מעברי פאזה

28.5.15

1 מעבר פאזה במודל ריצ'רץ' ל-DNA

בתרגיל זה נחקור מודל פשטני ביותר של מולקולת DNA, ונראה שבטמפ' מסוימת ישנו מעבר פאזה בין המצב המוכר של סליל כפול המורכב משני גדילים, לבין מצב שבו הגדילים נפרדים זה מזה (מעבר פאזה זה נקרא מעבר דֶנָטוּרציה, $Denaturation$, ובמולקולות DNA אמיתיות הוא אכן מתרחש בטמפ' של בערך $90°\mathrm{C}$). מטרת התרגיל להדגים כיצד באופן מתמטי מתקבלים מעברי פאזה בפיסיקה סטטיסטית קלאסית. התרגיל יכלול חישוב לא מסובך ביותר של מכניקה סטטיסטית קלאסית בצבר הקנוני.

את מולקולת ה-DNA נמדל (באופן לא מאוד ריאליסטי) כריצ'רץ': זוג הגדילים יכול להיפתח רק מקצה אחד, כך שכל הקשרים בין הגדילים עד נקודה מסוימת פתוחים, וכל הקשרים החל מנקודה זו ואילך סגורים (ראו איור בתחתית). נסמן ב-N את מספר הקשרים (הפתוחים והסגורים) הכולל, וב-n את מיקום הריצ'רץ' (כלומר, את מספר הקשרים הפתוחים). נניח כי לקשר סגור אפס אנרגיה, ואילו לקשר פתוח אנרגיה $\varepsilon > 0$. בנוסף, נניח כי קשר פתוח יכול להימצא באחד מ-g מצבים שונים (בעלי אותה אנרגיה). בדרך זו אנו מביאים בחשבון (באופן גס מאוד) כי כל קשר פתוח מאפשר לגדילים גמישות גדולה יותר מאשר קשר סגור, ולכן לקשרים פתוחים יש יותר מצבים אפשריים מקשרים סגורים. הריצ'רץ' מצומד לאמבט חום בטמפ' T.

1. חשבו את פונקציית החלוקה של הריצ'רץ'.
2. הראו כי מספר הקשרים הפתוחים הממוצע ניתן על ידי

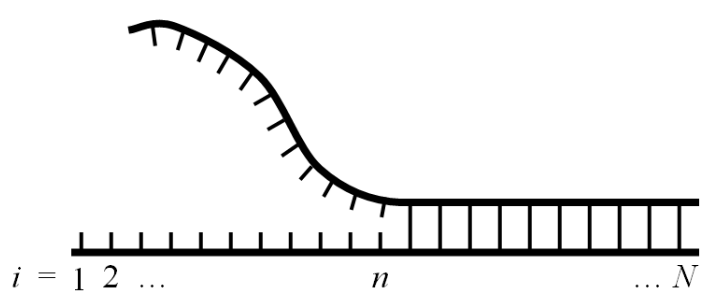
$$\langle n\rangle = \frac{\partial F}{\partial \epsilon}.$$

חשבו את יחס הקשרים הפתוחים הממוצע $x \equiv \langle n\rangle/N$ בגבול $N \to \infty$ (באופן שקול, x הוא המיקום היחסי הממוצע של הריצ'רץ'). הראו כי קיימת טמפ' קריטית אשר מתחתיה $x = 0$ (הריצ'רץ' סגור לגמרי) ומעליה $x = 1$ (הריצ'רץ' פתוח לגמרי). מיצאו את הטמפ' הקריטית, T_c.

3. אנו רואים שכאשר הטמפ' משתנה שינוי מזערי בין $T_c - \Delta T$ לבין $T_c + \Delta T$ (עבור ΔT קטן כרצוננו), מיקום הריצ'רץ' קופץ באופן לא רציף. קפיצה אי־רציפה זו של x היא סימן היכר של מעבר פאזה. במערכת בגודל סופי, הקפיצה ב-x כתלות בטמפ' רציפה אך חדה מאוד. לשם כך ציירו את x עבור $N = 5, 10, 20$, רצוי באותו הגרף עבור טמפ' שנמצאות בסביבת הטמפ' הקריטית. לשם השרטוט נבחר את ערכי הפרמטרים להיות $\epsilon = 1$, $g = 10$ ו־ $k_B = 1$.

תופעה זו נכונה באופן כללי: קפיצות אי־רציפות ממש קיימות רק במערכות בגודל אינסופי. עם זאת, במערכות סופיות אך גדולות מספיק, הקפיצה הרציפה כה חדה שבאופן מעשי לא ניתן להבדיל בינה לבין קפיצה אי־רציפה.

4. חשבו את האנרגיה ואת קיבול החום.
5. מהו הסדר של מעבר הפאזה?



פתרון:

1. עבור מיקום ריצ'רץ' n, אנרגית המערכת: $E(n) = \epsilon n$.

מספר המצבים של המערכת: $\Omega(n) = g^n$ (מכיוון שלכל אחד מהקשרים הפתוחים יש g מצבים, וכל קומבינציה של מצבים של קשרים פתוחים אפשרית).

