

Die lange Reichweite der regelmäßigen Atomanordnung in Mischkristallen.

Von **B. L. van der Waerden** in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1941.)

Die theoretischen Untersuchungen von Bethe¹⁾ und anderen²⁾ haben in Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben, daß gewisse Mischkristalle vom Typus AB , die aus zwei Komponenten A und B zu gleichen Teilen zusammengesetzt sind, sich unterhalb einer gewissen kritischen Temperatur T_c ganz anders verhalten als bei höheren Temperaturen. Der theoretische Grund dafür ist, daß unterhalb dieser Temperatur eine „Ordnung langer Reichweite“ herrscht, d. h. daß die Plätze immer in regelmäßiger Abwechslung mit A - und B -Atomen besetzt sind wie in nebenstehender schematischer Figur und daß diese Ordnung mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit über beliebig lange Entfernungen erhalten bleibt. Natürlich wird bei jeder von Null verschiedenen Temperatur wahrscheinlich eine gewisse Anzahl von Plätzen falsch besetzt sein, aber die Ordnung der übrigen Atome soll dadurch nicht durchbrochen werden.

A	B	A	B	A
B	A	B	A	B
A	B	A	B	A
B	A	B	A	B
A	B	A	B	A

Fig. 1.

In einem Gespräch neulich in Göttingen bezweifelte R. Becker die strenge Gültigkeit der langen Reichweite. Er meinte, es könne zwar Gebiete von einer gewissen Ausdehnung geben, in denen eine Ordnung der beschriebenen Art herrsche, aber es sei doch schwer denkbar, daß die Besetzung einer Atomstelle einen merklichen Einfluß auf die Besetzung einer anderen Stelle, 10^8 Atome weit entfernt, haben sollte.

Die Näherungsmethode von Bethe würde auch dann noch gelten, wenn die Ordnung nur eine mittellange Reichweite hätte. Eine schöne Untersuchung von Zernike³⁾ führt wirklich auf die lange Reichweite, jedoch stellt sie auch nur eine Näherung dar, beruhend auf der Annahme der Unabhängigkeit gewisser Wahrscheinlichkeiten, die in Wirklichkeit nicht unabhängig sind. Daher erscheint es nicht überflüssig, die Frage noch einmal in Angriff zu nehmen.

¹⁾ H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 552–575, 1935; vgl. dazu Fowler u. Guggenheim, ebenda **174**, 189–206, 1939. — ²⁾ Eine vorzügliche Übersicht über die ganze Literatur findet man bei Nix u. Shockley, Rev. of Modern Physics **10**, 1–71, 1938. — ³⁾ F. Zernike, Physica **7**, 565–585, 1940.

Im folgenden wird zunächst (Abschnitt 1) *die lange Reichweite der Ordnung für Temperaturen unterhalb einer gewissen Grenze streng bewiesen*. Die Methode beruht auf der Aufzählung aller möglichen Zustände und Bildung der Zustandssumme. Sie wird zunächst am einfachsten Fall eines ebenen quadratischen Gitters demonstriert und dann (Abschnitt 2) auf den Raum übertragen. In Abschnitt 3 wird die Anzahl der abweichend von der Gesamtordnung besetzten Gitterplätze abgeschätzt und gezeigt, daß diese mit erdrückender Wahrscheinlichkeit nur einen kleinen Bruchteil aller Plätze ausmachen.

Die hier benutzte kombinatorische Methode ergibt aber nicht nur eine strenge Begründung der schon bekannten langen Reichweite, sondern sie führt auch zu neuen physikalischen Ergebnissen. In Abschnitt 4 wird *die Energie als Funktion der Temperatur* für alle Temperaturen unterhalb der kritischen exakt berechnet. Das Ergebnis ist eine Potenzreihe nach aufsteigenden Potenzen des Boltzmann-Faktors

$$x = e^{-\frac{v}{kT}},$$

wobei v die für die Bindung der A -Atome an unmittelbar benachbarte B -Atome maßgebende „Bindungsenergie“

$$v = \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}$$

ist, die als positiv angenommen wird. Die Rechnung wird für ebene quadratische Gitter bis zu den Gliedern mit x^{12} durchgeführt. In Abschnitt 5 wird kurz angegeben, wie man entsprechende Reihenentwicklungen für räumliche Gitter gewinnen kann. Es würde sich lohnen, die Untersuchung für verschiedene Gitterformen genauer durchzuführen. Vielleicht wird dabei ein neues Licht geworfen auf die offene Frage, ob die spezifische Wärme bei der kritischen Temperatur stetig ist. Die Bethesche Näherung ergibt eine Unstetigkeit, die von Zernike nicht.

1. Beweis der langen Reichweite der Ordnung.

Es sei ein ebenes quadratisches Gitter vorgelegt, bestehend aus Atomen zweier Arten A und B . Das Gitter sei etwa 10^8 Atome lang und 10^8 Atome breit; die Gesamtzahl der Atome ist also $N = 10^{16}$. Die Aprioriwahrscheinlichkeit, daß irgendein Platz im Gitter von einem Atom A (bzw. B) besetzt ist, sei $\frac{1}{2}$.

Mit Bethe gehen wir von der Annahme aus, daß nur die Kräfte zwischen unmittelbar benachbarten Atomen für das Zustandekommen der Ordnung maßgebend sind. Die Energie des völlig geordneten *Grundzustandes*, in

dem jedes A -Atom von lauter B -Atomen umgeben ist und umgekehrt, sei Null. Es gibt zwei solche Grundzustände, da man die Buchstaben A und B vertauschen kann. In einem abweichenden Zustand gibt jedes Paar gleicher Nachbarn einen Beitrag v zur Energie. Ein Zustand, in dem ζ Paare gleicher Nachbarn vorkommen, hat also die Energie ζv und daher im Vergleich zu einem der beiden Grundzustände die relative Wahrscheinlichkeit

$$e^{-\frac{\zeta v}{kT}} = x^\zeta.$$

Die Zustandssumme ist $\sum x^\zeta$, summiert über alle möglichen Besetzungen der N vorhandenen Plätze. Die relative Wahrscheinlichkeit irgendeiner Klasse von Zuständen erhält man, indem man die Summation auf diese Klasse beschränkt. Will man die absolute Wahrscheinlichkeit haben, so muß man durch die gesamte Zustandssumme dividieren.

