

Statistische Betrachtungen zu Phasenübergängen

Michael Bengfort

11.11.09

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlegende Beziehungen der statistischen Mechanik	2
2	Modelle	3
3	Fluktuations-Dissipationstheorem	3
4	Thermodynamischer Limes	5
5	Sätze von Yang und Lee	5
6	Literatur	8

1 Grundlegende Beziehungen der statistischen Mechanik

Wir betrachten ein klassisches System mit N identischen Teilchen der Masse m im Volumen V .

Ein System mit konstanter Teilchenzahl, aber variabler Energie wird durch die **kanonische Zustandssumme** beschrieben:

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N} r e^{(-\beta U_N)} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (1)$$

Dabei ist λ die thermische de Broglie-Wellenlänge $\lambda^2 = \frac{h^2}{2\pi m kT}$ und $U_N = U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ die potentielle Energie des Systems. k ist die Boltzmann-Konstante.

Den Bezug zur Thermodynamik erhält diese Zustandssumme über die freie Energie pro Teilchen:

$$f_N(T, V) = -\frac{kT}{N} \ln Z_N(T, V) \quad (2)$$

Ist auch die Teilchenzahl variable, kann das System mit Hilfe der **großkanonischen Zustandssumme** beschrieben werden:

$$\Xi_z(T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z(N, V) \quad \text{mit Fugazität } z = e^{\beta\mu} \quad (3)$$

μ ist das chemische Potential.

Hiermit lässt sich die thermodynamische Größe des Drucks berechnen:

$$p_V(T, z) = kT \frac{1}{V} \ln \Xi_z(T, V) \quad (4)$$

Für die Dichte folgt dann:

$$\rho = \left(\frac{\partial p}{\partial \mu} \right)_\beta = z \beta \frac{\partial p}{\partial z} \quad (5)$$

Ein System mit konstanter Teilchenzahl **und** Energie (mikrokanonisch) soll hier nicht betrachtet werden, da es in der Natur recht selten auftaucht (Ausnahme: Das Universum als Ganzes).

Betrachtet man ein quantenmechanisches System ändert sich Gleichung 1 wie folgt:

$$Z(N, V) = Sp\{exp(-\beta \mathcal{H})\} \quad (6)$$

Dabei ist \mathcal{H} der Hamilton-Operator des Systems.

Für die freie Energiedichte (z.B. Energie pro Spin) erhält man:

$$-\frac{f}{kT} = -\frac{F_\Omega}{kTV(\Omega)} = \frac{1}{V(\Omega)} \ln Z(\Omega) \quad (7)$$

Bei einem magnetischen System lässt sich hieraus die Magnetisierung bestimmen:

$$M = -\left(\frac{\partial f}{\partial H} \right)_\beta \quad (8)$$

2 Modelle

Um ein System mit Hilfe der statistischen Mechanik zu beschreiben muss die entsprechende Zustandssumme explizit berechnet werden. Für reale Systeme ist dies oft nicht möglich. Daher werden vereinfachte Modelle der realen Systeme betrachtet.

Ein Modell, welches ein magnetisches System beschreibt ist das so genannte **Ising-Modell**:

$$\tilde{H} = -J \sum_{i,j} S_i S_j - \mu \vec{B}_0 \sum_i S_i \quad (9)$$

mit $\vec{B}_0 = (0, 0, B_0)$; $S_i = \pm 1$

Dabei beschreibt der erste Term die Paarwechselwirkung zwischen den Spinvariablen S_i und S_j .

Es handelt sich um ein anisotropes Modell, da die z-Achse hier ausgezeichnet ist. Eine Verallgemeinerung stellt das **Heisenberg-Modell** dar:

$$\tilde{H} = - \sum_{i,j} \tilde{J}_{ij} \mathbf{J}_i \mathbf{J}_j + \frac{gJ}{\hbar} \mu_B \sum_i \mathbf{B}_0 \mathbf{J}_i \quad (10)$$

Dabei sind \mathbf{J} Drehimpulsoperatoren.

Dieses Modell beschreibt ein vollständig isotropes System.

Das Ising-Modell ist in einer Dimension vollständig gelöst und weist hier keinen Phasenübergang auf. Für $B_0 = 0$ ist es auch in zwei Dimensionen gelöst. Hier findet ein Phasenübergang statt. Es ist bisher nicht gelungen das Ising-Modell in 3 Dimensionen exakt zu lösen.

