

4. Phasenübergänge und kritische Phänomene

1 4.1 Einleitung

2 4.2 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

3 4.3 Molekularfeldnäherungen ('mean field' Theorien)

4 4.4 Kritische Phänomene, Skalenverhalten

4.1 Einleitung

(a) Grundbegriffe

- Phasen – "Definitionen":
 - "räumlich homogenes Teilsystem" \Rightarrow räumliche Trennung ?
 - "physikalische Erscheinungsform" (charakterisiert durch thermische, mechanische, elektromagnetische, ... Eigenschaften)
 - Phasen entsprechend verschiedenen **Bereichen**, in denen die **thermodynamischen Potentiale analytisch sind**
- Phasen – Beispiele:
 - gasförmig – flüssig – fest (in verschiedenen Strukturen)
 - ferromagnetisch – paramagnetisch
 - normalleitend – supraleitend
 - ...
- Phasenübergang, Phasenkoexistenz:
 - **Übergang zwischen** zwei Phasen, bedingt durch Änderung von äußeren Parametern (Druck, Temperatur, Magnetfeld, elektrisches Feld, ...)
 - **Charakterisierung** von Phasenübergängen \Rightarrow später
 - **Klassifizierung** von Phasenübergängen \Rightarrow später
 - **Stabilität von zwei Phasen – Phasenkoexistenz**

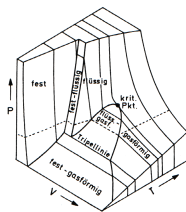
(b) Offene Fragen

- Zahl der möglichen Phasen
- maximale Zahl der koexistierenden Phasen
- Einfluß der äußeren Bedingungen auf Stabilität der Phasen, Koexistenz von Phasen, Übergang zwischen den Phasen
- ...

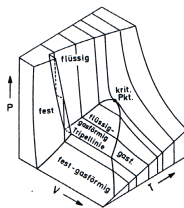
Antworten sind im **Phasendiagramm** eines Systems zusammengefaßt

(c) Beispiele für Phasendiagramme

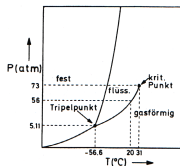
Phasendiagramme 'einfacher' Flüssigkeiten (aus Ref. [3.1])



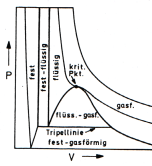
(a)



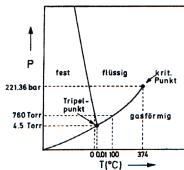
(a)



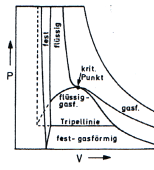
(b)



(c)



(b)

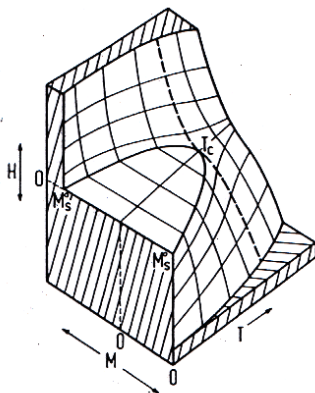


(c)

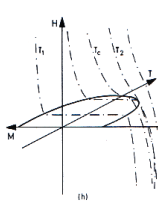
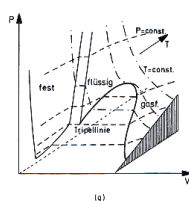
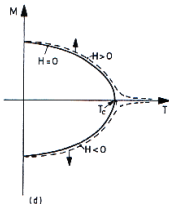
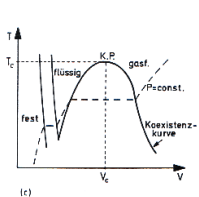
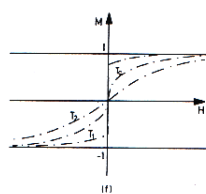
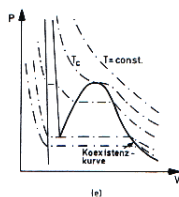
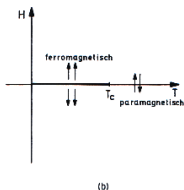
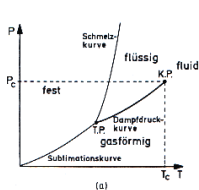
Phasendiagramm einer 'einfachen'
Flüssigkeit (CO₂)