Streng genommen, sollte man, wenn das Mischungsverhältnis 1:1 vorgegeben ist, nur über diejenigen Besetzungen summieren, bei denen je genau $\frac{1}{2} N$ Atome A und B vorkommen; jedoch lassen wir diese lästige Beschränkung lieber fallen. Wir werden nachher sehen, daß das für das Endergebnis nichts ausmacht.

Die lange Reichweite der Ordnung gilt nur, solange x genügend klein ist, d. h. für genügend tiefe Temperaturen. Um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, nehmen wir $x = \frac{1}{12}$ an; der Beweis gilt aber, wie leicht ersichtlich, für alle die Werte von x , die wesentlich kleiner als $\frac{1}{3}$ sind. *Es soll nun bewiesen werden, daß diejenigen Zustände, in denen die regelmäßige Anordnung des Grundzustandes nur in kleinen Gebieten von beschränkter Atomzahl durchbrochen ist, die weitaus größte Wahrscheinlichkeit für sich haben. Die Anzahl der Ausnahmegebiete mag groß sein, jedes von ihnen enthält aber höchstens 100 Atome und insgesamt umfassen sie weniger als ein Tausendstel aller Atome.*

Zum Beweis vergleichen wir jeden Zustand mit einem der beiden Grundzustände und schreiben bei jedem Atom, dessen Besetzung vom gewählten Grundzustand abweicht, ein w , bei jedem anderen ein r . Sollten die w in der Mehrzahl sein, so vertauschen wir die Bezeichnungen r und w . Eine „Bindung“, d. h. ein Paar benachbarter ungleicher Atome, liegt dann vor, wenn r an r oder w an w grenzt; die Bindung ist aufgehoben oder, wie wir sagen werden, „zerschnitten“, wenn r an w grenzt. Die Anzahl der zerschnittenen Bindungen ist ζ .

Rechnen wir nun zwei w -Atome zum gleichen w -Gebiet, wenn man sie durch einen Streckenzug über lauter w -Atome verbinden kann, so daß jede Strecke des Streckenzuges immer zwei benachbarte w -Atome verbindet,

so wird jedes w -Gebiet berandet von einem oder mehreren Polygonen aus lauter senkrechten und wagerechten Kanten, von denen jede gerade eine Bindung zerschneidet. Die Gesamtlänge dieser Polygone ist wieder ζ . Ist das Diagramm dieser Polygone gegeben (siehe Fig. 2), so ist dadurch der Zustand des Kristalls zweideutig bestimmt, da man dann nur noch die beiden Atomarten A und B vertauschen kann. Statt Zustände zu zählen, zählen wir also Polygondiagramme. Die Kanten dieser Polygone verlaufen, wie die Figur zeigt, nicht von Gitterpunkt zu Gitterpunkt, sondern immer in der Mitte zwischen zwei Gitterpunkten senkrecht zu ihrer Verbindungslinie.

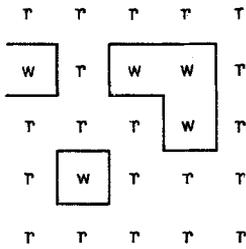


Fig. 2.

Satz 1. Die Anzahl der möglichen geschlossenen Polygone von der Länge y im Gitter ist höchstens $N \cdot 3^y$.

Beweis. Wir wählen einen beliebigen Ausgangspunkt des Polygons; dafür gibt es nur N Möglichkeiten. Von hier aus sind vier wagerechte oder senkrechte Kanten möglich. Sind bereits einige aufeinanderfolgende Kanten vom Ausgangspunkt ausgezogen, so kann man jeweils in höchstens

drei Richtungen fortfahren. Die letzte Kante aber, die zum Ausgangspunkt zurückführen soll, ist jeweils eindeutig bestimmt. Somit ist die Anzahl der Möglichkeiten höchstens

$$N \cdot 4 \cdot 3^{y-2} \cdot 1 = \frac{4}{9} N \cdot 3^y < \frac{1}{2} N \cdot 3^y.$$

Bemerkung 1. Die Anzahl der offenen Polygone, die am Rande des Kristalls anfangen und aufhören, ist sehr viel kleiner, da man für den Anfangspunkt nur $4\sqrt{N}$ statt N Möglichkeiten hat. Dadurch, daß in der obigen Abschätzung der Faktor $\frac{4}{9}$ durch $\frac{1}{2}$ ersetzt wurde, ist soviel Spielraum gelassen, daß man diese offenen Polygone am Rande ruhig mitrechnen kann, ohne daß der Satz falsch wird. Die entsprechende Bemerkung gilt im folgenden überall dort, wo der Rand irgendwelche Komplikationen verursacht.

Bemerkung 2. Bei der obigen Abschätzung wird jedes Polygon nicht nur einmal, sondern $2y$ -mal gezählt, da Anfangspunkt und Umlaufssinn willkürlich sind. Man darf also den Faktor $\frac{1}{2}$ in der Abschätzung durch $1/4y$ ersetzen.

Bemerkung 3. Empirisch habe ich gefunden, daß die Anzahl der Polygone von der Länge y für große y und sehr große N ungefähr proportional $N \cdot (2,2)^y$ ist.

Satz 2. Die gesamte relative Wahrscheinlichkeit $\sum x^k$ derjenigen Diagramme, in denen Polygone mit mehr als 40 Kanten vorkommen, ist kleiner als der $(2 \cdot 10^8)$ -te Teil der relativen Wahrscheinlichkeit der Diagramme, in denen keine solchen Streckenzüge vorkommen.

