v závorce můžeme zanedbat βB. Závislost m na B nám pak vyjde

$$m = (3\beta B)^{1/3} \sim B^{1/3}\,.$$

Exaktním výpočtem bychom přišli k exponentu $1/15$ místo $1/3$.

c) Model mřížového plynu je definován energií $E = -J\sum_{\langle i,j\rangle} n_i \cdot n_j$. V textu seriálu jsme naznačili, že se tento model dá převést na model Isingův. V něm pracujeme s proměnnými $s_i = \pm 1$, zatímco zde máme $n_i = 0, 1$. Samozřejmým klíčem k řešení je přepsat si n_i pomocí s_i

$$n_i = \tfrac{1}{2}(1 + s_i)\,.$$

Energii pak přepíšeme na

$$E = -J\sum_{\langle i,j\rangle} n_i\cdot n_j = -\tfrac{1}{4}J\sum_{\langle i,j\rangle}(s_i + 1)\cdot(s_j + 1) =$$
$$= -\tfrac{1}{4}J\sum_{\langle i,j\rangle} s_i\cdot s_j - \tfrac{1}{2}J\sum_{\langle i,j\rangle} s_i - \tfrac{1}{4}J\sum_{\langle i,j\rangle} 1\,.$$

Přitom poslední člen (suma jedniček přes všechny sousedy) je konstanta úměrná qN (N je počet buněk) a můžeme ji vypustit; změníme tím pouze polohu počátku energie, což vždy můžeme. V předposlední sumě $\sum_{\langle i,j\rangle} s_i$ sčítance závisí pouze na indexu i, můžeme proto přesčítat přes všechny sousedy uzlu i; těch je právě q. Přitom však každý pár sousedů započítáme dvakrát, sumu proto musíme podělit dvěma. Celkem dostaneme

$$E = -\tfrac{1}{4}J\sum_{\langle i,j\rangle} s_i\cdot s_j - \tfrac{1}{4}qJ\sum_i s_i\,.$$

To je energie Isingova modelu s vazbovou konstantou $\tilde{J} = J/4$ v magnetickém poli $\tilde{B} = qJ/4$.

Úkolem bylo ještě určit kritickou teplotu, nad kterou nastává kondenzace. Jak však pečliví řešitelé zjistili, šlo o chyták. Např. již v přiblížení středního pole z rovnice pro magnetizaci $m = \mathrm{tgh}\,\beta(\tilde{J}qm + \tilde{B})$ vidíme, že m je při *nenulovém* $\tilde{B}$ nenulové při libovolné teplotě a mění se pozvolně – k fázovému přechodu tedy nedochází. Střední obsazení buňky můžeme z m zjistit transformací $\langle n \rangle = (1 + m)/2$. Ježto $\tilde{B}$ je kladné, je kladné i m, tedy střední obsazení buňky je vždy větší než 1/2.

Popsané řešení je ovšem fyzikálně špatné, neboť nerespektuje konstantní počet částic plynu umístěného v daném objemu. Abychom dostali fyzikálně správný výsledek, je třeba správným způsobem vzít v úvahu proměnný počet částic. Lze postupovat stejně jako v pátém dílu seriálu. Tam jsme našli, že partiční suma systému s proměnným počtem částic je dána v zásadě tím samým vzorcem jako při konstantním počtu částic, avšak s novými energetickými hladinami $E_i - \mu$, kde μ je chemický potenciál (důrazně doporučuji nalistovat si inkriminované místo v pátém dílu). Modifikace získaných vztahů však nebude velká. Do energie nám přibude veličina $-\mu P$, kde P je počet částic v dané konfiguraci. Ten je ovšem roven $\sum n_i$ a vede ke změně magnetického pole $\tilde{B}$. Model se pak chová stejně jako Isingův model s polem $\bar{B} = \tilde{B} + \mu/2$. Správný počet částic lze nastavit vhodnou volbou chemického potenciálu μ. Vidíme, že díky přípustnosti $\bar{B} = 0$ může při vhodných podmínkách nastat fázový přechod.

V reálné situaci částic v nádobě umístěné v gravitačním poli přibyde další nový jev. Těžší (kondenzovaná) fáze se totiž bude soustřeďovat v spodní části nádoby a naopak. Uprostřed nádoby vznikne fázové rozhraní. Pokusíme se popsat rovnovážný stav.

