

## 15 Reale Gase; Virialentwicklung

Klassisches Bild, wechselwirkende Teilchen. Clusterentwicklung als Ausgangspunkt für die Näherungsverfahren (MAYER, 1937)

Modell: Einatomiges klassisches Gas, symmetrische Paarwechselwirkung zwischen den Teilchen:  $u_{ij} = u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ . Die Hamilton-Funktion des System lautet

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} u_{ij}.$$

Zustandssumme:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{\lambda(T)^{3N} N!} Q(N, V, T)$$

mit

$$Q(N, V, T) = \int \prod_{i < j} e^{-u_{ij}/kT} d^{3N} \mathbf{r}.$$

Für das ideale Gas ( $u_{ij} = 0$ ) sind alle Exponentialfunktionen  $e^{-u_{ij}/kT} = 1$  und  $Q(N, V, T) = V^N$ , so dass

$$Z_{id}(N, V, T) = \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}},$$

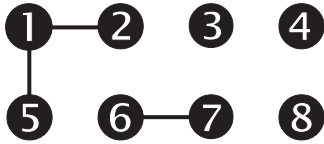
wie bereits diskutiert. Um die Abweichungen vom idealen Gas zu erfassen, ist es zweckmässig die Funktionen  $f_{ij} = e^{-u_{ij}/kT} - 1$  einzuführen (Mayer-Funktionen). Die Funktion  $f$  ist klein wenn  $u$  klein oder  $T$  groß ist, und ist somit eine brauchbare Größe für eine Hochtemperaturentwicklung. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} Q &= \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) d^{3N} \mathbf{r} = \\ &= \int \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right] d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N, \end{aligned}$$

so dass  $Q$  zerfällt in eine Summe verschiedener Integrale vom Typ

$$I = \int f_{ij} f_{kl} f_{mn} \dots d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_N.$$

Diese Integrale lassen sich graphisch darstellen.



Das ist z.B. die Darstellung eines Integrals

$$I = \int f_{12} f_{15} f_{67} \dots d^3 \mathbf{r}_1 \dots d^3 \mathbf{r}_8$$

(hier  $N = 8$ , die Kreise bezeichnen die Teilchen, die Linien die berücksichtigten Wechselwirkungen, d.h. die  $f$ -Funktionen). Dieses Integral kann in ein Produkt unabhängiger Integrale faktorisiert werden:

$$I = \int f_{12} f_{15} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_5 \int d^3 \mathbf{r}_3 \int d^3 \mathbf{r}_4 \int f_{67} d^3 \mathbf{r}_6 d^3 \mathbf{r}_7 \int d^3 \mathbf{r}_8,$$

oder graphisch:



Die durch Linien (Wechselwirkung) verbundenen Teile dieser graphischen Darstellung bezeichnet man als Cluster. Die Cluster-Darstellung vereinfacht die Auswertung der Integrale, da die Cluster gleicher Struktur den gleichen (multiplikativen) Beitrag zu allen Integralen liefern: Alle Einteilchenbeiträge sind

$$[\bullet] = \int_V d^3 \mathbf{r} = V$$

Die Beiträge der Paare sind

$$[\bullet\text{---}\bullet] = \int \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 f_{12} = \int \int (e^{-u_{12}/kT} - 1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2$$

u.s.w.

Sei  $l$  die Anzahl der Teilchen eines Clusters. Man definiert das Cluster-Integral

$$b_l = \frac{1}{l! \lambda^{3(l-1)} V} \times \{\text{Summe aller möglichen } l\text{-Cluster-Integrale}\}.$$

Z.B. für  $l = 3$  sind es 4 Cluster. Die Werte  $b_l$  sind dimensionslos und (im Grenzfall  $V \rightarrow \infty$ ) volumenunabhängig. Beispiele:

$$b_1 = \frac{1}{V} [\bullet] = 1$$

$$\begin{aligned} b_2 &= \frac{1}{2\lambda^3 V} [\bullet \text{---} \bullet] = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int \int (e^{-u_{12}/kT} - 1) d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \\ &\approx \frac{1}{2\lambda^3} \int (e^{-u_{12}/kT} - 1) d^3 \mathbf{r}_{12} \end{aligned}$$

( $f_{12}$  unterscheidet sich von Null nur in einem kleinem Bereich; Übergang zu den Relativkoordinaten und Koordinaten des Massenschwerpunktes).