Beweis. Es möge in einem Diagramm k_1 Polygone von der Länge 41, ebenso k_2 von der Länge 42, ..., k_b von der Länge $40 + b$ geben, wo $40 + b$ die größte überhaupt mögliche Länge eines Polygons im Gitter ist. Läßt man alle diese Polygone mit Längen > 40 weg, so bleibt ein Diagramm aus Polygonen mit Längen ≤ 40 übrig. Die Gesamtlänge dieser kurzen Polygone sei l . Ist das Diagramm dieser kurzen Polygone gegeben, so ist die Zahl der Möglichkeiten der Hinzufügung der längeren Polygone bei gegebenen k_1, k_2, \dots, k_b nach Satz 1 höchstens

$$\frac{1}{k_1! k_2! \dots k_b!} (N \cdot 3^{41})^{k_1} \cdot (N \cdot 3^{42})^{k_2} \dots (N \cdot 3^{40+b})^{k_b}.$$

Multipliziert man diese Anzahl mit dem Boltzmann-Faktor

$$x^{l + k_1 \cdot 41 + k_2 \cdot 42 + \dots + k_b (40 + b)}$$

und summiert über alle möglichen k_1, k_2, \dots, k_b , so erhält man

$$\sum' \frac{x^l}{k_1! k_2! \dots k_b!} \{N (3x)^{41}\}^{k_1} \{N (3x)^{42}\}^{k_2} \dots \{N (3x)^{40+b}\}^{k_b},$$

wobei der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß der Term $k_1 = k_2 = \dots = k_b = 0$ auszulassen ist. Läßt man den Strich am Summenzeichen weg, so muß man, um den Fehler wieder gut zu machen, x^l subtrahieren. Setzt man noch $N \cdot (3x)^{41} = a$ und macht die Summe noch größer, indem man die Summationen ins Unendliche erstreckt, so erhält man

$$\begin{aligned} x^l \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_1}}{k_1!} \right\} \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_2}}{k_2!} (3x)^{k_2} \right\} \dots \left\{ \sum_0^\infty \frac{a^{k_b}}{k_b!} (3x)^{(b-1)k_b} \right\} - x^l \\ = x^l \{e^a e^{a \cdot 3x} e^{a(3x)^2} \dots e^{a(3x)^{b-1}} - 1\}. \end{aligned}$$

Für $x = \frac{1}{12}$ wird $3x = \frac{1}{4}$, also

$$e^{a + a \cdot 3x + a \cdot (3x)^2 + \dots} = e^a \left(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4^2} + \dots\right) = e^{\frac{4}{3} a}.$$

Somit ist die gesuchte relative Wahrscheinlichkeit kleiner als

$$x^l \{e^{4/3 a} - 1\}.$$

Nun ist noch $a = N \cdot (3x)^{41}$ zu berechnen. Rechnet man mit Zehnerlogarithmen, so ist

$$\begin{aligned} \log a &= \log N + 41 \log (3x) = 16 - 41 \log 4 < -8,68, \\ a &< \frac{1}{4} \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

Die relative Wahrscheinlichkeit unserer Diagramme mit längeren Polygonen, die aus einem einzigen Diagramm ohne längere Polygone hervorgehen, ist also höchstens

$$x^l (e^{1/3} \cdot 10^{-8} - 1) < \frac{x^l}{2 \cdot 10^8},$$

während dieses Diagramm selber die relative Wahrscheinlichkeit x^l hat. Durch Summation über alle möglichen Diagramme ohne längere Polygone folgt die Behauptung des Satzes 2.

Aus Satz 2 folgt, daß Polygone mit mehr als 40 Kanten praktisch nicht vorkommen: ihre absolute Wahrscheinlichkeit ist kleiner als $\frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$. Wenn aber der äußere Rand eines w -Gebietes nur 40 Kanten haben darf, so sind Länge und Breite des w -Gebietes zusammen ≤ 20 , also Länge mal Breite ≤ 100 . Das größtmögliche w -Gebiet hat also die Gestalt eines Quadrates mit der Seitenlänge 10 und umfaßt 100 Atome (bzw. wenn es sich am Rande befinden sollte, höchstens 400 Atome). Damit sind alle zu Anfang dieses Abschnitts aufgestellten Behauptungen bewiesen mit Ausnahme der einen, daß alle w -Gebiete zusammen nur einen Bruchteil aller Atome umfassen. Diese wird in Abschnitt 3 bewiesen werden.

Dem aufmerksamen Leser wird nicht entgangen sein, daß die Polygonlängenschranke 40 von der Kristallgröße $N = 10^{16}$ abhängt. Was das bedeutet, werden wir gleich in Abschnitt 3 untersuchen. Es sei aber jetzt schon bemerkt, daß die Temperatur, bei der die lange Reichweite gelten soll, durch die Voraussetzung $x = \frac{1}{12}$ bzw. $x < \frac{1}{3}$ bestimmt wird, also von N unabhängig ist. Ebenso ist der Prozentsatz der falsch besetzten Atomstellen, den wir in Abschnitt 3 abschätzen werden, von der Kristallgröße unabhängig.

2. Diskussion des Ergebnisses. Räumliche Gitter.

Die Wahrscheinlichkeit $\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$ des vorigen Abschnitts wurde aus der Gleichung

$$\frac{4}{3} N \left(\frac{1}{4}\right)^{41} = \varepsilon$$

gewonnen, d. h. sie hängt von der Gesamtgröße des Kristalls ab. Wird N versechzehnfacht, so muß man den Exponenten 41 auf 43 erhöhen, damit dasselbe ε herauskommt; mit anderen Worten: die obere Schranke der praktisch vorkommenden Polygonlängen wächst wie $\log N$ mit wachsendem N . Dieser Effekt ist reell und nicht nur durch die grobe Abschätzung bedingt; denn wenn man sich ein größeres Kristallstück etwa aus 16 kleineren zusammengesetzt denkt, so werden zwar in einem bestimmten Teilstück

höchstwahrscheinlich nur Polygone mit höchstens 40 Kanten vorkommen, aber in einem der 16 Stücke kann vielleicht doch ein Polygon mit 42 Kanten vorkommen: die Wahrscheinlichkeit dafür ist ja 16mal größer als die für das einzelne Stück. Es ist aber klar, daß auch die w -Gebiete, die von diesen ganz seltenen längeren Polygonen umschlossen werden, die lange Reichweite der Ordnung im gesamten Kristall nicht stören. Der Umfang dieser w -Gebiete bleibt ja sehr mäßig, auch wenn man die Kristalle zu astronomischen Dimensionen anwachsen läßt.

