

Über eindimensionale und quasieindimensionale Gasmodelle

Autor(en): **Kummer, Martin**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **35 (1962)**

Heft VI

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113287>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über eindimensionale und quasieindimensionale Gasmodelle

von **Martin Kummer**

(Seminar für theoretische Physik der ETH, Zürich)

(16. III. 62)

Zusammenfassung: Diese Arbeit zerfällt in zwei Teile. Der erste Teil steht in enger Verbindung mit einer Arbeit von VAN HOVE⁴), in der er zeigt, wie man grundsätzlich die Berechnung der Zustandssumme eines eindimensionalen Gasmodells auf die Bestimmung des grössten Eigenwerts einer Integralgleichung zurückführen kann. Diese Integralgleichung wird in der vorliegenden Arbeit auf eine andere Weise hergeleitet und der zum grössten Eigenwert gehörige Eigenvektor in Zusammenhang mit einer gewissen mittleren Wahrscheinlichkeitsdichte gebracht. Die Methode wird dann noch vereinfacht und auf gewisse höherdimensionale (quasieindimensionale) Gase erweitert, auf welche auch der van Hovesche Beweis der Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes für eindimensionale Gase mit endlicher Reichweite des Potentials ausgedehnt wird.

Im zweiten Teil werden einige konkrete Modelle exakt berechnet: Das zweidimensionale (quasieindimensionale) Zylinder-Quadratgas mit und ohne seitliches Potential, an dem die «free volume theory» geprüft wird, das eindimensionale Gas mit Übernächstnachbarnwechselwirkung und in einer summarischen Besprechung das Streifen-Quadratgas. Schliesslich wird am eindimensionalen Gas mit ν -fach wechselwirkendem Potentialtopf gezeigt, dass sich die Methode auch im Sinne einer Störungsrechnung etwa zur Gewinnung von Hoch- und Tieftemperaturentwicklungen ausbauen lässt.

Einleitung

Obwohl eindimensionale Gasmodelle in der Natur keine Entsprechung besitzen, haben sie doch ein gewisses Interesse, das sich vor allem aus zwei Eigenschaften dieser Modelle ergibt: Einmal zeigen sie, wie die statistische Mechanik funktioniert, wenn die Rechnungen exakt (im Sinne ihrer Methoden) durchführbar sind, und zweitens liefern sie einen gewissen Prüfstein für Approximationsverfahren, wie sie für reale Gase entwickelt worden sind.

Seit TONKS¹⁾ im Jahre 1936 sein eindimensionales Kugelmodell (Stäbchenmodell) berechnet hat, sind mehrere Arbeiten auf diesem Gebiete erschienen, so z. B. von TAKAHASI²⁾ und von GÜRSEY³⁾, welche den Fall von Stäbchen mit Nächstnachbarnwechselwirkung untersucht und gezeigt haben, dass ein solches Modell keinen Umwandlungspunkt besitzt. Die bedeutendste Arbeit auf diesem Gebiete aber ist diejenige von VAN HOVE⁴⁾ vom Jahre 1950. VAN HOVE zeigt in dieser Arbeit, wie man grundsätzlich die Berechnung der Zustandssumme eines eindimensionalen Gasmodells auf die Bestimmung des grössten Eigenwerts einer Integralgleichung zurückführen kann. Diese Methode steht in direkter Analogie zur Matrixeigenwertmethode des Ising-Modells, wie sie unabhängig voneinander von KRAMERS und WANNIER⁵⁾, MONTROLL⁶⁾, LASSETTRE und HOWE⁷⁾ vorgeschlagen wurde. Mit Hilfe dieser Methode konnte dann VAN HOVE allgemein zeigen, dass ein eindimensionales Gas mit endlicher Reichweite des Potentials keine Umwandlungen zeigt.

Wir wollen im ersten Teil dieser Arbeit eine etwas weniger formale Herleitung der Integralgleichung von VAN HOVE geben. Dabei wird es sich herausstellen, dass die Bestimmung des grössten Eigenwerts auf ein einfacheres Problem reduziert werden kann. Dann wollen wir eine Verallgemeinerung dieser Berechnungsweise und ihrer Konsequenzen (Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes) auf gewisse höherdimensionale Modelle betrachten, die ich quasiaendimensional nennen möchte.

Diese Modelle sind durch drei Eigenschaften charakterisiert:

1. Ihre Molekeln besitzen einen harten Kern.
2. Die Reichweite des Potentials ist endlich.
3. Das (mehrdimensionale) Volumen ist höchstens in einer Dimension unendlich.

Der zweite Teil dieser Arbeit besteht in der expliziten Berechnung einiger Modelle. Insbesondere werden zwei spezielle zweidimensionale «Quadratgase» berechnet und die «free volume theory» an ihnen geprüft.

1. TEIL

I. Herleitung der Integralgleichung

Um die Herleitung möglichst einfach und übersichtlich zu gestalten, beschränken wir uns zunächst auf ein eindimensionales Gas mit Doppelwechselwirkung (Übernächstbarnwechselwirkung). Wir betrachten auf einer Geraden drei Gruppen von je zwei Molekeln mit den Koordinaten x_k ($k = -1, 0, 1, 2, 3, 4$) (vgl. Fig. 1).

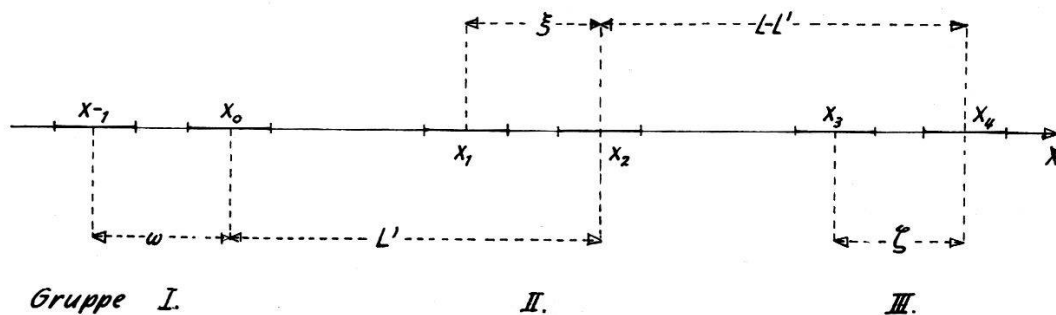


Fig. 1

Den Sinn, die Numerierung mit -1 zu beginnen, werden wir später erkennen. Doppelwechselwirkung bedeutet nun, dass das Potential prinzipiell die in Figur 2 gezeichnete Gestalt besitzt:

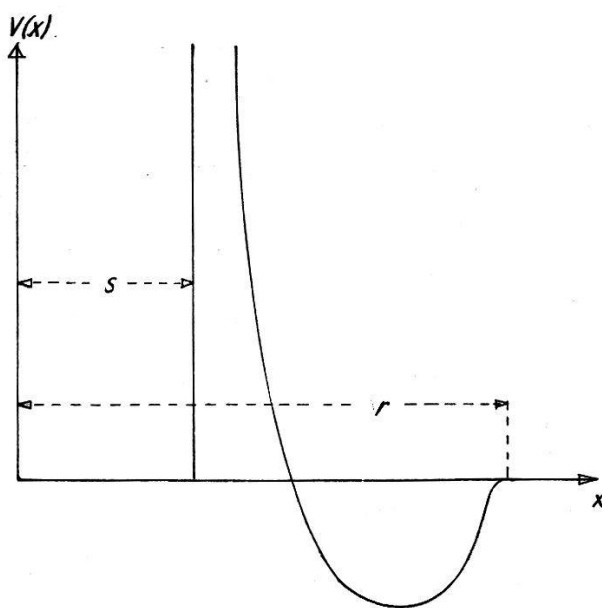


Fig. 2

mit der Bedingung $2s < r < 3s$.

Zur Abkürzung wollen wir vom Ereignis I (Ereignis im Sinne der Wahrscheinlichkeitstheorie) sprechen, wenn wir sagen, dass die Molekeln der Gruppe I die Koordinaten (x_{-1}, x_0) besitzen. Entsprechend definieren wir das Ereignis II und III.

Die bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte, dass aus dem Ereignis I das Ereignis II folgt, bezeichnen wir mit:

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2).$$

Sie berechnet sich zu:

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2) = \frac{W(x_{-1}, x_0, x_1, x_2)}{W(x_{-1}, x_0)}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet $W(x_{-1}, x_0, x_1, x_2)$ die Konfigurationswahrscheinlichkeitsdichte der Molekeln $(-1, 0, 1, 2)$ und $W(x_{-1}, x_0)$ diejenige der Molekeln $(-1, 0)$.

Es gilt nun bekanntlich:

$$W(x_1, x_0) = e^{-V(x_1 - x_0)/kT} \equiv \beta(x_1 - x_0), \quad (2)$$

wo V das Wechselwirkungspotential, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, $\beta(x_{-1} - x_0)$ also den Boltzmannfaktor bedeutet.

Entsprechend ist:

$$\begin{aligned} W(x_{-1}, x_0, x_1, x_2) &= \\ &= \beta(x_2 - x_1) \beta(x_2 - x_0) \beta(x_1 - x_0) \beta(x_1 - x_{-1}) \beta(x_0 - x_{-1}). \end{aligned} \quad (3)$$

Aus (1) und (3) folgt:

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2) = \beta(x_2 - x_1) \beta(x_2 - x_0) \beta(x_1 - x_0) \beta(x_1 - x_{-1}),$$

das heisst die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass aus dem Ereignis I das Ereignis II folgt, ist gleich der Konfigurationswahrscheinlichkeitsdichte der vier Molekeln $(-1, 0, 1, 2)$ bei ausgeschalteter Wechselwirkung zwischen $(-1, 0)$.

Da nun das Ereignis III nur indirekt über das Ereignis II von I abhängt, gilt weiter:

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2, x_3, x_4) = (x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2) (x_1, x_2 | \overline{W} | x_3, x_4). \quad (4)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass aus dem Ereignis I das Ereignis III folgt bei beliebigem Ausgang des Ereignisses II, ist also

$$\begin{aligned} \int dx_1 \int dx_2 (x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2, x_3, x_4) &= \int dx_1 \int dx_2 (x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2) \times \\ &\times (x_1, x_2 | \overline{W} | x_3, x_4) = (x_{-1}, x_0 | \overline{W}^{(2)} | x_3, x_4), \end{aligned} \quad (5)$$

wo $\overline{W}^{(2)}$ der zweifach iterierte Kern \overline{W} bedeutet. Allgemein ist also der n -fach iterierte Kern \overline{W} :

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W}^{(n)} | x_{2n-1}, x_{2n})$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass, wenn die Molekeln der Gruppe I die Koordinaten x_{-1}, x_0 besitzen, das $2n - 1$ -te und das $2n$ -te Molekül an den Stellen x_{2n-1} und x_{2n} anzutreffen sind.

Wir wollen nun noch eine Koordinatentransformation vornehmen:

$$\begin{aligned}\omega &= x_0 - x_{-1}, \\ \xi &= x_2 - x_1, \\ \zeta &= x_4 - x_3\end{aligned}$$

seien die relativen Koordinaten innerhalb der drei Gruppen,

$$L' = x_2 - x_0, \quad L = x_4 - x_0$$

seien die Gruppendifferenzen zwischen I und II bzw. I und III. Wir definieren dann W durch:

$$(x_{-1}, x_0 | \overline{W} | x_1, x_2) = (\omega | W(L') | \xi) = \beta(\xi) \beta(L') \beta(L' - \xi) \beta(L' - \xi + \omega).$$

Weiter ist:

$$(x_1, x_2 | \overline{W} | x_3, x_4) = (\xi | W(L - L') | \zeta).$$

(5) lautet jetzt:

$$(\omega | W^{(2)} | \zeta) = \int_0^L dL' \int_0^\infty d\xi (\omega | W(L') | \xi) (\xi | W(L - L') | \zeta),$$

stellt also bezüglich L eine Faltung dar.

Der Kern:

$$(\omega | W^{(n)}(L) | \zeta)$$

ist also der bezüglich der griechischen Variablen n -fach iterierte und bezüglich L n -fach gefaltete Kern W .

Identifiziert man nun das $2n - 1$ -te und das $2n$ -te Molekül mit dem minus ersten und dem nullten, so bedeutet:

$$e^{-F_{2n}/kT} = Q^{(2n)}(L, T) = \text{Sp } W^{(n)}(L) A^{-2n} \quad \text{mit} \quad A = \left(\frac{h^2}{2m\pi kT} \right)^{1/2}$$

die kanonische Zustandssumme von $2n$ Molekülen auf einer geschlossenen Linie (Kreis) der Länge L .

Die n -fache Faltung legt es nahe, die Zustandssumme zu Laplace-transformieren:

$$\int_0^\infty Q^{(2n)}(L, T) e^{-\lambda L} dL = \text{Sp } \tilde{W}^{(n)}(\lambda) A^{-2n}.$$

Dabei bedeutet $\tilde{W}^{(n)}(\lambda)$ die bezüglich L Laplace-transformierte und bezüglich der griechischen Variablen n -fach iterierte Wahrscheinlichkeitsdichte: $(\omega | W(L) | \xi)$.

Nun gilt aber:

$$\int_0^{\infty} e^{-(F_{2n} + \lambda k T L)/k T} dL = e^{-\phi_{2n}/k T} = \text{Sp } \tilde{W}^{(n)} \Lambda^{-2n} \quad (6)$$

mit $\lambda = p/kT$.

Hierin bedeutet p der Druck und $\phi_{2n}(\lambda)$ das Gibbssche Potential. Sind $(\Gamma_i)^{-1}$ ($i = 1, 2, \dots$) die Eigenwerte*) von $\tilde{W}(\lambda)$, so gilt allgemein:

$$\text{Sp } \tilde{W}^{(n)}(\lambda) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\Gamma_k^n} \quad (7)$$

Weiter können wir benutzen, dass unser Kern positiv ist. JENTZSCH⁸⁾ hat nämlich in Anschluss an einen von FROBENIUS⁹⁾ für Matrizen bewiesenen Satz gezeigt, dass ein positiver, stetiger Kern immer einen reellen, positiven, nicht entarteten Eigenwert besitzt, der grösser ist als der absolute Betrag aller andern Eigenwerte. Wir bezeichnen ihn mit Γ_1^{-1} .

Aus (6) und (7) folgt dann asymptotisch für grosse n :

$$e^{-\phi_{2n}/k T} = \Lambda^{-2n} \Gamma_1^{-n}.$$

Logarithmierung ergibt:

$$\frac{\phi_{2n}}{k T} = 2n \ln \Lambda + n \ln \Gamma_1,$$

oder wenn wir mit μ das chemische Potential bezeichnen:

$$\frac{\mu}{k T} = \frac{\phi_{2n}}{2n k T} = \ln(\Gamma_1)^{1/2} + \ln \Lambda,$$

woraus folgt, dass $\Gamma_1^{1/2}$ mit der Aktivität z identifiziert werden muss.