Phasendiagramm einer 'einfachen'
anormalen Flüssigkeit (H₂O)

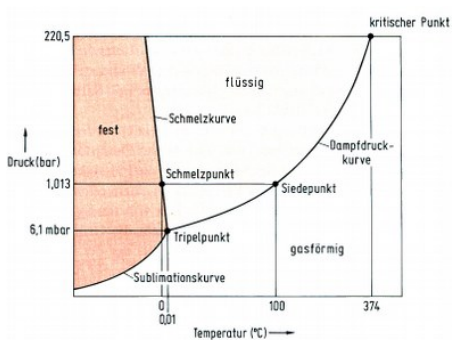
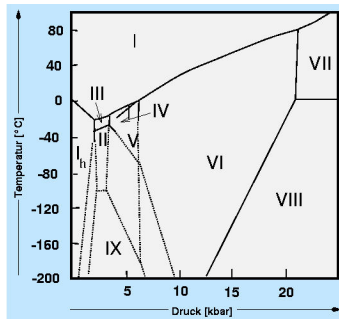
Phasendiagramm eines idealen Ferromagneten (aus Ref. [3.2])



Gegenüberstellung der Phasenübergänge einer Flüssigkeit und eines Ferromagneten (aus Ref. [3.1])

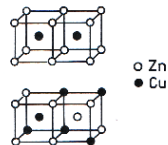
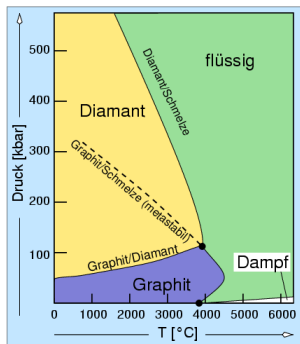


Phasendiagramm Wasser

Phasendiagramm von Wasser unter
'Normalbedingungen'

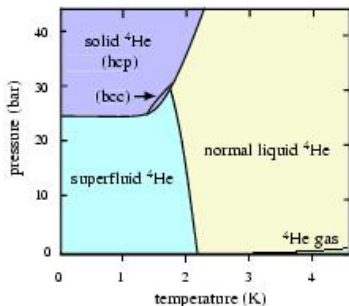
Phasendiagramm der Eisphasen

Phasenübergänge in Kohlenstoff und Messing

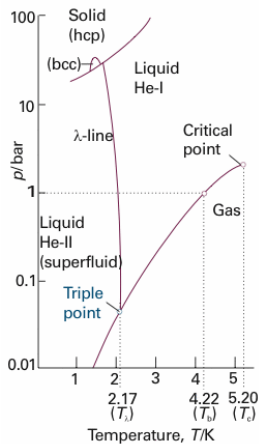
Phasenübergang in β -Messing

Phasendiagramm von Kohlenstoff

Phasendiagramm Helium

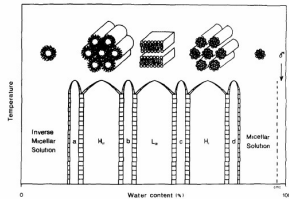
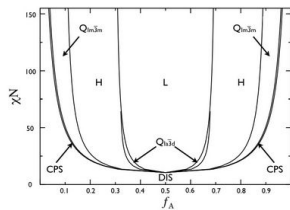
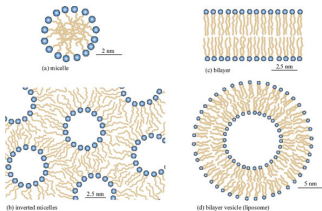
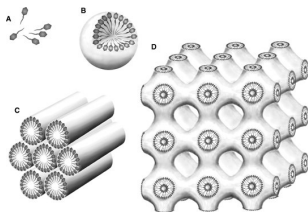