Macht man die Annahme, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten A und B genau 1 : 1 ist, so bedeutet das, daß von den oben abgezählten Diagrammen nur diejenigen beibehalten werden dürfen, die zu gleichen Anzahlen A - und B -Atome führen. Wir wollen nun überschlagen, welchen Einfluß diese Einschränkung auf die relativen Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen Arten von Zuständen haben kann.

Überläßt man die Besetzung der Gitterplätze mit A - und B -Atomen ganz dem Zufall, so erhält man für die Anzahl der A -Atome den Mittelwert $\frac{1}{2}N$ und die Streuung $\frac{1}{2}\sqrt{N}$. Unter Berücksichtigung der Ordnungstendenz wird die Streuung etwas kleiner. Durch die Beschränkung auf das genaue Mischungsverhältnis 1 : 1 werden also die Anzahlen der Möglichkeiten und damit auch die relativen Wahrscheinlichkeiten höchstens im Verhältnis $\sqrt{2\pi N} : 1$ verkleinert. Diese Verkleinerung betrifft am stärksten diejenigen Zustände, die am weitesten von dem Zustand der völligen Ordnung entfernt sind, denn bei diesen ist die Streuung am größten. Das Wahrscheinlichkeitsverhältnis $\varepsilon < \frac{1}{2} \cdot 10^{-8}$ der Zustände mit und ohne lange Polygone kann somit durch die Einschränkung höchstens noch verkleinert werden. Das Ergebnis des Abschnitts 1 bleibt also gültig.

Wenn diese Plausibilitätsbetrachtung den Physikern nicht genügen sollte, so bin ich bereit, den vollständigen mathematischen Beweis meiner Behauptung zu erbringen. Er ist nur leider etwas umständlich.

Der in Abschnitt 2 gegebene Beweis beruht wesentlich darauf, daß die Größe $a = N(3x)^n$ mit wachsendem n exponentiell gegen Null strebt. Die Annahme $x = \frac{1}{12}$ ist also nicht wesentlich, sondern es kommt nur darauf an, daß $3x < 1$, also $x < \frac{1}{3}$ ist. Auf Grund der Bemerkung 3 zu Satz 1 wird man noch etwas weiter gehen können, etwa bis zur Grenze

$$(2,2) \quad x = 1, \quad \text{d. h. } x = 0,46.$$

Für $x > 0,46$ wandelt sich das Bild vollständig: da nehmen die Wahrscheinlichkeiten der längeren Polygone mit wachsendem y nicht ab, sondern

zu. D. h. es werden jetzt die Zustände am wahrscheinlichsten, in denen beliebig lange Polygone und beliebig große w -Gebiete überall im Kristall vorhanden sind. Das bedeutet offensichtlich die Zerstörung der Ordnung langer Reichweite. Die kritische Temperatur T_c , bei der diese Ordnung verloren geht, ist ungefähr durch $x = 0,46$ gegeben.

Die Bethesche erste Näherung ergibt für die kritische Temperatur eines ebenen quadratischen Gitters $x_c = 0,5$, die zweite Näherung einen etwas kleineren Wert, während die Näherung von Zernike auf den zu großen Wert $x_c = 0,52$ führt.

Um die Sätze des Abschnitts 2 auf einfache kubische Gitter im Raum zu übertragen, muß man zunächst die Ebenen konstruieren, die die Verbindungslinien benachbarter Atome senkrecht halbieren. Diese Ebenen bilden wieder ein Gitter. Es kommt nun in erster Linie darauf an, wie groß die Anzahl der geschlossenen Flächen ist, die sich auf einer vorgegebenen Zahl von Quadraten dieses zweiten Gitters bilden lassen. Hier gilt analog zu Satz 1:

Satz 3. Die Anzahl der geschlossenen Flächen aus y Quadraten eines einfachen kubischen Gitters ist höchstens $N \cdot 3^y$, wo N die Anzahl der Zellen des Gitters ist.

Beweis. Jede solche Fläche kann aufgebaut werden aus einem Quadrat, einem angrenzenden Quadrat usw., so daß jedes neu hinzukommende Quadrat irgendwo an eine noch freie Kante eines vorangehenden Quadrates anstößt. Es ist nun leicht, eine Verabredung zu treffen, die jede Willkür in der Wahl dieser Kante ausschließt. Z. B.: Von den noch freien Kanten der schon vorhandenen Quadrate wähle man stets diejenige, deren Mittelpunkt erstens möglichst weit rechts, dann möglichst weit vorn und schließlich möglichst weit oben liegt. Ist diese Verabredung getroffen, so gibt es für die Wahl eines neu hinzukommenden Quadrates jeweils nur drei Möglichkeiten, da eine Kante schon festliegt und an sie insgesamt nur vier Quadrate anstoßen, von denen eines schon verbraucht ist. Für das erste Quadrat gibt es $3N$ Möglichkeiten, da die N Würfel des Gitters zusammen nur $3N$ in Betracht kommende Seitenflächen besitzen. Also ist die Anzahl der Möglichkeiten höchstens

$$3N \cdot 3^{y-1} = N \cdot 3^y.$$

Etwas komplizierter ist die Sache für das kubische raumzentrierte Gitter, da hier die Ebenen, die die Verbindungsstrecken unmittelbar benachbarter Atome senkrecht halbieren, kein Gitter bilden und überhaupt zur

