

V 1D ni faznih prehodov (seveda so)!

# Kittlov model faznega prehoda v 1D

Žiga Kos

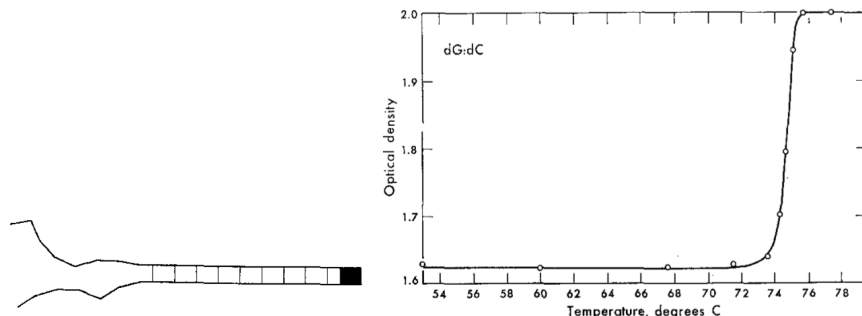
19. november 2013

## 1 Uvod

Perron-Frobeniusov izrek ima za posledico, da v eni dimenziji homogen sistem s sklopitvijo kratkega dosega ter “hard-core” odbojem ne bo imel faznega prehoda. Vendar ima Perron-Frobeniusov izrek določene pogoje, ki niso vedno izpolnjeni. Zato so fazni prehodi v eni dimenziji vendarle mogoči. Tak biofizikalni primer je podal tudi Charles Kittel. Gre za preprost model spajanja dvojne vijačnice molekule DNK.

## 2 Kittlov model

Dvojna vijačnica DNK se lahko na koncih razcepi (slika 1). V vodni raztopini bo večje število takih dogodkov povzročilo povečanje optične gostote raztopine. Graf optične gostote v odvisnosti od temperature kaže značilnosti faznega prehoda.



Slika 1: Razcep dvojne vijačnice ter povečanje optične gostote raztopine

Naj imata obe verigi DNK, ki sta povezani v dvojno vijačnico med seboj maksimalno N vezi. Vsaka vez naj bo bodisi sklenjena ali odprta. Za lažje računanje bomo privzeli, da je N-ta vez vedno sklenjena. Naj bo  $p$  število odprtih vezi. Če so vse prejšnje vezi odprte, je potrebno  $\epsilon$  energije, da se odpre še ena vez. Če pa prejšnja vez ni odprta, je za to potrebno

neskončno energije. Vsaka odprta vez je  $G$ -krat degenerirana, kjer je  $G$  reda velikosti  $10^4$ . Ta degeneracija je posledica proste rotacije, kar ni povsem v skladu z enodimenzionalnostjo modela, vendar za  $G = 1$  faznega prehoda ni.

### 3 Prehodna matrika

Eden izmed pogojev Peron-Frobeniusove metode je, da se vse vrednosti prehodne matrike pozitivne. Temu se lahko izognemo ter dovolimo tudi ničelne vrednosti, če je prehodna matrika nerazcepna. Za nerazcepno matriko  $\mathbf{A}$  velja, da ne obstaja taka permutacijska matrika  $\mathbf{P}$ , tako da je

$$\mathbf{P}^T \mathbf{A} \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y} \\ 0 & \mathbf{Z} \end{pmatrix},$$

kjer sta  $\mathbf{X}$  in  $\mathbf{Y}$  kvadratni matriki. Ker so v prehodni matriki običajno členi oblike  $e^{-\beta x}$ , bo Peron-Frobeniusova metoda delovala. V tem primeru ne bo faznega prehoda v 1D.

Nerazcepnost lahko ugotovimo tudi s pomočjo teorije grafov. Nenegativni matriki  $\mathbf{A}$  zamenjamo vse neničelne elemente z 1. Nato narišemo usmerjen graf, kateremu je ta nova matrika adjescentna ( $a_{ii} \rightarrow$  zanka na  $i$ -ti točki,  $a_{ij} \rightarrow$  povezava od  $i$ -te do  $j$ -te točke). Graf je močno povezan (obstaja povezava med vsakim parom točk v obe smeri) natanko tedaj, ko je  $\mathbf{A}$  nerazcepna.