Die Verallgemeinerung liegt nun auf der Hand: Hat man ein Gas mit ν -facher Wechselwirkung (d. h. das Wechselwirkungspotential erstreckt sich maximal über ν Molekeln), so betrachte man zwei Gruppen von je ν Molekülen. Man berechne mittels der kanonischen Gesamtheit die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass, wenn die erste Gruppe durch die konsekutiven Koordinatendifferenzen $\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}$ charakterisiert wird, die zweite sich in einer Distanz L von der ersten befindet und durch die Koordinatendifferenzen $\xi_1 \dots \xi_{\nu-1}$ gekennzeichnet ist, wobei als Distanz L zwischen den Gruppen irgendeine Distanz zwischen in beiden Gruppen gleich definierten Punkten gewählt werden kann. Man Laplace-transfor-

*) Γ_i ist dann der i -te Eigenwert im Sinne der Integralgleichungstheorie.

miere diese Wahrscheinlichkeitsdichte bezüglich L , fasse die neue Variable als Quotient von Druck und Temperatur auf und bestimme den kleinsten Eigenwert Γ_1 (im Sinne der Integralgleichungstheorie) des so entstehenden Kerns:

$$(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | \tilde{W}(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}).$$

Die ν -te Wurzel aus diesem Eigenwert bedeutet dann thermodynamisch die Aktivität, d. h. es gilt:

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\phi_{\nu n}}{\nu n kT} = \ln z + \ln \mathcal{A}; \quad z = \Gamma_1^{1/\nu}.$$

Wir finden sofort die Zustandsgleichung:

$$V = \left(\frac{\partial \phi_{\nu n}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \phi_{\nu n}}{\partial \lambda} \right)_T \frac{1}{kT} = n \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Gamma_1,$$

$$v = \frac{1}{\nu} \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Gamma_1(\lambda) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln z. \quad (8)$$

Hierin bedeutet v das spezifische Volumen.

II. Die Bedeutung des Eigenvektors

Bevor wir den allgemeinen Fall näher untersuchen, wollen wir noch etwas über die Bedeutung des zum Eigenwert Γ_1^{-1} gehörigen Eigenvektors sagen. Zu diesem Zwecke beschränken wir uns zunächst wieder auf den Fall $\nu = 2$ und bilden den Ausdruck:

$$\Gamma_1^{n+m} \int_0^\infty d\xi g(\xi) (\xi | \tilde{W}^{(n)} | \zeta) \int_0^\infty d\eta (\zeta | \tilde{W}^{(m)} | \eta) f(\eta).$$

Er ist offenbar der Wahrscheinlichkeitsdichte proportional in einem Gasmodell von $2(n+m+1)$ Molekeln das $2n+1$ -te und das $2(n+1)$ -te Molekül in einem Abstand ζ anzutreffen, falls der Abstand der ersten beiden ξ mit einer Funktion $g(\xi)$ und derjenige der letzten zwei η mit einer Funktion $f(\eta)$ verteilt ist.

Da der grösste Eigenwert Γ_1^{-1} nicht entartet ist, gelten die Beziehungen

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \Gamma_1^m \int_0^\infty d\eta (\zeta | \tilde{W}^{(m)} | \eta) f(\eta) = c_1 a_{\Gamma_1}(\zeta),$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Gamma_1^n \int_0^\infty d\xi g(\xi) (\xi | \tilde{W}^{(n)} | \zeta) = c_2 b_{\Gamma_1}(\zeta),$$

wobei $a_{r_1}(\zeta)$ unser Eigenvektor zu Γ_1^{-1} und $b_{r_1}(\zeta)$ derjenige des adjungierten Kerns zum selben Eigenwert bedeuten.

Die Konstanten c_1 und c_2 hängen noch von f und g ab.

Somit folgt:

$$\lim_{n, m \rightarrow \infty} \Gamma_1^{(n+m)} \int_0^\infty d\xi g(\xi) (\xi | \tilde{W}^{(n)} | \zeta) \int_0^\infty d\eta (\zeta | \tilde{W}^{(m)} | \eta) f(\eta) = c a_{r_1}(\zeta) b_{r_1}(\zeta).$$

Die Grösse

$$W(\zeta) = \frac{a_{r_1}(\zeta) b_{r_1}(\zeta)}{\int d\xi a_{r_1}(\xi) b_{r_1}(\xi)} \quad (9)$$

ist also die auf eins normierte mittlere Wahrscheinlichkeitsdichte in einer unendlich langen Kette irgend zwei aufeinanderfolgende Molekeln in einem Abstand ζ anzutreffen.

III. Reduktion des Eigenwertproblems auf ein einfacheres äquivalentes Problem

Wir wenden uns nun wieder dem allgemeinen Fall zu unter Bezugnahme auf die am Schluss von Abschnitt I angegebene allgemeine Regel.

Wenn wir die Koordinaten in der ersten Gruppe mit $x_{-\nu+1} \dots x_0$, diejenigen in der zweiten mit $x_1 \dots x_\nu$ bezeichnen, so folgt:

$$(x_{-\nu+1} \dots x_0 | \bar{W} | x_1 \dots x_\nu) = \prod_{1 \leq i < k}^{\nu} \beta(x_k - x_{k-i}) \prod_{1 \leq k \leq i}^{\nu} \beta(x_k - x_{k-i})$$

oder nach der Substitution:

$$x_{i+1} - x_i = \xi_i, \quad x_i = - \sum_{l=i}^{\nu-1} \xi_l + x_\nu = - \sum_{l=i}^{\nu-1} \xi_l + L + x_0,$$

$$x_{-i+1} - x_{-i} = \omega_{\nu-i}, \quad x_{-i} = - \sum_{l=\nu-i}^{\nu-1} \omega_l + x_0,$$

$$x_\nu - x_0 = L, \quad (i = 1, 2, \dots, \nu - 1), \quad x_\nu = L + x_0,$$

$$\begin{aligned} & (\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | W(L) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \\ & = \prod_{1 \leq i < k}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \xi_l \right) \prod_{1 \leq k \leq i}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=\nu-i+k}^{\nu-1} \omega_l + L - \sum_{l=k}^{\nu-1} \xi_l \right) *). \end{aligned}$$

*) Summen \sum_p^q mit $p > q$ sind gleich Null zu setzen.

Dabei wurde als Distanz zwischen den beiden Gruppen (L) die Distanz der beiden in jeder Gruppe am weitesten rechts liegenden Molekeln gewählt. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 & (\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | \tilde{W}(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \\
 & = \prod_{1 \leq i < k}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \xi_l \right) \int_0^{\infty} dL e^{-\lambda L} \prod_{1 \leq k \leq i}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k} \omega_{\nu-l} + L - \sum_{l=k}^{\nu-1} \xi_l \right) = \\
 & = \prod_{1 \leq i < k}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \xi_l \right) \int_0^{\infty} d\xi_0 e^{-\lambda \sum_{l=0}^{\nu-1} \xi_l} \prod_{1 \leq k \leq i}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k} \omega_{\nu-l} + \sum_{l=0}^{k-1} \xi_l \right). \quad (10)
 \end{aligned}$$

Die letzte Umformung ist die Folge der Einführung einer neuen Integrationsvariablen*):

$$\xi_0 = L - \sum_{l=1}^{\nu-1} \xi_l.$$

Mit der Bezeichnung:

$$\begin{aligned}
 & K(\xi_0, \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \\
 & = \prod_{i=1}^{\nu-1} \beta \left(\sum_{l=\nu-i}^{\nu-1} \xi_l \right) \beta \left(\sum_{l=0}^{\nu-1} \xi_l \right) e^{-\lambda \xi_{\nu-1}} = \prod_{i=0}^{\nu-1} \beta \left(\sum_{l=i}^{\nu-1} \xi_l \right) e^{-\lambda \xi_{\nu-1}}
 \end{aligned}$$

lässt sich der letzte Ausdruck schreiben:

$$\begin{aligned}
 & (\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | \tilde{W}(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \int_0^{\infty} d\xi_0 K(\xi_0 \dots \xi_{\nu-1}) K(\omega_{\nu-1} \xi_0 \dots \xi_{\nu-2}) \times \\
 & \quad \times K(\omega_{\nu-2}, \omega_{\nu-1}, \xi_0 \dots \xi_{\nu-3}) \dots K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi_0).
 \end{aligned}$$

Sei nun $a(\xi_1 \dots \xi_{\nu-1})$ der Eigenvektor zu Γ_1^{-1} :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^{\infty} a \xi_0 \dots \int_0^{\infty} a \xi_{\nu-1} K(\xi_0 \dots \xi_{\nu-1}) K(\omega_{\nu-1}, \xi_0 \dots \xi_{\nu-2}) \dots, \\
 & K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi_0) a(\xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \Gamma_1^{-1} a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}). \quad (12)
 \end{aligned}$$

Wir multiplizieren nun beide Seiten mit $K(\omega, \omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ und integrieren über $\omega_{\nu-1}$:

$$\begin{aligned}
 & \Gamma_1 \int_0^{\infty} d\omega_{\nu-1} \int_0^{\infty} d\xi_0 \dots \int_0^{\infty} d\xi_{\nu-1} K(\xi_0 \dots \xi_{\nu-1}) \dots K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi_0), \\
 & K(\omega, \omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) a(\xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \int_0^{\infty} d\omega_{\nu-1} a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) K(\omega \dots \omega_{\nu-1}).
 \end{aligned}$$

*) Beachte, dass: $\beta(\xi_0) = 0$ für $\xi_0 < 0$.

Der Ausdruck

$$\int_0^\infty d\omega_{\nu-1} a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) K(\omega, \omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$$

ist also wieder ein Eigenvektor zum grössten Eigenwert: Γ_1^{-1} . Da nun dieser nach dem Satz von JENTZSCH nicht entartet ist, folgt:

$$z \int_0^\infty d\xi K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi) a(\omega_2 \dots \omega_{\nu-1}, \xi) = a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}). \quad (13)$$

Durch Einsetzen von (13) in (12) beweist man, dass, falls $a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ der Eigenvektor zu Γ_1^{-1} ist, der Proportionalitätsfaktor z in (13) nichts anderes bedeutet als die Aktivität. Unsere Integralgleichung wird somit äquivalent damit, die Funktion $a(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ so zu bestimmen, dass (13) mit möglichst kleinem Proportionalitätsfaktor z befriedigt wird. Die Funktion, welche das leistet, wollen wir in Zukunft mit $a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ bezeichnen*).

IV. Der Zusammenhang mit der Integralgleichung von VAN HOVE

Wir wollen noch kurz den Zusammenhang mit der von VAN HOVE aufgestellten Integralgleichung herstellen, welche ein wenig von der unserigen (12) abweicht. Nach (12) und (13) folgt zunächst:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\xi_0 \dots \int_0^\infty d\xi_{\nu-2} K(\omega_{\nu-1}, \xi_0 \dots \xi_{\nu-2}) \dots K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi_0) a_z(\xi_0 \dots \xi_{\nu-2}) = \\ = (\Gamma_1)^{(-\nu+1)/\nu} a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) = z^{-(\nu-1)} a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}). \end{aligned}$$

Umnummerierung der Koordinaten: $\xi_i \rightarrow \xi_{i+1}$ ($i = 0, \dots, \nu-2$) ergibt:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\xi_1 \dots \int_0^\infty d\xi_{\nu-1} K(\omega_{\nu-1}, \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) \dots K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi_1) a_z(\xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \\ = z^{-(\nu-1)} a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}). \end{aligned}$$

Der Kern der Integralgleichung ist also:

$$\begin{aligned} (\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | L(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}) = \\ = \prod_{1 \leq i < k}^{\nu} \beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \xi_l \right) e^{-\lambda \sum_{l=1}^{\nu-1} \xi_l} \prod_{1 \leq k \leq i}^{\nu-1} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k+1} \omega_{\nu-l} + \sum_{l=1}^k \xi_l \right). \quad (14) \end{aligned}$$

*) Ihre eindeutige Existenz sowie die Existenz und Positivität von z ist wegen der Äquivalenz von (13) und (12) und nach dem Satz von JENTZSCH⁸⁾ gesichert.

Im Hinblick auf die Iteration können wir diesen Kern in einem gewissen Sinne symmetrisieren (was natürlich in gleicher Weise auch mit dem Kern (10) hätte geschehen können).

$$(\omega_1 \dots \omega_{v-1} | L_s(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{v-1}) = \prod_{1 \leq i < k}^v \sqrt{\beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \xi_l \right)} \sqrt{\beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \omega_l \right)},$$

$$e^{-\lambda/2 \left[\sum_{l=1}^{v-1} \xi_l + \sum_{l=1}^{v-1} \omega_l \right]} \prod_{1 \leq k \leq i}^{v-1} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k+1} \omega_{v-l} + \sum_{l=1}^k \xi_l \right). \quad (15)$$

Dies ist der Integralkern von VAN HOVE. Er besitzt die Symmetrieeigenschaft:

$$(\omega_1 \dots \omega_{v-1} | L_s(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{v-1}) = (\xi_{v-1} \dots \xi_1 | L_s(\lambda) | \omega_{v-1} \dots \omega_1). \quad (16)$$

Für die ersten drei Ausdrücke in (15) ist dies leicht zu verifizieren. Es folgt aber auch für den letzten. Bei der Koordinatensubstitution, welche die beiden Seiten von (16) miteinander vertauscht, erleidet er die Transformation:

$$\prod_{1 \leq k \leq i}^{v-1} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k+1} \omega_{v-l} + \sum_{l=1}^k \xi_l \right) \rightarrow \prod_{1 \leq k \leq i}^{v-1} \beta \left(\sum_{l=1}^{i-k+1} \xi_l + \sum_{l=1}^k \omega_{v-l} \right) =$$

$$= \prod_{1 \leq k' \leq i}^{v-1} \beta \left(\sum_{l=1}^{k'} \xi_l + \sum_{l=1}^{i-k'+1} \omega_l \right).$$

Dabei wurde $k' = i - k + 1$ substituiert und benutzt, dass aus $1 \leq k \leq i$ $1 \leq k' \leq i$ folgt.