Begrenzung der w -Gebiete ungeeignet sind. Man kommt aber durch folgende Überlegung zum Ziel: Es seien P und Q zwei Nachbaratome im Gitter. P ist dann die Ecke eines Würfels, dessen Mittelpunkt Q ist, und ebenso ist Q Ecke eines Würfels, deren Mittelpunkt P ist. Die Oberflächen der beiden Würfel durchsetzen sich in einem räumlichen Sechseck. Die Mitte M der Strecke PQ möge nun mit den Seiten dieses Sechsecks durch Dreiecke verbunden werden. Diese 6 Dreiecke bilden ein Flächenstück F . Da ein Punkt P jeweils 8 Nachbarn Q hat, so gehören zu ihm 8 solche Flächenstücke F , die eine oktaederartige Zelle begrenzen. Aus solchen Zellen nun sind die w -Gebiete zusammengesetzt; ihre Begrenzungen sind Flächen, die aus Flächenstücken F bestehen, und jedes von diesen zerschneidet wieder genau eine Bindung. An jeder Sechsecksseite stoßen genau 4 Flächen F zusammen; die obige Abzählung gilt also fast ungeändert und führt auf die Schranke $\frac{4}{3} N \cdot 3^y$ für die Anzahl der möglichen Begrenzungsflächen.

Nunmehr läßt sich auch der Beweis des Satzes 2 wörtlich auf kubische bzw. kubische raumzentrierte Gitter übertragen. Die kritische Temperatur fällt naturgemäß im Raum höher aus als in der Ebene. Nach der Betheschen Theorie (erste Näherung) ist die kritische Temperatur durch

$$x_c = 1 - \frac{2}{z}$$

gegeben, wo z , die Anzahl der Nachbarn, für einfache kubische Gitter = 6, für raumzentrierte = 8 ist. In Wirklichkeit ist x_c in beiden Fällen etwas kleiner.

3. Abschätzung der Anzahl der falsch besetzten Atomplätze.

Wir kehren zum ebenen Gitter zurück und setzen wieder $x < 3$ voraus.

Nachdem einmal feststeht, daß nur Polygone von einer beschränkten, verhältnismäßig kleinen Kantenzahl als Grenzen der w -Gebiete in Betracht kommen, ist es nicht mehr schwer, die wahrscheinlichste Anzahl der Polygone vorgegebener Länge y abzuschätzen.

Zunächst bemerken wir, daß die Kantenzahl y nur eine gerade Zahl sein kann. Denn jedes geschlossene Polygon berandet ein aus Quadraten bestehendes Gebiet; wenn nun die Anzahl dieser Quadrate etwa q ist, so haben diese zusammen $4q$ Seiten; unter diesen kommt jede innere, zwei Quadraten gemeinsame Seite zweimal vor; also bleibt für die Randseiten nur eine gerade Zahl übrig. Die möglichen Werte von y sind also $y = 4, 6, 8, \dots$ bis $y = 2m$. In dem in Abschnitt 1 betrachteten Fall ($x = \frac{1}{12}$) ist $2m = 40$.

Es mögen nun in einem Diagramm k_4 Viereite, k_6 Sechseite, ..., k_{2m} Polygone von der Länge $2m$ vorkommen. Die Anzahl der Möglichkeiten für ein Viereit ist N , da jedes solche gerade ein Atom einschließt. Ebenso ist die Zahl der Möglichkeiten für ein Sechseit $2N$, für ein Achteit $7N$, für ein Zehneit $28N$, für ein Zwölfeit $124N$ usw., allgemein für ein y -Seit nach Satz 1 und Bemerkung 2 höchstens $N \cdot 3^y : 4y$.

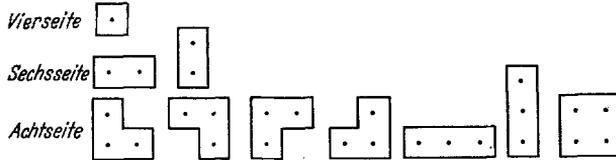


Fig. 3.

Die Anzahl der möglichen Diagramme aus k_4 Viereiten, k_6 Sechseiten usw. ist also höchstens

$$\binom{N}{k_4} \cdot \binom{2N}{k_6} \cdot \binom{7N}{k_8} \cdot \binom{28N}{k_{10}} \cdot \binom{124N}{k_{12}} \cdots \binom{3^{2m}N : 8m}{k_{2m}}.$$

In Wirklichkeit ist die Anzahl noch kleiner, da die Polygone sich weder gegenseitig durchkreuzen noch Strecken gemeinsam haben dürfen, und zwar wird diese gegenseitige Behinderung sich um so mehr fühlbar machen, je größer die Anzahlen k_4, k_6, \dots, k_{2m} sind.

Wir multiplizieren nun die gefundenen Anzahlen mit dem Boltzmann-Faktor

$$x^{4k_4 + 6k_6 + \cdots + 2mk_{2m}}$$

und suchen diejenigen Werte von k_4, k_6, \dots, k_{2m} , für die die gefundenen relativen Wahrscheinlichkeiten am größten sind. Ersetzt man k_4 durch $k_4 + 1$, so kommt zum Produkt ein Faktor

$$\frac{N - k_4}{k_4 + 1} x^4$$

hinzu. Dieser Faktor wird nahezu $= 1$, wenn

$$(N - k_4) x^4 \sim k_4$$

oder

$$k_4 \sim \frac{N x^4}{1 + x^4} < N x^4$$

ist. Wird k_4 weiter vergrößert, so nimmt das Produkt

$$\binom{N}{k_4} x^{4k_4}$$

immer mehr ab und wird sehr bald verschwindend klein. Das gilt noch in erhöhtem Maße, wenn die gegenseitige Behinderung der Polygone in Rech-

nung gesetzt wird. In dieser Weise findet man für die wahrscheinlichen Werte $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \hat{k}_8, \dots, \hat{k}_{2m}$ von $k_4, k_6, k_8, \dots, k_{2m}$ die Abschätzungen $\hat{k}_4 < N x^4, \hat{k}_6 < 2 N x^6, \hat{k}_8 < 7 N x^8, \hat{k}_{10} < 28 N x^{10}, \hat{k}_{12} < 124 N x^{12}$ allgemein

$$\hat{k}_y < \frac{3^y N}{4^y} x^y.$$

Die Wahrscheinlichkeit derjenigen Diagramme, in denen k_4, k_6, \dots, k_{2m} erheblich größer als $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots, \hat{k}_{2m}$ sind, ist nach dem obigen verschwindend klein.

