

# Zur statistischen Mechanik der Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen

Von HERMANN HARTMANN

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. 3a, 617—619 [1948]; eingegangen am 16. Februar 1948)

*Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. Sommerfeld zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet*

Der Konfigurationsanteil der Zustandssumme und der spezifischen Wärme für einen linearen Mischkristall mit Nurnachbarwechselwirkung wird exakt berechnet. Der Vergleich mit den bei entsprechenden dreidimensionalen Systemen beobachteten Erscheinungen zeigt, daß ähnlich wie in der Theorie des Ferromagnetismus sich eindimensionale Gitter sogar qualitativ anders verhalten als dreidimensionale.

Die bekannten analytischen Schwierigkeiten bei der Berechnung von Zustandssummen für kondensierte Systeme werden gewöhnlich durch die Einführung plausibler, aber nicht streng beweisbarer Zusatzannahmen umgangen. Es erscheint zweckmäßig, derartige Untersuchungen durch die Behandlung einfacher Modellsysteme zu ergänzen, die mit konkreten Systemen zwar nur mehr einige charakteristische Eigenschaften gemein haben, bei denen aber die Zustandssummen noch exakt angegeben werden können.

Wir behandeln hier das einfachste Modell, in dem Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen vom Typ der Überstrukturumwandlungen möglich sind.

2Z Plätze sollen auf einer Geraden in gleichen Abständen aufgereiht sein. Auf diesen Plätzen sollen sich je Z Atome von den Sorten A und B befinden. Platzwechselvorgänge sollen möglich sein. Der Konfigurationsanteil der Zustandssumme dieses Systems, für den wir uns hier allein interessieren, lautet

$$\sigma = \sum e^{-\beta V} \quad \left( \beta = \frac{1}{k T} \right).$$

V bedeutet die potentielle Energie des Systems, und die Summe ist über alle Konfigurationen zu erstrecken. Eine Konfiguration ist dadurch beschrieben, daß von jedem Atom bekannt ist, auf welchem Platz es sitzt. Ein Verteilungsschema, das dadurch beschrieben wird, daß von jedem Platz bekannt ist, ob auf ihm ein Atom der Sorte A oder ein solches der Sorte B sitzt, soll eine Konstellation heißen. Zu jeder Konstellation gehören  $(Z!)^2$  Konfigurationen, und für  $\sigma$  kann

man dann auch schreiben

$$\sigma = (Z!)^2 \sum' e^{-\beta V},$$

wobei nun die Summe über alle Konstellationen zu erstrecken ist. Eine Konstellation kann näher (jedoch nicht vollständig) beschrieben werden durch Angabe zweier Zahlenreihen  $n_i, i: 1, 2, \dots, m_j, j: 1, 2, \dots, n_i$  soll die Zahl der Gruppen von je  $i$  aufeinanderfolgenden Atomen A, die in der Konfiguration vorkommen, bedeuten. Entsprechende Bedeutung sollen die Zahlen  $m_j$  für die Gruppen von Atomen B haben. Wenn  $G_A$  die Gesamtzahl von A-Gruppen und  $G_B$  die Gesamtzahl von B-Gruppen in der Konfiguration bedeutet, gilt

$$G_A = \sum_i n_i \quad G_B = \sum_j m_j.$$

Außerdem ist

$$\sum_i i n_i = \sum_j j m_j = Z.$$

Wir spezialisieren nun das Modell durch folgende Annahmen: Die potentielle Energie soll sich additiv aus den Beiträgen je zweier nebeneinander liegender Atome zusammensetzen.  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{AB}$ ,  $\epsilon_{BB}$  seien die Beiträge von je zwei nebeneinander liegenden Atomen AA, AB, BB. Außerdem soll die potentielle Energie unendlich groß sein, wenn sich nicht auf dem ersten Platz der Reihe ein Atom A und gleichzeitig auf dem letzten Platz ein Atom B befindet. Das hat zur Folge, daß wir uns bei der Berechnung von  $\sigma$  auf die Konstellationen beschränken dürfen, die dieser Bedingung genügen. Bei diesen ist  $G_A = G_B = G$ . Aus den Annahmen folgt für die potentielle Energie



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\begin{aligned} V &= \sum_i \varepsilon_{AA}(i-1)n_i + \sum_j \varepsilon_{BB}(j-1)m_j + (2G-1)\varepsilon_{AB} \\ &= Z(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB} - G(\varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB}). \end{aligned}$$