Phasendiagramm von Helium I



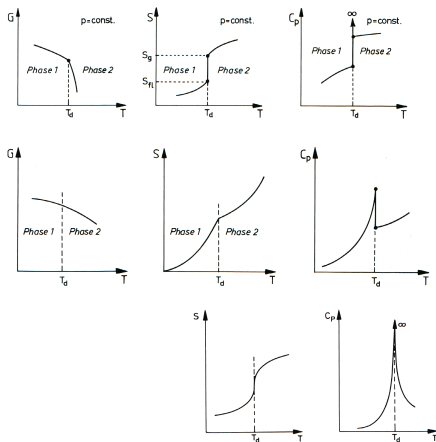
Phasendiagramm von Helium II

Phasen und Phasendiagramm von Tensiden



(d) Ordnung eines Phasenüberganges, Ordnungsparameter

Phasenübergänge machen sich in den **Unstetigkeiten der thermodynamischen Potentiale** (oder einer ihrer Ableitungen) bemerkbar



Schematische Darstellung eines thermodynamischen Potentials (G) und seiner ersten beiden Ableitungen bei einem **Phasenübergang erster Ordnung** (oben) und bei einem **Phasenübergang zweiter Ordnung** (Mitte), sowie bei einem **kontinuierlichen Phasenübergang** (unten); aus Ref. [3.3].

Bemerkungen:

- Phasen können über **analytisches Verhalten** von **thermodynamischen Potentialen** definiert werden
- **Phasenübergänge** treten bei **Singularitäten der thermodynamischen Potentiale** auf
- bei Systemen mit einer **endlichen Zahl von Teilchen** können keine Singularitäten in den thermodynamischen Potentialen auftreten, daher gibt es auch **keine Phasenübergänge** (**Theorie von Yang & Lee**) (vgl. auch "Ergänzungen zu Kapitel 3")

Klassifikationen von Phasenübergängen:

- ein **Phasenübergang n -ter Ordnung** ist dadurch definiert, daß mindestens eine der **n -ten Ableitungen des thermodynamischen Potentials unstetig** ist (**Ehrenfest**)
- modernere Einteilung der Phasenübergänge in **Phasenübergänge erster Ordnung** und in **kontinuierliche Phasenübergänge** (**Fisher**)

Konzept des Ordnungsparameters ([Landau](#)):

Ordnungsparameter ändert sich am Phasenübergang auf charakteristische Weise und ist somit Indikator für die Ordnung des Überganges:

- Phasenübergang 1. Ordnung: Ordnungsparameter ändert sich **unstetig**
- kontinuierlicher Phasenübergang: Ordnungsparameter ändert sich **stetig**

Beispiele für Ordnungsparameter:

- 'einfache Flüssigkeit': **Dichtedifferenz** $\Delta \rho = \rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{gas}}$
- magnetische Systeme: **Magnetisierung** M
- He⁴: **(komplexe) Wellenfunktion**
- β -Messing: **atomare Konzentration auf Subgitter**
- ...

4.2 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

am Phasenübergang (d.h. bei Phasenkoexistenz) müssen zwei (oder mehrere) Phasen unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen (ko-)existieren können

(a) Phasen und Komponenten

Komponenten beschreiben verschiedene chemische Substanzen eines Systems; Komponenten entsprechen den Spezies von Teilchen (Atom, Molekül, ...), die durch einen Satz von Parametern (Größe, Ladung, Wechselwirkung, ...) charakterisiert sind

Verallgemeinerung der thermodynamischen Potentiale

- **Phasen:** $\alpha = 1, 2, \dots, \Pi$

$$\text{z.B. } G(T, P, N) = \Rightarrow G^{(\alpha)}(T^{(\alpha)}, P^{(\alpha)}, N^{(\alpha)})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T^{(\alpha)}}\right)_{P^{(\alpha)}, N^{(\alpha)}} = -S^{(\alpha)}$$

- **Komponenten:** $i = 1, 2, \dots, K$

$$\text{z.B. } G(T, P, N) = \mu N \Rightarrow G(T, P, N_1, \dots, N_K) = \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P} = \mu$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_{i(\neq i)}} = \mu_i$$

(b) Koexistenzbedingungen

wir betrachten den Ausgleichsvorgang zwischen zwei Teilsystemen:

System 1 = Phase 1, System 2 = Phase 2

es gilt

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} \quad V = V^{(1)} + V^{(2)} \quad N = N^{(1)} + N^{(2)}$$

sei $P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)})$ die Wahrscheinlichkeit, daß