Wir können nun auch die Anzahl W der w -Atome, d. h. der falsch besetzten Plätze, abschätzen. Ein Vierseit umschließt nämlich nur 1 Atom, ein Sechseit 2 Atome, ein Achtseit höchstens 4 Atome, allgemein ein $(2n)$ -Seit höchstens $(\frac{1}{2}n)^2$ Atome. Also gilt für W die Abschätzung

$$\begin{aligned} W &\leq \hat{k}_4 \cdot 1 + \hat{k}_6 \cdot 2 + \hat{k}_8 \cdot 4 + \dots + \hat{k}_{2m} \cdot \left(\frac{m}{2}\right)^2 \\ &< N x^4 + 2 \cdot 2 N x^6 + 4 \cdot 7 N x^8 + 12 \cdot 28 N x^{10} + 16 \cdot 124 N x^{12} + \\ &\qquad\qquad\qquad + \sum_{n=7}^m \left(\frac{n}{2}\right)^2 \frac{N}{8n} (3x)^{2n}. \end{aligned}$$

Da die letztere Reihe konvergiert, können wir die obere Schranke m durch ∞ ersetzen. Die Reihe ist eine differenzierte geometrische Reihe mit der Summe

$$\sum = \frac{N}{32} \sum_7^\infty n (9x^2)^n = \frac{N}{32} (9x^2)^7 \left\{ \frac{9x^2}{(1-9x^2)^2} + \frac{7}{1-9x^2} \right\}.$$

Nimmt man etwa $x = \frac{1}{6}$ an, so wird $\sum < 2 N \cdot 10^{-5}$. In unserer Reihe für W überwiegt also das erste Glied bei weitem alle übrigen, und man erhält

$$W < 10^{-3} N.$$

Damit ist die in Abschnitt 1 aufgestellte Behauptung, daß bei tiefen Temperaturen nur ein kleiner Bruchteil aller Atomplätze ordnungswidrig besetzt sein kann, vollständig bewiesen. Wie man sieht, ist die gefundene Schranke für $W : N$ unabhängig von der Größe des Kristalls.

Man definiert die „weite Ordnung“ S

$$S = 1 - \frac{2W}{N}.$$

Zur praktischen Berechnung von S als Funktion der Temperatur ist es nötig, die Mittelwerte \hat{k} der Anzahlen k unter Berücksichtigung der gegenseitigen Behinderung der Polygone genauer auszuwerten. Das wird im nächsten Abschnitt geschehen.

4. Die Energie als Funktion der Temperatur.

Die Energie eines Zustandes, in dessen Diagramm k_4 Viereite, k_6 Sechseite, k_8 Achteite usw. vorkommen, ist durch

$$E = (4 k_4 + 6 k_6 + 8 k_8 + \dots) v$$

gegeben. Um den Mittelwert zu erhalten, von dem sich der genaue Wert E praktisch kaum entfernen wird, ersetzen wir k_4, k_6, \dots durch ihre Mittelwerte $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$. Man braucht nur die geschlossenen Polygone zu berücksichtigen, denn die offenen am Rande geben nur einen Beitrag proportional zu \sqrt{N} , der gegenüber N verschwindet.

Als erste Näherung legen wir die im vorigen Abschnitt gefundenen, etwas zu großen Werte

$$\hat{k}_4 \sim N x^4, \quad \hat{k}_6 \sim 2 N x^6, \quad \hat{k}_8 \sim 7 N x^8, \quad \hat{k}_{10} \sim 28 N x^{10}, \quad \hat{k}_{12} \sim 124 N x^{12}$$

zugrunde. Für kleine x , wo die Anzahlen \hat{k}_4 usw. klein gegen N sind und die gegenseitige Behinderung daher noch nicht viel bedeutet, ist die erste Näherung bereits sehr gut. In zweiter Näherung berücksichtigen wir nun die Beschränkung der möglichen Lagen eines Polygons durch das Vorhandensein der übrigen Polygone, wobei wir für die Anzahl dieser übrigen Polygone die erste Näherung zugrunde legen. Es zeigt sich, daß die zweite Näherung sich von der ersten nur in den Gliedern unterscheidet, die um einen Faktor von der Größenordnung x^4 kleiner sind als die erste Näherung. Während die erste Näherung zu große Werte gab, gibt die zweite zu kleine. So fortfahrend, erhält man für $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$ und damit auch für E Reihenentwicklungen nach aufsteigenden Potenzen von x^2 . Wir wollen diese Reihen bis zu den Gliedern mit x^{12} berechnen.

Ist ein Viereit bereits gewählt, so sind nicht nur der Platz dieses Viereits selbst, sondern auch die 4 benachbarten Plätze links, rechts, oben und unten, insgesamt also 5 Plätze, für weitere Viereite gesperrt. — Ein Sechseit schließt 2 Atome ein und zu diesen benachbart sind noch 6 weitere. Ein Sechseit verbietet also einem Viereit $2 + 6 = 8$ mögliche Plätze. — In derselben Weise findet man, daß ein Achteit einem Viereit 10, 11 oder 12 mögliche Plätze versperrt, je nachdem, welche von den drei in Abschnitt 3 angegebenen möglichen Gestalten (gewinkelt, langgestreckt oder quadratisch) das Achteit hat. Wir müssen also, um weiter rechnen zu können, die Anzahl k_8 in drei Teile $g_8 + l_8 + q_8$, die Anzahlen der Achteite der drei angegebenen Gestalten, aufspalten. In erster Näherung ist selbstverständlich

$$\hat{g}_8 = 4 x^8, \quad \hat{l}_8 = 2 x^8, \quad \hat{q}_8 = x^8.$$

Bringt man nun wie in Abschnitt 3 die Anzahl der Vierseite von k_4 auf $k_4 + 1$, so gibt es für das neu hinzukommende Vierseit nicht mehr $N - \hat{k}_4$, sondern nur noch