Der Zusammenhang zwischen der Eigenfunktion zu z a_z^s von L_s und unserer Funktion a_z ergibt sich durch Vergleich von (14) mit (15) zu:

$$a_z^s(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) = \prod_{1 \leq i < k}^v \sqrt{\beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \omega_l \right)} e^{-\lambda/2 \sum_{l=1}^{v-1} \omega_l} a_z(\omega_1 \dots \omega_{v-1}). \quad (17)$$

Weiter folgern wir aus der Symmetrieeigenschaft (16), dass der Eigenvektor der adjungierten Integralgleichung zum selben Eigenwert durch:

$$b_z^s(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) = a_z^s(\omega_{v-1} \dots \omega_1)$$

gegeben ist. Aus (9) und (17) folgt dann:

$$W(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) \equiv c \cdot a_z^s(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) b_z^s(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) =$$

$$= c \prod_{1 \leq i < k}^v \beta \left(\sum_{l=k-i}^{k-1} \omega_l \right) e^{-\lambda \sum_{l=1}^{v-1} \omega_l} a_z(\omega_1 \dots \omega_{v-1}) a_z(\omega_{v-1} \dots \omega_1). \quad (18)$$

Nach unseren Betrachtungen über den Eigenvektor, die sich ohne weiteres auf den Fall ν -facher Wechselwirkung verallgemeinern lassen, gibt (18), nach Normierung auf eins, die mittlere Wahrscheinlichkeitsdichte, ν aufeinanderfolgende Molekeln in einer Konfiguration, charakterisiert durch die konsekutiven Koordinatendifferenzen $\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}$ anzutreffen. In der Invarianz von (18) gegenüber der Inversion der Koordinaten $\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}$ spiegelt sich die Symmetrie des Einflusses der linken und der rechten Nachbarmolekeln auf unsere ν herausgegriffenen wider.

V. Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes

Wie VAN HOVE⁴⁾ gezeigt hat, kann man leicht aus den Eigenschaften des Integralkerns (10), (14) (oder (15)) folgern, dass ein eindimensionales Gasmodell mit endlicher Reichweite des Potentials keine Umwandlungen noch so hoher Ordnung zeigt.

Betrachten wir etwa den Integralkern (14)

$$(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} | L(\lambda) | \xi_1 \dots \xi_{\nu-1}).$$

Als Laplace-Transformierte ist er holomorph in λ für jedes komplexe λ mit $\text{Re } \lambda \geq \varepsilon > 0$.

Führen wir die Variabelsubstitution:

$$\eta_i(\lambda) = \int_{\omega_i}^{\infty} e^{-\lambda \xi} \beta(\xi) d\xi, \quad \zeta_i(\lambda) = \int_{\xi_i}^{\infty} e^{-\lambda \xi} \beta(\xi) d\xi$$

durch, so bleibt diese Eigenschaft erhalten, da sie die Substitution selbst besitzt. Zudem wird aber durch diese Substitution der Grundbereich des Kernes endlich gemacht. Daraus folgt dann sofort, dass die zum Integralkern gehörige Fredholmsche Funktion $D(\Gamma, \lambda)$ in Γ eine ganze Funktion ist und dass sie holomorph ist für $\text{Re } \lambda \geq \varepsilon > 0$.

Da nun weiter Γ_1 nach dem Jentzschschen Satze nicht entartet ist, gilt:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \Gamma} \right)_{\lambda, \Gamma = \Gamma_1} \neq 0,$$

so dass $D(\Gamma_1, \lambda) = 0$ überall nach $\Gamma_1(\lambda)$ auflösbar ist.

Aus den Regularitätseigenschaften von $D(\Gamma, \lambda)$ folgt dann, dass $\Gamma_1(\lambda)$ selbst eine in der rechten Halbebene ($\text{Re } \lambda \geq \varepsilon > 0$) holomorphe Funktion ist. Damit besitzt aber auch das Gibbssche Potential diese Eigenschaft, womit die Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes bewiesen ist.

VI. Ausdehnung der Methode auf quasieindimensionale Gase

Wir wollen nun die besprochenen Methoden auf gewisse eindimensionale Modelle ausdehnen, die ich quasieindimensional nennen möchte und unter welche im Prinzip auch alle höherdimensionalen Gasmodelle fallen, deren Molekeln einen harten Kern und ein Potential mit endlicher Reichweite besitzen und die sich in einem Volumen befinden, das höchstens in einer Dimension unendlich ist. Am besten betrachten wir ein Beispiel eines solchen Modells.

Gegeben sei ein Streifen der Länge L ($L \rightarrow \infty$) und der Breite l , in dem sich Quadratmoleküle der Seitenlänge 1 so bewegen können, dass ihre Kanten immer parallel bzw. senkrecht zu den Rändern gerichtet sind.

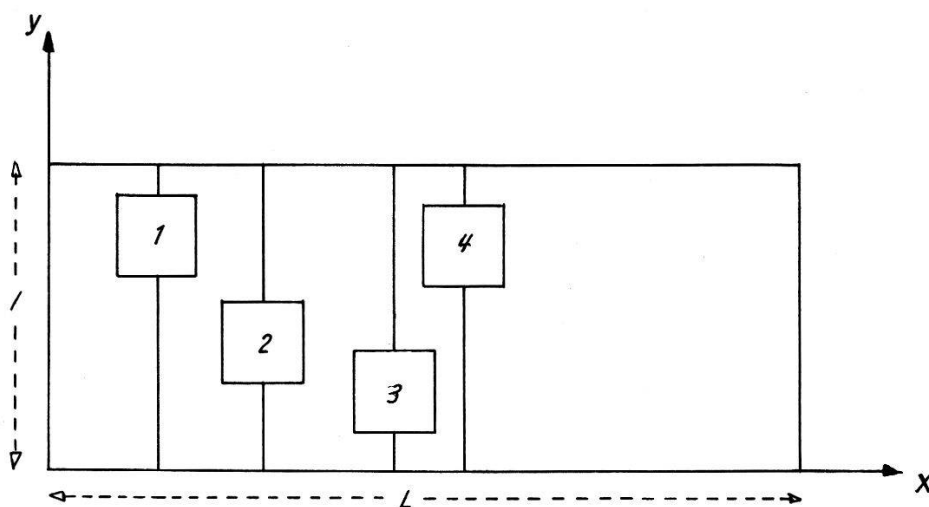


Fig. 3

Denken wir uns nun die Molekeln so unnummeriert, dass ihre Koordinaten der Bedingung

$$x_1 < x_2 < x_3 < \dots$$

unterworfen sind, so können wir jede beliebige Konfiguration der ungeordneten Molekeln aus einer entsprechenden Konfiguration der geordneten Molekeln durch eine Permutation erzeugen mit Ausnahme derjenigen Konfigurationen, bei denen irgend zwei Moleküle die gleichen x -Koordinaten besitzen. Die Menge dieser Zustände im Konfigurationsraum hat aber das Mass Null. Die Einführung einer Ordnungsbeziehung in der x -Richtung ist daher gleichbedeutend mit der Division des Zustandsintegrals durch $N!$, führt also gerade zur richtig korrigierten Zustandssumme ununterscheidbarer Teilchen. Die Ordnungsbeziehung ist in Figur 3 durch Geraden, welche durch die Mittelpunkte der Quadrate gehen, angedeutet: Jede solche Gerade stellt für die Mittelpunkte der Nachbarmolekeln eine Begrenzung dar.

Wir denken uns ausserdem gegenüberliegende Ränder des Streifens identifiziert, so dass eine Fläche entsteht, die dem Torus topologisch äquivalent ist. Man erkennt dann, dass das Gas einem eindimensionalen Gas entspricht, dessen Molekeln zusätzlich einen innern Freiheitsgrad besitzen. Falls l der Ungleichung $\nu < l < \nu + 1$ genügt, handelt es sich um ein quasieindimensionales Gas mit ν -facher Wechselwirkung.

Für die Rückführung dieses zweidimensionalen Modells auf ein quasieindimensionales spielte die besondere Form des Potentials keine Rolle. Wesentlich ist nur, dass es einen harten Kern beschreibt und dass seine Reichweite endlich ist. Ausserdem stützt sich unsere Überlegung wesentlich darauf, dass das Volumen höchstens in einer Dimension unendlich ist.

Bezeichnen wir die konsekutiven Koordinatendifferenzen*) in der y -Richtung (vgl. Fig. 3) mit $u_1 \dots u_{\nu-1}$ bzw. $v_1 \dots v_{\nu-1}$, so erhalten wir den (14) entsprechenden Integralkern:

$$(\omega_1 u_1, \omega_2 u_2 \dots \omega_{\nu-1} u_{\nu-1} \mid L(\lambda) \mid \xi_1 v_1, \xi_2 v_2 \dots \xi_{\nu-1} v_{\nu-1}) \quad (19)$$

einfach durch Ersetzung des Boltzmannfaktors $\beta(\xi)$ durch $\beta(\xi, v)$, wobei der Ordnungsbeziehung dadurch Genüge getan wird, dass wir entweder für $\xi < 0$ $\beta(\xi, v) = 0$ setzen oder die Integration über die ξ_i bei Null beginnen.

Die Variablen u_i und v_i variieren im Intervall $(0, l)$ mit $l < \infty$. Das Volumen der (verglichen mit dem eindimensionalen Modell) zusätzlichen Dimensionen des Konfigurationsraumes ist also endlich, so dass der Kern (19) dieselben Eigenschaften besitzt wie der Kern (14) und die daraus sich ergebende Folgerung über die Nichtexistenz eines Umwandlungspunktes sich auf unsere quasieindimensionalen Modelle übertragen lässt.

Auch die Gleichung (13), welche eine äquivalente, aber einfachere Form des Eigenwertproblems (12) darstellt, und die Formel für die Wahrscheinlichkeitsdichte (18) übertragen sich auf unser Modell einfach durch die Ersetzung $\beta(\xi) \rightarrow \beta(\xi, v)$. Zum Beispiel lautet jetzt (13):

$$z(\lambda) \int_0^l dv \int_0^\infty d\xi e^{-\lambda \xi} \beta(\xi_i, v) \beta(\xi + \omega_{\nu-1}; v + u_{\nu-1}) \dots$$

$$\begin{aligned} & \beta(\xi + \omega_{\nu-1} + \dots + \omega_1; v + u_{\nu-1} + \dots + u_1) a(\omega_2 u_2, \dots, \omega_{\nu-1} u_{\nu-1}, \xi, v) = \\ & = a(\omega_1 u_1 \dots \omega_{\nu-1} u_{\nu-1}). \end{aligned}$$

*) Die Einführung von Koordinatendifferenzen ist in unserem Beispiel deshalb möglich, weil wir gegenüberliegende Ränder des Streifens identifiziert haben. Würden wir die Ränder $y = 0$ und $y = l$ (vgl. Fig. 3) nicht identifizieren, so müssten wir an der Stelle der u 's und v 's Differenzen von Absolutkoordinaten y einführen (vgl. Teil 2, Abschnitt III b).

Ein kleiner Unterschied ergibt sich in der Interpretation von λ .

Da in (6) für das Volumen $L l = V$ gesetzt werden muss

$$\int_0^\infty e^{-(F_{2n}(V) + (\lambda k T V)/l)/k T} dV = e^{-\phi_{2n}/k T},$$

wird nun die mittlere in der x -Richtung auf die Längeneinheit der y -Richtung wirkende Kraft (der Druck) mit λ durch die Beziehung:

$$p = \frac{k T \lambda}{l}$$

verknüpft. Die Zustandsgleichung erhält deshalb ebenfalls noch einen Faktor l

$$v = \frac{l}{\nu} \frac{\partial \ln \Gamma_1}{\partial \lambda} = l \frac{\partial \ln z}{\partial \lambda}. \tag{20}$$

v ist nach wie vor das Volumen pro Molekül (= spezifisches Volumen).

VII. Zusammenfassung

Bevor wir zur praktischen Berechnung von einzelnen Modellen übergehen, fassen wir unsere Überlegungen zu einer Regel zusammen:

Um die thermodynamischen Eigenschaften eines eindimensionalen Gases mit ν -facher Wechselwirkung zu studieren, betrachte man $\nu + 1$ Molekeln und bilde den Ausdruck:

$$K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1} \xi) = e^{-\lambda \xi} \beta(\xi) \beta(\xi + \omega_{\nu-1}) \beta(\xi + \omega_{\nu-1} + \omega_{\nu-2}) \dots \beta(\xi + \omega_{\nu-1} + \dots + \omega_1),$$

welcher nichts anderes bedeutet als die mit $e^{-\lambda \xi}$ multiplizierte bedingte Wahrscheinlichkeitsdichte, das $\nu + 1$ -te Molekül im Abstand ξ vom ν -ten zu finden, falls die Konfiguration der ersten ν durch die konsekutiven Koordinatendifferenzen $\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}$ charakterisiert wird. Man suche nun die kleinste Zahl $z(\lambda)$, zu der eine Funktion $a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ derart existiert, dass

$$z(\lambda) \int_0^\infty d\xi K(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}, \xi) a_z(\omega_2 \dots \omega_{\nu-1}, \xi) = a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) \tag{13}$$

gilt.

$z(\lambda)$ ist dann die Aktivität des Gases in Funktion des Quotienten aus Druck und Temperatur: $\lambda = p/k T$ und mit Hilfe von $a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ kann man nach (18) die mittlere Wahrscheinlichkeitsdichte berechnen, beliebig

herausgegriffene ν aufeinanderfolgende Molekeln in einer Konfiguration $(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1})$ zu finden.

Im Falle der quasieindimensionalen Gase führe man die den Koordinaten der x -Richtung entsprechenden Koordinaten der y -Richtung ein (vgl. auch Anmerkung auf Seite 464) und integriere in (13) über die ξ entsprechende Koordinate der y -Richtung, wobei man das Integral über ihren totalen Variationsbereich zu erstrecken hat.

2. TEIL

I. Das Zylinder- Quadratgas

a) Ableitung der Zustandsgleichung

Im Falle des schon im 1. Teil beschriebenen Quadratgases auf einer Zylinderoberfläche (= Streifen mit identifizierten gegenüberliegenden Rändern) lautet der Boltzmannfaktor ohne Forderung $\beta(\xi, \nu) = 0$ für $\xi < 0$

$$\beta(\xi, \nu) = \theta(\xi - 1) + II(\nu) \theta(1 - \xi), \quad (1)$$

wo $\theta(\xi)$ die Stufenfunktion mit den Eigenschaften

$$\theta(\xi) = 1 \quad \xi > 0; \quad \theta(\xi) = 0 \quad \xi < 0; \quad \theta(0) = \frac{1}{2}$$

ist und $II(u)$ diejenige mit l periodische Funktion bedeutet, welche im Intervall $(0, l)$ überall verschwindet, ausser für $1 < u < l - 1$, wo sie den Wert eins besitzt.

Für das Rechnen mit der θ -Funktion schicken wir noch die Regel

$$\theta(\xi) \theta(\eta) = \theta(\xi - \eta) \theta(\eta) + \theta(\eta - \xi) \theta(\xi)$$

voraus.

Wir beschränken uns auf den Fall $2 < l < 3$, also auf den Fall der Doppelwechselwirkung. Die Gleichung (1.13), welche in diesem Fall mit der unsymmetrisierten van Hoveschen Integralgleichung zusammenfällt, lautet also:

$$z \int_0^l dv \int_0^\infty d\xi \beta(\xi, \nu) \beta(\xi + \omega, \nu + u) e^{-\lambda\xi} a(\xi, \nu) = a(\omega, u) \quad (2)$$

mit $\beta(\xi, \nu)$ aus (1).

