4. Modelle

4.1 van der Waals Modell

Geschichtliches

- von van der Waals im Rahmen seiner Doktorarbeit entwickelt (ca. 1873); basierend auf früheren Arbeiten, in denen er Anziehungskräfte zwischen Atomen ("van der Waals Kräfte") untersuchte
- im Gegensatz zu dem bis dahin verwendeten idealen Gas berücksichtigt das Modell:
  - (i) die endliche Ausdehnung der Atome (bzw. Moleküle) – später der Term b
  - (ii) die Anziehungskräfte zwischen den Atomen (bzw. Molekülen) – später der Term a
- somit das erste Modell, das einen Phasenübergang zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase und das damit verbundene kritische Verhalten vorhersagt

Herleitung

in der Literatur werden verschiedene Argumentationslinien verwendet, um das Modell herzuleiten

oft wird die Virialentwicklung des Druckes (also die Entwicklung des Druckes in Potenzen der Teilchendichte $\rho = N/V$) verwendet, die nach zweiter Ordnung abgebrochen wird;

trotz dieser Näherung liefert das van der Waals Modell auch für die Beschreibung der flüssigen Phase von einfachen Substanzen (Edelgase, einfache Gase, etc.) erstaunlich gute Ergebnisse – sh. später

Zustandsgleichung

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = N k_{\mathrm{B}} T$$

dabei stellen:

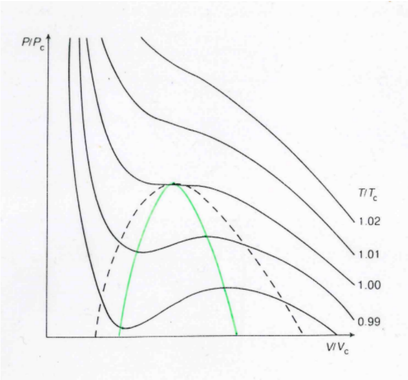
(i) b das Vierfache des Eigenvolumens eines Atoms (Molküls) mit Durchmesser σ dar, also

$$b = 4\frac{4\pi}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$$

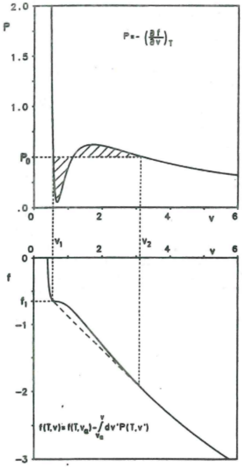
(ii) a die (gemittelte) Stärke der Anziehung zweier Atome (Moleküle) über

$$a = -2\pi \int^{\infty} r^2 dr \Phi(r)$$

Phasendiagramm



Phasendiagramm



Maxwell-Konstruktion zur Bestimmung der Phasenkoexistenz

Thermodynamische Eigenschaften

- innere Energie

$$U - U_0 = \int_{T_0}^{T} C_V(T) dT - N^2 a \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_0} \right)$$

- freie Energie

$$A = k_\mathrm{B} T N \ln \frac{e(V - Nb)}{\Lambda^3 N} - \frac{N^2 a}{V}$$

- Entropie

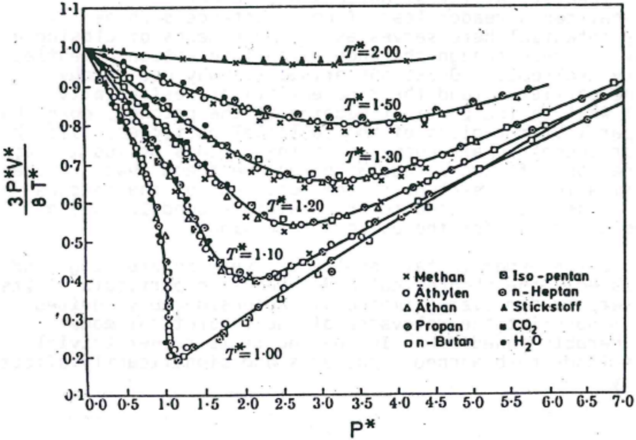
$$S - S_0 = C_V \ln \frac{T}{T_0} + N k_\mathrm{B} \ln \left(\frac{V - Nb}{V_0 - Nb} \right)$$