Enakovreden pogoj za nerazcepno matriko pa je, da za vsak par indeksov  $i, j$  obstaja tako naravno število  $m$ , da bo  $(\mathbf{A}^m)_{i,j} \neq 0$ .

Hamiltonov operator Kittlovega modela lahko zapišemo kot:

$$H = \epsilon(1 - \delta_{s_1,0}) + \sum_{i=2}^{N-1} (\epsilon + V_0 \delta_{s_{i-1},0})(1 - \delta_{s_i,0}),$$

kjer je  $V_0 = \infty$ . Za  $s_i = 0$  velja, da je vez zaprta,  $s_i = 1, 2, \dots, G$  pa so degenerirano odprta stanja vezi. Fazno vsoto lahko zapišemo

$$\begin{aligned} Z &= \text{tr} e^{-\beta H} \\ &= \sum_{\text{konfig.}} e^{-\beta \epsilon(1 - \delta_{s_1,0})} \prod_{i=1}^{N-2} e^{-\beta \epsilon(1 - \delta_{s_{i+1},0})} [1 + (e^{-\beta V_0} - 1) \delta_{s_i,0} (1 - \delta_{s_{i+1},0})]. \end{aligned}$$

Prehodna matrika je

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{s,s'} &= e^{-\beta \epsilon(1 - \delta_{s',0})} [1 - \delta_{s,0} (1 - \delta_{s',0})] \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & a & \dots & a \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & a & \dots & a \end{pmatrix} \end{aligned}$$

in je dimenzije  $(G + 1) \times (G + 1)$ .

Uporaba metode s prehodno matriko reševanje Kittlovega problema nepotrebno zaplete, zato se bomo tu ustavili. Lahko pa pokažemo, da je  $\mathbf{K}$  nerazcepna. Torej je fazni prehod možen, ne pa nujen.

Kvadrat prehodne matrike je enak:

$$\mathbf{K}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 + Ga & Ga^2 & \dots & Ga^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 + Ga & Ga^2 & \dots & Ga^2 \end{pmatrix}.$$

Vidimo, da se ničle v zgornji vrstici pri množenju matrike same s seboj ohranjajo. Tako pogoj  $(\mathbf{A}^m)_{i,j} \neq 0$  ni izpolnjen. Prehodna matrika je razcepna, torej Perron-Frobeniusove metode ne moremo uporabiti.

## 4 Izračun termodinamičnih količin Kittlovega modela

### 4.1 Particijska funkcija

Vsaka odprta vez je  $G$ -krat degenerirana. Torej je skupna degeneracija  $p$  odprtih vezi  $G^p$ . Particijsko funkcijo zato zapišemo:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{p=0}^{N-1} G^p e^{-\beta p \epsilon} \\ &= \sum_{p=0}^{N-1} (Ge^{-\beta \epsilon})^p \\ &= \frac{1 - x^N}{1 - x}, \end{aligned}$$

kjer smo definirali  $x = Ge^{-\beta \epsilon}$ .

### 4.2 Število odprtih vezi

Zapišimo termodinamsko pričakovano vrednost števila odprtih vezi.

$$\langle p \rangle = \frac{\sum_p p x^p}{\sum_p x^p} = x \frac{d}{dx} \ln Z = \frac{Nx^N}{x^N - 1} - \frac{x}{x - 1}$$

Kritična točka je očitno  $x_c = 1$ . Okoli nje uporabimo razvoj  $x = 1 + \eta$ .  $Z$  lahko okoli kritične točke razvijemo v

$$N \left( 1 + \frac{N-1}{2} \eta + \frac{(N-1)(N-2)}{3!} \eta^2 + \dots \right)$$

ter nato

$$\ln Z = \ln N + \frac{1}{2}N\eta + \frac{1}{24}N^2\eta^2 + \dots$$

Pričakovano število odprtih vezi pa razvijemo:

$$\langle p \rangle = x \frac{d}{d\eta} \ln Z = \frac{N}{2} \left( 1 + \frac{1}{6}N\eta + \dots \right).$$

V kritični točki velja  $\langle p \rangle = \frac{N}{2}$ . Izračunajmo še strmino spreminjanja  $\langle p \rangle$  na število delcev v kritični točki.

$$\frac{1}{N} \frac{d\langle p \rangle}{d\eta} = \frac{1}{12}N + \mathcal{O}(\eta^2) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \infty$$