Podmínkou rovnovážné koexistence dvou fází je rovnost jejich chemických potenciálů $\mu_1 = \mu_2$. To zde dokazovat nebudeme, něco si přeci musíte nechat na později, abyste se na vysoké škole vůbec dozvěděli něco nového. Rovnice pro střední magnetizaci v přiblížení středního pole zní

$$m = \mathrm{tgh}\,\beta(\tilde{J}qm + (\tilde{B} + \mu/2))\,.$$

Tato rovnice má obecně právě jedno řešení (nakreslete si přímku a posunutý tgh). Právě v jednom případě, když $\mu = -2\tilde{B}$ a zároveň $\beta\tilde{J}q > 1$ (pod kritickou teplotou), však existují řešení dvě ($\pm m$). Předpokládejme, že na začátku je teplota nižší než kritická a v nádobě máme dvě prostorově oddělené fáze v rovnováze. Zmiňovaná dvě řešení odpovídají stejnému chemickému potenciálu, mohou proto popisovat dvě koexistující fáze. Střední počet částic v jedné buňce (je to veličina úměrná hustotě, takže si ji také tak označíme) je dán vztahem $\varrho = \langle n \rangle = (1+m)/2$. Zápornému m odpovídá málo koncentrovaná fáze – pára – kladnému m naopak kondenzovaná fáze – kapalina.

Pokud budeme teplotu zvětšovat, bude se měnit m, tedy i ϱ, a to až do hodnot $m = 0$, $\varrho = 1/2$. Přitom chemický potenciál zůstává konstantní; konstantní počet částic se udržuje vhodným posouváním fázového rozhraní (změnou poměru množství páry a kapaliny). Jakmile dojdeme do krajního bodu $m = 0$, $\varrho = 1/2$, nebude již žádný rozdíl mezi fázemi a při dalším zvětšování teploty již bude existovat pouze jedna fáze, přičemž konstantní počet částic se nadále udržuje vhodnou volbou μ. Tento krajní bod se nazývá kritickým bodem a znáte jej ze školy.

Obyčejná voda v kritickém bodě má skutečně zajímavé vlastnosti. Její tepelná kapacita diverguje. Divergence korelační délky mezi částicemi (zmiňovaná v seriálu) vede k jevu nazvanému kritická opalescence – voda se v blízkosti kritického bodu mléčně zakalí až do neprůhlednosti. To potvrzuje naše předchozí vývody.

d) Energie modelu binární slitiny je dána následujícím předpisem. Jestliže spolu sousedí dva atomy A, přispívají k energii hodnotou E_{AA}, pokud dva atomy B, přispívají E_{BB}. Pokud sousedí atom A s atomem B, k energii přispěje energie E_{AB}. Zopakujeme ideu předchozího příkladu a pokusíme se tento model přepsat na model Isingův. Spin 1 nechť znamená atom B a spin -1 nechť znamená atom A. Přepis najdeme jednoduše tak, že sestrojíme kombinace dvojic spinu takové, že jsou nenulové, právě když nastává právě jedna z možností sousedění. Tak například kombinace $(s_i+1)(s_j+1)$ je nenulová, pouze když $s_i = s_j = 1$, tedy když spolu sousedí dva atomy B. Podobně $(s_i-1)(s_j-1)$ vypadne, pokud spolu nesousedí dva atomy A. Nakonec kombinace $(s_i-1)(s_j+1)+(s_i+1)(s_j-1)$ bude nulová, pokud budou sousedé stejného typu. Zde jsme museli vzít symetrickou kombinaci, protože jsou přípustné varianty AB i BA. Z těchto primitiv pak snadno sestrojíme výraz pro energii

$$E = \sum_{\langle i,j\rangle} \Big[\tfrac{1}{4}E_{\mathrm{AA}}(s_i-1)(s_j-1) + \tfrac{1}{4}E_{\mathrm{BB}}(s_i+1)(s_j+1) - \\ - \tfrac{1}{4}E_{\mathrm{AB}}\big((s_i-1)(s_j+1)+(s_i+1)(s_j-1)\big)\Big] \,.$$

Pouhým přeuspořádáním členů převedeme tuto energii na Isingův tvar, čímž jsme úlohu vyřešili, neboť chování Isinga známe.

Matouš Ringel
matous@fykos.mff.cuni.cz