

Teoria de les transicions de fase de Yang i Lee

Ricard Alert Zenón

Ampliació de física estadística. Facultat de Física de la Universitat de Barcelona. 12 d'octubre de 2010



1 Fonaments de la teoria

1.1 Singularitats termodinàmiques i zeros de la funció de partició grancanònica

La teoria de Yang i Lee fa un anàlisi de la funció de partició grancanònica d'un sistema termodinàmic que permet predir l'existència d'una transició de fase en el límit termodinàmic.

Una transició de fase en un sistema termodinàmic es caracteritza experimentalment per l'aparició de singularitats en les diverses funcions termodinàmiques. Aquest fet sembla paradoxal si pensem que aquestes funcions es calculen a partir de les funcions de partició i aquestes són analítiques respecte tots els seus arguments. El quid de la qüestió rau en el límit termodinàmic. Malgrat que les funcions de partició siguin analítiques, la funció límit de la successió de funcions de partició que sorgeix en tendir al límit termodinàmic no té per què ser-ho. De fet, això quadra amb les propietats conegudes de $\tilde{f}$. Aquesta quantitat ja conté el límit termodinàmic, i cap de les seves propietats (de concavitat, etc.) prohibeix que contingui discontinuïtats o punts no derivables de qualsevol ordre. Aquest fet, doncs, permetria la presència de divergències en les altres funcions termodinàmiques i explicaria la presència de transicions de fase enteses d'aquesta manera. És important remarcar que, segons aquest argument, les transicions de fase són una conseqüència del límit termodinàmic.

Anem a veure, doncs, quines condicions s'han de donar sobre la funció de partició per tal que hi hagi una transició de fase. Farem l'anàlisi en la col·lectivitat grancanònica, aprofitant que el resultat ha de ser independent de la col·lectivitat en el límit termodinàmic ja que totes elles són equivalents en aquest límit. En la col·lectivitat grancanònica, l'equació d'estat d'un sistema hidrostàtic és, en forma paramètrica:

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \\ n \equiv \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

on P és la pressió, T la temperatura, V el volum, $\mathcal{Z}$ la funció de partició grancanònica, z la fugacitat, n la densitat de partícules i v el volum per partícula.

Així doncs, les singularitats apareixeran quan la funció de partició grancanònica s'anul·li, ja que llavors el seu logaritme divergeix.

1.2 Anàlisi d'un sistema no termodinàmic

Per començar hem de veure quins valors dels paràmetres aconseguen anular la funció de partició grancanònica. Analitzarem primer aquest problema per a un sistema de volum finit, V . El hamiltonià del sistema serà de la forma

$$H(\vec{q}, \vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + H'(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{k < j}^N U(r_{k,j}) \quad (2)$$

on

$$\vec{p} \equiv (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N), \quad \vec{q} \equiv (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) \quad (3)$$

Considerem que entre les partícules del sistema hi actua un potencial d'interacció a parelles amb les següents característiques:

$$U(r \leq d_0) = \infty, \quad -U_0 < U(d_0 < r < R_0) < 0, \quad U(r \geq R_0) = 0 \quad (4)$$

on $0 < U_0 < \infty$ és una constant finita i positiva.

A causa de la part d'esferes dures d'aquest potencial, les partícules tenen volum i, per tant, en un volum finit només hi cabran un cert nombre finit de partícules, diguem-ne $M(V)$. Si hi hagués més partícules que aquest màxim, l'energia es faria infinita perquè algunes d'elles estarien en la regió d'esferes dures d'alguna altra, amb la qual cosa la funció de partició, $Z_N(T, V)$, s'anul·laria. Així doncs

$$Z_k(T, V) = 0 \quad \forall k > M \implies \mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N = \sum_{N=0}^M z^N Z_N \quad (5)$$

Ara ja podem analitzar els zeros, z_j , de la funció de partició grancanònica, que s'ha convertit en un polinomi en z on els coeficients són les funcions de partició canòniques:

$$\mathcal{Z}(z_j, T, V) = 0 \quad (6)$$

Com que les funcions de partició són positives, els zeros de la funció de partició grancanònica no poden estar sobre el semieix real positiu, ja que un nombre real positiu elevat a qualsevol potència natural segueix sent positiu:

$$Z_N(T, V) > 0 \quad \forall k \leq M \implies z_j \notin \mathbb{R}^+ \quad (7)$$

I com que les funcions de partició canòniques (els coeficients del polinomi) són reals, els zeros apareixeran en valors negatius simples o bé a parelles de valors complexos conjugats:

$$\left. \begin{array}{l} z_j \notin \mathbb{R}^+ \\ Z_k(T, V) \in \mathbb{R} \end{array} \right\} \implies z_j \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}^+ \quad (8)$$

Llavors, deixant que $z \in \mathbb{C}$ prengui valors complexos, podem construir la prolongació analítica de $\mathcal{Z}(z, T, V)$ al pla complex, $\mathbb{C}$:

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \prod_{j=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_j}\right) \quad (9)$$

Segons la distribució dels zeros al pla complex donada per (8)

$$\ln \mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{j=1}^M \ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) \quad (10)$$