### 4.3 Temperatura prehoda

Iz  $x = Ge^{-\beta_c \epsilon} = 1$  sledi

$$\beta_c = \frac{\ln G}{\epsilon}.$$

Temperatura prehoda bo končna, če je  $G > 1$ . Izračunajmo še pričakovano število odprtih vezi pri visoki in nizki temperaturi.

$$\langle p \rangle \xrightarrow{x \gg 1} N - 1$$

$$\langle p \rangle \xrightarrow{x \ll 1} \frac{x}{1 - x}$$

Pri visoki temperaturi se vijačnica DNK povsem odpre, medtem ko pri nizki temperaturi število odprtih vezi ni odvisno od dolžine vijačnice.

### 4.4 Verjetnost, da so odprte vse vezi

To verjetnost označimo s  $P$ . Zapišemo lahko:

$$P = \frac{x^{N-2}}{Z} = x^{N-1} \frac{x-1}{x^N-1}.$$

Zelo blizu prehoda, kjer je  $N\eta \ll 1$ , velja:

$$P \xrightarrow{N\eta \ll 1} \frac{1}{N} + \eta$$

$$P(x_c) = \frac{1}{N}$$

Torej je zelo majhen delež DNK verig popolnoma odprt ob temperaturi faznega prehoda. Za visoke temperature pa velja

$$P \xrightarrow{x^N \gg 1} 1 - \frac{1}{x}.$$

---

## 4.5 Entropija

Iz enačb  $Z = e^{-\beta G}$  in  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{p,V}$  sledi

$$\begin{aligned}\frac{S}{k_b} &= T \frac{\partial}{\partial T} \ln Z + \ln Z \\ &= x \ln\left(\frac{G}{x} \frac{d}{dx} \ln Z + \ln Z\right) \\ &= \ln\left(\frac{G}{x}\right) \langle p \rangle + \ln \frac{1-x^N}{1-x}\end{aligned}$$

Okoli kritične točke pa velja

$$\frac{S}{k_b} \xrightarrow{N\eta \ll 1} \ln(G) \langle p \rangle.$$

## 4.6 Toplotna kapaciteta

$$c = T \frac{dS}{dT} = x \ln\left(\frac{G}{x}\right) \frac{dS}{dx}$$

Toplotna kapaciteta v bližini faznega prehoda limitira proti

$$c \xrightarrow{N\eta \ll 1} Nk_b (\ln G)^2 \left[ \frac{N}{12} + \mathcal{O}(N^3 \eta^2) \right].$$

Torej gre kapaciteta na vez v bližini faznega prehoda proti neskončnosti.

## 4.7 Veriga, ki se lahko odvija z obeh strani

Do zdaj smo dovolili, da se veriga DNK lahko odvija le iz ene strani. Izkaže se, da če dovolimo odvijanje z obeh strani, ni bistvene spremembe v obnašanju termodinamskih količin.

Degeneracija energijskega stanja se poveča  $(p+1)$ -krat.

$$Z = \sum_{p=0}^{N-1} (p+1) G^p e^{-\beta p \epsilon}$$

Temu moramo dodati še člen, ki opiše, če je veriga popolnoma odvita in je oblike  $G^N e^{-N\beta \epsilon}$ . Za dovolj dolgo verigo lahko ta člen zanemarimo. Novo fazno vsoto lahko izračunamo ter dobimo:

$$Z = \frac{1 - (N+1)x^N + Nx^{N+1}}{(1-x)^2}.$$

V bližini faznega prehoda velja:

$$\begin{aligned}\ln Z &= \ln \frac{1}{2} N^2 + \frac{2}{3} N \eta + \frac{1}{36} N^2 \eta^2 + \dots \\ \langle p \rangle &= \frac{2}{3} N \left( q + \frac{1}{12} N \eta + \dots \right)\end{aligned}$$

V primerjavi z izrazi za poenostavljen primer se spremenijo le konstante.

---

## 5 Literatura

- C. Kittel, American Journal of Physics **37**, 917 (1969)
- J. A. Couesta in A. Sanchez, Journal of Statistical Physics **115**, 869 (2004)
- [http://http://en.wikipedia.org/wiki/Perron-Frobenius\\_theorem](http://http://en.wikipedia.org/wiki/Perron-Frobenius_theorem), citirano dne 5.11.2013