Nun ist aber

$$[\theta(\xi - 1) + \theta(1 - \xi) II(\nu)] \theta(1 - \xi - \omega) II(\nu + u) = 0,$$

und zwar ist

$$\theta(\xi - 1) \theta(1 - \xi - \omega) = 0,$$

weil wegen der Ordnungsbeziehung sicher $\omega > 0$ und damit $1 - \omega < 1$ gilt und

$$\theta(1 - \xi) \theta(1 - \xi - \omega) \Pi(v) \Pi(v + u) = 0,$$

weil dieses Glied dem Fall entspricht, wo sowohl Molekül 1 wie 2 neben dem dritten liegen (vgl. Fig. 4), was wegen der Voraussetzung $2 < l < 3$ ausgeschlossen ist.

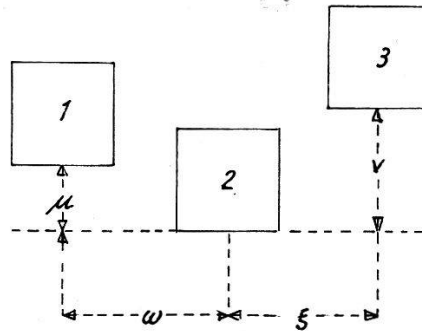


Fig. 4

Die Integralgleichung lautet jetzt

$$z \int_0^l dv \int_0^\infty d\xi [\theta(\xi - 1) + \theta(1 - \xi) \Pi(v)] e^{-\lambda \xi} \theta(\xi + \omega - 1) a(\xi, v) = \\ = a(\omega, u).$$

Da die linke Seite nicht von u abhängt, gilt dies auch für die rechte: $a(\xi, v) = a(\xi)$ ist von v unabhängig, so dass wir über v integrieren können. Dieser Schluss bleibt richtig, wenn wir an die Stelle von $\Pi(v)$ eine beliebige mit l periodische Funktion $\Pi(v)g(v)$ setzen, die nur von der Koordinatendifferenz und nicht von den Absolutkoordinaten y_2 und y_3 einzeln abhängt. Dies bedeutet, dass wir den Fall eines an die Quadrate seitlich angehängten Potentials miteinbeziehen können. Setzen wir also

$$\int_0^l \Pi(v) g(v) dv = g,$$

so lautet unsere Integralgleichung

$$z \int_0^\infty d\xi e^{-\lambda \xi} [l \theta(\xi - 1) + \theta(1 - \xi) g] \theta(\xi + \omega - 1) e^{-\lambda \xi} a(\xi) = a(\omega). \quad (3)$$

Im Spezialfall $g(v) \equiv 1$ ist $g = l - 2$. Denken wir uns dagegen seitlich etwa einen Potentialtopf der Breite τ_0 und der Tiefe V_0 angehängt, so wird:

$$g = (l - 2) + 2\tau_0(\beta - 1) \quad \text{mit:} \quad \beta = e^{V_0/kT}. \quad (4)$$

Die linke Seite von (3) besitzt für $\omega > 1$ denselben Wert wie für $\omega = 1$. Dasselbe muss daher für die rechte Seite gelten.

Wir machen also den Ansatz:

$$a(\omega) = \theta(\omega - 1)\bar{a}(1) + \theta(1 - \omega)\bar{a}(\omega) \quad (5)$$

und beschränken uns auf das Intervall $0 < \omega < 1$.

Die Integralgleichung erhält damit die Gestalt:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\xi e^{-\lambda\xi} [l\theta(\xi - 1)\bar{a}(1) + \theta(1 - \xi)\theta(\xi + \omega - 1)\bar{a}(\xi)g] e^{-\lambda\xi} = \\ = \frac{e^{-\lambda}}{\lambda} l\bar{a}(1) + g \int_{1-\omega}^1 d\xi e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) = z^{-1} a(\omega). \end{aligned} \quad (6)$$

Sie ist offenbar äquivalent der Differenzdifferentialgleichung

$$z g e^{-\lambda(1-\omega)} \bar{a}(1 - \omega) = \bar{a}'(\omega) \quad ' = \frac{\partial}{\partial \omega} \quad (7)$$

mit der Randbedingung:

$$\frac{e^{-\lambda}}{\lambda} l\bar{a}(1) = z^{-1} \bar{a}(0). \quad (8)$$

(7) erhalten wir aus (6) durch Differentiation nach ω und (8), indem wir in (6) speziell $\omega = 0$ setzen.

Nach (7) gilt auch

$$z g e^{-\lambda\omega} \bar{a}(\omega) = \bar{a}'(1 - \omega),$$

wo der Strich einfach die Ableitung nach dem Argument bezeichnet.

Man erhält somit

$$\begin{aligned} \bar{a}''(\omega) = z g [-\bar{a}'(1 - \omega) + \lambda \bar{a}(1 - \omega)] e^{-\lambda(1-\omega)} = \\ = -z^2 g^2 e^{-\lambda} \bar{a}(\omega) + \lambda \bar{a}'(\omega). \end{aligned} \quad (9)$$

Die Integralgleichung ist also äquivalent der Differentialgleichung (9) mit den Randbedingungen (8) und (10):

$$z g e^{-\lambda} \bar{a}(1) = \bar{a}'(0), \quad (10)$$

die sich aus (7) für $\omega = 0$ ergibt.

Die allgemeine Lösung von (9) ist

$$\bar{a}(\omega) = A e^{c_1 \omega} + B e^{c_2 \omega} \tag{11}$$

mit

$$c_1 = \left(\frac{1}{2} + t\right) \lambda, \quad c_2 = \left(\frac{1}{2} - t\right) \lambda$$

und

$$t = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{g^2}{\lambda^2} z^2 e^{-\lambda}}, \tag{12}$$

also

$$z^2 = \left(\frac{1}{4} - t^2\right) \frac{\lambda^2}{g^2} e^\lambda. \tag{13}$$

Befriedigt man die Randbedingungen (8) und (10), so erhält man ein lineares homogenes Gleichungssystem für A und B . Es besitzt nicht-triviale Lösungen unter der Bedingung:

$$\frac{((1/2) - t) (\nu + t)^2}{((1/2) + t) (\nu - t)^2} = e^{2t\lambda} \tag{14}$$

bzw.

$$\frac{t^2 - \nu(1 - \nu)}{(2\nu - (1/2)) t^2 - (1/2) \nu^2} = \frac{\text{Tg } \lambda t}{t} \tag{15}$$

mit

$$\nu = \frac{1}{2} - \frac{g}{l}.$$

(14) bzw. (15) ist, wenn wir für t noch die rechte Seite von (12) substituiert denken, eine transzendente Gleichung in z , deren kleinste Lösung die gesuchte Aktivität ist.

Einfacher ist aber das folgende Verfahren: Wir fassen (14) als eine Gleichung in t auf und bestimmen diejenige Lösung t von (14), welche in (13) substituiert z am kleinsten macht. Man erkennt, dass dies für die grösste reelle Lösung t , bzw., falls keine reelle Lösung existiert, für die absolut kleinste rein imaginäre Lösung der Fall ist.

Wir beschränken uns zunächst auf den Fall reiner Quadrate, das heisst wir setzen $g = l - 2$, also $\nu = (2/l) - (1/2)$.

Die Voraussetzung $2 < l < 3$ zieht $1/6 < \nu < 1/2$ nach sich. In diesem Fall existiert genau eine reelle Lösung t zu jedem λ mit $0 < \lambda < \infty$. Dies erkennen wir wie folgt. Aus (14) bzw. (15) entnimmt man:

$$\begin{aligned} t &= \nu && \text{für } \lambda = \infty, \\ t &= \sqrt{\nu(1 - \nu)} && \text{für } \lambda = 0. \end{aligned}$$

Dabei ist wegen $l > 2$:

$$t(\infty) < t(0). \tag{16}$$

Weiter erhält man durch Logarithmierung und Differentiation aus (14):

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t} \left[\frac{2\nu}{\nu^2 - t^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{(1/4) - t^2} - \lambda \right] = \left(\frac{dt}{d\lambda} \right)^{-1}. \quad (17)$$

$(dt/d\lambda)$ verschwindet im Bereich $0 < \lambda < \infty$ nirgends ausser für $\lambda = \infty$ ($t = \nu$). Daraus und aus (16) folgt, dass $t(\lambda)$ monoton fallend ist, wie dies Figur 5 zeigt.

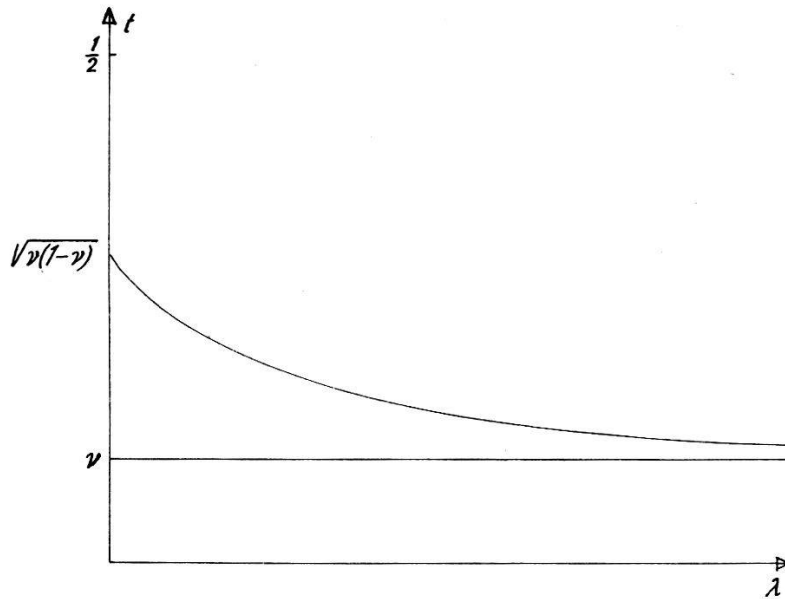


Fig. 5

Lässt man also t die Werte zwischen ν und $\sqrt{\nu(1-\nu)}$ durchlaufen, so durchläuft λ die reelle positive Achse. Damit ist der Variationsbereich des Parameters t eindeutig auf das Intervall $\nu < t \leq \sqrt{\nu(1-\nu)}$ festgelegt. (Wegen der Invarianz von (14) und (15) gegenüber einer Substitution $t \rightarrow -t$, könnten wir natürlich t auch auf das Intervall $-\sqrt{\nu(1-\nu)} \leq t < -\nu$ festlegen.)

Für das spezifische Volumen erhalten wir zunächst aus (1.20) und (13):

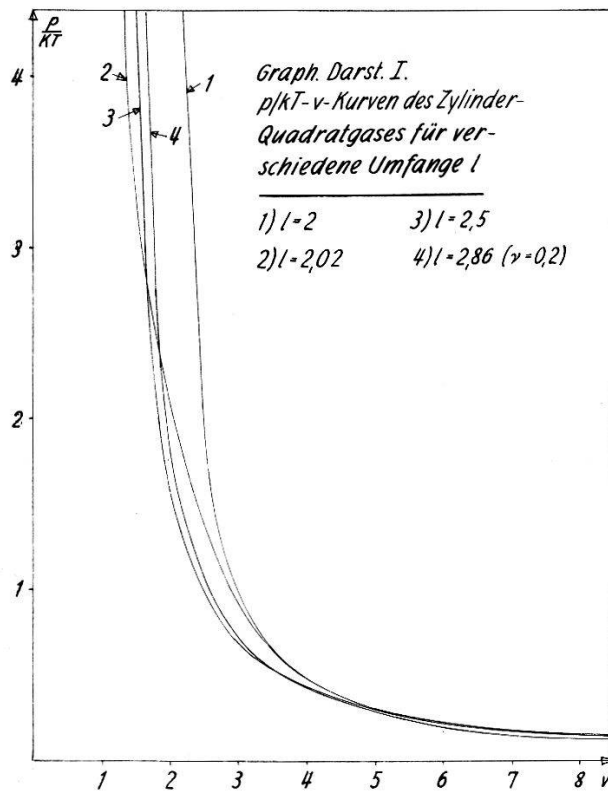
$$v = l \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln z = \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} - \frac{lt (dt/d\lambda)}{(1/4) - t^2}$$

und schliesslich unter Benutzung von (17):

$$v = \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} + \frac{lt^2}{\left(\lambda + \frac{2\nu}{t^2 - \nu^2} \right) ((1/4) - t^2) + 1/2} \quad \nu < t \leq \sqrt{\nu(1-\nu)},$$

$$\lambda = \frac{1}{2t} \ln \frac{((1/2) - t)(t + \nu)^2}{((1/2) - t)(t - \nu)^2}; \quad \nu = \frac{2}{l} - \frac{1}{2}; \quad \lambda = \frac{pl}{kT}. \quad (18)$$

Dies ist eine Parameterdarstellung der Zustandsgleichung mit einem Parameter t , der in den angegebenen Grenzen variiert. Die zugehörigen $\lambda - v$ -Kurven sind in der graphischen Darstellung I aufgezeichnet. Ausser zur Festlegung der Variationsgrenzen für t wird die spezielle Annahme $g = l - 2$ in der Herleitung von (18) und auch in derjenigen der folgenden Formeln dieses Abschnitts nirgends benutzt, so dass sie mit anderem Variationsbereich für t auch ohne diese Voraussetzung richtig sind.



Für die mittlere Wahrscheinlichkeitsdichte, dass ein Molekül die Koordinaten (ω, u) in bezug auf das ihm am nächsten links (bzw. rechts) liegende besitzt, erhalten wir gemäss (1.18) und (5):

$$W(\omega, u) = C [\theta(\omega - 1) \bar{a}^2(1) + g(u) \Pi(u) \theta(1 - \omega) \bar{a}^2(\omega)] e^{-\lambda \omega}, \quad (19)$$

wo C ein Normierungsfaktor ist und $\bar{a}(\omega)$ sich aus (11) und aus der durch Kombination von (8) und (10) folgenden Randbedingung

$$\frac{l}{\lambda} \bar{a}'(0) = g \bar{a}(0)$$

zu

$$\bar{a}(\omega) \sim [(\nu - t) e^{\lambda t \omega} - (\nu + t) e^{-\lambda t \omega}] e^{(\lambda/2) \omega} \quad (20)$$

ergibt. (Das Zeichen \sim bedeutet proportional.)