- chemisches Potential

$$\mu = k_\mathrm{B} T \left[\ln \left(\frac{\Lambda^3 N}{1 - Nb} \right) + \frac{bN}{1 - bN} 2aN \right] - 2aN$$

- Wärmekapazität

Gesetz der korrespondierenden Zustände



Gesetz der korrespondierenden Zustände

Kritisches Verhalten

(a) kritische Parameter

werden berechnet aus:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad \text{und} \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

und ergeben sich zu

$$V_c = 3Nb \qquad k_{\mathrm{B}} T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \qquad P_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

mit $V^\star = V/V_c$, $T^\star = T/T_c$ und $P^\star = P/P_c$ ergibt sich Zustandsgleichung in reduzierten Größen

$$\left(P^\star + \frac{3}{(V^\star)^2}\right)(3V^\star - 1) = 8T^\star$$

sei weiters $\omega = (V - V_c)/V_c$, $\pi = (P - P_c)/P_c$ und $\tau = (T - T_c)/T_c$, dann läßt sich die van der Waals Zustandsgleichung in folgender Form schreiben

$$\pi + 1 = \frac{8(\tau + 1)}{3\omega + 2} - \frac{3}{(\omega + 1)^2}$$

(b) Zustandsgleichung in der Nähe des kritischen Punktes

in der unmittelbaren Nähe des kritischen Punktes sind ω, π und τ klein; somit gilt mit

$$\begin{aligned}(1+x)^{-1} &\sim 1 - x + x^2 - x^3 + \cdots \\ (1+x)^{-2} &\sim 1 - 2x + 3x^2 - 4x^3 + \cdots\end{aligned}$$

daher

$$\begin{aligned}\pi + 1 &\sim (4\tau + 4)\left(1 - \frac{3}{2}\omega + \frac{9}{4}\omega^2 - \frac{27}{8}\omega^3 + \cdots\right) - \\ &\qquad - 3(1 - 2\omega + 3\omega^2 - 4\omega^3 + \cdots) \\ &\sim 4\tau + 1 - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3 + \cdots\end{aligned}$$

schließlich ergibt sich die Zustandsgleichung in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes

$$\pi \sim 4\tau - 6\tau\omega + 9\tau\omega^2 - \frac{3}{2}\omega^3 \tag{1}$$

(c) Berechnung einiger kritischer Exponenten

- Berechnung von $\lim_{\tau \to 0} |\omega_{\mathrm{fl}} - \omega_{\mathrm{g}}|$

  anstelle der Koexistenzvolumina ω_{fl} und ω_{g} betrachten wir die Volumina ω_1 und ω_2, die die Extrema einer Isothermen markieren

$$\frac{\partial \pi}{\partial \omega} = -6\tau + 18\tau\omega - \frac{9}{2}\omega^2 + \cdots = 0$$

$$\omega^2 - 4\omega\tau + \frac{4}{3}\tau = 0 \qquad \text{mit Loesungen } \omega_1, \omega_2$$

  für $|\omega_1 - \omega_2|$ erhält man

$$|\omega_1 - \omega_2| = \left[-\frac{4}{3}\tau + \mathcal{O}(\tau^2)\right]^{1/2}$$

  wegen $|\omega_1 - \omega_2| \sim |\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2}| \sim |\varrho_1 - \varrho_2|$ erhält man schließlich

$$|\varrho_1 - \varrho_2| \sim (-\tau)^{1/2} \qquad [\beta = 1/2]$$

- Berechnung der isothermen Kompressibilität κ_T entlang der kritischen Isochore, also $V = V_c$ bzw. $\omega = 0$, für $\tau \to 0$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \sim \left(\frac{\partial \omega}{\partial \pi}\right)_{\tau,\omega=0}$$

partielle Ableitung von Gleichung (3) nach π liefert

$$1 = -6\tau\frac{\partial \omega}{\partial \pi} + 18\tau\omega\frac{\partial \omega}{\partial \pi}$$

entlang der kritischen Isochore, also für $\omega = 0$, gilt

$$1 = -6\tau\frac{\partial \omega}{\partial \pi} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial \omega}{\partial \pi} \sim \kappa_T \sim \tau^{-1} \qquad [\gamma = 1]$$