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_6 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 - \dots)$$

mögliche Lagen. Die Bedingung der maximalen Wahrscheinlichkeit heißt also nicht mehr

$$(N - \hat{k}_4) x^4 = \hat{k}_4,$$

sondern

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_6 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 - \dots) x^4 = \hat{k}_4. \quad (1)$$

Ersetzt man auf der linken Seite die $\hat{k}_4, \hat{k}_6, \dots$ durch ihre Werte in erster Näherung, so findet man in zweiter Näherung

$$\begin{aligned} \hat{k}_4 &= N (1 - 5 x^4 - 16 x^6 - 74 x^8 - \dots) x^4, \\ &= N (x^4 - 5 x^8 - 16 x^{10} - 74 x^{12} - \dots). \end{aligned}$$

In derselben Weise findet man

$$\left. \begin{aligned} \hat{k}_6 &= N (2 x^6 - 16 x^{10} - 46 x^{12} - \dots), \\ \hat{k}_8 &= N (7 x^8 - 74 x^{12} - \dots), \\ \hat{k}_{10} &= N (28 x^{10} - \dots), \\ \hat{k}_{12} &= N (124 x^{12} - \dots), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

wobei \hat{k}_8 sich aus den drei Bestandteilen

$$\hat{g}_8 = N (4 x^8 - 40 x^{12} - \dots),$$

$$\hat{l}_8 = N (2 x^8 - 22 x^{12} - \dots),$$

$$\hat{q}_8 = N (x^8 - 12 x^{12} - \dots)$$

zusammensetzt.

Die dritte Näherung für \hat{k}_4 wird erhalten, indem man diese Werte wiederum auf der linken Seite in (1) einsetzt. In dritter Näherung muß man aber auch folgenden Effekt berücksichtigen. Ein Vierseit versperrt den weiteren Vierseiten immer 5 Plätze, aber k Vierseite versperren deswegen noch nicht immer $5k$ Plätze, sondern unter Umständen auch weniger, weil ja zwei von ihnen einen Nachbarplatz oder gar zwei gemeinsam haben können. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein willkürlich herausgegriffenes Vierseitpaar einen bzw. zwei Nachbarplätze gemeinsam hat, ist, wie leicht ersichtlich, $\frac{4}{N}$ bzw. $\frac{4}{N}$; es werden sich also unter den $\binom{k}{2}$ Paaren, die man aus k Vierseiten bilden kann, durchschnittlich $\frac{4}{N} \binom{k}{2}$ solche Paare finden, die einen Nachbarplatz, und noch einmal ebensoviele, die je zwei Nachbarplätze gemeinsam haben. Die Zahl der für weitere Vierseite verfügbaren Plätze

ist also um

$$\left(\frac{4}{N} + 2 \cdot \frac{4}{N}\right) \binom{k}{2} = \frac{6k(k-1)}{N}$$

zu vermehren. Hier kann man für $k = \hat{k}_4$ und ebenso für $k - 1$ ruhig die erste Näherung $\hat{k}_4 = N x^4$ einsetzen, da es sich doch nur um ein kleines Korrekturglied von der Größenordnung x^{12} handelt. Statt (1) ergibt sich somit die Bedingungsgleichung

$$(N - 5 \hat{k}_4 - 8 \hat{k}_8 - 10 \hat{g}_8 - 11 \hat{l}_8 - 12 \hat{q}_8 + 6 N x^8) x^4 = \hat{k}_4.$$

Setzt man hier links die Werte der 2. Näherung ein, so findet man

$$\hat{k}_4 = N (x^4 - 5 x^8 - 16 x^{10} - 48 x^{12} - \dots). \quad (3)$$

Bei $\hat{k}_8, \hat{k}_8, \dots$ ändert die dritte Näherung in den Gliedern bis x^{12} nichts mehr; es bleibt also bei (2) und (3). Eine vierte Näherung würde sich erst in den Gliedern von x^{16} an auswirken und kann daher unterbleiben.

Schließlich erhält man für die mittlere Energie den Ausdruck

$$E = (4 \hat{k}_4 + 6 \hat{k}_8 + 8 \hat{k}_8 + 10 \hat{k}_{10} + 12 \hat{k}_{12} + \dots) v, \\ = N v (4 x^4 + 12 x^6 + 36 x^8 + 120 x^{10} + 448 x^{12} + \dots).$$

Der Faktor $Nv = E_0$ ist gerade die Energiedifferenz zwischen dem Zustand der völligen Ordnung und dem der völligen Unordnung. Man hat also

$$E = E_0 (4 x^4 + 12 x^6 + 36 x^8 + 120 x^{10} + 448 x^{12} + 1524 x^{14} + \dots),$$

wobei das Glied $1524 x^{14}$ noch der Nachprüfung bedarf.

Berechnet man in genau derselben Weise die weite Ordnung S , so erhält man

$$S = 1 - 2 \frac{W}{N} = 1 - 2 (x^4 + 4 x^6 + 17 x^8 + 76 x^{10} + 357 x^{12} + \dots).$$

Wir untersuchen nun, ob sich in diesen Formeln etwas ändert, wenn wir unserem statistischen Problem die Nebenbedingung hinzufügen, daß die Anzahl der A -Atome und der B -Atome einander gleich sein sollen, d. h. daß die von unseren Polygonen berandeten w -Gebiete alle zusammen gleich viele a - wie b -Stellen enthalten sollen¹⁾.

Wir spalten die Vierseitszahl k_4 in $k_a + k_b$, wobei k_a die Zahl der Vierseite ist, die eine a -Stelle, und k_b die Zahl derjenigen, die eine b -Stelle einschließen. Entsprechend verfahren wir für jede der Zahlen k_{2n} . Oben wurde der wahrscheinlichste Wert \hat{k}_4 von k_4 bestimmt. Es ist nun klar, daß die wahrscheinlichsten Werte von k_a und k_b je gleich $\frac{1}{2} \hat{k}_4$ sind; denn wenn die Verteilung der Vierseite auf die a -Stellen und b -Stellen dem Zufall

¹⁾ Unter einer a -Stelle verstehe ich einen solchen Gitterpunkt, der im Grundzustand mit einem A -Atom besetzt ist.