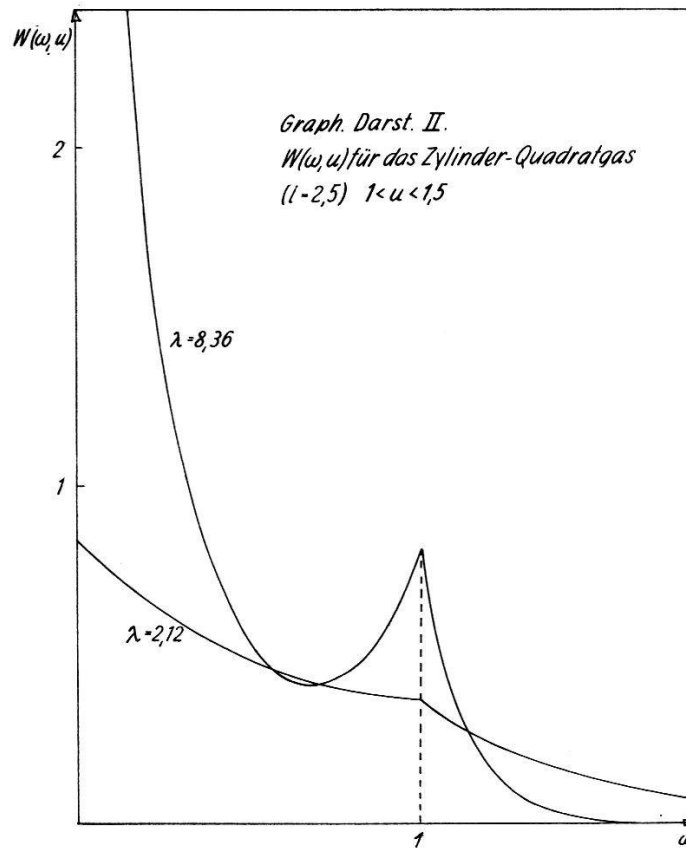
Wie es sein muss, wird für $\lambda \rightarrow 0$:

$$W(\omega, u) \sim \theta(\omega - 1) + \theta(1 - \omega) II(u) g(u)$$

also proportional zum Boltzmannfaktor.

Normieren wir $\bar{a}(\omega)$ derart, dass in (20) das Gleichheitszeichen gilt, so erhalten wir für die Konstante C in (19):

$$C = \bar{a}^2(1) l \frac{e^{-\lambda}}{\lambda} + g \left\{ \frac{1}{2 \lambda t} [(\nu - t)^2 e^{2\lambda t} - (\nu + t)^2 e^{-2\lambda t}] + \frac{2\nu}{\lambda} - 2(\nu^2 - t^2) \right\}. \quad (21)$$



In der graphischen Darstellung II findet man einen Querschnitt durch die $W(\omega, u)$ -Fläche im Falle $g(u) \equiv 1$ für $1 < u < l - 1$ bei zwei verschiedenen Drucken.

b) *Der Fall hoher Drucke* ($g = l - 2$)

Wir setzen $t = \nu(1 + \varepsilon)$ mit $\varepsilon \ll 1$.

Aus (14) folgt dann:

$$e^{-2\lambda\nu} \cong \frac{(1/2) + \nu}{(1/2) - \nu} \frac{\varepsilon^2}{4} = c^2 \varepsilon^2,$$

das heisst $\varepsilon \cong c^{-1} e^{-\lambda v}$ mit:

$$c = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{(1/2) + v}{(1/2) - v}}.$$

Für das spezifische Volumen erhält man somit in dieser Näherung:

$$v \cong \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} + \frac{l v^2}{[\lambda + (1/v \varepsilon)] [(1/4) - v^2] - 2 v + (1/2)} =$$

$$\cong \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} + \frac{2 l v^3 e^{-\lambda v}}{[(1/2) + v]^{3/2} [(1/2) - v]^{1/2}}. \tag{22}$$

Mit Hilfe von (19), (20) und (21) berechnet man die normierte Wahrscheinlichkeitsdichte $W(\omega, u)$ für hohe Drucke und $g = l - 2$ (vgl. auch graphische Darstellung II, $\lambda = 8,36$):

$$W(\omega, u) \cong \frac{1}{4 l (l-2)} [\delta_{1/2}(\omega - 1) (4 - l) (l - 2) +$$

$$+ \delta_{1/2}(1 - \omega) \Pi(u) l (l - 2) + 2 l \delta_{1/2}(\omega) \Pi(u)]. \tag{23}$$

Darin ist $\delta_{1/2}(\omega)$ eine uneigentliche Funktion, welche in folgender Weise als Limes gewöhnlicher Funktionen definiert werden kann:

$$\delta_{1/2}(\omega) = \lim_{a \rightarrow \infty} a \theta(\omega) e^{-a \omega}. \tag{24}$$

Über dem Raum der stückweise stetigen Funktionen besitzt sie die folgende Eigenschaft:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_{1/2}(\omega) f(\omega) d\omega = f(+0). \tag{25}$$

Multipliziert man (23) noch mit du , so entsprechen die drei Terme den Wahrscheinlichkeiten der drei Situationen, die wir bei über alle Grenzen wachsendem λ (das heisst $T \rightarrow 0$ bzw. $p \rightarrow \infty$) antreffen. Der erste Term gibt die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass der rechte (linke) Nachbar eines beliebig herausgegriffenen Moleküls von rechts (links) her in bezug auf dieses in eine Position mit den Koordinaten zwischen $(1, u)$ und $(1, u + du)$ gelangt, der zweite die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass dies von links (rechts) her geschieht, und schliesslich der dritte die mittlere Wahrscheinlichkeit, dass der rechte (linke) Nachbar im Abstand zwischen u und $u + du$ seitlich neben das betrachtete zu liegen kommt.

c) *Der Übergang zum eindimensionalen Gas*

Wir setzen $l = 2 (1 + \varepsilon)$ mit $\varepsilon \ll 1$. Es wird

$$v = \left(\frac{2}{l} - \frac{1}{2} \right) \cong \frac{1}{2} - \varepsilon, \quad v (1 - v) \cong \frac{1}{4} - \varepsilon^2 \cong \frac{1}{4}.$$

Somit

$$\frac{1}{2} - \varepsilon < t < \frac{1}{2}.$$

Wir setzen deshalb weiter

$$t = \frac{1}{2} - \alpha \varepsilon \quad \text{mit} \quad 0 \leq \alpha \leq 1.$$

Damit erhält man aus (14)

$$\lambda \cong \ln \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2 \varepsilon}, \quad \varepsilon \cong \frac{e^{-\lambda} \alpha}{(1-\alpha)^2}$$

und aus (18)

$$v \cong 1 + \frac{2}{\lambda} + \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\lambda + \frac{1}{(1-\alpha)\varepsilon}\right) \alpha \varepsilon + (1/2)}.$$

Wegen $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \ln \varepsilon = 0$ können wir den Term $\lambda \alpha \varepsilon$ gegenüber den übrigen Termen vernachlässigen, so dass folgt

$$v \cong 1 + \frac{2}{\lambda} + \frac{1-\alpha}{1+\alpha}.$$

Hieraus ergibt sich

$$\alpha \cong \frac{1-c}{1+c} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon e^\lambda \cong \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \cong \frac{1}{4} \left(\frac{1}{c^2} - 1 \right)$$

mit:

$$c(v, \lambda) = v - 1 - \frac{2}{\lambda}$$

und schliesslich

$$v \cong 1 + \frac{2}{\lambda} + \frac{1}{\sqrt{4 \varepsilon e^\lambda + 1}}. \quad (26)$$

Ist ε noch so klein, aber verschieden von Null, so gilt doch asymptotisch für $p \rightarrow \infty$:

$$v \cong 1 + \frac{k T}{p}.$$

Für $\varepsilon = 0$ dagegen gilt:

$$v = 2 + \frac{k T}{p}.$$

Der Übergang vom zwei zum eindimensionalen Gas ist somit für grosse Drucke unstetig, was anschaulich aus der Betrachtung der dichtesten Packungen sofort klar wird.

d) *Diskussion des Quadratgases mit seitlichen Potentialtöpfen*

Wir wollen nun den Fall betrachten, wo die Quadrate noch seitlich angebrachte Potentialtöpfe der Breite τ_0 und der Tiefe V_0 besitzen. Nach (4) ist dann:

$$g = l - 2 + 2\tau_0(\beta - 1), \quad \text{mit} \quad \beta = e^{V_0/kT},$$

und die Grösse $\nu = (1/2) - (g/l)$ nimmt für genügend tiefe Temperaturen negative Werte an. Das ohne Potential gefundene asymptotische Verhalten für grosse Drucke gemäss (22) kann für negative Werte von ν nicht mehr richtig sein.

Tatsächlich ist $\nu = 0$ das kleinste ν , für welches (14) noch reelle Lösungen in t besitzt, und zwar ist diese Lösung $t(\lambda) \equiv 0$, so dass in diesem Fall, dem die Temperatur T_1 aus

$$e^{V_0/kT_1} = \frac{1}{\tau_0} \left(1 - \frac{l}{4} \right) + 1$$

entspricht, die Zustandsgleichung

$$\nu = \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{pl}{kT_1}$$

lautet.

Oberhalb der Temperatur T_1 verhält sich das Gas wie das Quadratgas ohne seitliches Potential: Einer Erniedrigung der Temperatur $T (> T_1)$ im ersten Modell entspricht eine Verbreiterung des Streifens im zweiten.

Unterhalb der Temperatur T_1 , wo keine reelle Lösung in t von (14) bzw. (15) mehr existiert, treten, wie wir sehen werden, im Vergleich zum Modell ohne Potential prinzipiell neue Züge im Verhalten des betrachteten Modells auf.

In diesem Fall (ν negativ) müssen wir also die absolut kleinste rein imaginäre Lösung von (14) bzw. (15) in t suchen. Setzen wir $t = i\tau$ (τ ist nicht zu verwechseln mit der Breite des Potentialtopfes τ_0), so lautet (15):

$$\operatorname{tg} \tau \lambda = \frac{\tau^3 + \tau \nu (1 - \nu)}{[2\nu - (1/2)] \tau^2 + (1/2) \nu^2} = f(\tau).$$

Wir haben also das kleinste τ zu bestimmen, zu dem ein Schnittpunkt der beiden Kurven $y = \operatorname{tg} \tau \lambda$ und $y = f(\tau)$ gehört. Dies geschieht in Figur 6.

Zu beachten ist, dass die Kurve $y = f(\tau)$ Pole an den Stellen

$$\tau_{1,2}^\infty = \pm \frac{\nu}{\sqrt{1 - 4\nu}}$$

und Nullstellen $\tau_{1,2}^0 = \pm \sqrt{-\nu(1 - \nu)}$ mit der Eigenschaft $|\tau^\infty| < |\tau^0|$ besitzt.

Während diese Kurve von λ unabhängig ist, werden die $\operatorname{tg} \lambda \tau$ -Kurven steil oder flach, je nachdem λ gross oder klein ist. Durchläuft λ die positive reelle Achse von 0 bis ∞ , so wandert der kleinste Schnittpunkt τ monoton von $\tau = \sqrt{-\nu(1-\nu)}$ nach 0. Dabei wechselt dieser Schnittpunkt bei $\lambda = \pi/2 \tau_1^\infty$ vom ersten zum zweiten Ast des Tangens (vgl. Fig. 6).

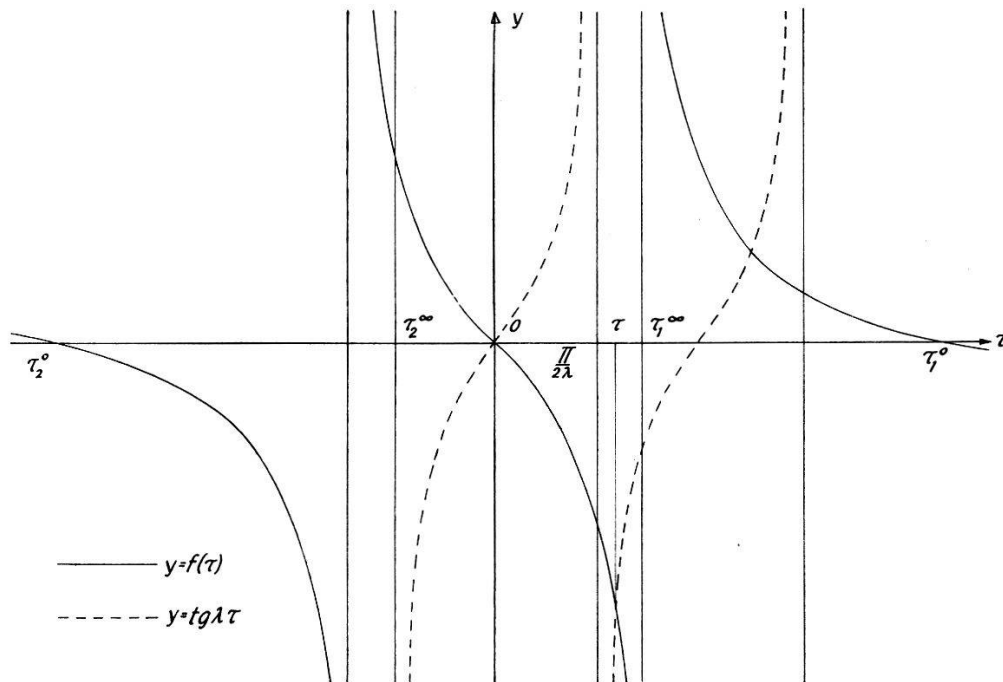


Fig. 6

Die Monotonie der $\tau(\lambda)$ -Kurven erkennt man wiederum aus der Tatsache, dass $dt/d\lambda$ nach (17) (wenn wir dort $t = i\tau$ setzen) im Bereich $0 < \lambda < \infty$ nirgends verschwindet als für $\lambda \rightarrow \infty$. Wir haben also in diesem Fall ($\nu = \text{negativ}$) die folgende Parameterdarstellung der Zustandsgleichung

$$\lambda = \frac{1}{\tau} \arg \operatorname{tg} \frac{\tau^3 + \tau \nu (1 - \nu)}{[2\nu - (1/2)] \tau^2 + (1/2) \nu^2}, \quad 0 \leq \tau \lambda < \pi,$$

$$\nu = \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} - \frac{l \tau^2}{\left(\lambda - \frac{2\nu}{\tau^2 + \nu^2}\right) \left(\frac{1}{4} + \tau^2\right) + \frac{1}{2}} \quad 0 \leq \tau \leq \sqrt{-\nu(1-\nu)}. \quad (27)$$

Auf der graphischen Darstellung III findet man die zugehörigen Kurven aufgezeichnet, und zwar mit folgender Wahl der Grössen l , τ_0 und V_0 : $l = 3$, $\tau_0 = 1/2$ und $V_0 = 3/\log e$. (Bei dieser Wahl des Potentials wird nämlich einfach $\phi = \lambda/\log \beta$.)

