

Übungen zur Statistischen Mechanik Wintersemester 2007/08

Übungsblatt 14, Ausgabe 05.02.2008, abzugeben bis 11.02.2008

Präsenzaufgaben

70. Die binäre Mischung

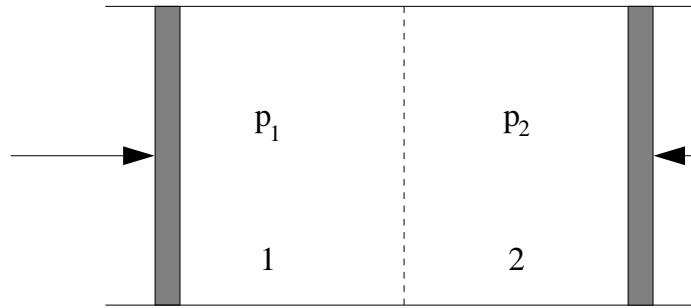
Eine binäre Legierung (wie z.B. β -Messing) besteht aus N_A Atomen der Spezies A , und N_B der Spezies B . Die Atome bilden ein einfach kubisches Gitter, jedes wechselwirkt nur mit seinen sechs nächsten Nachbarn. Die Wechselwirkung sei attraktiv $-J$ ($J > 0$) zwischen Nachbarn der gleichen Spezies ($A - A$ und $B - B$), aber repulsiv $+J$ für ein gemischtes Paar $A - B$.

- Wie ist die Konfiguration des Systems mit minimaler Energie, d.h. in welchem Zustand befindet sich das System für Temperatur $T = 0$?
- Schätzen Sie die gesamte Wechselwirkungsenergie ab, für den Fall, dass die Atome zufällig auf die N Gitterplätze verteilt sind, also jeder Platz ist unabhängig besetzt mit den Wahrscheinlichkeiten $p_A = N_A/N$ und $p_B = N_B/N$.
- Schätzen Sie auch die Mischungsentropie unter der Annahme unabhängiger Besetzungen ab. Es gelte $N_A, N_B \gg 1$ und deshalb die Stirling Näherung $\ln N! \approx N \ln N - N$.
- Benutzen Sie die vorherigen Aufgabenteile um einen Ausdruck für die Freie Energie $F(x)$ zu erhalten, wobei $x = (N_A - N_B)/N$. Entwickeln Sie $F(x)$ um $x = 0$ bis zur vierten Ordnung und zeigen Sie, dass die Konvexitätsbedingung an $F(x)$ unterhalb einer kritischen Temperatur T_c nicht mehr erfüllt ist. Benutzen Sie im Folgenden die Entwicklung von $F(x)$.
- Skizzieren Sie $F(x)$ für $T > T_c$, $T = T_c$ und $T < T_c$. Für $T < T_c$ gibt es einen Bereich der Zusammensetzung $x < |x_{sp}(T)|$ in dem $F(x)$ nicht konvex ist, und deshalb die Zusammensetzung lokal instabil ist. Wie lautet $x_{sp}(T)$?
- Die Legierung geht ins globale Minimum der freien Energie über, indem es in eine A reiche und B reiche Phase separiert $\pm x_{eq}(T)$. Bestimmen Sie $x_{eq}(T)$!
- Skizzieren Sie in der (T, x) Ebene die Phasenseparationsgrenze $\pm x_{eq}(T)$, sowie die sogenannte Spinodale $\pm x_{sp}(T)$. Die Spinodale ist die Grenze zur Metastabilität und zu hysteretischem Verhalten.

schriftlich

71. Joule-Thomson Effekt (4 Punkte)

Beim Joule-Thomson Effekt lässt man ein reales Gas unter dem Druck p_1 aus einem Behälter 1 durch eine poröse Membran in einen Behälter 2 expandieren, in dem der Druck $p_2 < p_1$ ist. Bei diesem Vorgang wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Nach einer Weile stellt sich ein stationärer Zustand ein, der durch p_1, p_2, T_1 und T_2 beschrieben wird.



- (a) Mit welchem thermodynamischen Potential wird dieser Prozess am einfachsten beschrieben? Bestimmen Sie dieses thermodynamische Potential als Funktion von Temperatur T und Druck p in Ordnung N/V .

Hinweise: $F(T, V, N) = k_B T N \left(\ln \left(\frac{N \lambda^3}{V e} \right) + B_2(T) \frac{N}{V} \right)$, $\frac{H}{N} = \frac{5}{2} k_B T + p \left(B_2 - T \frac{\partial B_2}{\partial T} \right)$

- (b) Der Virialkoeffizient ist gegeben durch $B_2(T) = -\frac{1}{2} \int d^3r \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right)$. Teilt man das Potential in einen repulsiven und attraktiven Anteil auf, so gilt: $B_2(T) = b - \frac{a}{k_B T}$ mit $a = \frac{k_B T}{2} \int_{\sigma} d^3r \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \approx -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} r^2 u(r)$ und $b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3$. Zeichnen Sie mit diesen Ausdrücken für den Virialkoeffizienten in einem $p(T)$ Diagramm ein welche Temperatur T_2 man erhält bei gegebenem p_1, T_1, p_2 . Wie lautet die Inversionstemperatur T_i , d.h. die Temperatur unterhalb der $T_2 < T_1$ ist.
- (c) Bestimmen Sie $\frac{\partial T}{\partial p}|_H$ für diesen Prozess ($C_p = \partial H / \partial T|_p$). Was bedeutet also $\frac{\partial T}{\partial p}|_H > 0$ und < 0 im $B_2(T)$ Diagramm?