és analítica a una regió

$$R = \left\{ z \in \mathbb{C}; \operatorname{Re} z \geq 0, |\operatorname{Im} z| < \min_{\{z_j\}} |\operatorname{Im} z_j| \right\} \quad (11)$$

de manera que $P(z, T)$ és analítica en R . La pressió hauria de ser contínua fins i tot en una transició de fase per tal de garantir l'equilibri (mecànic), mentre que les seves derivades podrien ser discontinües. En aquest cas, però:

$$P(z, T) > 0 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_T = \frac{k_B T}{V} \frac{1}{\mathcal{Z}(z, T, V)} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}(z, T, V)}{\partial z} \right)_T = \frac{k_B T N}{V z} = \frac{k_B T}{v z} > 0 \quad (13)$$

|

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_T \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_T \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_T} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)_T &= -V \frac{1}{(z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V))^2} \partial_z (z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V)) = \\ &= -\frac{v}{z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V)} \frac{z \partial_z (z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V))}{z} = \\ &= -\frac{v}{z^2 \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V)} \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) = -\frac{v}{z N} \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

Per tant

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{k_B T}{v z} \frac{z N}{v \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right)} = -\frac{1}{v \kappa_T} \leq 0 \quad (17)$$

ens garanteix l'estabilitat del sistema. Hem utilitzat la relació

$$\frac{k_B T N \kappa_T}{v} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \geq 0 \quad (18)$$

Així doncs, segons totes aquestes relacions, cap funció termodinàmica presenta singularitats per als valors físics de $z \in \mathbb{R}^+$ i, per tant, un sistema de volum finit no té transicions de fase. Això posa de manifest que aquestes apareixeran únicament en el límit termodinàmic.

1.3 Límit termodinàmic. Teoremes de Yang i Lee

Quan ens trobem davant d'un sistema termodinàmic, de volum i nombre de partícules tendint a infinit, el grau del polinomi que constitueix la funció de partició creix indefinidament, de manera que el nombre de zeros de la funció de partició grancanònica augmenta. A mesura que fem créixer el volum també canvia la distribució en el pla complex dels zeros ja presents. D'aquesta manera, en el límit termodinàmic, una parella conjugada de zeros complexos (o una col·lecció d'elles) pot tendir a l'eix real. Si això succeeix, en el límit termodinàmic hi ha zeros de la funció de partició grancanònica sobre l'eix real, fet que provoca la divergència de les funcions termodinàmiques i que s'interpreta com una transició de fase.

Una altra manera de veure l'aparició d'una transició de fase en el límit termodinàmic és a través de l'equació d'estat:

$$\left. \begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \\ n \equiv \frac{1}{v} &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

En la segona equació només podrem commutar el límit i la derivada quan la convergència al límit sigui uniforme. Si ens trobéssim en aquest cas, tindríem les mateixes condicions d'analicitat que pel cas d'un sistema de volum finit i no hi hauria transicions de fase. Tanmateix, en les regions on aquesta convergència uniforme no es doni hi podrem tenir una transició de fase, ja que no estarà garantida l'analicitat de les funcions termodinàmiques. Per mitjà de l'estudi d'aquests límits, dos teoremes de Yang i Lee caracteritzen les condicions per a la presència de transicions de fase. Enunciem aquests teoremes a continuació i les demostracions es duran a terme a la secció següent.

1.3.1 Teorema 1

El primer teorema de Yang i Lee diu

$$\forall z > 0 \quad \exists F_\infty(z, T) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \quad (20)$$

on $F_\infty(z, T)$ és contínua i no decreixent respecte z així com independent de la forma del volum V del sistema sempre que la superfície d'aquest no creixi més ràpidament que $V^{2/3}$ (per tal de poder negligir els efectes de la frontera en el límit termodinàmic).

1.3.2 Teorema 2

El segon teorema de Yang i Lee diu

$$\left. \begin{aligned} R \subset \mathbb{C}(z) \\ S = R \cap \mathbb{R}^+ \end{aligned} \right\} z_j \notin R; j = 1, \dots, M(V \rightarrow \infty) \implies$$

$$\implies \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \text{ convergeix uniformement i és analític } \forall z \in R \quad (21)$$

1.3.3 Interpretació física dels teoremes

D'aquesta manera, segons ambdós teoremes, queda definida una fase termodinàmica com aquella regió S on les quantitats termodinàmiques no presenten singularitats ni caràcter inestable gràcies a les propietats de convergència, analicitat, creixement i continuïtat que ens assegurin els teoremes. Com ja hem dit, aquestes regions són aquelles on, fins i tot en el límit termodinàmic, l'eix real no conté zeros de la funció de partició grancanònica. En una d'aquestes regions

$$n = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} z \partial_z \ln \mathcal{Z}(z, T, V) = z \partial_z \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) = z \partial_z F_\infty(z, T) \quad (22)$$

i

$$\frac{P(z, T)}{k_B T} = F_\infty(z, T) \quad (23)$$

amb la qual cosa l'equació d'estat de la fase en qüestió queda ben definida i tancada per la següent expressió:

$$n = z \partial_z \left(\frac{P(z, T)}{k_B T} \right) \quad (24)$$

Quan tinguem més d'una d'aquestes regions al llarg de l'eix real del pla complex de z , cadascuna d'elles correspondrà a una fase diferent i la regió que les connecti correspondrà a una transició entre elles. La forma d'aquesta regió de transició caracteritza el tipus de transició (el seu ordre).