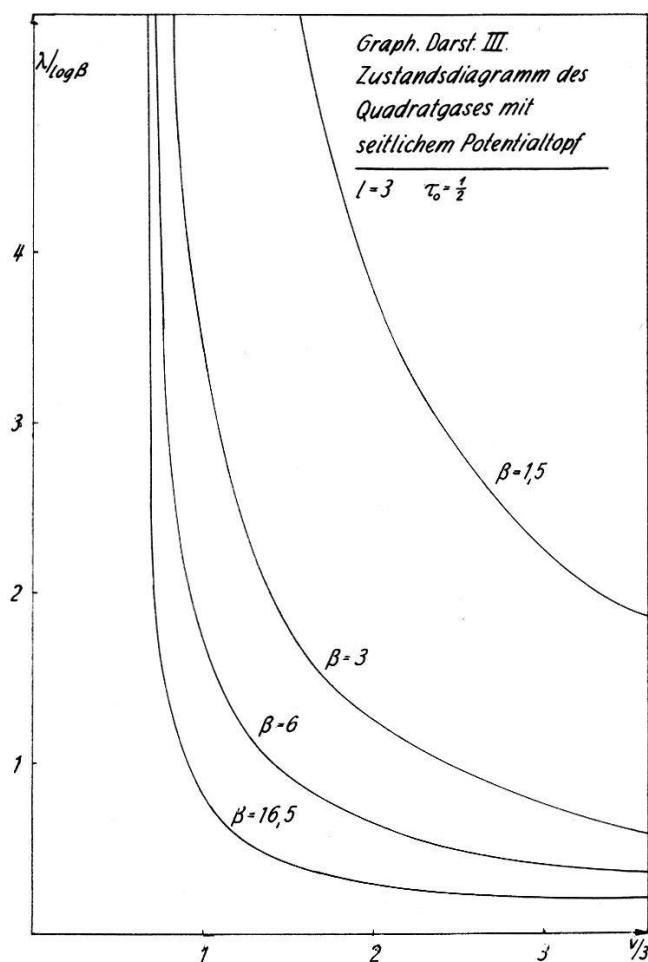
Für sehr grosse λ können wir zur Ermittlung des Schnittpunktes der beiden Kurven $y = f(\tau)$ und $y = \operatorname{tg} \lambda \tau$ die erste durch ihre Tangente im Ursprung, die zweite durch ihre Tangente an der Stelle $\lambda \tau = \pi$ ersetzen.

Die Koordinate des Schnittpunktes ergibt sich also aus:

$$2 \left(\frac{1}{\nu} - 1 \right) \tau = \lambda \tau - \pi$$

zu

$$\tau(\lambda) \cong \frac{\pi}{\lambda + 2 [1 - (1/\nu)]}.$$



Damit wird

$$\nu \cong \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} - \frac{4 l \pi^2}{\{\lambda + 2 [1 - (1/\nu)]\}^3}$$

oder für sehr tiefe Temperaturen ($\nu \rightarrow -\infty$):

$$\nu \cong \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} - \frac{4 l \pi^2}{\lambda^3}. \quad (28)$$

Die letzten beiden Formeln beschreiben also die asymptotische Form der Zustandsgleichung für $\lambda \rightarrow \infty$ im Falle $T < T_1$. Die entsprechende Formel für $T > T_1$ ist natürlich (22) mit $\nu = (1/2) - (g/l)$.

Für sehr tiefe Temperaturen erhebt sich die Frage ob es zu einer Paarbildung der Molekeln komme oder ob sich alle Molekeln untereinander verketteten.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte entscheidet für die zweite Alternative. Für $t = i\tau$ und grosse negative ν geht nämlich (19) über in

$$W(\omega, u) \cong \frac{\theta(\omega - 1) \sin^2 \lambda \tau e^{\lambda(1-\omega)} + \theta(1 - \omega) \Pi(u) g(u) \sin^2 \lambda \tau \omega}{(l/\lambda) \sin^2 \lambda \tau + (g/4) [2 - (\sin 2 \lambda \tau / \lambda \tau)]}.$$

Für $T \rightarrow 0$ geht ausserdem $\lambda \rightarrow \infty$ ($\lambda \tau = \pi$).

Somit erhalten wir für die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass das rechte bzw. linke Nachbarmolekül relativ zu einem beliebig herausgegriffenen die Koordinaten (ω, u) besitzt, am absoluten Nullpunkt den Ausdruck

$$W(\omega, u) = \frac{1}{\tau_0} \theta(1 - \omega) \Pi(u) \sin^2 \pi \omega,$$

$$\Pi(u) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{g(u) \Pi(u)}{g} \quad (29)$$

eine mit l periodische Funktion bedeutet, welche im Intervall $(0, l)$ überall verschwindet ausser für $1 < u < 1 + \tau_0$, $l - 1 - \tau_0 < u < l - 1$, wo sie den Wert eins annimmt.

(29) zeigt, dass eine Paarbildung ausgeschlossen ist:

$$W(0, u) = W(1, u) = 0.$$

Es kommt also zu einer Verkettung der Molekeln, und zwar am wahrscheinlichsten zu einer solchen, in der die x -Koordinaten der Quadratmittelpunkte der einen Reihe bis auf einen Spielraum $d\omega$ mit denjenigen der Quadratkanten der andern Reihe zusammenfallen ($\omega = 1/2$).

e) Vergleich mit der «free volume theory»

Wir wollen in diesem Abschnitt anhand der besprochenen Modelle die «free volume theory» in ihrer einfachsten Form prüfen. Diese Theorie ist eine Näherungstheorie zur Berechnung von Zustandssummen von realen Gasen bei sehr hohen Drucken. Sie gründet im wesentlichen auf drei Annahmen (wobei die dritte manchmal durch schwächere als die hier angeführte ersetzt wird):

1. Man teilt das Gesamtvolumen in soviel zueinander kongruente Zellen, wie Molekeln vorhanden sind, weist jedem Molekül eine solche Zelle zu und zählt nur Zustände, bei denen jedes Molekül in der ihm zugewiesenen Zelle sitzt.

2. Sei $P(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, das i -te Molekül am Orte x_i zu finden, wobei also x_i auf die i -te Zelle beschränkt ist. Man macht dann den Ansatz

$$P(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) = \prod_{s=1}^N \varphi(\mathbf{x}_s),$$

welcher in einer gewissen Analogie zum Hartree-Ansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung eines Vielteilchenproblems steht. $\varphi(\mathbf{x})$ ist die Verteilungsfunktion des Ortes irgendeines Moleküls in seiner Zelle. Die Normierung verlangt:

$$\int_{\Delta} \varphi(\mathbf{x}) d^3x = 1,$$

wo Δ das Zellvolumen bedeutet.

3. Man wählt als Verteilungsfunktion $\varphi(\mathbf{x}_1)$ diejenige, welche sich ergibt, wenn alle Molekeln ausser dem ersten (dem Wanderer) in den Mittelpunkten ihrer Zellen festgehalten werde, d. h. man setzt

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{v_f} e^{[E(\mathbf{x}) - E(0)]/k T} \tag{30}$$

mit

$$E(\mathbf{x}) = \sum_{j=2}^N V(\mathbf{R}_{1j} + \mathbf{x}),$$

wo \mathbf{R}_{ij} der Vektor bedeutet, der vom Mittelpunkt der Zelle i zu demjenigen der Zelle j weist.

Die Energie in (30) ist so normiert, dass dem Zustand, bei dem alle Molekeln in den Mittelpunkten ihrer Zellen sitzen, die Energie Null entspricht. Der in (30) auftretende Normierungsfaktor v_f ,

$$v_f = \int_{\Delta} e^{-[E(\mathbf{x}) - E(0)]/k T} d^3x, \tag{31}$$

heisst das freie Volumen. Es ist also die Zustandssumme über alle Zustände eines Moleküls in seiner Zelle, wenn alle andern in ihren Zellmitten festgehalten werden.

Für die Zustandssumme aller in dieser Näherung zugelassenen Zustände des Gases erhält man also:

$$Z_N = v_f^N = e^{-F_N/k T}$$

mithin

$$\frac{F_N}{k T} = - N \ln v_f; \quad \frac{p}{k T} = - \left(\frac{\partial F_N}{\partial V} \right)_T \frac{1}{k T} = \left(\frac{\partial \ln v_f}{\partial v} \right)_T,$$

wo v das spezifische Volumen bedeutet.

Im Falle, wo das Potential einen geometrischen Körper beschreibt (also nur die Werte 0 und ∞ annimmt), bedeutet gemäss (31) das freie Volumen nichts anderes als das Volumen desjenigen Teils der Zelle, in dem sich das zugehörige Molekül frei bewegen kann, ohne an die in ihren

Zellmittelpunkten festgehaltenen Nachbarmolekeln anzustossen. Unter den Bedingungen:

$$x < 2(x-1) \quad \text{d. h.} \quad x < 2,$$

$$\frac{l}{2} < l-2 \quad \text{d. h.} \quad l < 4,$$

von denen die erste bei genügend hohen Dichten, die zweite immer erfüllt ist, erhalten wir also für unser Quadratmodell (vgl. Fig. 7)

$$v_f = 2(x-1)(l-2) = \left(2\frac{v}{l} - 1\right)(l-2). \quad (32)$$

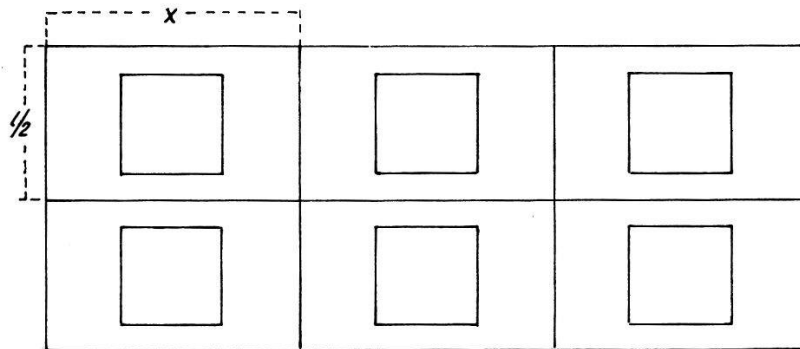


Fig. 7

Somit

$$\frac{p}{kT} = \frac{\partial}{\partial v} \ln \left(\frac{2v}{l} - 1 \right) = \frac{1}{v - (l/2)}; \quad v = \frac{l}{2} + \frac{kT}{p}. \quad (33)$$

Dies ist auch die aus der «free volume theory» folgende Zustandsgleichung im Falle seitlich wirkender Kräfte, da in diesem Fall $l-2$ in (32) durch g zu ersetzen ist, was aber auf die Zustandsgleichung wie der Übergang von (32) zu (33) zeigt, keinen Einfluss hat.

Durch Vergleich von (33) mit (22) und (28) stellen wir fest, dass die «free volume theory» für beide Modelle gute Resultate liefert, da beim ersten Modell der zum «free volume»-Wert hinzukommende Term für hohe Drücke exponentiell, beim zweiten wie die dritte Potenz verschwindet ($T < T_1$).

II. Das eindimensionale Gas mit Doppelwechselwirkung

a) Ableitung der Zustandsgleichung

Die Gleichung (1.13) lautet im Falle der Doppelwechselwirkung

$$\int_0^{\infty} d\xi \beta(\xi) \beta(\xi + \omega) e^{-\lambda\xi} a(\xi) = z^{-1}(\lambda) a(\omega). \quad (34)$$

Wir machen die Voraussetzung:

1. $\beta(\xi) = 0$ für $\xi < s$
 2. $\beta(\xi) = 1$ für $\xi \geq r$
- mit: $2s < r < 3s$.

Weiter definieren wir:

$$\tau = r - s, \quad \eta = \tau - s = r - 2s.$$

Es gelten die Größenbeziehungen:

$$0 < \eta < s < \tau < 2s < r < 3s.$$

Unter Berücksichtigung der ersten Voraussetzung lautet (34):

$$z \int_s^\infty d\xi \beta(\xi) \beta(\xi + \omega) e^{-\lambda\xi} a(\xi) = a(\omega).$$

Wegen der zweiten Voraussetzung hat in dieser Gleichung die linke Seite für $\omega > \tau$ den gleichen Wert wie für $\omega = \tau$. Dasselbe gilt also auch für die rechte, so dass der Ansatz:

$$a(\omega) = \bar{a}(\tau) \theta(\omega - \tau) + \bar{a}(\omega) \theta(\tau - \omega)$$

gerechtfertigt ist. Die Integralgleichung geht damit bei der Beschränkung $\omega < \tau$ über in:

$$\bar{a}(\tau) \int_\tau^\infty d\xi \beta(\xi) e^{-\lambda\xi} + \int_s^\tau d\xi \beta(\xi) \beta(\xi + \omega) e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) = z^{-1} \bar{a}(\omega).$$

Wir wählen nun speziell einen Potentialtopf der Breite τ_0 und der Tiefe V_0 (vgl. Fig. 8), d. h. wir setzen:

$$\beta(\xi) = \theta(\xi - r) + \beta \theta(r - \xi), \quad \beta = e^{V_0/kT}.$$

Damit erhalten wir die Integralgleichung:

$$\begin{aligned} & \frac{\bar{a}(\tau)}{\lambda} [e^{-\lambda r} + \beta (e^{-\lambda \tau} - e^{-\lambda r})] + \\ & + \beta \int_s^\tau d\xi [\theta(\xi + \omega - r) + \beta \theta(r - \xi - \omega)] e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) = z^{-1} \bar{a}(\omega) \end{aligned}$$

oder

$$\frac{e^{-\lambda\tau}}{\lambda} v(\lambda) \bar{a}(\tau) + \beta \int_{r-\omega}^{\tau} d\xi e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) + \beta^2 \int_s^{r-\omega} d\xi e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) = z^{-1} \bar{a}(\omega) \quad (35)$$

mit

$$v(\lambda) = (1 - \beta) e^{-\lambda s} + \beta. \quad (36)$$

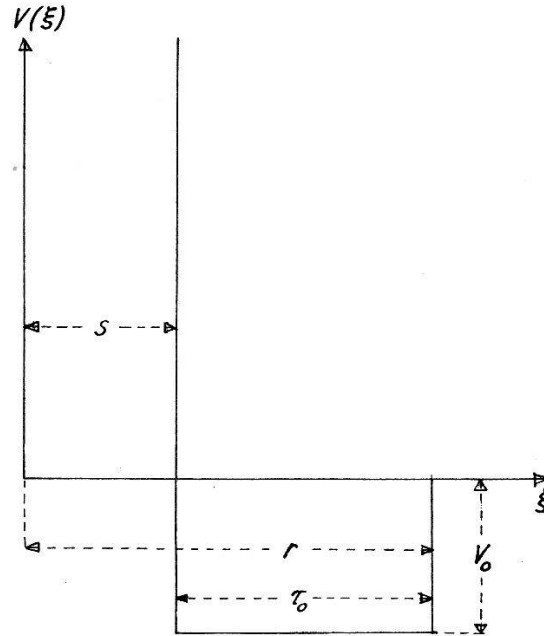


Fig. 8

Wiederum erhält man durch Differenzieren nach ω eine Differenzendifferentialgleichung

$$z \beta (1 - \beta) \bar{a}(r - \omega) e^{-\lambda(r - \omega)} = \bar{a}'(\omega) \quad (37)$$

und durch Einsetzen eines speziellen Wertes für ω , z. B. $\omega = \tau$ in (35) die zugehörige Randbedingung:

$$\frac{e^{-\lambda\tau}}{\lambda} \bar{a}(\tau) v + \beta \int_s^{\tau} d\xi e^{-\lambda\xi} \bar{a}(\xi) = \frac{\bar{a}(\tau)}{z}. \quad (38)$$