Der Joule-Thomson Effekt wird industriell bei der Verflüssigung von Gasen angewendet. Siehe auch: http://www.linde-gase.de/produkte/industriegase/produktion_verfluessigung.html

72. Flüssigkristalle (6 Punkte)

Als Flüssigkristall bezeichnet man Phasen eines Systems von anisotropen Molekülen, in der verschiedene Grade von Orientierungsordnung auftreten. Während im einfachsten Fall (genannt nematischer Flüssigkristall) die Schwerpunkte der Moleküle ungeordnet wie in einer Flüssigkeit vorliegen, zeigen die Hauptachsen der Moleküle im Mittel entlang einer Richtung; smektische, cholisterische, etc Flüssigkristalle weisen kompliziertere Ordnungen auf. Für die Anwendung in LCDs (Liquid Crystal Displays) sind vor allem Doppelbrechungseigenschaften wichtig. In Anlehnung an das Curie-Weiss Modell des Ferromagnetismus stellten Maier und Saupe 1958 eine Molekularfeldtheorie des Phasenüberganges isotrop-nematisch auf. Betrachtet werden N stabförmige Moleküle in der kanonischen Gesamtheit zur Temperatur T , welche ein externes Magnetfeld \mathbf{B} spüren. Die Energiefunktion der Teilchen enthalte diamagnetische Wechselwirkungen:

$$\begin{aligned}
 H &= -\chi \sum_{i=1}^N \mathbf{B} \cdot \mathbf{Q}^i \cdot \mathbf{B} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N \mathbf{Q}^i : \mathbf{Q}^j J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \\
 &= -\chi \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha} Q_{\alpha}^i B_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\alpha, \beta} Q_{\alpha}^i Q_{\alpha}^j J(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)
 \end{aligned}$$



- (a) Erklären Sie aus der Symmetrie der Teilchen, warum der symmetrische und spurlose Tensor \mathbf{Q}^i gewählt wird, um die Orientierung des i -ten Moleküls zu beschreiben. Er hängt mit dem (normierten) Richtungsvektor $\boldsymbol{\nu}^i$ zusammen über (in Koordinatenschreibweise, $\alpha, \beta = x, y, z$):

$$Q_{\alpha\beta}^i = \left(\nu_{\alpha}^i \nu_{\beta}^i - \frac{1}{3} \delta_{\alpha,\beta} \right)$$

Wie lautet die kanonische Wahrscheinlichkeitsdichte eines einzelnen Moleküls, wie lautet die zugehörige Winkelintegration?

- (b) Vernachlässigen Sie zuerst die Teilchenwechselwirkungen, d.h. $J \equiv 0$. Bestimmen Sie die kanonische Zustandssumme und den Mittelwert $\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{Q}^i \rangle = N \mathbf{q}$. Wie lautet $\mathbf{q}(\mathbf{B} = 0)$? *Hinweis:* Zur Vereinfachung sei angenommen, dass das Magnetfeld in $\hat{\mathbf{z}}$ -Richtung liege. Es genügt explizite Resultate nur für hohe Temperaturen anzugeben.
- (c) Im folgenden sei das externe Magnetfeld ausgeschaltet. Nehmen Sie anstatt dessen an, dass in der nematischen Phase ein Molekularfeld $\mathbf{B}' = b \mathbf{n}$ in Richtung des Einheitsvektors \mathbf{n} zeige, welches aus den Wechselwirkungen der Moleküle untereinander resultiert. Begründen Sie folgenden Ansatz unabhängiger Moleküle im Molekularfeld

$$\begin{aligned} H^{\text{MFT}} &= -\chi b^2 \sum_{i=1}^N \mathbf{Q}^i : \left(\mathbf{n}\mathbf{n} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) = -\chi b^2 \sum_{i=1}^N \mathbf{Q}^i : \mathbf{R} \\ &= -\chi b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta}^i \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha,\beta} \right) \end{aligned}$$

- (d) Bestimmen Sie nun die Vergleichs-freie Energie F' der Molekularfeldtheorie. *Hinweis:* Verwenden Sie, dass die Wechselwirkung $J(r)$ kurzreichweitig ist, so dass ein Molekül nur mit $z \approx 12$ Nachbarn mit (zur Vereinfachung) gleicher Stärke J_0 wechselwirke. Drücken Sie F' aus mit den Mittelwerten $\langle \mathbf{Q}^i \rangle = \mathbf{q}$, welche für alle Moleküle gleich seien. Das Ergebnis lautet:

$$\beta F' / N = -\ln Z_1 + \epsilon \mathbf{q} : \mathbf{R} - \frac{z J_0}{2 k_B T} \mathbf{q} : \mathbf{q}$$