1.4 Interpretació de l'aparició d'una transició de fase de primer ordre per mitjà d'una analogia electrostàtica

En aquest apartat es presenta una analogia entre la distribució dels zeros de la funció de partició grancanònica en el pla complex i una distribució de càrrega elèctrica en el mateix pla. Per mitjà d'aquesta analogia s'aconsegueix veure de forma molt entenedora que la presència d'una certa distribució de zeros sobre l'eix real provoca una discontinuïtat en la primera derivada de la pressió, és a dir, una transició de fase de primer ordre.

Comencem considerant

$$\ln \mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{j=1}^M \ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right); \quad z_j = r_j e^{i\theta_j} \quad (25)$$

Llavors

$$\ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) = \ln \left(1 - \frac{z}{r_j e^{i\theta_j}} \right) = \ln \left(\frac{r_j - z \cos \theta_j + i z \sin \theta_j}{r_j} \right) \equiv \ln(a e^{i\xi}) \quad (26)$$

$$a = \frac{\sqrt{r_j^2 + z^2 - 2zr_j \cos \theta_j}}{r_j}, \quad \xi = \arctan \left(\frac{z \sin \theta_j}{r_j - z \cos \theta_j} \right) \quad (27)$$

$$\ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) = \ln(a e^{i\xi}) = \ln a + i\xi \quad (28)$$

Ara la clau està en adonar-se que la part real de $\ln \mathcal{Z}(z, T, V)$ és la superposició d'uns termes logarítmics, i que el potencial creat per un conjunt discret de distribucions filiformes de càrrega perpendiculars a un pla té precisament forma de

superposició dels potencials de cadascun dels fils. I resulta que cadascun d'aquests potencials va com el logaritme de la distància entre el punt considerat i el punt de tall del fil amb el pla. A continuació buscarem com es corresponen els paràmetres d'un i altre problema per tal d'establir l'analogia de forma detallada.

Calculem, en primer lloc, el potencial electrostàtic creat per una distribució filiforme de càrrega. Només hem d'aplicar les lleis de l'electrostàtica:

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\varepsilon_0}, \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (29)$$

on $\vec{E}$ és el camp elèctric, V el potencial electrostàtic, Q_{int} la càrrega interior a la superfície S i ε_0 la constant dielèctrica del buit. Prenent una superfície gaussiana cilíndrica de radi r i alçada h tenim

$$E2\pi rh = \frac{\lambda h}{\varepsilon_0} \implies \vec{E} = \frac{\lambda \hat{r}}{2\pi\varepsilon_0 r} \quad (30)$$

on λ és la densitat lineal de càrrega elèctrica de la distribució. Així

$$V(r) = -\int \vec{E} \cdot d\vec{r} = -\frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln r + A \quad (31)$$

on A és una constant d'integració que es determina fixant l'origen del potencial. Si fixem l'origen de potencial a una distància r_0 del fil, tindrem

$$V(r_0) = 0 \implies A = \frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln r_0 \implies V(r) = -\frac{\lambda}{2\pi\varepsilon_0} \ln \left(\frac{r}{r_0} \right) \quad (32)$$

Ara calculem la distància entre un dels zeros de la funció de partició i un punt $z \in \mathbb{R}^+$ del semieix real positiu:

$$|z_j - z| = |r_j e^{i\theta_j} - z| = \sqrt{r_j^2 + z^2 - 2zr_j \cos \theta_j} = ar_j \quad (33)$$

i veiem que és precisament la distància entre z_j i l'origen del pla complex $\mathbb{C}(z)$ multiplicada per a . Així doncs

$$\operatorname{Re} \ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) = \ln a = \ln \frac{|z_j - z|}{r_j} \quad (34)$$

d'on concloem que aquesta quantitat coincideix amb el potencial creat en el punt z per una distribució de càrrega filiforme perpendicular al pla complex que passa pel punt z_j si prenem l'origen de potencial a l'origen (per tal que $r_j = r_0$) i una densitat lineal de càrrega $\lambda = -2\pi\varepsilon_0 C/m$.

D'aquesta manera, la pressió del sistema per un cert valor de z és proporcional a la suma de tots els "potencials" creats pels zeros de la funció de partició. En el límit termodinàmic, per a força sistemes d'interès, hi haurà una infinitat de zeros col·locats contínuament sobre una línia (teorema del cercle de Lee i Yang). Aquesta línia de zeros vindria a ser una infinitat de fils carregats perpendiculars al pla col·locats un al costat de l'altre de forma contínua, és a dir, formarien una superfície carregada perpendicular al pla. Suposem que la línia de zeros intersecta l'eix real a un cert punt z_0 . Segons la nostra analogia, això és equivalent a que la superfície carregada intersecti l'eix real en aquest punt. Llavors, la pressió en aquest

punt és equivalent al potencial electrostàtic i aquest és continu fins i tot a z_0 . El que no és continu a z_0 és el camp elèctric creat per la distribució superficial de càrrega. Quan es travessa la superfície carregada el camp elèctric presenta una discontinuïtat. Com que el camp elèctric és la derivada espacial del potencial electrostàtic, el seu equivalent al nostre sistema és la densitat, ja que aquesta és proporcional a la derivada respecte z (la variable anàloga a les coordenades espacials) de la pressió. Així doncs, acabem de predir, mitjançant aquesta analogia, que, per aquest sistema en concret, hi haurà un cert punt z_0 on la densitat tindrà una discontinuïtat mentre que la pressió romandrà contínua. I aquest és precisament l'escenari que es dona en una transició de fase de primer ordre.