Aus (37) folgt sofort durch einmalige Iteration eine gewöhnliche Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} [\bar{a}'(\omega) e^{-\lambda\omega}]' &= z \beta (1 - \beta) e^{-\lambda r} \frac{\partial}{\partial \omega} \bar{a}(r - \omega) = \\ &= -z^2 \beta^2 (1 - \beta)^2 e^{-\lambda r} \bar{a}(\omega) e^{-\lambda\omega} \end{aligned}$$

bzw.

$$\bar{a}''(\omega) - \lambda \bar{a}'(\omega) + z^2 \beta^2 (1 - \beta)^2 e^{-\lambda r} \bar{a}(\omega) = 0. \quad (39)$$

Weiter ergibt sich aus (37):

$$\beta \bar{a}(\xi) e^{-\lambda \xi} = - \frac{1}{z(1-\beta)} \frac{\partial}{\partial \xi} \bar{a}(r - \xi).$$

Diese Beziehung in (38) eingeführt, ergibt

$$z \beta (1 - \beta) \nu \frac{e^{-\lambda \tau}}{\lambda} \bar{a}(\tau) + \beta^2 \bar{a}(\tau) - \beta \bar{a}(s) = 0 \quad (40)$$

bzw.

$$\nu \bar{a}'(s) + \lambda \beta^2 \bar{a}(\tau) - \lambda \beta \bar{a}(s) = 0. \quad (41)$$

Die letzte Beziehung folgt aus (40) unter Benutzung von (37) für $\omega = s$

$$z \beta (1 - \beta) e^{-\lambda \tau} \bar{a}(\tau) = \bar{a}'(s). \quad (42)$$

Für $\omega = \tau$ lautet (37):

$$z \beta (1 - \beta) e^{-\lambda s} \bar{a}(s) = \bar{a}'(\tau). \quad (43)$$

Durch Multiplikation von (41) mit $z(1-\beta)e^{-\lambda r}$ und Verwendung der Beziehungen (42) und (43) erhalten wir eine weitere Randbedingung zur Differentialgleichung (39)

$$z^2 (1 - \beta)^2 \beta \nu \frac{e^{-\lambda(\tau+r)}}{\lambda} \bar{a}(\tau) + \beta e^{-\lambda s} \bar{a}'(s) - e^{-\lambda \tau} \bar{a}'(\tau) = 0. \quad (44)$$

Die Wahl von (41) und (44) als Randbedingungen zu (39) unter den vielen von diesen linear abhängigen Möglichkeiten erweist sich deshalb als günstig, weil nun sowohl in der Differentialgleichung als auch in den Randbedingungen z nurmehr im Quadrat auftritt.

Die Lösung von (39) ist

$$\bar{a}(\omega) = A e^{c_1 \omega} + B e^{c_2 \omega}, \quad (45)$$

mit

$$c_1 = \left(\frac{1}{2} + t\right) \lambda; \quad c_2 = \left(\frac{1}{2} - t\right) \lambda$$

und

$$t = + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{z^2 \beta^2 (1-\beta)^2}{\lambda^2} e^{-\lambda r}}. \quad (46)$$

Die Umkehrung von (46) lautet

$$z^2 = \frac{\lambda^2 e^{\lambda r}}{\beta^2 (1-\beta)^2} \left(\frac{1}{4} - t^2\right). \quad (47)$$

Unter Verwendung der Lösung (45) führen die Randbedingungen auf das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} & A \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} + t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{c_1 \lambda s} + \beta^2 e^{c_1 \lambda \tau} \right\} + \\ & + B \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{c_2 \lambda s} + \beta^2 e^{c_2 \lambda \tau} \right\} = 0, \\ & A c_1 \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{-c_2 \lambda \tau} + \beta^2 e^{-c_2 \lambda s} \right\} + \\ & + B \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} + t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{-c_1 \lambda \tau} + \beta^2 e^{-c_1 \lambda s} \right\} c_2 = 0, \end{aligned}$$

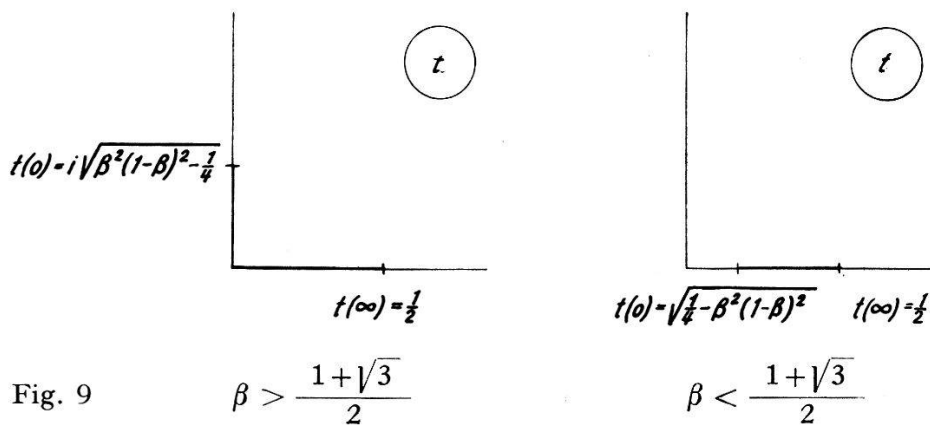
welches genau dann eine nichttriviale Lösung besitzt, falls

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2} - t \right) \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} + t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{-[(1/2)+t](\lambda \eta/2)} + \beta^2 e^{[(1/2)+t](\lambda \eta/2)} \right\}^2 = \\ & = \left(\frac{1}{2} + t \right) \left\{ \left[\left(\frac{1}{2} - t \right) \nu(\lambda) - \beta \right] e^{-[(1/2)-t](\lambda \eta/2)} + \beta^2 e^{[(1/2)-t](\lambda \eta/2)} \right\}^2 \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} & 2 \left\{ \left[\left(\frac{1}{4} - t^2 \right) \nu^2 - \beta^2 \right] e^{-(\lambda \eta/2)} - \beta^4 e^{\lambda \eta/2} \right\} \cosh t \lambda \eta - \\ & - \left\{ \left[\left(\frac{1}{4} - t^2 \right) (\nu^2 - 4 \beta \nu) + \beta^2 \right] e^{-(\lambda \eta/2)} - \beta^4 e^{\lambda \eta/2} \right\} \times \\ & \times \frac{\sinh t \lambda \eta}{t} + 4 \beta^3 = 0 \end{aligned} \quad (48)$$

gilt, wo $\eta = \tau - s$.



Wiederum müssen wir im Hinblick auf (47) das grösste reelle, oder falls ein solches nicht existiert, das absolut kleinste rein imaginäre $t(\lambda)$ bestimmen, das dieser transzendenten Gleichung genügt. Wie man sich

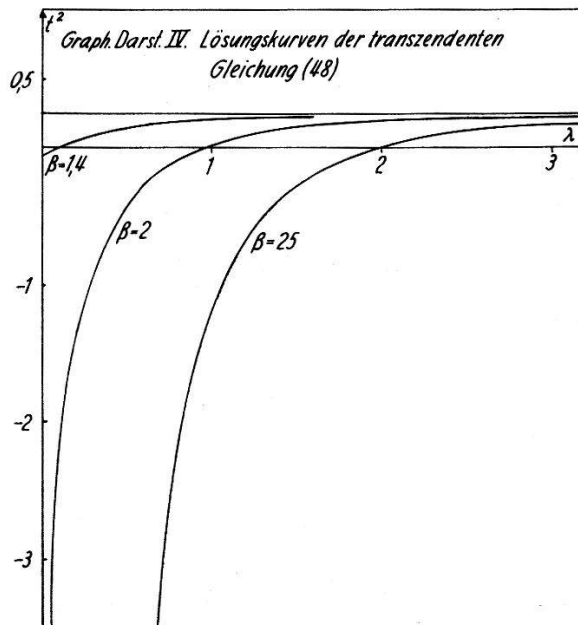
vergewissert, ist der Variationsbereich von $t(\lambda)$ der in Figur 9 in der t -Ebene gezeichnete.

Dabei ist speziell der zu $t = 0$ gehörige Wert von $\lambda: \lambda_1$ die Lösung der transzendenten Gleichung

$$\left[\frac{v^2(\lambda_1)}{4} e^{-(\lambda_1 \eta/2)} - \beta^4 \right] \left(1 - \frac{\lambda_1 \eta}{2} \right) =$$

$$= \beta \left[\beta + \beta \frac{\lambda_1}{2} - \frac{1}{2} v(\lambda_1) \lambda_1 \eta \right] e^{-(\lambda_1 \eta/2)} - 2 \beta^3.$$

Mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine wurden für $\eta = 1 = s$ einige $t^2(\lambda)$ -Kurven berechnet. Beispiele ($\beta = 1,4; \beta = 2,0; \beta = 25,0$) findet man auf der graphischen Darstellung IV.



Die Berechnung des spezifischen Volumens geschieht dann nach der aus (1.8) und (47) folgenden Vorschrift:

$$v = \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln z = s + \frac{\eta}{2} + \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{2} \frac{dt^2/d\lambda}{(1/4) - t^2}, \tag{49}$$

erfordert also noch eine Differentiation der $t^2(\lambda)$ -Kurven, welche mit der Maschine nicht ausgeführt werden konnte. Es mussten daher graphische Methoden benutzt werden, was eine erhebliche Einbusse an Genauigkeit bedeutet. Aus diesem Grunde und auch weil die Kurven (49) gegenüber den von GÜRSEY³⁾ berechneten prinzipiell keinen Unterschied zeigen, sind sie hier nicht wiedergegeben. Für Interessenten liegt das Zahlenmaterial vor.

b) *Asymptotische Entwicklung für hohe Drucke*

Wir setzen

$$t(\lambda) = \frac{1}{2} - \varepsilon(\lambda) \quad \text{mit} \quad \varepsilon \ll 1.$$

Unter Berücksichtigung von $v(\infty) = \beta$ lautet die transzendente Gleichung (48):

$$\varepsilon(\lambda) \beta^2 e^{\lambda \eta} = e^{-\varepsilon(\lambda) \lambda \eta} + \beta^2 e^{\varepsilon(\lambda) \lambda \eta} - 2\beta. \quad (50)$$

Machen wir den Ansatz:

$$\varepsilon(\lambda) \cong a e^{-\lambda \eta} + b e^{-2\lambda \eta},$$

so folgt durch Vergleich der konstanten bzw. der $e^{-\lambda \eta}$ proportionalen Terme auf der linken und rechten Seite von (50)

$$a = \left(1 - \frac{1}{\beta}\right)^2, \quad \frac{b}{a} = \lambda \eta \left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right).$$

Damit erhält man:

$$t(\lambda) \cong \frac{1}{2} - a e^{-\lambda \eta} - b e^{-2\lambda \eta},$$

$$t^2(\lambda) \cong \frac{1}{4} - a e^{-\lambda \eta} + (a^2 - b^2) e^{-2\lambda \eta}$$

und daraus

$$\begin{aligned} v &\cong s + \frac{\eta}{2} + \frac{1}{\lambda} - \frac{\eta}{2} \frac{1 - 2[(a^2 - b)/a] e^{-\lambda \eta}}{1 - [(a^2 - b)/a] e^{-\lambda \eta}} = \\ &\cong s + \frac{1}{\lambda} + \frac{\eta}{2} \left[\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)^2 - \lambda \eta \left(1 - \frac{1}{\beta^2}\right) \right] e^{-\lambda \eta}. \end{aligned} \quad (51)$$

Das Zusatzglied zur Zustandsgleichung des Stäbchengases verschwindet exponentiell für $\lambda \rightarrow \infty$.

c) *Der Fall $\beta \rightarrow \infty$*

Der Fall $\beta \rightarrow \infty$ kann entweder als Fall unendlich tiefen Potentials bei endlicher absoluter Temperatur oder als Fall endlichen Potentialtopfs und verschwindender absoluter Temperatur interpretiert werden, wobei man bei der zweiten Interpretation die Konsequenz $\lambda \rightarrow \infty$ nur dann nicht zu ziehen braucht, wenn man gleichzeitig $p \rightarrow 0$ gehen lässt bei konstant gehaltenem $\lambda = p/kT$. Es ist auch möglich, den Fall $\beta \rightarrow \infty$ als nulle Näherung einer Tieftemperaturentwicklung aufzufassen (vgl. Abschnitt IIIa). Aus (48) und (49) folgt sofort, dass in diesem Fall die Zu-

standsgleichung in einer Parameterdarstellung angeschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{1}{\eta t} \operatorname{ArTg} 2t, \quad v = s + \frac{\eta}{2} + \frac{1}{\lambda + \frac{2\lambda^2 t^2}{1/\eta - \lambda/2}},$$

$$\lambda \geq \frac{2}{\eta}, \quad 0 < t < \frac{1}{2},$$

$$\lambda = \frac{2}{\eta} x \operatorname{ctg} x, \quad v = s + \frac{\eta}{2} + \frac{1}{\lambda - \frac{2x^2}{\eta[1 - (\lambda\eta/2)]}},$$

$$\lambda \leq \frac{2}{\eta}, \quad 0 < x \leq \frac{\pi}{2}. \tag{52}$$

Insbesondere erhält man zu $\lambda = 0$ das Volumen

$$v = s + \eta \left(\frac{1}{2} - \frac{2}{\pi^2} \right). \tag{53}$$

Die $\lambda(v)$ -Kurve ist also eine steil abfallende Kurve mit der Asymptote $v = s$ und der Nullstelle (53).