Eine starke Analogie zum Ising-Modell besitzt das so genannte **Gitter-Gas-Modell**. Hier wird ein mit Gas gefülltes Volumen in Elementarzellen v_0 eingeteilt, welche entweder ein Gas-Atom bzw. Molekül enthalten oder keines ($t_r=1,0$). Die Zustandssumme dieses Systems ergibt sich wie folgt:

$$\Xi(T, z; G) = \sum_{t_r=1,0} \exp\left\{ \beta \left(- \sum_{(r,r')} \varphi(r-r') t_r t_{r'} + \bar{\mu} \sum_r t_r \right) \right\} \quad (11)$$

mit $\bar{\mu} = kT \ln(zv_0) = \mu - kT \ln\left(\frac{\lambda^d}{v_0}\right)$

Durch die hohe Ähnlichkeit zum Ising-Modell lassen sich viele Ergebnisse des einen Modells auf das andere übertragen.

3 Fluktuations-Dissipationstheorem

Phasenübergänge treten bei der Variation einer thermodynamischen Größe auf. Statistische Systeme sind zudem Schwankungen unterworfen. Diese können durch die **Korrelationsfunktion** beschrieben werden:

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \langle x(\vec{r}) x(\vec{r}') \rangle - \langle x(\vec{r}) \rangle \langle x(\vec{r}') \rangle \quad (12)$$

3 Fluktuations-Dissipationstheorem

$x(\vec{r})$ =Dichte der Größe $X = \int d^3r x(\vec{r})$

Die Funktion gibt den Grad der Korrelation zweier Orte \vec{r} und \vec{r}' bzgl. einer Größe X an. Beispielhaft soll hier das Ising-Modell (9) analysiert werden:

Als Größe X betrachten wir das magnetische Gesamtmoment:

$$X = m = \mu \sum_i S_i: x(\vec{r}) \leftrightarrow S_i$$

Somit können wir die Korrelationsfunktion wie folgt schreiben:

$$\Rightarrow g_{ij} = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle \quad (13)$$

Um den Einfluss dieser Schwankungen zu untersuchen betrachten wir die Antwortfunktion (hier die isotherme Suszeptibilität):

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial B_0} \right)_T \quad (14)$$

Die kanonische Zustandssumme lautet wie folgt:

$$Z(T, B_0) = \sum_{\{S_i\}} \exp[-\beta(-J \sum_{i,j} S_i S_j - \mu B_0 \sum_i S_i)] \quad (15)$$

Das magnetische Gesamtmoment kann geschrieben werden als

$$m = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial B_0} \ln Z(T, B_0) \right)_T \quad (16)$$

$$m = \langle M \rangle = \frac{1}{Z} \text{Sp}(M e^{-\beta \tilde{H}}) \quad (17)$$

In Gleichung 14 eingesetzt folgt so das **Fluktuations-Dissipations-Theorem**:

$$\chi_T = \beta \mu^2 \frac{\mu_0}{V} \sum_{i,j} g_{ij} \quad (18)$$

Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen isothermer Suszeptibilität χ_T und der Korrelationsfunktion g_{ij}

Bemerkung: Dieses Theorem kann verallgemeinert werden:

verallgemeinerte Suszeptibilität: $\chi_{AB} = \frac{\partial \langle A \rangle}{\partial h_B}$ (h_B ist konjugierte Funktion zu B)

$$\chi_{AB} = \beta \int d\vec{x} \{ \langle A(\vec{0}) B(\vec{x}) \rangle - \langle A(\vec{0}) \rangle \langle B(\vec{x}) \rangle \}$$

z.B.: spezifische Wärme:

$$C \simeq -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \sim \beta^2 \int d\vec{x} \{ \langle \epsilon(\vec{0}) \epsilon(\vec{x}) \rangle - \langle \epsilon(\vec{0}) \rangle \langle \epsilon(\vec{x}) \rangle \}$$

Aus dem Experiment wissen wir, dass bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c ein Phasenübergänge 2.Ordnung stattfindet und die isotherme Suszeptibilität divergiert. Da die Funktion 13 jedoch nur Werte zwischen -2 und 2 annehmen kann muss bei diesem Übergang für (18) folgendes gelten:

