
Statistische Physik

Blatt 12

WS 2017/18

Abgabe: Freitag, **26. Januar** 2018, 10 Uhr

Webseite: <http://www.thp.uni-koeln.de/trebst/Lectures/2017-StatPhys.shtml>

Aufgabe 36: Landau-Theorie des Van-der-Waals-Gases (5 Punkte)

Wir betrachten ein Van-der-Waals-Gas aus N Molekülen mit Energie E und Volumen V , das Volumen und Energie mit einer Umgebung austauschen kann, welche durch die Temperatur T und den Druck P charakterisiert ist. Die Entropie des Gesamtsystems bestehend aus Van-der-Waals-Gas und Umgebung ist dann gegeben durch $S(E, V, N) - E/T - PV/T$. Physikalisch stellen sich das Volumen V und die Energie E des Gases durch die Bedingung ein, dass die Entropie des Gesamtsystems maximiert wird. Dies definiert das relevante thermodynamische Potential, die Gibbsche freie Energie:

$$\begin{aligned} G(T, P) &= -T \max_{E, V} \left\{ S(E, V, N) - \frac{E}{T} - \frac{PV}{T} \right\} = -T \max_V \left\{ -\frac{F(T, V)}{T} - \frac{PV}{T} \right\} \\ &= \min_V \{ F(T, V) + PV \} \end{aligned} \quad (1)$$

Dies motiviert die Definition der *variationellen Gibbschen freien Energie* $G(V; T, P) = F(T, V) + PV$, wobei $F(T, V)$ die freie Energie des Van-der-Waals-Gases bezeichnet. Wir sehen also, dass das Gleichgewichtsvolumen, das sich einstellt, dasjenige ist, welches die Funktion $G(V; T, P)$ minimiert. Wir wollen nun diese Funktion in der Nähe des Phasenübergangs betrachten.

Die freie Energie $F(T, V)$ des Van-der-Waals-Gases ist gegeben durch

$$-\frac{F}{k_B T} = N \ln(V - bN) + \frac{aN^2}{Vk_B T} + \frac{3}{2} N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - \ln N! . \quad (2)$$

Wir definieren zunächst die Variablen $v = V/N$ und $\Delta v = (v - v_c)/v_c$ mit $v_c = 3b$. Wenn man die Funktion $g(v; T, P) := G(V = Nv; T, P)/N$ bis zur 4. Ordnung in Δv entwickelt, findet man

$$g(v; T, P) = A\Delta v + B(\Delta v)^2 - B(\Delta v)^3 + C(\Delta v)^4 + \text{const.} \quad (3)$$

mit $A = Pv_c + \frac{a}{v_c} - \frac{3}{2}k_B T$, $B = \frac{9}{8}k_B T - \frac{a}{v_c}$ und $C = \left(\frac{9}{8}\right)^2 k_B T - \frac{a}{v_c}$.

a) Bonusaufgabe: Zeigen Sie (3), indem Sie die Taylor-Entwicklung durchführen.

b) Die Existenz eines Phasenübergangs erkennen wir nun daran, dass es für $T > T_c$ nur ein einziges Volumen gibt, bei dem $g(v; T, P)$ minimal wird, für $T < T_c$ jedoch zwei verschiedene Volumina. Wo finden wir die kritische Temperatur T_c in (3) wieder? Zeichnen Sie als Erklärung $g(v; T, P)$ qualitativ für zwei Temperaturen $T_1 > T_c > T_2$, wobei T_2 hinreichend groß sein soll, sodass wir $C > 0$ annehmen können.

- c) Wir betrachten nun das System bei der kritischen Temperatur $T = T_c = \frac{8}{9} \frac{a}{v_c} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}$. Das minimierende Volumen ist dann durch $\Delta\hat{v} = (-A/4C)^{1/3}$ gegeben. Am kritischen Punkt mit $P = P_c$ gilt, dass das lokale Minimum sich stetig in ein lokales Maximum umwandelt, und deshalb auch $\partial_{\Delta\hat{v}}^2 g(\Delta\hat{v}; T_c; P_c) = 0$ gelten muss. Zeigen Sie, dass aus dieser Bedingung

$$P_c = \frac{3}{8} \frac{k_B T_c}{v_c} \quad (4)$$

folgt.

- d) Wir definieren nun die Größen $\Delta T = (T - T_c)/T_c$ und $\Delta P = (P - P_c)/P_c$. Mit diesen Definitionen können wir nun die Koeffizienten von (3) etwas umschreiben und erhalten (Sie müssen dies nicht zeigen) $A = P_c v_c (\Delta P - 4\Delta T)$, $B = 3P_c v_c \Delta T$, $C = \frac{3}{8} P_c v_c + \frac{27}{8} P_c v_c \Delta T$. Zeigen Sie, dass dann für das Gleichgewichtsvolumen $\Delta\hat{v}$

$$\Delta P = 4\Delta T - 6\Delta T \Delta\hat{v} - \frac{3}{2} (\Delta\hat{v})^3 \quad (5)$$

gilt, wobei wir die Terme mit $\Delta\hat{v}^2 \Delta T$ und $\Delta\hat{v}^3 \Delta T$ vernachlässigen.