- Beziehung zwischen Druck und Dichte entlang der kritischen Isotherme, also $\tau = 0$, in der Nähe des kritischen Punktes

aus Gleichung (3) folgt entlang $\tau = 0$

$$\underbrace{\pi}_{\sim P-P_c} = -\frac{3}{2}\underbrace{\omega^3}_{\sim(V-V_c)^3\sim(\varrho-\varrho_c)^3} \qquad \text{also} \qquad (P-P_c) \sim |\varrho_c - \varrho|^3 \qquad [\delta = 3]$$

4.2 Spin-Modelle

4.2.1 Ising (Spin-1/2) Modell ($D = 1$)

von Ising ca. 1920 entwickelt, als Modell, das einen magnetischen Übergang beschreibt

Gegeben:

- Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = -J {\sum_{\langle ij \rangle}}' s_i s_j - H_m \sum_i s_i$$

- Spineinstellungen $s_i = \pm 1$ (diskretes Modell)
- eindimensionale Kette, N Spins,
  periodische Randbedinungen: $s_{N+1} \equiv s_1$
- externes Feld H_m im folgenden mit H bezeichnet

Gesucht:

- thermodynamische Eigenschaften

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle}{}' s_i s_j - H \sum_i s_i = -J \sum_{i=1}^{N} s_i s_{i+1} - \frac{1}{2} H \sum_{i=1}^{N} (s_i + s_{i+1}) \qquad (2)$$

Berechnung der Zustandssumme Z mit $\beta = 1/(k_\mathrm{B} T)$

$$Z = Z(T, H, N) = \sum_{s_1 = \pm 1} \cdots \sum_{s_N = \pm 1} \exp(-\beta \mathcal{H}) \qquad (3)$$

kann mit Hilfe der Transfermatrix-Methode relativ einfach berechnet werden
man erhält schließlich für die kanonische Zustandssumme:

$$Z(T, H, N) = (\lambda_1^N + \lambda_2^N) \qquad \text{bzw.} \qquad G(T, H, N) = -k_\mathrm{B} T \ln \left[\lambda_1^N + \lambda_2^N \right]$$

wobei

$$\lambda_{1,2} = \exp(\beta J) \left[\cosh(\beta H) \pm \sqrt{\cosh^2(\beta H) - 2 \exp(-2\beta J) \sinh(2\beta J)} \right]$$

sei $\lambda_1 > \lambda_2$, dann folgt

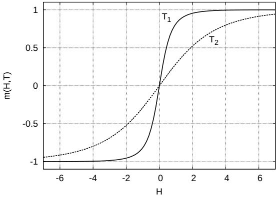
$$G = -k_\mathrm{B} T \ln \left[\lambda_1^N + \lambda_2^N \right] = -k_\mathrm{B} T \ln \left[\lambda_1^N \left(1 + \underbrace{(\lambda_2 / \lambda_1)^N}_{<1} \right) \right]$$

für $N \to \infty$ ist $G(T, H, N)$ extensiv, also

$$g(T, H) = \lim_{N \to \infty} G/N = -k_\mathrm{B} T \ln \lambda_1 \qquad < \infty$$

aus G (bzw. g) erhält man im thermodynamischen Grenzwert (also für $N \to \infty$) für die Magnetisierung pro Teilchen, $m = M/T$

$$m(T,H) = -\left(\frac{\partial(G/N)}{\partial H}\right)_T = \frac{\sinh(\beta H)}{\sqrt{\sinh^2(\beta H) + \exp[-4\beta J]}}$$