2 Demostracions dels teoremes de Yang i Lee

2.1 Teorema 1

2.1.1 Lema 1

Per demostrar el teorema 1 de Yang i Lee hem de començar demostrant dos lemes, el primer dels quals l'enunciem i demostrem en aquest subapartat.

El lema 1 diu

$$\left. \begin{array}{l} V = L^3 \\ W = \left(L + \frac{R_0}{2}\right)^3 \end{array} \right\} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{W} = 0 \quad (35)$$

Per dur a terme la demostració comencem adonant-nos que, com que l'integrand de la funció de partició és sempre positiu

$$V \subset W \implies \mathcal{Z}(z, T, V) \leq \mathcal{Z}(z, T, W) \quad (36)$$

A partir d'ara, doncs, considerarem $V \subset W$. A continuació escrivim la funció de partició del sistema:

$$Z_N(W, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \sum_{k=0}^N \frac{N!}{(N-k)!k!} \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q}', \vec{q})} \quad (37)$$

on λ és la longitud d'ona tèrmica, $\Delta \equiv W - V$, $\vec{q}'$ són les coordenades de les partícules que es troben a l'interior de V i $\vec{q}$ són les coordenades de les partícules que es troben a l'exterior de V (però a l'interior de W , clar). Cal destacar que no és necessari extreure els volums de les partícules dels volums d'integració perquè, allà, el valor infinit del potencial ja s'encarrega d'anul·lar-hi la funció de partició.

La funció de partició grancanònica serà

$$\mathcal{Z}(z, T, W) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{k=0}^N \frac{1}{\lambda^{3N} (N-k)!k!} \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q}', \vec{q})} \quad (38)$$

Definim A_k com la funció de partició grancanònica corresponent a la configuració que té k partícules fora del volum V , és a dir:

$$\mathcal{Z}(z, T, W) \equiv \sum_{k=0}^N A_k \quad (39)$$

Per poder fer això hem d'intercanviar la posició dels sumatoris. Com que no són independents no podem fer-ho directament, sinó que hem de tenir en compte que si posem el sumatori sobre N darrera del de k , hem de fer començar el de N des de $N = k$ enlloc de fer-ho des de $N = 0$. Això s'entén de la següent manera: si sumem primer sobre el nombre de partícules que tenim fora de V , quan sumem sobre el nombre total de partícules a $W \supset V$, el nombre mínim de partícules que hi haurà al sistema serà precisament k . Llavors, un cop hem aplicat aquest canvi d'ordre en la suma queda

$$A_k = \sum_{N=k}^{\infty} z^N \frac{1}{\lambda^{3N} (N-k)! k!} \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q}', \vec{q})} \quad (40)$$

Ara, el volum disponible fora de V que troba la primera partícula que s'hi col·loca, δ_1 , és $\delta_1 = \Delta$. El volum disponible fora de V que troba la segona partícula que s'hi col·loca, δ_2 , ja és $\delta_2 \leq \Delta - \alpha$, on α és el volum d'una partícula. El fet que hi hagi una desigualtat i no una igualtat és degut al fet que les partícules no podran estar empaquetades sense deixar buits si són esfèriques (tal com les estem considerant). Si iterem aquestes relacions trobem que el volum disponible fora de V que troba la m -èsima partícula que s'hi col·loca és $\delta_m \leq \Delta - (m-1)\alpha$.

Seguidament fem la següent separació de l'energia potencial:

$$H'(\vec{q}', \vec{q}) = H'_V(\vec{q}') + H'_\Delta(\vec{q}) + H'_{V \leftrightarrow \Delta}(\vec{q}', \vec{q}) \quad (41)$$

on el primer terme fa referència a les interaccions entre partícules contingudes a V , el segon a les interaccions entre partícules fora de V i el tercer a les interaccions entre partícules on una està dins de V i l'altra fora. Com que l'abast del potencial és finit, les interaccions d'una partícula es donen amb un nombre finit de partícules. A més, el volum Δ és sempre finit, amb la qual cosa el nombre de partícules que hi caben també ho és. Aquests dos arguments serveixen per fitar dos dels tres termes precedents de l'energia potencial:

$$H'_\Delta(\vec{q}) \geq H'_{intra}, \quad H'_{V \leftrightarrow \Delta}(\vec{q}', \vec{q}) \geq H'_{inter} \quad (42)$$

$$e^{-\beta H'_\Delta(\vec{q})} \leq e^{-\beta H'_{intra}}, \quad e^{-\beta H'_{V \leftrightarrow \Delta}(\vec{q}', \vec{q})} \leq e^{-\beta H'_{inter}} \quad (43)$$

D'aquesta manera podem fitar A_k :

$$\begin{aligned} A_k &= \sum_{N=k}^{\infty} z^N \frac{1}{\lambda^{3N} (N-k)! k!} \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' e^{-\beta H'_V(\vec{q}')} \cdot \\ &\cdot \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} e^{-\beta (H'_\Delta(\vec{q}) + H'_{V \leftrightarrow \Delta}(\vec{q}', \vec{q}))} \leq e^{-\beta H'_{intra}} e^{-\beta H'_{inter}} \sum_{N=k}^{\infty} z^N \frac{1}{\lambda^{3N} (N-k)! k!} \cdot \\ &\cdot \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' e^{-\beta H'_V(\vec{q}')} \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} \equiv \Phi \end{aligned} \quad (44)$$