- (e) Stellen Sie die zwei gekoppelten Gleichungen auf, die das Minimum von F' bestimmen. *Hinweis:* Verwenden Sie den Zusammenhang zwischen \mathbf{q} und Z_1 .
- (f) Treffen Sie nun eine geschickte Wahl für die Richtung \mathbf{n} , um die Selbstkonsistenzgleichung im Ordnungsparameter S aufzustellen, der über $\mathbf{q} = S \mathbf{R}$ definiert ist. *Hinweis:* Das Ergebnis lautet:

$$S = \frac{\int_0^1 d\mu \left(\frac{3}{2} \mu^2 - \frac{1}{2} \right) e^{\beta z J_0 S (\mu^2 - \frac{1}{3})}}{\int_0^1 d\mu e^{\beta z J_0 S (\mu^2 - \frac{1}{3})}}$$

Diskutieren Sie graphisch das Lösungsverhalten dieser Gleichung. Erklären Sie, welches Kriterium zur Auswahl des 'richtigen' Wertes von S zur Verfügung steht, wenn mehrere Lösungen mathematisch möglich sind.

73. Korrelationsfunktion in Molekularfeldnäherung (6 Punkte)

In der Weißschen Molekularfeldnäherung des Isingmodelles kann auch eine Näherung für die Spin-Spin-Korrelationsfunktion und ihre Korrelationslänge bestimmt werden. Dazu

betrachtet man wie in Aufgabe 29 eine einfache Verallgemeinerung des Modells mit einem ortsabhängigen Magnetfeld, B_i mit i dem Platzindex; wie bisher sei z die Zahl der Nachbarn S_j im Gitter, mit denen jeder Spin S_i eine ferromagnetische Kopplung J besitzt.

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N B_i S_i - \frac{J}{2} \sum_{[i \neq j]} S_i S_j.$$

In Molekularfeldnäherung wird die kanonische Freie Energie dieses H abgeschätzt durch ein Modell unabhängiger Spins in effektiven Felder b_i :

$$\mathcal{H}_{\text{MFT}} = - \sum_{i=1}^N b_i S_i$$

- a) Überlegen Sie, weswegen es erstaunlich ist, eine nichttriviale Korrelationsfunktion in Molekularfeldtheorie bestimmen zu können. Hierzu startet man von:

$$G(i, j) = \langle S_i S_j \rangle - \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle S_i \rangle}{\partial B_j} \Big|_{B=0}$$

und berechnet $\langle S_i \rangle$ in Molekularfeldnäherung; $T > T_{\text{kr}}$ werde betrachtet.

- b) Gehen Sie durch die Rechnungen mit konstantem Magnetfeld B , um die Verallgemeinerung der Selbstkonsistenzgleichung für den mittleren Spin zu finden. Es sind nun die N gekoppelten Gleichungen:

$$\langle S_i \rangle = \tanh \left[\beta \left(B_i + J \sum_{[j]} \langle S_j \rangle \right) \right]$$

wobei die Summe auf der rechten Seite über die Nachbarn S_j von S_i auszuführen ist.

- c) Die gekoppelten nichtlinearen Gleichungen müssen linearisiert werden zu:

$$\langle S_i \rangle = \beta \left(B_i + J \sum_{[j]} \langle S_j \rangle \right)$$

um mittels diskreter Fouriertransformation

$$\tilde{S}_{\mathbf{n}} = \sum_{\mathbf{j}} e^{-\frac{2\pi i}{L} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n}} S_{\mathbf{j}}$$

auf Diagonalgestalt gebracht zu werden. Hierbei ist zur Verdeutlichung der Gitterplatzindex j als d -dimensionaler Vektor \mathbf{j} geschrieben, dessen Komponenten von 1 bis $L = N^{1/d}$ in jede Gitterrichtung laufen; der Wellenvektor $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}$. Die Summe $\sum_{[j]}$ über die Nachbarn von S_i ist dann eine Faltung, die nach Fouriertransformation zu einem Produkt wird. Führen Sie in einer eindimensionalen Kette die folgende Fouriertransformation genau durch:

$$\sum_l \sum_{[j]} e^{-ilk} \langle S_j \rangle = \sum_l e^{-ilk} (\langle S_{l-1} \rangle + \langle S_{l+1} \rangle)$$

- d) Auf einem d -dimensionalen Gitter, wo $z = 2d$ gilt, folgt also

$$G(\mathbf{k}) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle \tilde{S}_{\mathbf{k}} \rangle}{\partial \tilde{B}_{\mathbf{k}}} \Big|_{B=0} \rightarrow \frac{1}{1 - \beta z J (1 - \frac{1}{2} \mathbf{k}^2)} \quad \text{für } |\mathbf{k}| \rightarrow 0$$

Wie lautet also die Korrelationslänge in $d = 3$? Verwenden Sie, dass $1/(1 + \mathbf{k}^2)$ die Fouriertransformierte ist von $\frac{1}{4\pi r} e^{-r/\xi}$.