- Reichweite der Korrelation muss divergieren, damit unendlich viele $g_{ij} \neq 0$
 \Rightarrow Phasenübergang 2. Ordnung
- Zahl der Summanden in der Doppelsumme muss unendlich groß sein \rightarrow **thermodynamischer Limes**

4 Thermodynamischer Limes

Unter dem Thermodynamischer Limes versteht man folgenden Limes: $\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \end{array} \right\} n = \frac{N}{V} = \text{const}$

Dies ist notwendig für:

- Gültigkeit thermodynamischer Beziehungen (Zustandsgleichungen, intensive/extensive Größen)
- Äquivalenz verschiedener statistischer Beschreibungen ($(\frac{\partial f}{\partial v})_T = -p$)
- Auftreten von Phasenübergängen

Es stellt sich nun die Frage nach der Existenz der thermodynamischen Größen in diesem Limes:

$$f(T, v) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ V/N \rightarrow v}} f_N(T, V)$$

$$p(T; z) = \lim_{V \rightarrow \infty} p_V(T, z)$$

Für welche Potenziale ist der thermodynamische Limes sinnvoll?

5 Sätze von Yang und Lee

Erster Satz

Für ein **stabiles** Wechselwirkungspotential **existiert** die Grenzfunktion

$$F_\infty(z, T) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi_z(T, V) = \beta p(z, T) \quad \forall z > 0$$

Sie ist unabhängig von der Gestalt der Volumina beim Grenzübergang und stellt eine **stetige, nicht abnehmende** Funktion dar.

Stabil bedeutet in diesem Zusammenhang "nicht katastrophisch".

Für katastrophische Potenziale kann selbst bei endlichem Volumen kein Ξ definiert werden. Allgemein: Sei $\varphi(\vec{r})$ ein Wechselwirkungspotenzial mit:

1. $\varphi(\vec{r})$ stetig ($\varphi(\vec{0})$ endlich)
2. Es gibt mindestens eine Konfiguration $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$ (n beliebig) für die gilt:

$$\sum_{i,j}^{1, \dots, n} \varphi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) < 0$$
 (Diagonalterme $\varphi(\vec{0})$ sind enthalten)

Dann divergiert die großkanonische Zustandssumme $\Xi_z(T, V)$ für hinreichend große V und alle $z \neq 0$. $\varphi(\vec{r})$ heißt dann "katastrophisch"

Dies erlaubt uns stabile Potentiale zu konstruieren:

Hinreichende Bedingung für stabile Potentiale:

$$\sum_{i,j}^{1,\dots,n} \varphi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \geq 0 \quad \forall n; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n$$

$$\Rightarrow U(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \neq j} \varphi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \geq -\frac{1}{2} N \varphi(\vec{0})$$

$$Z_N(T, V) \leq \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B} \right)^N \quad \text{mit } B := \frac{1}{2} N \varphi(\vec{0})$$

$$\Xi_z(T, V) \leq \exp\left(z \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta B}\right) < \infty$$

Für stetige Potentiale ist dies auch notwendige Bedingung. Es gibt jedoch auch nicht stetige, stabile Potentiale. Da die Bedingung erfüllt werden muss, dass nur endlich viele Teilchen in ein begrenztes Volumen passen, kann z.B. ein "hard core"-Potential angenommen werden, sodass sich die Teilchen an einem harten Kern abstoßen.

Kommen wir nun zur Definition eines **Phasenübergangs**:

Ein Phasenübergang ist eine Singularität oder Nicht-Analytizitäten in einer relevanten thermodynamischen Funktion, die ansonsten analytisch ist.

Im Folgenden betrachten wir ein endliches System aus N Teilchen im Volumen V . Als Wechselwirkungspotential sei ein "hard core"-Potential gegeben. (Endlich viele Teilchen N^* in endlichem Volumen)

Für die großkanonische Zustandssumme und den Druck folgt dann nach (3) und (4):

- $\Xi_z = 1 + z Z_1(T, V) + z^2 Z_2(T, V) + \dots + z^{N^*} Z_{N^*}(T, V)$
- $p_V(T, z) = kT \frac{1}{V(\Omega)} \ln \Xi_z(T, \Omega)$ kann nur bei Nullstellen von Ξ divergieren.