$$\begin{aligned} b_3 &= \frac{1}{6\lambda^6 V} \int d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 d^3 \mathbf{r}_3 (f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23}) = \\ &= \frac{1}{6\lambda^6 V} \left[ 3V \underbrace{\int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^3 \mathbf{r}_{23} f_{12} f_{23}}_{b_2^2 (2\lambda^3)^2} + V \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^3 \mathbf{r}_{23} f_{12} f_{13} f_{23} \right] = \\ &= 2b_2^2 + \frac{1}{6\lambda^6} \int \int d^3 \mathbf{r}_{12} d^3 \mathbf{r}_{23} f_{12} f_{13} f_{23} \end{aligned}$$

(der Übergang von der ersten zur zweiten Zeile entspricht der Einführung der Relativkoordinaten). Die zwei Summanden in der dritten Zeile entsprechen den sog. irreduziblen Beiträgen.

Das Konfigurationsintegral  $Q$  für ein  $N$ -Teilchensystem besteht aus verschiedenen Kombinationen von Clusterintegralen. Nehmen wir an, das Integral  $I$  aus  $m_1$  1-Cluster,  $m_2$  2-Cluster,  $m_3$  3-Cluster, u.s.w besteht, so dass  $\sum_{i=1}^N l m_i = N$ . Sei  $\{m_i\}$  eine solche Zerlegung. Anzahl der Realisierungen einer solchen Zerlegung ist

$$\frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} m_l!}.$$

(um das zu sehen, teilen wir zuerst das System in  $m_1, m_2, \dots$  "Boxen" auf. Insgesamt gibt es  $N!$  Plazierungen unterscheidbarer Moleküle. Innerhalb einer Box gibt es  $l!$  Permutationen, für alle  $m_l$   $l$ -Boxen also  $(l!)^{m_l}$ ; die Boxen gleicher Größe sind nicht unterscheidbar, daher gibt es noch  $m_l!$  Permutationen). Der Gesamtausdruck für  $Q$  ist also

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \lambda^{3N} \sum_{m_i} \frac{N!}{\prod_{l=1}^N (l!)^{m_l} m_l!} \prod_l \left( l! \frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l} = \\ &= N! \lambda^{3N} \sum_{m_i} \prod_l \frac{(V b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!}. \end{aligned}$$

Die gesamte Zustandssumme ist

$$Z(N, V, T) = \sum_{m_i} \prod_l \frac{(V b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!}$$

mit der Nebenbedingung  $\sum_{l=1}^N l m_l = N$ . Die Nebenbedingung ist sehr störend, kann aber durch einen Übergang zu einem großkanonischen Ensemble vermieden werden. Die großkanonische Zustandssumme

$$Z = Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sigma^N Z(N, V, T)$$

mit  $\sigma = e^{\mu/kT}$ . Mit  $\sigma^N = \sigma^{\sum_{l=1}^N l m_l}$  folgt:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_i\}} \left[ \prod_l \frac{(V \sigma^l b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!} \right] = \\ &= \sum_{m_1, m_2, \dots = 0}^{\infty} \left[ \prod_{l=1}^{\infty} \frac{(V \sigma^l b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!} \right] \end{aligned}$$

Die Summation in der 1. Zeile ist eingeschränkt durch die Nebenbedingung  $\sum_{l=1}^N l m_l = N$ , die Summation in der 2. Zeile ist hingegen frei! Der letzte Ausdruck kann weiter umgeformt werden:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{m_1, m_2, \dots = 0}^{\infty} \left[ \prod_{l=1}^{\infty} \frac{(V \sigma^l b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!} \right] = \left[ \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{(V \sigma^l b_l / \lambda^3)^{m_l}}{m_l!} \right] = \\ &= \prod_{l=1}^{\infty} \exp \left[ \frac{V \sigma^l b_l}{\lambda^3} \right] = \exp \left[ \sum_{l=1}^{\infty} \frac{V \sigma^l b_l}{\lambda^3} \right]. \end{aligned}$$

Damit ist (da  $pV = -\Omega = kT \ln Z$ ):

$$\frac{p}{kT} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l \sigma^l. \quad (1)$$

Für die mittlere Teilchenzahl  $\langle N \rangle$  gilt:

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \sigma \frac{\partial \ln Z}{\partial \sigma}$$

Somit

$$\frac{N}{V} = \frac{\sigma}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \sigma} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \sigma^l \quad (2)$$

Die Zustandsgleichung ergibt sich durch das Eliminieren der Fugazität  $\sigma$  aus Gl.(1) und (2). Daraus folgt die Virialentwicklung

$$\frac{pV}{NkT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l \lambda^{3(l-1)} \left( \frac{N}{V} \right)^{l-1}.$$

Die Koeffizienten der Entwicklung nach Potenzen von  $c = N/V$  sind die Virialkoeffizienten  $B_l = a_l \lambda^{3(l-1)}$  (die Virialkoeffizienten  $B_l$  haben die Dimension der Potenzen des Volumens).