- Phase 1 Energie $E^{(1)}$, Volumen $V^{(1)}$ und Teilchenzahl $N^{(1)}$ hat

und daß

- Phase 2 Energie $E^{(2)} = E - E^{(1)}$, Volumen $V^{(2)} = V - V^{(1)}$ und Teilchenzahl $N^{(2)} = N - N^{(1)}$ hat

diese Wahrscheinlichkeit ist proportional zum Produkt der Zahl der Zustände in den entsprechenden Phasenräumen, also

$$P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \propto \Omega_1(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) \Omega_2(\underbrace{E - E^{(1)}}_{E^{(2)}}, \underbrace{V - V^{(1)}}_{V^{(2)}}, \underbrace{N - N^{(1)}}_{N^{(2)}})$$

dabei sind die $\Omega_i(E^{(i)}, V^{(i)}, N^{(i)})$ die Zahl der Zustände im Phasenraum $\Gamma^{(i)}$, $i = 1, 2$

wahrscheinlichste Aufteilung von E , V , und N in die $E^{(i)}$, $V^{(i)}$ und $N^{(i)}$ ergibt sich aus dem Maximum von $P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)})$, also (vgl. LVA "Statistische Physik I"):

$$\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = 0 \quad \Rightarrow T^{(1)} = T^{(2)}$$

$$\frac{\partial}{\partial V^{(1)}} P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = 0 \quad \Rightarrow \frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}$$

$$\frac{\partial}{\partial N^{(1)}} P(E^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = 0 \quad \Rightarrow \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}}$$

somit ergeben sich die Gleichungen, die Koexistenz zwischen zwei Phasen festlegen, zu:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)}$$

allgemein gilt bei K Komponenten und Π Phasen:

bei Phasenkoexistenz muß dann bei vorgegebenem T und P folgendes Gleichungssystem erfüllt sein:

$$\mu_1^{(1)} = \dots = \mu_1^{(\Pi)}$$

$$\dots = \dots = \dots$$

$$\mu_K^{(1)} = \dots = \mu_K^{(\Pi)}$$

insgesamt hat man:

- $K(\Pi - 1)$ Gleichungen
- $2 + (K - 1)\Pi$ intensive Veränderliche:
 - ★ T und P
 - ★ die Konzentrationen $\left\{ c_1^{(\alpha)}, \dots, c_{K-1}^{(\alpha)}, \alpha = 1, \dots, \Pi \right\}$
 mit $c_i^{(\alpha)} = N_i^{(\alpha)} / N^{(\alpha)}$ und $N^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^K N_i^{(\alpha)}$, bzw. $\sum_{i=1}^K c_i^{(\alpha)} = 1$

daraus ergibt sich:

$$\Rightarrow \text{Zahl der Freiheitsgrade} = 2 + K - \Pi \quad \text{Phasenregel von Gibbs}$$

Achtung: Aussage gilt nur für intensive Variable

(c) Maxwell-Konstruktionen zur Berechnung der Phasenkoexistenz

Version 1: wenn die freie Energie F verfügbar ist

sei $f = F/N$ und $v = V/N$ dann gilt:

$$(i) \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial(F/N)}{\partial(V/N)} \right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial(Nf)}{\partial N} \right)_{T,V} = f + N \left(\frac{\partial f}{\partial N} \right)_{T,V} = f + N \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial N} \right)_T = f - v \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$$

also

$$\mu = f + vP \quad \text{bzw.} \quad f = -vP + \mu$$

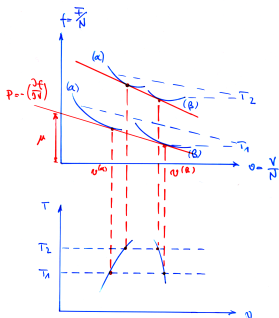
(ii) **Phasenkoexistenz** zwischen Phasen α und β liegt bei vorgegebenem $T^{(\alpha)} = T^{(\beta)}$ vor, wenn Druck und chemisches Potential in beiden Phasen gleich sind, also

$$p^{(\alpha)} = - \left(\frac{\partial f^{(\alpha)}}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial f^{(\beta)}}{\partial v} \right)_T = p^{(\beta)} \quad (1)$$

$$\mu^{(\alpha)} = f^{(\alpha)} - v^{(\alpha)} \left(\frac{\partial f^{(\alpha)}}{\partial v} \right)_T = f^{(\beta)} - v^{(\beta)} \left(\frac{\partial f^{(\beta)}}{\partial v} \right)_T = \mu^{(\beta)} \quad (2)$$