Ara bé, la darrera integral de Φ és precisament el volum disponible fora de V que troba la k -èsima partícula multiplicat k vegades, ja que els lligams mecànics donats per la part d'esferes dures del potencial fan que $\vec{q}$ no pugui recórrer l'espai ocupat per les partícules. Així doncs

$$\int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} = (\delta_k)^k \leq \prod_{i=1}^k \delta_i \leq \prod_{i=1}^k (\Delta - (i-1)\alpha) = \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \quad (45)$$

on a l'últim pas hem fet el canvi d'índex $j \equiv i - 1$. Abans d'introduir (45) a (44) encara podem fer un altre pas:

$$Z_{N-k}(V, T) = \frac{1}{\lambda^{3(N-k)} (N-k)!} \int_{V^{N-k}} d^{3(N-k)} \vec{q}' e^{-\beta H'_V(\vec{q}')} \quad (46)$$

i

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N-k=0}^{\infty} z^{N-k} Z_{N-k}(V, T) = \sum_{N=k}^{\infty} z^{N-k} Z_{N-k}(V, T) \quad (47)$$

Si ara introduïm (45), (46) i (47) a (44) tenim

$$\begin{aligned} A_k &\leq \Phi = e^{-\beta(H'_{intra} + H'_{inter})} \sum_{N=k}^{\infty} z^N \frac{1}{\lambda^{3k} k!} Z_{N-k}(V, T) \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} = \\ &= e^{-\beta(H'_{intra} + H'_{inter})} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^k \frac{1}{k!} \mathcal{Z}(z, T, V) \int_{\Delta^k} d^{3k} \vec{q} \leq \\ &\leq e^{-\beta(H'_{intra} + H'_{inter})} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^k \frac{1}{k!} \mathcal{Z}(z, T, V) \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \equiv \\ &\equiv \frac{\xi^k}{k!} \mathcal{Z}(z, T, V) \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \end{aligned} \quad (48)$$

on

$$\xi \equiv \frac{z}{\lambda^3} \sqrt[k]{e^{-\beta(H'_{intra} + H'_{inter})}} > 0 \quad (49)$$

Si ara sumem sobre k aquesta desigualtat a banda i banda tenim

$$\sum_{k=0}^N A_k \leq \sum_{k=0}^N \frac{\xi^k}{k!} \mathcal{Z}(z, T, V) \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \quad (50)$$

La banda esquerra dóna directament

$$\sum_{k=0}^N A_k = \mathcal{Z}(z, T, W) \quad (51)$$

Per sumar la banda dreta considerem el desenvolupament de Taylor següent:

$$(1 + \xi\alpha)^{\Delta/\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^k}{k!} \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \geq \sum_{k=0}^N \frac{\xi^k}{k!} \prod_{j=0}^{k-1} (\Delta - j\alpha) \quad (52)$$

Tots els termes dels productoris són positius ja que són volums, i $\xi^k > 0$, de manera que si tallem el desenvolupament a $k = N$ el resultat és menor que la funció $(1 + \xi\alpha)^{\Delta/\alpha}$ sencera. Llavors (50) queda

$$\mathcal{Z}(z, T, W) \leq \mathcal{Z}(z, T, V) (1 + \xi\alpha)^{\Delta/\alpha} \quad (53)$$

Si ara prenem el logaritme d'aquesta expressió:

$$\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \leq \frac{\Delta}{\alpha} \ln(1 + \xi\alpha) \quad (54)$$

Per fer el límit $L \rightarrow \infty$ requerit pel lema observem que

$$\Delta = W - V = \left(L + \frac{R_0}{2}\right)^3 - L^3 = 3L^2 \frac{R_0}{2} + 3L \left(\frac{R_0}{2}\right)^2 + \left(\frac{R_0}{2}\right)^3 \quad (55)$$

Per tant

$$\begin{aligned} \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{W} &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{\left(L + \frac{R_0}{2}\right)^3} \leq \\ &\leq \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{3L^2 \frac{R_0}{2} + 3L \left(\frac{R_0}{2}\right)^2 + \left(\frac{R_0}{2}\right)^3}{\left(L + \frac{R_0}{2}\right)^3} \ln(1 + \xi\alpha) = 0 \end{aligned} \quad (56)$$

Però, segons (36)

$$\mathcal{Z}(z, T, V) \leq \mathcal{Z}(z, T, W) \implies \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{W} \geq 0 \quad (57)$$

Finalment, combinant (56) amb (57) obtenim el resultat desitjat:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{W} = 0 \quad (58)$$

2.1.2 Lema 2

El lema 2 diu

$$W_i = (2^i L)^3 = 8^i L^3, \quad \exists K \equiv \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_i)}{W_i} \quad (59)$$