Die Koeffizienten  $a_l$  können durch  $b_l$  ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} a_1 &= b_1 = 1 \\ a_2 &= -b_2 = -\frac{2\pi}{\lambda^3} \int_0^{\infty} [e^{-u(r)/kT} - 1] r^2 dr \\ a_3 &= 4b_2^2 - 3b_3 \\ &u.s.w. \end{aligned} \quad (3)$$

so dass der 2. Virialkoeffizient ist

$$B_2 = 2\pi \int_0^{\infty} [1 - e^{-u(r)/kT}] r^2 dr. \quad (4)$$

Für ein Gas harter Kugeln vom Radius  $a$  gilt

$$B_2 = \frac{2\pi}{3} a^3$$

und

$$B_3 = \frac{5}{18} \pi^2 a^6.$$

Bemerkung: Die Gl.(3) kann auf folgendem Wege hergeleitet werden: Führen wir ein

$$x = \frac{\lambda^3 N}{V} = \sum_l l b_l \sigma^l.$$

Betrachten wir dann die Reihenentwicklung von  $\sigma$  nach Potenzen von  $x$ :  $\sigma = c_1 x + c_2 x^2 + \dots$ . Aus Gl.(2) dann folgt:

$$1 = x^{-1} \left[ b_1 (c_1 x + c_2 x^2 + \dots) + b_{21} (c_1 x + c_2 x^2 + \dots)^2 + \dots \right]$$

Durch Vergleich der Koeffizienten erhalten wir:  $c_1 = 1/b_1 = 1$ ,  $c_2 = -2b_2$ ,  $c_3 = 8b_2^2 - 3b_3$ . Die Koeffizienten  $a_i$  der Entwicklung von

$$pV/NkT = \sum b_l \sigma^l / \sum l b_l \sigma^l$$

sind dann durch Gl.(3) gegeben.

## 16 Phasenübergänge

**Physikalische Beispiele:** Ferro- und Antiferromagnetismus, Ordnung-Unordnung-Übergänge in Legierungen, Gas-Flüssig und Flüssig-Fest Übergänge. Wir werden uns vor allem den Phasenübergängen II Art (Übergängen nahe am kritischen Punkt) widmen.

**Haupteffekt:** Erzeugung einer langreichweitigen Ordnung durch kurzreichweitige Wechselwirkungen.

### 16.1 Gittermodelle und ihre Motivation

Prominentestes Beispiel: Ferromagnetismus. Magnetmoment des Elektrons

$$\mu = -g\mu_B \mathbf{s}$$

$\mathbf{s}$  - Spinvariable ( $s_z = \pm 1/2$ ),  $g$  - Landé-Faktor,  $\mu_B = e\hbar/2mc$  - Bohrsches Magneton. Der Modell-Hamiltonian eines Spinsystems:

$$H = -2 \sum_{i,j} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{s}_i \mathbf{s}_j - g\mu_B \mathbf{H} \sum_i \mathbf{s}_i$$

(**H** - Magnetfeld, gibt  $z$ -Richtung vor).  $J_{ij}$  - Austauschintegral

$$J_{i,j}^{\alpha,\beta} = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) u_{i,j}^{\alpha,\beta} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2)$$

( $i, j$  numerieren die Atome,  $\alpha, \beta$  - die Koordinatenkomponenten;  $u_{i,j}$  ist die effektive Wechselwirkung, dieses effektive Potential zeigt einen Coulomb-artigen Abfall), so dass  $J_{ij} = J_{ji}$ ,  $J_{ii} = 0$ .  $J_{ij}$  sehr schnell mit dem Abstand zwischen den Atome abfällt, man kann oft annehmen, dass  $J_{ij} \neq 0$  nur wenn entsprechende Atome nächste Nachbarn im Kristallgitter sind.