III. Summarische Besprechung weiterer Modelle

a) Hoch- und Tieftemperaturentwicklung für ein Gas mit ν -fach wechselwirkendem Potentialtopf

Wir gehen aus von der Gleichung (1.13), die wir durch die Koordinatensubstitution

$$\begin{aligned} x_{\nu-1} &= \omega_{\nu-1}, & \omega_{\nu-1} &= x_{\nu-1}, \\ x_{\nu-2} &= \omega_{\nu-1} + \omega_{\nu-2}, & \omega_{\nu-2} &= x_{\nu-2} - x_{\nu-1}, \\ & \dots & & \dots \\ x_1 &= \omega_{\nu-1} + \omega_{\nu-2} + \dots + \omega_1, & \omega_1 &= x_1 - x_2, \end{aligned}$$

auf die einfachere Form

$$\int_0^\infty d\xi e^{-\lambda\xi} \prod_{k=1}^{\varrho+1} \beta(\xi + x_k) f_z(x_2 + \xi \dots x_\varrho + \xi, \xi) = \zeta(\lambda) f_z(x_1 \dots x_\varrho)$$

bringen. Dabei wurde

$$\zeta(\lambda) = z^{-1}(\lambda), \quad \varrho = \nu - 1, \quad x_{\varrho+1} \equiv x_\nu \equiv 0$$

und

$$a_z(\omega_1 \dots \omega_{\nu-1}) = a_z(x_1 - x_2 \dots x_{\nu-2} - x_{\nu-1}, x_{\nu-1}) = f_z(x_1 \dots x_{\nu-1})$$

gesetzt. Wir nehmen dann an, dass das Potential die in Figur 8 angegebene Gestalt besitzt, wo aber r jetzt der Ungleichung $\nu s < r < (\nu + 1) s$ genügt.

Die Gleichung für die Bestimmung der Aktivität lautet somit in diesem Falle

$$\int_s^\infty d\xi e^{-\lambda \xi} \prod_{k=1}^{\nu+1} [1 + \varepsilon \theta(r - \xi - x_k)] f_z(x_2 + \xi \dots x_\nu + \xi, \xi) = \zeta(\lambda) f_z(x_1 \dots x_\nu) \tag{54}$$

mit $\varepsilon = e^{V_0/kT} - 1$.

Für $kT > V_0$ ist ε eine kleine Grösse, bezüglich der wir Störungsrechnung treiben können.

Wir setzen also:

$$f_z(x_1 \dots x_\nu) \cong f_0(x_1 \dots x_\nu) + \varepsilon f_1(x_1 \dots x_\nu),$$

$$\zeta(\lambda) \cong \zeta_0 + \varepsilon \zeta_1$$

und finden nach einiger Rechnung

$$f_0(x_1 \dots x_\nu) = c;$$

$$f_1(x_1 \dots x_\nu) = c \sum_{i=1}^{\nu} \sum_{k=1}^i \theta(\tau_k - x_i) \left[1 - \sum_{l=0}^{k-1} \frac{\lambda^l}{l!} (\tau_k - x_i)^l e^{-\lambda(\tau_k - x_i)} \right],$$

$$\zeta_0 = \frac{e^{-\lambda s}}{\lambda}; \quad \zeta_1 = \sigma \zeta_0; \quad \sigma = \sum_{k=1}^{\nu} \left[1 - \sum_{l=0}^{k-1} \frac{\lambda^l}{l!} \tau_k^l e^{-\lambda \tau_k} \right]$$

mit

$$\tau_k = r - ks.$$

Daraus

$$v \cong s + \frac{1}{\lambda} - \frac{V_0}{kT} \sum_{k=1}^{\nu} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} (r - ks)^k e^{-\lambda(r-ks)}.$$

Insbesondere gilt für hohe Drucke in dieser Hochtemperaturnäherung

$$v \cong s + \frac{1}{\lambda} - \frac{V_0}{kT} \frac{\lambda^{\nu-1}}{(\nu-1)!} \eta^\nu e^{-\lambda \eta}$$

mit $\eta = r - \nu s$. Dies ist für $\nu = 2$ tatsächlich dasselbe, was man erhält, wenn man in (51) $e^{V_0/kT} - 1 \cong V_0/kT = \varepsilon$ setzt und nur lineare Glieder in ε berücksichtigt.

Sucht man mit unserer Methode die Aktivität im Rahmen einer Tieftemperaturentwicklung, d. h. durch Störungsrechnung bezüglich $1/\varepsilon$, zu bestimmen, so erkennt man, dass die nullte Näherung der Gleichung (54) äquivalent ist der partiellen Differenzdifferentialgleichung

$$\begin{aligned}
 - e^{-\lambda(r-x_1)} f_0(x_2 + r - x_1, x_3 + r - x_1 \dots x_e + r - x_1, r - x_1) = \\
 = \zeta_0 \frac{\partial}{\partial x_1} f_0(x_1 \dots x_e)
 \end{aligned}$$

mit der Randbedingung $f_0(\tau_1, x_2 \dots x_3) = 0$. Für $\nu = 2$ führt dieses Randwertproblem tatsächlich wieder auf die Zustandsgleichung (52). Wahrscheinlich wäre es möglich, unter einigem Rechenaufwand obiges Randwertproblem allgemein zu lösen, doch lohnt sich dieser Aufwand, gemessen am Interesse für die Lösung, nicht. Für $r = \nu s$ muss ja (in nullter Näherung) die $\lambda(\nu)$ -Kurve eine Senkrechte bei $\nu = s$ werden, während sie sonst eine steil abfallende Kurve sein muss, welche für $\lambda \rightarrow \infty$ besagte Senkrechte als Asymptote besitzt und auch für alle andern Werte von λ (insbesondere $\lambda = 0$) den Wert $\nu = r/\nu$ nicht überschreitet.

Immerhin zeigt die Betrachtung, wie kompliziert es ist, nur schon die nullte Näherung der Aktivität im Rahmen einer Tieftemperaturentwicklung exakt zu bestimmen.

b) Das Streifen-Quadratgas

Das Zylinder-Quadratgas, mit dem wir uns weiter oben beschäftigten, ist als zweidimensionales (quasieindimensionales) Gas insofern weit einfacher zu behandeln als alle übrigen Modelle von analoger Art, weil in der ihm entsprechenden Integralgleichung die Koordinate, welche den zweiten Freiheitsgrad beschreibt, nicht explizit auftritt. (Es kann wegen der Periodizitätseigenschaft von $\Pi(\nu)$ über ν integriert werden.)

Um zu zeigen, dass die Methode auch funktioniert, falls diese Vereinfachung nicht möglich ist und um ein Modell zu betrachten, das in der Kompliziertheit eine Zwischenstellung zwischen dem Zylinder-Quadratgas mit der Bedingung $2 < l < 3$ und demjenigen mit der Bedingung $3 < l < 4$ einnimmt, geben wir noch die Resultate des Streifen-Quadratgases, das sich vom Zylinder-Quadratgas nur dadurch unterscheidet, dass die Ränder des Streifens ($y = 0$ und $y = l$) bei ihm nicht mehr identifiziert werden (vgl. Fig. 3). Die Anwendung unserer Methode führt zu folgendem Resultat: Die Aktivität ist mit der kleinsten Lösung γ_1 der transzendenten Gleichung in γ :

$$\frac{8}{\pi} [\gamma^2 M(\lambda, \gamma) + \gamma L(\lambda, \gamma)] - 1 + \frac{2-l}{l-1} e^{-\lambda/2} \pi \gamma = 0 \tag{55}$$

durch die Beziehung

$$z^2 = \frac{\pi \lambda^2 e^\lambda}{(l-1)^2} \gamma_1^2(\lambda) \quad (56)$$

verknüpft. In (55) bedeuten $M(\lambda, \gamma)$ und $L(\lambda, \gamma)$ die Ausdrücke:

$$M(\lambda, \gamma) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m \sinh \lambda t_m(\gamma)}{\sinh \lambda t_m(\gamma) + 2 t_m(\gamma) \cosh \lambda t_m(\gamma)} \frac{1}{[m + (1/2)]^3},$$

$$L(\lambda, \gamma) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{t_m(\gamma)}{\sinh \lambda t_m(\gamma) + 2 t_m(\gamma) \cosh \lambda t_m(\gamma)} \frac{1}{[m + (1/2)]^2}$$

mit

$$t_m(\gamma) = \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\gamma^2}{[m + (1/2)]^2}},$$

Nach (1.20) gewinnt man aus (56) das spezifische Volumen gemäss der Vorschrift

$$v = l \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln z = \frac{l}{2} + \frac{l}{\lambda} + l \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \gamma_1(\lambda). \quad (57)$$

Studiert man nun wiederum das asymptotische Verhalten für hohe Drucke, so ist es auch in diesem Fall möglich zu zeigen, dass der zur Zustandsgleichung der «free volume theory» hinzukommende Term $l (\partial/\partial \lambda) \ln \gamma_1(\lambda)$ von (57) asymptotisch für sehr hohe Drucke exponentiell verschwindet, und zwar für alle l ($1 < l < 2$) gleich stark.

Weiter kann man nach der Streifenbreite entwickeln und findet für das spezifische Volumen

$$v = l + \frac{l}{\lambda} - \frac{(l-1)^2}{(2-l)^2} e^\lambda \left[1 + \left(\frac{2}{3} \lambda - 4 \right) \frac{(l-1)}{(2-l)} + \dots \right].$$

Diese Entwicklung ist natürlich nur für genügend kleine Drucke richtig, da die beiden Grenzwerte (1. Summierung der Reihe und 2. $\lambda \rightarrow \infty$) nicht miteinander vertauschbar sind. Dies ist ja auch für das Zylinder-Quadratgas der Fall, wo die entsprechende Entwicklung gemäss (26)

$$v = l + \frac{l}{\lambda} - (l-2) e^\lambda + \dots \quad (l \approx 2)$$

lautet.

IV. Zusammenfassung und Ausblick

Durch einen Ausbau der van Hoveschen Methode zur Berechnung der Zustandsgleichung eindimensionaler Gasmodelle war es uns möglich, auch einfache zweidimensionale (quasieindimensionale) Gasmodelle exakt zu berechnen. Obwohl solche Modelle, wie wir gezeigt haben, nicht zum Studium von Umwandlungen herangezogen werden können, so haben sie

doch wenigstens den einen Sinn, dass sie die Prüfung von Näherungstheorien realer Gase erlauben. Davon haben wir in dieser Arbeit Gebrauch gemacht, indem wir die «free volume theory» an drei verschiedenen Modellen geprüft haben (am Zylinder-Quadratgas mit und ohne seitlichen Potentialtöpfen und am Streifen-Quadratgas) und gefunden haben, dass alle drei die Richtigkeit der Grundannahmen der «free volume theory» bestätigen. Dies bedeutet, dass bei hohen Drucken sich die Molekeln tatsächlich vorwiegend in einem durch die übrigen Molekeln abgegrenzten Gebiete (einer Zelle) aufhalten und Wanderungen von Molekeln über grosse Distanzen sehr unwahrscheinlich sind. Es fragt sich, inwieweit die behandelten, vom physikalischen Standpunkt aus sehr einfachen Modelle in dieser Hinsicht repräsentativ sind für kompliziertere Modelle; doch ist es wohl nicht übertrieben, sie als repräsentativ für alle quasiaeindimensionalen Modelle zu betrachten.

Die in dieser Arbeit berechneten Modelle, insbesondere das Zylinder-Quadratgas, könnten vielleicht auch zur Prüfung von Grundannahmen anderer Näherungstheorien, zum Beispiel des Kirkwoodschen Superpositionsprinzips herangezogen werden. Dass dieses Prinzip in einem (quasi)-eindimensionalen Gas mit Übernächstnachbarnwechselwirkung sicher nicht mehr in der üblichen Form

$$(x_0 | \bar{W} | x_1, x_2) = (x_0 | \bar{W} | x_1) (x_1 | \bar{W} | x_2)$$

exakt erfüllt ist, wie dies beim eindimensionalen Gas mit Nächstnachbarnwechselwirkung der Fall ist [vgl. die Arbeit von SALSBERG, ZWANZIG und KIRKWOOD¹⁰] zeigt die Beziehung (1.4).

Was die Berechnung von (quasi)-eindimensionalen Gasmodellen mit mehr als Doppelwechselwirkung anbetrifft, so ist unsere Methode natürlich prinzipiell anwendbar und läuft beispielsweise im Falle des Zylinder-Quadratgases mit der Bedingung $3 < l < 4$ auf die Lösung einer partiellen Differentialgleichung (mit drei Variablen) mit komplizierten Randbedingungen hinaus, und es ist eine analoge Berechnungsweise wie im Falle des Streifen-Quadratmodells möglich. Doch steigt der Rechenaufwand mit dem Zylinderumfang (bzw. der Reichweite des Potentials im Falle eindimensionaler Gase) sehr rasch an, und es wird fraglich, ob er sich, gemessen am Interesse für die Lösung, lohnt.

Die einzige in dieser Arbeit besprochene Rechnung, die sich auf ein Gas mit mehr als Doppelwechselwirkung bezieht, ist die Berechnung der nullten und ersten Näherung der Hochtemperaturentwicklung eines Gases mit ν -fach wechselwirkendem Potentialtopf. Sie zeigt, dass sich die Methode, im Sinne einer Störungsrechnung angewandt, auch für Näherungsrechnungen gebrauchen lässt.

Es wäre vielleicht auch möglich, mit Hilfe einer auf unserer Methode beruhenden Störungsrechnung ein Zylinder-Rechteckgas näherungsweise zu berechnen, wobei die in Richtung des Zylinderumfangs weisende Seite des Rechteckmoleküls als kleine Grösse zu betrachten ist.

Zum Schlusse möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. JOST für die Ermöglichung dieser Arbeit, für seine vielen Anregungen und für das ständige Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, bestens danken. Auch Herrn Prof. FIERZ bin ich für seine anregenden Diskussionen zu Dank verpflichtet. Herzlicher Dank gebührt weiter meinem Freund, Herrn dipl. phys. K. ZUMBRUNN, der mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine die transzendente Gleichung (48) gelöst hat (vgl. graph. Darst. IV). Alle andern Kurven wurden mit dem Rechenschieber berechnet, da es uns nur auf ihren prinzipiellen Verlauf, nicht aber auf hohe Genauigkeit ankam.

Literatur

- 1) L. TONKS, *Physic. Rev.* *50*, 955 (1936).
- 2) H. TAKAHASI, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* *24*, 60 (1942).
- 3) F. GÜRSEY, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* *46*, 182 (1950).
- 4) L. VAN HOVE, *Physica (Den Haag)* *16*, 137 (1950).
- 5) H. A. KRAMERS und G. H. WANNIER, *Physic. Rev.* *60*, 252, 263 (1941).
- 6) E. W. MONTROLL, *J. Chem. Phys.* *9*, 706 (1941).
- 7) E. N. LASSETTRE und J. P. HOWE, *J. Chem. Phys.* *9*, 747, 801 (1941).
- 8) R. JENTZSCH, *Crelles Journ.* *141*, 235 (1912).
- 9) G. FROBENIUS, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin*, 471 (1908), 514 (1909).
- 10) Z. W. SALSBURG, R. W. ZWANZIG und J. G. KIRKWOOD, *J. Chem. Phys.* *21*, 1098 (1953).