La demostració comença per considerar que el cub W_j està format per 8^{j-i} subcubs W_i , on $j > i$. El nombre de partícules a l'interior de W_j que estiguin interactuant a través de les cares interiors dels subcubs W_i , c , serà, com a molt, proporcional a l'àrea total formada per totes aquestes cares, S_{int} . A la seva vegada, aquesta àrea és proporcional al nombre de subcubs i a l'àrea de cada cara, de manera que

$$S_{int} \sim 8^{j-i} (2^i L)^2 \sim \frac{8^j}{2^i} \quad (60)$$

$$c \leq \eta S_{int} \equiv \gamma \frac{8^j}{2^i} \quad (61)$$

on η i γ són constants de proporcionalitat. Si negligíssim aquestes interaccions tindríem

$$\mathcal{Z}(z, T, W_j) = (\mathcal{Z}(z, T, W_i))^{8^{j-i}} \quad (62)$$

de manera que sense negligir-les podem dir que

$$\mathcal{Z}(z, T, W_j) = (\mathcal{Z}(z, T, W_i))^{8^{j-i}} + \psi^c \leq (\mathcal{Z}(z, T, W_i))^{8^{j-i}} + \psi^{\gamma 8^j 2^{-i}} \quad (63)$$

on ψ és una constant. Prenent logaritmes queda

$$\ln \mathcal{Z}(z, T, W_j) \leq 8^{j-i} \ln \mathcal{Z}(z, T, W_i) + \gamma 8^j 2^{-i} \ln \psi \quad (64)$$

El següent pas és construir uns cubs V_i concèntrics amb els W_i de manera que

$$V_i = \left(2^i L - \frac{R_0}{2}\right)^3 \quad (65)$$

Això fa que no hi hagi interacció de cap tipus entre les partícules contingudes en cubs V_i diferents. Llavors

$$\mathcal{Z}(z, T, W_j) \geq (\mathcal{Z}(z, T, V_i))^{8^{j-i}} \quad (66)$$

que prenent logaritmes esdevé

$$8^{j-i} \ln \mathcal{Z}(z, T, V_i) \leq \ln \mathcal{Z}(z, T, W_j) \quad (67)$$

Combinant les relacions (64) i (67) obtenim

$$8^{j-i} \ln \mathcal{Z}(z, T, V_i) \leq \ln \mathcal{Z}(z, T, W_j) \leq 8^{j-i} \ln \mathcal{Z}(z, T, W_i) + \gamma 8^j 2^{-i} \ln \psi \quad (68)$$

que, un cop dividida per W_j , queda

$$\frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, V_i)}{W_i} \leq \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_j)}{W_j} \leq \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_i)}{W_i} + \frac{\gamma \ln \psi}{2^i L^3} \quad (69)$$

Quan apliquem el límit $i \rightarrow \infty$ a aquesta expressió:

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\gamma \ln \psi}{2^i L^3} = 0 \quad (70)$$

I segons el lema 1

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_i) - \ln \mathcal{Z}(z, T, V_i)}{W_i} = 0 \quad (71)$$

Això significa que els dos extrems de la desigualtat es fan infinitament propers quan $i \rightarrow \infty$, la qual cosa implica que

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \left(\frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_j)}{W_j} - \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W_i)}{W_i} \right) = 0 \quad (72)$$

que, al seu torn, demostra el lema (l'existència de K).

2.1.3 Conclusió

Ara ja estem en condicions de demostrar el teorema 1 fent servir els resultats donats pels lemes 1 i 2.

Segons el lema 2, sabem que

$$\forall \varepsilon > 0, \quad \exists W; \left| K - \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, W)}{W} \right| < \varepsilon \quad (73)$$

on W és un cub de dimensions prou grans en funció del ε arbitrari escollit. De fet, segons el mateix esquema seguit per demostrar el lema 2, W pot ser un dels subcubs que formi un cub més gran Ω , de manera que se seguirà complint

$$\forall \varepsilon > 0, \quad \exists \Omega; \left| K - \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, \Omega)}{\Omega} \right| < \varepsilon \quad (74)$$

Considerem ara un volum V de forma arbitrària. Si V és prou gran ($V \rightarrow \infty$), podem construir dos cubs com els esmentats fins ara, Ω_1 i Ω_2 tals que

$$\Omega_1 \subseteq V \subseteq \Omega_2, \quad \left| \frac{\Omega_1}{\Omega_2} - 1 \right| < \varepsilon \quad (75)$$

Segons (74) i sabent que

$$\mathcal{Z}(z, T, \Omega_1) \leq \mathcal{Z}(z, T, V) \leq \mathcal{Z}(z, T, \Omega_2) \quad (76)$$

concloem que, independentment de la forma de V

$$\exists F_\infty(z, T) \equiv K \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\ln \mathcal{Z}(z, T, V)}{V} \quad (77)$$

Per veure que $F_\infty(z, T)$ és monòtonament no decreixent respecte z recorrem a la definició de la funció de partició grancanònica:

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V) \quad (78)$$

Com que les funcions de partició canòniques són positives, la funció de partició grancanònica és monòtonament no decreixent respecte z . I com que el logaritme és una funció monòtonament creixent del seu argument, $F_\infty(z, T)$ és monòtonament no decreixent respecte z .