Wenn die Wechselwirkung isotrop ist, entspricht unser Hamiltonian dem HEISENBERG-Modell (gutes Modell für magnetische Isolatoren, siehe Nolting, §4.3.6.).

Wenn  $x$ - und  $y$ -Komponenten der WW vernachlässigt werden können, folgt dann

$$H = -2 \sum_{nn} J s_i^z s_j^z - g\mu_B H_z \sum_i s_i^z$$

( $\sum_{nn}$  ist die Summe über alle Paare der benachbarten Gitterplätze). In diesem Fall spielen die Kommutationseigenschaften der Spin  $\sigma$ -Matrizen keine Rolle, das Modell ist im Grunde genommen klassisch. Diese Form des Hamilton-Operators definiert das ISING-Modell (W. Lenz, 1920, E. Ising, 1925), das erfolgreichste Modell der statistischen Physik überhaupt! Das ist ein vernünftiges Modell für stark anisotrope Ferro- oder Antiferromagneten:

$J_{ij} > 0$ : Zustand  $\uparrow\uparrow$  wird bevorzugt (eventuell Ferromagnetismus)

$J_{ij} < 0$ : Zustand  $\uparrow\downarrow$  wird bevorzugt (eventuell Antiferromagnetismus)

Wenn die  $z$ -Komponente der WW vernachlässigt wird, und die  $x$ - und  $y$ -komponenten anisotrope Beiträge zu  $H$  liefern, folgt

$$H = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \left[ (1 + \eta_{ij}) s_i^x s_j^x + (1 - \eta_{ij}) s_i^y s_j^y \right] - \dots$$

( $\eta$  beschreibt die Stärke der Anisotropie). Das ist das XY-Modell (keine unmittelbare experimentelle Entsprechung, aber von theoretischem Interesse). Im weiteren betrachten wir nur klassische Modelle.

Es gibt weitere theoretische Modelle, z.B. mit der Spinvariablen mit höherer Anzahl der Komponenten. Beispiel: Potts-Modell mit  $q$  Zuständen. An jedem Gitterplatz ist eine Variable  $\sigma_i$  definiert, die  $q$  mögliche Werte annimmt,  $\sigma_i = 1, 2, \dots, q$ . Die Energie wird definiert als

$$H = -J \sum_{nn} \delta_{\sigma_i \sigma_j}$$

Das Potts-Modell mit  $q = 2$  ist äquivalent zum Ising-Modell. Die Modelle mit höherem  $q$  zeigen eine Vielfalt an der Phasenübergängen der 1. und 2. Art.

- Die eindimensionalen Systeme können i.d.R. exakt betrachtet werden.
- Für einige zweidimensionale Modelle sind die exakten geschlossenen Ausdrücke für der Zustandsummen bekannt. Die erste Lösung war die exakte Zustandssumme für das 2-dimensionale Ising Modell, ONSAGER, 1944.
- Die dreidimensionale Situation hat bis jetzt zu keiner geschlossenen Form geführt.
- Unendlichdimensionale Gitter (vollständige Graphen oder Bäume) erlauben i.d.R. eine exakte Betrachtung.

## 16.2 Ising-Modell und verwandte Gittermodelle.

### 16.2.1 Das Ising-Modell

Standard-Notation:

$$H = -J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i.$$

(hier bezeichnet  $\sigma_i = 2s_i^z$ ,  $\sigma_i = \pm 1$ ,  $nn$  die Summierung über alle Paare der benachbarten Gitterplätze). Die Zustandssumme des Modells lautet

$$Z = \sum \exp \left( \frac{J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j + h \sum_i \sigma_i}{kT} \right),$$

wobei die Summierung über alle möglichen Konfigurationen des Spins läuft.

### 16.2.2 Äquivalente Systeme: Binäre Legierung und Gittergas

**a) Binäre Legierung.** Z.B.  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ . Hier ist  $\sigma_i = 1$  wenn der Gitterplatz  $i$  durch einen Cu-Atom und  $\sigma_i = -1$  wenn der Platz durch den Zn-Atom besetzt wird. Der Beitrag kinetischer Freiheitsgrade entkoppelt. Die Potentielle Energie lautet:

$$\begin{aligned} E_{pot} &= \frac{1}{4} \sum_{nn} J_{CuCu} (1 + \sigma_i)(1 + \sigma_j) + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{nn} J_{ZnZn} (1 - \sigma_j)(1 - \sigma_j) + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{nn} J_{CuZn} [(1 + \sigma_i)(1 - \sigma_j) + (1 - \sigma_j)(1 + \sigma_j)]. \end{aligned}$$



( $J$  sind die Wechselwirkungsenergien zwischen den entsprechenden Atomen).  
Zusammenfassend hat man

$$E_{pot} = -J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i + C$$

mit  $J = \frac{1}{4}(J_{CuCu} + J_{ZnZn} - 2J_{CuZn})$ .