Da nur die Gruppenzahl  $G$  der Konstellationen für die potentielle Energie maßgebend ist, läßt sich jetzt, wenn  $F(G)$  die Zahl der Konstellationen bedeutet, für die die Zahl der A- bzw. B-Gruppen gleich  $G$  ist und die der angegebenen einschränkenden Bedingung genügen, für  $\sigma$  auch schreiben

$$\sigma = (Z!)^2 e^{-\beta [Z(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB}]} \sum_{G=1}^Z F(G) e^{\beta G(\varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB})}.$$

Zur Berechnung der Funktion  $F(G)$  denken wir uns die Konstellationen auf folgende Weise erzeugt: Zunächst seien alle Atome A und, davon gesondert, alle Atome B nebeneinander aufgereiht. Dann werden die Atome A in  $G$  Gruppen abgeteilt. Das ist auf  $\binom{Z-1}{G-1}$  Arten möglich. Hierauf werden die Atome B in  $G$  Gruppen abgeteilt. Das ist ebenfalls auf  $\binom{Z-1}{G-1}$  Arten möglich. Dann wird die erste A-Gruppe, von links beginnend, in die Platzreihe eingesetzt, darauf folgt die erste B-Gruppe, darauf die zweite A-Gruppe usw. Aus jeder speziellen Aufteilung der A- und B-Atome in je  $G$  Gruppen entsteht so gerade eine Konstellation, und umgekehrt kann jede Konstellation nur durch eine Aufteilung hergestellt werden. Damit folgt, daß

$$F(G) = \binom{Z-1}{G-1}^2$$

ist. Für  $\sigma$  ergibt sich dann

$$\sigma = (Z!)^2 e^{-\beta [(Z-1)(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) + \varepsilon_{AB}]} \sum_{j=0}^{Z-1} \binom{Z-1}{j}^2 e^{\beta (\varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB})j}.$$

Wir interessieren uns für die Eigenschaften des makroskopischen Systems, also für sehr große  $Z$ -Werte.

Es läßt sich zeigen (s. Anhang), daß für  $n \rightarrow \infty$  die Funktion

$$F_n(\omega^2) = \sum_j \binom{n}{j}^2 \omega^{2j}$$

sich dem asymptotischen Ausdruck

$$\frac{(1+\omega)^{2n+1}}{2(\pi n \omega)^{1/2}}$$

annähert. Damit folgt, daß

$$\sigma = 2^{-1} \pi^{-1/2} (Z!)^2 (Z-1)^{-1/2} \left\{ 1 + e^{\frac{\beta}{2}(\varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB})} \right\}^{2Z-1} e^{-\beta \left[ (Z-\frac{3}{4})(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) + \frac{5}{4}\varepsilon_{AB} \right]}.$$

ist. Mit Hilfe der bekannten Beziehungen

$$F = -\frac{\ln \sigma}{\beta} \quad \text{und} \quad E = F - T \frac{dF}{dT},$$

in denen  $F$  und  $E$  den Konfigurationsanteil der freien und der inneren Energie bedeuten, folgt daraus für den Konfigurationsanteil der spezifischen Wärme pro Atom

$$C = \frac{1}{2Z} \frac{dE}{dT} = k \left( \frac{x}{\cot x} \right)^2,$$

wobei zur Abkürzung

$$x = \frac{\Theta}{T}, \quad \Theta = \frac{\varepsilon_{AA} - 2\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BB}}{4k}$$

gesetzt ist.

---

$C$  hat ein Maximum bei  $x_0 = 1,199678\dots$ ;  $x_0$  ist die positive Wurzel der transzendenten Gleichung  $x_0 = \cot x_0$ .

Wenn  $x$  gegen Null oder gegen  $\infty$  geht, geht  $C$  gegen Null. In Abb. 1 ist  $C$  als Funktion von  $T/\Theta$  aufgetragen.  $C$  ist invariant gegen Vertauschung von  $\Theta$  mit  $-\Theta$ .

Am absoluten Nullpunkt, wo ja der Zustand geringster Energie realisiert ist, befindet sich das System je nach dem Vorzeichen von  $\Theta$  im Zustand ABABAB... oder AAA...BBB.... Beim Vergleich mit realen (natürlich dreidimensionalen) Systemen, die Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen vom Typ der Überstrukturumwandlungen aufweisen, ist der erste Fall von Interesse.