überlassen wird, so hat die gleiche Verteilung immer die größte Wahrscheinlichkeit für sich.

Genau so verhält es sich bei den längeren Polygonen, soweit sie nicht (wie z. B. die Sechseite) ganz von selbst schon gleich viele a - wie b -Stellen umfassen.

Das heißt also: Der wahrscheinlichste Zustand, dessen Energie E wir oben ausgerechnet haben, erfüllt ganz von selbst schon die Nebenbedingung, daß die w -Gebiete gleich viele a - wie b -Stellen enthalten sollen. Fügt man diese Nebenbedingung ausdrücklich hinzu, so bleibt er der wahrscheinlichste.

5. Räumliche Gitter.

Die Übertragung unserer Rechnungen auf einfache kubische Gitter im Raum ergibt

$$\hat{k}_6 = (x^6 - 7 x^{12} - 36 x^{16} + 64 x^{18} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{10} = (3 x^{10} - 36 x^{16} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{14} = (15 x^{14} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{16} = (3 x^{16} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{18} = (83 x^{18} - \dots) N,$$

$$E = E_0(4 x^6 + 20 x^{10} - 28 x^{12} + 140 x^{14} - 352 x^{16} + 1252 x^{18} - \dots),$$

$$S = 1 - 2(x^6 + 6 x^{10} - 7 x^{12} + 45 x^{14} - 96 x^{16} + 396 x^{18} - \dots).$$

Ebenso erhält man für kubische raumzentrierte Gitter, wie sie bei CuZn (β -Messing), AgZn und FeAl vorkommen:

$$\hat{k}_8 = (x^8 - 9 x^{16} - 64 x^{22} + 109 x^{24} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{14} = (4 x^{14} - 64 x^{22} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{20} = (28 x^{20} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{24} = (12 x^{24} - \dots) N,$$

$$\hat{k}_{26} = (148 x^{26} - \dots) N,$$

$$E = E_0(4 x^8 + 28 x^{14} - 36 x^{16} + 280 x^{20} - 704 x^{22} - 292 x^{24} + 1924 x^{26} - \dots),$$

$$S = 1 - 2(x^8 + 8 x^{14} - 9 x^{16} + 84 x^{20} - 192 x^{22} - 61 x^{24} + 592 x^{26} - \dots).$$

Diese Reihen konvergieren für alle x unter dem kritischen Wert x_c . Allerdings ist die Konvergenz in der Nähe der kritischen Temperatur sehr langsam. Es scheint, daß die Reihe für S (wenigstens im ebenen Fall) für $x = x_c$ auch noch konvergiert, und zwar zum Wert $S = 0$. Für $x > x_c$ aber verlieren unsere Reihenentwicklungen ihre Gültigkeit, was sich schon darin äußert, daß S negativ wird.

Die Bethesche erste Näherung für E stimmt, wenn man sie in eine Potenzreihe nach x entwickelt, in den ersten beiden Gliedern mit unserer exakten Reihe überein. Unser E/E_0 führt bei Bethe die Bezeichnung $(1 - \sigma)$ und wird durch die Formeln

$$x \sinh z \delta = \sinh (z - 2) \delta,$$

$$1 - \sigma = \frac{2 \sinh (z - 2) \delta}{\sinh (2z - 2) \delta \cosh z \delta}$$

definiert, in denen z die Anzahl der unmittelbaren Nachbarn eines Atoms im Gitter bedeutet ($z = 4$ für ebene quadratische Gitter, $z = 6$ für einfache kubische und $z = 8$ für kubisch-raumzentrierte Gitter). Durch die erstere Formel wird die Hilfsgröße δ als Funktion von x bestimmt, durch die zweite die Energie.

Unsere Methode leistet aber (unterhalb der kritischen Temperatur) mehr als die Bethesche. Durch die Angabe der Zahlen \hat{k} ist nämlich der wahrscheinlichste Zustand des Kristalls vollständig bestimmt: nicht nur die Energie, sondern alle auf die Ordnung bezüglichen Größen, Wahrscheinlichkeiten usw. kann man auf Grund der Kenntnis der Größen \hat{k} ausrechnen.

Oberhalb der kritischen Temperatur ist man auf andere Verfahren angewiesen. Die Betheschen Näherungen für diesen Bereich beruhen im Grunde auf die Betrachtung eines kleinen Kristalls, der nur aus wenigen Atomen besteht und einen freien Rand hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zwei Nachbarplätze im Innern dieses Kristalls gleich besetzt sind, wird ausgerechnet und gleich $\frac{1}{2} (1 - \sigma)$ gesetzt. In der ersten Näherung besteht der Kristall nur aus einem Atom und dessen unmittelbaren Nachbarn (oder aus nur zwei Atomen, was auf dasselbe hinauskommt), in der zweiten Näherung werden noch die Nachbarn der Nachbarn hinzugenommen. Eine solche Näherung ergibt stets einen zu großen Wert für E , da die Ordnungstendenz sich durch die Nähe des Randes nicht voll auswirken kann.

Man könnte nun auf den Gedanken kommen, in derselben Weise eine untere Grenze für E zu berechnen, indem man statt des Randes eine Periodizitätsbedingung einführt. Dadurch wird nämlich die Ordnungstendenz verstärkt und die Energie E herabgedrückt. Die Güte dieser Näherung könnte man oberhalb der kritischen Temperatur durch Vergleich mit den Betheschen oder ähnlichen Näherungen, unterhalb dieser Temperatur durch Vergleich mit der exakten Reihenentwicklung feststellen. Vielleicht gelingt es, in dieser Weise die Frage zu klären, ob die Kurve, die die Energie E als Funktion der Temperatur darstellt, bei der kritischen Temperatur einen Knick hat.