Suposem ara que $F_\infty(z, T)$ tingui alguna discontinuïtat. Aquest fet es traduiria en una divergència de la seva derivada. Com que $F_\infty(z, T)$ és monòtonament no decreixent respecte z , aquesta divergència només podria ser cap a $+\infty$. Però resulta que $z \partial_z F_\infty(z, T)$ és la densitat del sistema, i a causa del potencial que hem considerat (que conté una part d'esferes dures), aquesta té un màxim finit, que correspon a la configuració de màxim empaquetament de les partícules. Així doncs $\partial_z F_\infty(z, T) < \infty$, fet que prohibeix que $F_\infty(z, T)$ tingui discontinuïtats. És a dir, acabem de veure que $F_\infty(z, T)$ és contínua.

2.2 Teorema 2

2.2.1 Lema 3

Per demostrar el teorema 2 de Yang i Lee hem de començar demostrant el següent lema:

$$\left. \begin{array}{l} S_V(y) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} b_k(V) y^k \\ y \in \mathbb{C} \\ |b_k(V)| \leq \frac{A}{\sigma^k} \\ A, \sigma > 0 \\ \forall y \in [-\sigma, \sigma], \exists \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(y) \end{array} \right\} \implies \left\{ \begin{array}{l} a) \exists b_k(\infty) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} b_k(V) \\ b) \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(y) = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(\infty) y^k \\ \text{uniformement } \forall |y| < \sigma \end{array} \right. \quad (79)$$

a) Per demostrar la primera part del lema, en primer lloc ens hem d'adonar que

$$\exists \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(0) \implies \exists b_0(\infty) = \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(0) \quad (80)$$

Ara hem de veure l'existència de $b_k(\infty)$; $k \geq 1$. Només demostrarem explícitament l'existència de $b_1(\infty)$ ja que l'existència de la resta de coeficients es demostra de la mateixa forma, recursivament:

$$\forall \varepsilon; 0 < \varepsilon < \frac{\sigma}{2} \quad (81)$$

tenim que

$$\exists \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(\varepsilon) \implies \exists V_0; \forall V, W > V_0, \quad |S_V(\varepsilon) - S_W(\varepsilon)| < \varepsilon^2 \quad (82)$$

i

$$\exists \lim_{V \rightarrow \infty} b_0(V) \implies \exists V_0; \forall V, W > V_0, \quad |b_0(V) - b_0(W)| < \varepsilon^2 \quad (83)$$

L'existència i la unicitat d'aquests límits fa que, donat un paràmetre ε sempre hi hagi un volum prou gran a partir del qual la diferència entre dos dels valors de les sèries difereixen en menys de ε^2 .

A més

$$\left| \sum_{k=2}^{\infty} b_k(V) \varepsilon^k \right| \leq \sum_{k=2}^{\infty} |b_k(V)| \varepsilon^k \leq \sum_{k=2}^{\infty} A \left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right)^k = A \left(\sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right)^k - 1 - \frac{\varepsilon}{\sigma} \right) \equiv \theta \quad (84)$$

on la primera desigualtat és la desigualtat triangular.

El primer dels termes de θ el podem sumar, ja que és el desenvolupament de Taylor d'una funció:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right)^k = \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{\sigma}}; \quad \left| \frac{\varepsilon}{\sigma} \right| < \frac{1}{2} < 1 \quad (85)$$

Llavors

$$\left| \sum_{k=2}^{\infty} b_k(V) \varepsilon^k \right| \leq \theta = A \left(\frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{\sigma}} - 1 - \frac{\varepsilon}{\sigma} \right) = \frac{A \left(\frac{\varepsilon}{\sigma} \right)^2}{1 - \frac{\varepsilon}{\sigma}} \leq \frac{A \varepsilon^2}{1 - \frac{\varepsilon}{\sigma}} \leq 2A \varepsilon^2 \quad (86)$$

I aquesta relació és vàlida per a qualsevol volum, en particular també per W :

$$\left| \sum_{k=2}^{\infty} b_k(W) \varepsilon^k \right| \leq 2A \varepsilon^2 \quad (87)$$

Ara escrivim

$$\varepsilon b_1(V) = S_V(\varepsilon) - b_0(V) - \sum_{k=2}^{\infty} b_k(V) \varepsilon^k \quad (88)$$

$$\varepsilon b_1(W) = S_W(\varepsilon) - b_0(W) - \sum_{k=2}^{\infty} b_k(W) \varepsilon^k \quad (89)$$

Restant aquestes dues equacions, calculant-ne el mòdul i prenent el límit en el qual $V, W > V_0$, ens queda

$$\forall V, W > V_0, \quad \varepsilon |b_1(V) - b_1(W)| =$$

$$\begin{aligned}
&= \left| (S_V(\varepsilon) - S_W(\varepsilon)) - (b_0(V) - b_0(W)) - \left(\sum_{k=2}^{\infty} b_k(V) \varepsilon^k - \sum_{k=2}^{\infty} b_k(W) \varepsilon^k \right) \right| \leq \\
&\leq |S_V(\varepsilon) - S_W(\varepsilon)| + |b_0(V) - b_0(W)| + \left| \sum_{k=2}^{\infty} b_k(V) \varepsilon^k \right| + \left| \sum_{k=2}^{\infty} b_k(W) \varepsilon^k \right| < \\
&< \varepsilon^2 + \varepsilon^2 + 2A\varepsilon^2 + 2A\varepsilon^2 = (2 + 4A) \varepsilon^2 \quad (90)
\end{aligned}$$

on la primera desigualtat és de nou la desigualtat triangular i la segona ve donada per les expressions (82), (83), (86), (87).