Obwohl die spezifische Wärme des behandelten Modells über ein Maximum geht, kann keine qualitative Übereinstimmung mit den bei Überstrukturumwandlungen beobachteten Spitzen in den Kurven der spezifischen Wärmen<sup>1</sup> festgestellt werden. Nachdem Shockley<sup>2</sup> gezeigt hat, daß bei metallischen Mischkristallen höchstwahrscheinlich die Annahme der Nernstbarwechselwirkung zutrifft und nachdem unser Ausdruck für die spezifische Wärme keine Vernachlässigungen enthält, muß geschlossen werden, daß eindimensionale Mischkristalle der betrachteten Art sich qualitativ anders verhalten als dreidimensionale. Es scheint hier ein ähnlicher Fall vorzu-

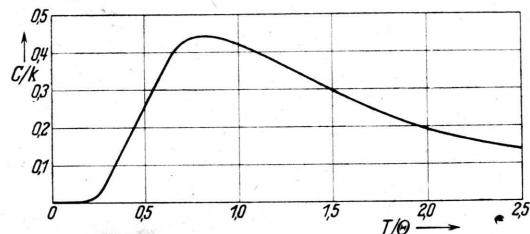


Abb. 1. Spezifische Wärme des linearen Mischkristalls als Funktion der Temperatur.

liegen wie in der Theorie des Ferromagnetismus, wo auch dreidimensionale Gitter ganz allgemein vor zweidimensionalen und eindimensionalen ausgezeichnet erscheinen.

Auf einen ausführlichen Vergleich mit den theoretischen Entwicklungen von Bethe soll in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden.

#### Anhang

Es ist zu beweisen, daß mit  $n \rightarrow \infty$  die Funktion

$$F_n(\omega^2) = \sum_j \binom{n}{j}^2 \omega^{2j},$$

die mit dem speziellen hypergeometrischen Polynom

$$F(-n, -n, 1; \omega^2)$$

identisch ist, für  $\omega \gg 1/n$  sich dem asymptotischen Ausdruck

$$\frac{(1 + \omega)^{2n+1}}{2(\pi n \omega)^{1/2}}$$

nähert.

Wir betrachten die Funktion

$$G_n(\omega, z) = z^{-1} (1 + \omega z)^n (1 + \omega z^{-1})^n$$

der (komplexen) Veränderlichen  $z$ . Nach zwei-

maliger Anwendung des binomischen Satzes sieht man, daß

$$\begin{aligned} G_n(\omega, z) &= z^{-1} \sum_r \binom{n}{r} \omega^r z^r \sum_s \binom{n}{s} \omega^s z^{-s} \\ &= z^{-1} \sum_r \sum_s \binom{n}{r} \binom{n}{s} \omega^{r+s} z^{r-s} \end{aligned}$$

im Endlichen einen einzigen Pol bei  $z = 0$  besitzt und daß das Residuum bei diesem Pol  $F_n(\omega^2)$  ist. Dann ist nach dem Residuensatz

$$F_n(\omega^2) = \frac{1}{2\pi i} \int_C z^{-1} (1 + \omega z)^n (1 + \omega z^{-1})^n dz,$$

wo  $C$  einen geschlossenen Integrationsweg bedeutet, der den Punkt  $z = 0$  einmal umkreist.

Wir wählen als Integrationsweg den Einheitskreis und machen die Substitution

$$z = e^{i\varphi}.$$

Damit wird

$$\begin{aligned} F_n(\omega^2) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (1 + \omega e^{i\varphi})^n (1 + \omega e^{-i\varphi})^n d\varphi \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} (1 + 2\omega \cos \varphi + \omega^2)^n d\varphi. \end{aligned}$$

Der (reelle) Integrand des letzten Integrals besitzt für  $\omega > 0$  ein Maximum bei  $\varphi = 0$  und ein Minimum bei  $\varphi = \pm \pi$ . Der Wert des Integranden bei  $\varphi = 0$

$$(1 + 2\omega + \omega^2)^n = (1 + \omega)^{2n}$$

ist bei großem  $n$  für  $\omega \gg 1/n$  sehr groß. Der zweite Differentialquotient des Integranden hat bei  $\varphi = 0$  den Wert

$$-2n\omega(1 + \omega)^{2n-2},$$

und sein Betrag wächst ebenfalls exponentiell mit  $n$ . Der Wert des Integranden fällt also bei großem  $n$  in der Nähe des Maximums sehr schnell ab. Man kann deshalb in einer Näherung, die mit wachsendem  $n$  immer besser wird, den Integranden durch eine Gaußsche Fehlerfunktion ersetzen und gleichzeitig die Integrationsgrenzen nach  $-\infty$  und  $+\infty$  verschieben. Dann folgt die Behauptung.

Für die freundliche Durchsicht dieser Ableitung danke ich Hrn. Prof. Perron.

<sup>1</sup> W. L. Bragg u. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **145**, 699 [1934]; **151**, 540 [1935]; **152**, 231 [1935]; H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **150**, 552 [1935].

<sup>2</sup> Shockley, J. chem. Physics **6**, 523 [1938].