Magnetisierung pro Teilchen für ein eindimensionales Ising-Modell als Funktion von H (in willkürlichen Einheiten) für zwei verschiedenen Temperaturen T_1 und T_2, mit $T_1 < T_2$.

schließlich lassen sich auch noch andere Größen, wie etwas Korrelationsfunktionen mit Hilfe dieses Algorithmus relativ leicht berechnen allerdings: das Modell zeigt keinen

Phasenübergang (bzw. lediglich einen kritischen Punkt bei $T = 0$

4.2.2 Ising (Spin-1/2) Modell ($D = 2$)

analytische Lösung (für spezielle Bedingungen) von L. Onsager ($\sim$1940)

(a) analytische Lösung

Gegeben:

- Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle}{}' s_i s_j$$

- Spineinstellungen $s_i = \pm 1$ (diskretes Modell)
- quadratisches Gitter, $N = n^2$ Spins,
  periodische (toroidale) Randbedinungen
- kein Feld !!

Gesucht:

- thermodynamische Eigenschaften

Ergebnisse (ohne Rechnung):

- freie Enthalpie

$$\beta \frac{1}{N} G = -\ln[2\cosh(2\beta J)] - \frac{1}{2\pi}\int_0^\pi d\Phi \ln\left[\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{1-\kappa^2\sin^2\Phi}\right)\right]$$

- innere Energie

$$\beta \frac{1}{N} E = -2J\tanh(2\beta J) + \frac{\kappa}{2\pi}\frac{d\kappa}{d\beta}\int_0^\pi d\Phi \frac{\sin^2\Phi}{\Delta(1+\Delta)}$$

- kritischer Punkt mit kritischer Temperatur T_c

$$k_{\mathrm{B}} T_c \sim 2.269 J$$

- für die Wärmekapazität C gilt bei $T \sim T_c$

$$\frac{1}{k_{\mathrm{B}}} C(T) \sim \frac{2}{\pi}\left(\frac{2J}{k_{\mathrm{B}} T_c}\right)^2 \left[-\ln\left|1-\frac{T}{T_c}\right| + \ln\left(\frac{k_{\mathrm{B}} T_c}{2J}\right) - \left(1+\frac{\pi}{4}\right)\right] \tag{4}$$

mit

$$\kappa = 2\left[\cosh(2\beta J)\coth(2\beta J)\right]^{-1} \qquad \Delta = \sqrt{1-\kappa^2\sin^2\Phi}$$

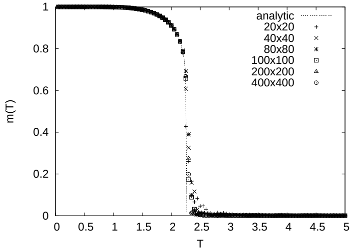
- (spezifische) Magnetisierung m
  ähnlich wie für $D = 1$ (nur mit erheblich mehr Rechenaufwand) ergibt sich die Magnetisierung pro Spin, $m = M/N$, zu

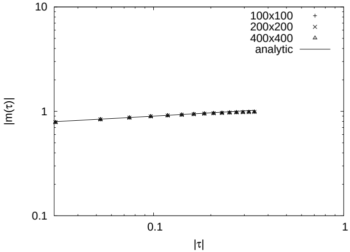
$$m(T) = \left[\frac{(1 + x^2)(1 - 6x^2 + x^4)^{1/2}}{(1 - x^2)^2} \right]^{1/4} \quad \mathrm{mit} \quad x = \exp[-2\beta J] \tag{5}$$

(b) Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen

Ergebnisse aus der Projektarbeit von Thomas Garschall (2009/2010):

Magnetisierung

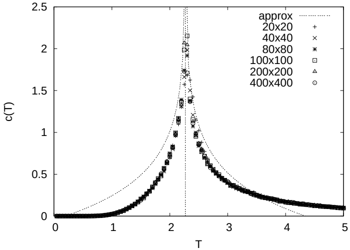




Magnetisierung pro Spin, $m(T)$, für ein zwei-dimensionales Ising Spin-Modell als Funktion der Temperatur T. Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen für verschiedene Ensemblegrößen (wie angegeben); strichlierte Linie: analytisches (exaktes) Ergebnis.