Da aber Z_N positiv definit ist kann es keine Nullstellen im physikalischen Gebiet geben! Wir folgern:

In endlichen Systemen gibt es keinen Phasenübergang.

Betrachten wir nun das System im Thermodynamischer Limes:

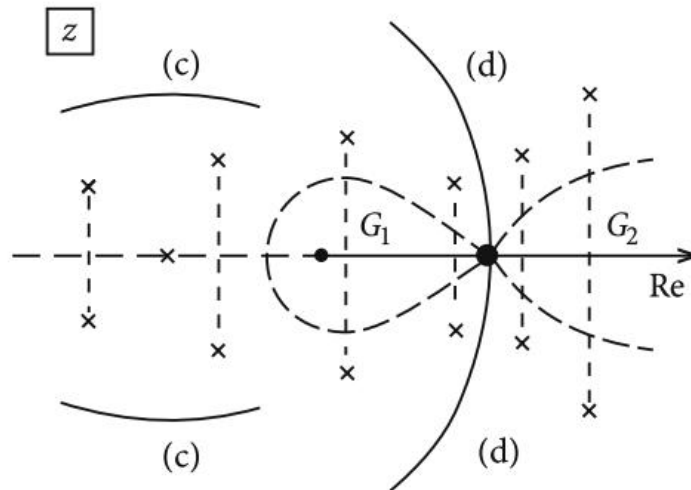


Abbildung 1: Nullstellen der Zustandssumme im Thermodynamischen Limes auf der komplexen Ebene der Fugazität

Bild 1 zeigt die Nullstellen der Zustandssumme in der komplexen Ebene der Fugazität z . Im Thermodynamischen Limes verändern sich die Positionen der Nullstellen. Außerdem bilden sich kontinuierliche Bänder, die einen Häufungspunkt auf der positiven, reellen Achse besitzen können.

Zur weiteren Analyse hilft der **zweite Satz von Yang und Lee**:

Zweiter Satz

G_1 sei ein einfach zusammenhängendes Gebiet der komplexen z -Ebene, das einen Abschnitt der positiv-reellen z -Achse, aber keine Nullstelle von Ξ_z enthält.

Dann gilt:

1. $\frac{1}{V} \ln \Xi_z(T, V) \xrightarrow{V \rightarrow \infty} F_\infty(z, T)$ konvergiert gleichmäßig für alle z aus dem Innern von G_1 .
2. $F_\infty(z, T)$ ist analytisch in G_1

Auf Grund der gleichmäßigen Konvergenz lassen sich Grenzübergang $\lim_{V \rightarrow \infty}$ und Ableitung $\frac{\partial}{\partial z}$ miteinander vertauschen. \Rightarrow auch die Dichte $\frac{1}{v}$ ist in G_1 analytisch und unendlich oft differenzierbar.

$$\beta p(z, T) = F_\infty(z, T)$$

$$\rho(z, T) = z \frac{\partial}{\partial z} F_\infty(z, T)$$

\Rightarrow Es gibt keinen Phasenübergang in G_1

Damit können wir den Begriff der **Phase** in der statistischen Mechanik definieren:

Phase des Systems = Menge aller thermodyn. Zustände, die einem $z > 0$ aus dem Innern von G_1 entsprechen.

Außerdem können wir Phasenübergänge analysieren:

Da die Fugazität $z = e^{\frac{\mu}{kT}}$ eine Funktion der Temperatur T ist, kann die positive, reelle Achse in Abb.(1) auch als Temperatur-Achse betrachtet werden. In den Gebieten G_1 und G_2 existiert eine wohl definierte Phase. Der Häufungspunkt der Nullstellen zwischen diesen beiden Gebieten kann keiner Phase zugeordnet werden, da er weder in G_1 noch in G_2 liegt. Trotzdem trifft der erste Satz von Yang und Lee für diesen Punkt zu. Der Druck ist an dieser Stelle stetig, wohl-möglich aber nicht mehr analytisch. Hier liegt ein Phasenübergang vor.

6 Literatur

Die Informationen für diesen Vortrag stammen aus der folgenden Literatur:

M.E. Fischer, The Theory of Equilibrium Critical Phenomena, Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 615

W.Nolting, Grundkurs: Theoretische Physik, Band 6: Statistische Physik

P.Pfeuty, G. Toulouse, Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena

W. Weidlich, Thermodynamik und statistische Mechanik