לכן פונקצית החלוקה הקנונית היא:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^{N} \Omega(n) e^{-\beta E(n)} = \sum_{n=0}^{N} g^n e^{-\beta\epsilon n} = \sum_{n=0}^{N} \left(ge^{-\beta\epsilon}\right)^n = \frac{1-\left(ge^{-\beta\epsilon}\right)^{N+1}}{1-ge^{-\beta\epsilon}} \equiv \frac{1-q^{N+1}}{1-q}$$

כאשר במעבר האחרון השתמשנו בנוסחת סכום של סדרה הנדסית עם מנה $q = ge^{-\beta\epsilon}$ ואיבר ראשון a_0:

$$\sum_{n=0}^{N} a_0 q^n = \frac{a_0(1-q^{N+1})}{1-q}$$

.

2. ראשית נראה שמספר הקשרים הפתוחים הממוצע שווה לנגזרת האנרגיה החופשית לפי ϵ:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{N} nP(n) = \sum_{n=0}^{N} n\frac{g^n e^{-\beta\epsilon n}}{\mathcal{Z}} = -\frac{1}{\beta}\frac{1}{\mathcal{Z}}\frac{\partial}{\partial\epsilon}\underbrace{\sum_{n=0}^{N} g^n e^{-\beta\epsilon n}}_{=\mathcal{Z}} = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \log\mathcal{Z}}{\partial\epsilon} = \frac{\partial F}{\partial\epsilon}$$

האנרגיה החופשית:

$$F = -\frac{1}{\beta}\log\left(\frac{1-q^{N+1}}{1-q}\right)$$

ולכן מספר הקשרים הפתוחים הממוצע:

$$\langle n \rangle = -\frac{(N+1)q^{N+1}}{1-q^{N+1}} + \frac{q}{1-q}$$

נחלק ב־N כדי לקבל את יחס הקשרים הפתוחים הממוצע:

$$x = \frac{\langle n \rangle}{N} = -\frac{N+1}{N}\frac{q^{N+1}}{1-q^{N+1}} + \frac{1}{N}\frac{q}{1-q}$$

בגבול של N גדול, האיבר השני שואף לאפס. ערך האיבר הראשון תלוי ב־q:

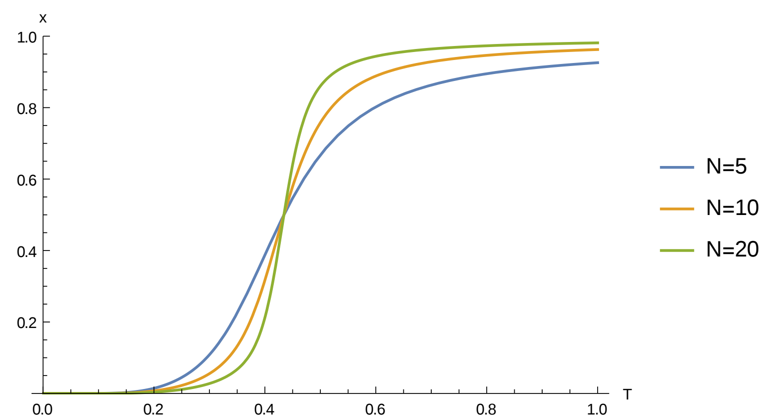
$$x \underset{N\to\infty}{\to} \begin{cases} 0 & q = ge^{-\beta\epsilon} < 1 \\ 1 & q = ge^{-\beta\epsilon} > 1 \end{cases}$$

הטמפרטורה הקריטית מקיימת $ge^{-\beta\epsilon} = 1$, לכן: $T_c = \frac{\epsilon}{k_B \log(g)}$.

את הערך של הטמפ' הקריטית ניתן להבין באופן אינטואיטיבי על ידי השוואת ה"מחיר" האנרגטי של קשר פתוח עם ה"רווח" האנטרופי שלו. על כל קשר פתוח "משלמים" אנרגיה של ε, אך "מרוויחים" אנטרופיה של $s = k_B \ln g$

(שכן יש g מצבים אפשריים לקשר הפתוח). מעבר הפאזה מתקבל כאשר $\varepsilon \approx Ts$ (זהו כמובן שיקול מאוד איכותי ולא ניתן להשתמש בו כדי למצוא ביטוי נכון לטמפ' הקריטית). כפי שמתרחש לרוב בפיסיקה סטטיסטית, התנהגות המערכת בגבול התרמודינמי נקבעת על ידי התחרות שבין האנרגיה לאנטרופיה. אולם במערכות שבהן נתקלנו בעבר, תחרות זאת בין האנרגיה לאנטרופיה לא הולידה מעברי פאזה. מדוע כאן היא כן? הסיבה היא שעד היום נתקלנו לרוב במערכות ללא אינטראקציות, שבהן המצב של כל חלקיק נקבע באופן בלתי תלוי במצב האחרים. בשל כך, התנהגות המערכת הממוצעת משתנה באופן רציף עם שינוי הטמפ'. במערכת שלנו, האילוץ שמחייב את כל הקשרים מלבד אחד להתנהג בדיוק כמו שכניהם יוצר אינטראקציה בין הקשרים השונים, והיא זו שמאפשרת את מעבר הפאזה.
שימו לב שכאשר $g = 1$, אין מעבר פאזה ($T_c = \infty$). זאת מכיוון שאין יתרון אנטרופי לקשר פתוח על פני קשר סגור.