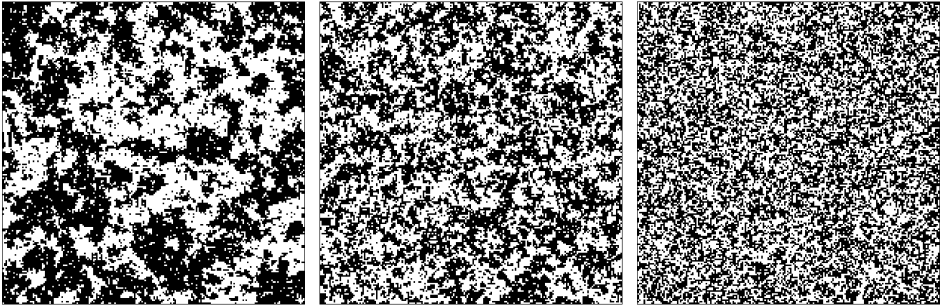
Logarithmus der Magnetisierung pro Spin, $\ln m(T)$, als Funktion der reduzierten Temperatur $|\tau|$, mit $\tau = (T - T_c)/T_c$ für ein zwei-dimensionales Ising Spin-Modell. Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen für verschiedene Ensemblegrößen (wie angegeben). Linie: analytisches Ergebnis.

Wärmekapazität



Wärmekapazität pro Spin, $c(T)$, für ein zwei-dimensionales Ising Spin-Modell als Funktion der Temperatur T. Ergebnisse von Monte Carlo Simulationen für verschiedene Ensemblegrößen (wie angegeben); strichlierte Linie: Näherungsausdruck der analytischen Lösung.

Spinkonfigurationen



Spinkonfigurationen eines zwei-dimensionalen Ising Spin-Modells aus einer Monte Carlo Simulation nach jeweils 500 Simulationsschritten für drei verschiedene Temperaturen: $T = 2.4 J/k_{\mathrm{B}}$ (links), $T = 3.0 J/k_{\mathrm{B}}$ (Mitte) und $T = 5.0 J/k_{\mathrm{B}}$ (rechts). Systemgröße: 200 $\times$ 200 Spins. Weiße und schwarze Kästchen entsprechen Spins mit gegensätzlicher Orientierung.

4.2.3 Ising (Spin-1/2) Modell (D=3)

zeigt kritisches Verhalten

eines der wichtigsten Modelle der Statistischen Physik

(bislang) keine analytische Lösung gefunden

sehr genau mit Hilfe von Computersimulationen untersucht

Ergebnisse für die kritischen Exponenten ("Universalitätsklasse Ising 3D"):

- $\alpha = 0.105$ (Divergenz der Wärmekapazität)
- $\beta = 0.328$ (Verhalten der Magnetisierung in der Nähe des kritischen Punktes)
- $\gamma = 1.239$ (Relation zwischen Feld und Magnetisierung entlang der kritischen Isotherme)
- ...

4.2.4 *n*-Vektor Spin Modelle

Ising	$s_i = \pm 1$		$n = 1$
XY-Modell	$\vec{s}_i = (s_{i;x}, s_{i;y})$	$\lvert\vec{s}_i\rvert^2 = 1$	$n = 2$
Heisenberg-Modell	$\vec{s}_i = (s_{i;x}, s_{i;y}, s_{i;z})$	$\lvert\vec{s}_i\rvert^2 = 1$	$n = 3$
n-Vektor Modell	$\vec{s}_i = (s_{i;1}, \ldots, s_{i;n})$	$\lvert\vec{s}_i\rvert^2 = 1$	

im allgemeinen einfachste Form für die Hamilton-Funktion gewählt

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{s}_i \vec{s}_j - H \sum_i s_{i;1}$$