Llavors, si fem l'argument invers del que hem fet per justificar les expressions (82) i (83), concloem que

$$\exists b_1(\infty) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} b_1(V) \quad (91)$$

I aplicant recursivament la demostració per a $b_1(\infty)$, es demostra l'existència de $b_k(\infty)$; $k \geq 1$.

b) La demostració de la segona part del lema és directa un cop demostrada la primera:

$$\begin{aligned}
&\left. \begin{aligned} \forall y \in [-\sigma, \sigma], \exists \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(y) \\ \exists b_k(\infty) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} b_k(V) \end{aligned} \right\} \implies \lim_{V \rightarrow \infty} S_V(y) = \lim_{V \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^{\infty} b_k(V) y^k = \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \lim_{V \rightarrow \infty} b_k(V) y^k = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(\infty) y^k \quad \text{uniformement } \forall |y| < \sigma \quad (92)
\end{aligned}$$

2.2.2 Conclusió

Considerem un cercle $C \subset R \subset \mathbb{C}(z)$ de radi σ i centrat al punt $z = \xi \in \mathbb{R}^+$:

$$C = \{z \in \mathbb{C}(z); |z - \xi| \leq \sigma\} \quad (93)$$

Reescrivim ara

$$\mathcal{Z}(z, T, V) = \prod_{j=1}^M \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) \quad (94)$$

fent el canvi de variables $y \equiv z - \xi$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(z, T, V) &= \prod_{j=1}^M \left(1 - \frac{y + \xi}{y_j + \xi} \right) = \prod_{j=1}^M \left(\frac{y_j + \xi - y - \xi}{y_j + \xi} \right) = \prod_{j=1}^M \left(\frac{y_j - y}{y_j + \xi} \right) = \\
&= \prod_{j=1}^M \left(\frac{y_j - y}{z_j} \right) \left(\frac{y_j}{y_j + \xi} \right) = \prod_{j=1}^M \left(\frac{y_j - y}{y_j} \right) \left(\frac{y_j}{z_j} \right) = \prod_{j=1}^M \left(1 - \frac{y}{y_j} \right) \left(\frac{y_j}{z_j} \right) \quad (95)
\end{aligned}$$

A continuació definim l'expansió

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} b_k(V) y^k \quad (96)$$

Per trobar els coeficients de l'expansió, $b_k(V)$, aprofitarem la informació que ja coneixem:

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(1 - \frac{z}{z_j} \right) \quad (97)$$

i ara utilitzem l'expressió (95) per reexpressar-ho com

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(1 - \frac{y}{y_j} \right) + \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(\frac{y_j}{z_j} \right) \quad (98)$$

Tot seguit hi introduïm el desenvolupament en sèrie de Taylor del logaritme:

$$\ln(1-x) = - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k} \quad (99)$$

de manera que obtenim

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(\frac{y_j}{z_j} \right) - \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{y}{y_j} \right)^k \frac{1}{k} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(\frac{y_j}{z_j} \right) - \frac{1}{V} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^M \frac{1}{k y_j^k} y^k \end{aligned} \quad (100)$$

I d'aquesta expressió identifiquem

$$b_0(V) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^M \ln \left(\frac{y_j}{z_j} \right), \quad b_k(V) = -\frac{1}{V k} \sum_{j=1}^M \frac{1}{y_j^k}; \quad k \geq 1 \quad (101)$$

Com que, per hipòtesi, R no conté zeros de la funció de partició grancanònica, C tampoc en conté, és a dir

$$|y_j| \geq \sigma \quad \forall j = 1, \dots, M \quad (102)$$

Llavors, segons (101)

$$|b_k(V)| \leq \frac{1}{V k} \sum_{j=1}^M \frac{1}{\sigma^k} = \frac{M}{V k \sigma^k}; \quad k \geq 1 \quad (103)$$

Ara bé, si definim $M/V \equiv A$ i tenim en compte

$$\forall k \geq 1, \quad \frac{1}{k} \leq 1 \quad (104)$$

obtenim

$$|b_k(V)| \leq \frac{A}{\sigma^k} \quad (105)$$

que és precisament una de les condicions del lema 3. Llavors, aquest lema és aplicable a la sèrie (96), fet que prova que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Z}(z, T, V) \text{ convergeix uniformement i és analític } \forall z \in C \quad (106)$$

Superposant diversos cercles de diferents radis podem arribar a cobrir tota la regió R i, per tant, estendre-hi el teorema, completant així la demostració.

Referències

- [1] HUANG, Kerson; *Statistical mechanics*; John Wiley and Sons, 1987
- [2] LEBOWITZ, Joel Loius, FRISCH, Harry Lloyd; *The equilibrium theory of classical fluids*; W.A. Benjamin, 1964
- [3] TODA, Morikazu, KUBO, Ryogo, SAITÔ, Nobuhiko; *Statistical physics I. Equilibrium statistical mechanics*; Springer-Verlag, 1983
- [4] YANG, Chen Ning, LEE, Tsung-Dao; *Statistical theory of equations of state and phase transitions. I - Theory of condensation*; Physical Review, 87, 404, 1952
- [5] LEE, Tsung-Dao, YANG, Chen Ning; *Statistical theory of equations of state and phase transitions. II - Lattice gas and Ising model*; Physical Review, 87, 410, 1952