3. שרטוט x עבור $N = 5, 10, 20$ כאשר $\epsilon = 1$, $g = 10$ ו־ $k_B = 1$:



ניתן לראות שככל ש־N גדול יותר, השינוי ב־x כפונקציה של הטמפרטורה חד יותר.

4. עבור $N >> 1$, האנרגיה היא פונקצית מדרגה:

$$E = \epsilon\langle n\rangle = N\epsilon\Theta(T - T_c)$$

קיבול החום:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = N\epsilon\delta(T - T_c)$$

קיבול החום מתבדר במעבר הפאזה.

5. מכיוון ש־x ו־E, שהן נגזרות ראשונות של האנרגיה החופשית, אינן רציפות במעבר הפאזה, זהו מעבר פאזה מסדר ראשון.

2 מודל lattice gas

זהו מודל פשוט לגז במרחב דיסקרטי. נראה שניתן לקבל ממודל כזה תכונות של גז אידיאלי. נגדיר את המודל:
N חלקיקים נמצאים על גבי סריג d מימדי. ניתן לחשוב על כך כעל חלוקה של המרחב לקוביות, כאשר כל חלקיק ממוקם בקוביה שבתוכה מרכז המסה שלו. נסמן את מספר הקוביות (אתרים) ב־M. כל מצבי המערכת שווי אנרגיה. נעבוד בגבול של גז דליל: $N << M$. בגבול זה, בקירוב טוב כל אתר בסריג מאוכלס בחלקיק אחד או באפס חלקיקים. בנוסף, נסמן את הנפח של כל אתר ב־ν. לכן נפח המערכת: $V = \nu M$.

מספר המצבים האפשריים של המערכת הוא מספר האפשרויות לבחירת N האתרים המאוכלסים בחלקיק מתוך M האתרים: $\Omega(M,N)=\binom{M}{N}$
לכן אנטרופית המערכת:

$$\begin{aligned} S &= k_B\log\binom{M}{N} = k_B\Big(M\log M - N\log N - (M-N)\log(M-N)\Big) \\ &= k_B\Big(M\log\big(\frac{M}{M-N}\big) + N\log\big(\frac{M-N}{N}\big)\Big) \\ &= k_B\Big(-M\log\big(1-\frac{N}{M}\big) + N\log\big(\frac{M}{N}-1\big)\Big) \end{aligned}$$

ניקח את הגבול $M>>N$:

$$S \underset{M>>N}{\cong} k_B\Big(N + N\log\big(\frac{M}{N}\big)\Big)$$

כאשר השתמשנו בפיתוח טיילור: $\log(1-x)\underset{x<<1}{\cong}-x$.
מכאן נקבל את משוואת המצב של הגז:

$$\frac{P}{T} = \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{\nu}\frac{\partial S}{\partial M} = \frac{1}{\nu}k_B\frac{N}{M} = \frac{Nk_B}{V} \Rightarrow PV = Nk_BT$$

זוהי משוואת המצב המוכרת של גז אידיאלי.

מדוע זהו מודל מעניין? מכיוון שהוא פשוט אך עדיין מתאר נכון תכונות מסוימות של גז חלקיקים. לדוגמא, אפשר למדל באמצעותו מולקולות בתמיסה וריאקציה על משטח. על ידי הוספת אינטראקציות בין החלקיקים, ניתן למדל אף את מעבר הפאזה גז־נוזל. המודל עם אינטראקציות מוגדר כך: האנרגיה הפוטנציאלית של זוג חלקיקים היא $+\infty$ אם הם באותו אתר, $-\epsilon$ אם הם באתרים שכנים, ו־0 אחרת. בשל תכונת האוניברסליות של מעברי פאזה, מודל lattice gas עם אינטראקציות מתנהג ליד מעבר הפאזה באופן דומה לחומר מציאותי, אף על פי שהוא פשוט מאוד. אינטואיטיבית ניתן להבין זאת: האנרגיה הקינטית של הגז מתנהגת באופן רציף ולא היא הגורם לסינגולריות במעבר הפאזה, ולכן השמטתה אינה משפיעה על תכונות מעבר הפאזה. בנוסף, בסביבת מעבר הפאזה יש קורלציות ארוכות טווח ולכן חשיבות המיקום המדויק של כל חלקיק פחותה, והחלוקה של המרחב לקוביות אינה משמעותית.

תכונה שימושית של מודל זה היא שהוא שקול (ניתן להראות זאת באמצעות החלפת משתנה פשוטה) למודל Ising של מערכות מגנטיות, שנחקר רבות ואותו תראו בהמשך הקורס. כך ניתן להסיק ממה שידוע על מודל Ising על מעבר הפאזה גז־נוזל. ההקבלה בין המודלים:

מודל Ising	lattice gas
מספר הספינים	מספר האתרים
מספר הספינים $\downarrow$	מספר החלקיקים