**b) Das Gittergas.** Jedem Platz auf einem Gitter wird eine Variable  $t_i$  gegenübergestellt. Wenn dieser Platz als besetzt gilt, dann ist  $t_i = 1$ , wenn der Platz leer ist, dann ist  $t_i = 0$ . In diesem Fall ist  $E_{pot} = -\tilde{J} \sum_{nn} t_i t_j$ . Die Einführung der Variablen  $\sigma_i = 2t_i - 1$  reduziert das Modell zu einem Ising-Modell. Man hat:

$$E_{pot} = -J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i + C$$

mit  $J = \tilde{J}/4$  und  $h = \tilde{J}/2$ .

### 16.2.3 Korrespondenz zwischen Gitter-Gas und Ising-Modellen

Der Hauptunterschied zwischen dem Gitter-Gas und Ising-Modellen liegt in der Tatsache, dass die Gesamtzahl der Teilchen eines Gittergases konstant bleibt, wobei der Gesamtspin eines Spinsystems sich ändern kann.

Für das Gittergas gibt es daher eine Nebenbedingung  $\sum_i t_i = n$ , wobei  $n$  die Gesamtzahl der Teilchen ist, d.h.  $\sum_i \sigma_i = 2n - N$ . Kanonische Zustandssumme (Räumlicher Anteil)

$$Z = \sum_{\sum t_i = n} \exp(-\beta E_{pot})$$

Die großkanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp(\beta \mu n) \sum_{\sum t_i = n} \exp(-\beta E_{pot}) \\ &= \sum_{\text{alle Konfigurationen}} \exp\left(-\beta E_{pot} + \mu \sum_i t_i\right) \\ &= \sum_{\text{alle Konfigurationen}} \exp(-\beta E_{pot} + \beta \mu n) = \exp\left(\frac{J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j + (\mu + h) \sum_i \sigma_i}{kT}\right). \end{aligned}$$

entspricht einer Kanonischen Zustandssumme eines Ising-Modells. Die **kinetischen** Eigenschaften der Modelle unterscheiden sich bei gleicher Thermodynamik.

Die nicht-konservative Glauber-Dynamik normaler Ising-Modelle erlaubt das Kippen des Einzelspins, die konservative Kawasaki-Dynamik, dass z.B. dem Austausch von einem besetztem und einem leeren Platz bei der Teilchenbewegung in einem Gittergasmodell entspricht, erlaubt nur das Austauschen der Ausrichtungen zweier benachbarter Spins.

$$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow$$

Glauber-Dynamik

$$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$$

Kawasaki-Dynamik

( $\uparrow\uparrow$  - zu rotierenden Spins).

#### 16.2.4 Zustandssumme des Ising-Modells

$$Z(h, T, N) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \sum_{\sigma_2=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp\left(\frac{J \sum_{nn} \sigma_i \sigma_j + h \sum_i \sigma_i}{kT}\right).$$

Aus  $Z$  folgen alle thermodynamische Funktionen. Von Interesse sind:

- Das Potential  $F(T, N, V, h) = -kT \ln Z(T, N, h)$  ("freie Enthalpie für Magnetika"). Dieses wird oft als die "freie Energie" bezeichnet, obwohl die richtige freie Energie eigentlich die Funktion von einer extensiven Variable  $M$  sein sollte. Solche richtige Form,  $\mathcal{F} = F - HM$  wird z.B. in der Landau-Theorie vorausgesetzt. Das gleiche gilt auch für die entsprechende innere Energie.

- Innere Energie  $E(h, T, N) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$

- Spezifische Wärme  $C_h = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{h,N} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{h,N}$

- Magnetisierung  $m(h, T) = \left\langle \sum_i \sigma_i \right\rangle = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial h}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_{T,N}$

$\Rightarrow$  Ziel: Exakte oder näherungsweise Bestimmung von  $Z$ .