Für $\Delta T < 0$ existiert für den Dampfdruck $P_d = P_d(T)$ ein Phasengleichgewicht zwischen der Gasphase mit spezifischem Volumen v_G und der Flüssigkeit mit spezifischem Volumen v_F . Der Dampfdruck und die Volumina bestimmen sich dadurch, dass die Zustände mit $v_F \leq v \leq v_G$ das gleiche chemische Potential $\mu(T, P) = \min_v g(v; T, P)$ haben. Das spezifische Volumen \hat{v} des Gesamtsystems aus Gas+Flüssigkeit lässt sich dann bei konstantem Druck P_d zwischen v_F und v_G variieren, indem der Anteil der beiden Phasen verändert wird. Der Druck hängt also in der Nähe von $\Delta\hat{v} = 0$ beim Phasengleichgewicht nicht vom Volumen ab. Wir haben daher $\Delta P_d = 4\Delta T$.

- e) Wir betrachten nun den Bereich des Phasengleichgewichts $\Delta P = \Delta P_d$. Finden Sie ausgehend von (5) die Werte von Δv_F und Δv_G als Funktion von ΔT . Dies erlaubt uns den Ordnungsparameter $\delta v = (v_G - v_F)/2 = v_c (\Delta v_G - \Delta v_F)/2$ zu definieren. Zeigen Sie, dass

$$\delta v = 2v_c \sqrt{|\Delta T|}, \quad \Delta T < 0 \quad (6)$$

gilt und zeichnen Sie die Funktion $\delta v(T)$ in der Nähe der kritischen Temperatur T_c .

Aufgabe 37: Simulation des Ising Modells (5 Punkte)

Ursprünglich von Ernst Ising (1910 in Köln geboren) zur Beschreibung von **Ferromagnetismus** eingeführt, hat sich das **Ising-Modell** zu einer Art “Drosophila” der Statistischen Physik entwickelt. Neben Anwendungen in der Festkörperphysik kommt es unter anderem auch in den Neuro- und Sozialwissenschaften zum Einsatz.

Grundlage ist ein System klassischer binärer Spins $\sigma_i = \pm 1$ auf einem Gitter, deren Wechselwirkung durch den Hamiltonian

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j \quad (7)$$

beschrieben wird. Jeder der Spins σ kann einen der beiden Werte $\{+1, -1\}$ annehmen und die Notation $\langle i, j \rangle$ bedeutet, dass nur Paare von direkt benachbarten Koordinaten i, j zur Summe beitragen sollen. Die Kopplungskonstante J im Hamiltonian setzen wir positiv, $J = +1$, und erhalten damit *ferromagnetische* Wechselwirkungen, die parallel ausgerichtete Spins bevorzugen.

Um das Verhalten dieses Spin-Modells bei einer gegebenen Temperaturen T numerisch zu untersuchen, müssen wir eine gegebene Spin-Konfigurationen $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N)$ gemäß der **Boltzmann-Verteilung**

$$p(\sigma) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H)$$

gewichten. In der Monte Carlo Prozedur wird nun eine Sequenz von Spin-Konfigurationen entsprechend dieser Verteilung erzeugt und so repräsentative Konfigurationen generiert. Die Erwartungswerte von Observablen wie etwa die Magnetisierung oder die spezifische Wärme werden aus den gesampelten Konfigurationen bestimmt. Um diese Sequenz repräsentativer Konfigurationen gemäß der Boltzmannverteilung zu erzeugen, verwenden wir den Metropolis-Algorithmus.

Ähnlich dem Vorgehen für das Lennard-Jones Gas auf dem vorherigen Übungszettel wird ausgehend von einer zufällig erzeugten Konfiguration ein zufälliger Spin ausgewählt und versucht diesen zu flippen, d.h. ihn umzudrehen. Akzeptiert wird diese Änderung basierend auf der Energieänderung, die ein Flip mit sich bringen würde.

- a) Implementieren Sie, basierend auf dem bereitgestellten Julia Notebook den Update-Schritt für die Monte Carlo Simulation des Isingmodells.
- b) Vervollständigen Sie die Simulation um Messungen von Energie, Magnetisierung und der spezifischen Wärme als Funktion der Temperatur und erstellen Sie einen Plot der eben genannten Größen für den Temperaturbereich $T \in (0.1, 5.0)$.
- c) Verändern Sie das Gitter von einem zweidimensionalen Quadratgitter in eine eindimensionale Kette und vergewissern Sie sich, dass der Phasenübergang verschwindet.

Beachten Sie bei Ihren Implementierungen, dass das System unter *periodischen Randbedingungen* simuliert werden soll. Wir haben eine Systemgröße von 64×64 voreingestellt, da diese relativ schnell berechnet werden kann.