Somit folgt:

- aus Gleichung (1):
Tangenten an $f(v)$ sind parallel
- aus Gleichung (2):
Tangenten an $f(v)$ sind ident



⇒ Doppeltangentenkonstruktion ('double tangent')

Hinweis: analoge Konstruktion möglich mit $\tilde{f} = F/V$ und $\tilde{v} = N/V$

Version 2: wenn die Zustandsgleichung im (P, V) -Diagramm verfügbar ist wegen Gleichung (2) gilt bei Phasenkoexistenz (also bei $P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = P$)

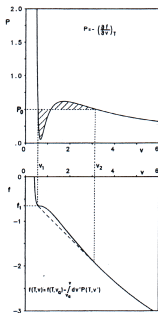
$$-f^{(\alpha)} + f^{(\beta)} = v^{(\alpha)} \underbrace{\left(-\frac{\partial f^{(\alpha)}}{\partial v}\right)}_{P^{(\alpha)}=P} - v^{(\beta)} \underbrace{\left(-\frac{\partial f^{(\beta)}}{\partial v}\right)}_{P^{(\beta)}=P} = P(v^{(\alpha)} - v^{(\beta)})$$

mit $P = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$ folgt dann:

$$\int_{v^{(\beta)}}^{v^{(\alpha)}} dv P(v) = -(f^{(\alpha)} - f^{(\beta)})$$

$$P(v^{(\alpha)} - v^{(\beta)})$$

ACHTUNG! Integration über instabilen ('verbotenen') Bereich (vgl. Ref. [3.4], p. 163)



Maxwell-Konstruktion (aus Ref. [3.1])

4.3 Molekularfeldnäherungen ('mean field' Theorien)

(a) Grundlagen

- **Motivation:** bei der Molekularfeldnäherung handelt es sich um eine sehr einfache und generelle Klasse von **Näherungsmethoden** zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften eines Systems; mit ihrem Konzept stellen Molekularfeldnäherungen oft vernünftige Kompromisse zwischen Komplexität und Realisierbarkeit dar
- **Grundidee:** die tatsächliche Wechselwirkung (z.B. eine komplizierte Mehrteilchenwechselwirkung) zwischen den Teilchen eines Systems wird durch eine vereinfachte, geeignet gemittelte (\rightarrow 'mean field') Wechselwirkung ersetzt;
- **Frage:** wie wird diese Wechselwirkung bestimmt ?
- **Geschichte:**
 - **van der Waals** (1871)
 - **Weiss (1907):** jeder Spin in einem magnetischen System wird einem effektiven Feld (das proportional zu M ist) ausgesetzt
 - **Landau** (1937) – sh. später

(b) **Beispiel:** Molekularfeldnäherung für das Ising Spin-1/2 Modell**Idee:**

- ein Teilchen wird hervorgehoben
- die restlichen Teilchen wirken auf dieses Teilchen über ein gemittelttes, magnetisches Feld
- somit wird die **Mehrteilchenwechselwirkung** in der Hamilton-Funktion durch eine **Einteilchenwechselwirkung** ersetzt:

$$\underbrace{-J \sum'_{\langle i,j \rangle} s_i s_j}_{\text{Mehrteilchenwechselwirkung}} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{-H_{\text{MF}} \sum_i s_i}_{\text{Einteilchenwechselwirkung}}$$

Konsequenzen:

- das Vielteilchenproblem wird auf ein Einteilchenproblem reduziert
- die **Mittelung** über alle Freiheitsgrade erfolgt **in einem einzigen Schritt** und nicht sukzessive (wie etwa in der **Renormierungsgruppentheorie**)
- **Frage:** was sind die Konsequenzen ?

explizite Berechnung von H_{MF} :

$$\mathcal{H} = -J \sum'_{\langle i,j \rangle} \underbrace{s_i s_j}_{(*)} - H \sum_i s_i$$

$$(*) \quad s_i s_j = s_i \langle s_j \rangle + s_j \langle s_i \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle + [s_i - \langle s_i \rangle] [s_j - \langle s_j \rangle]$$

wobei $\langle s_i \rangle$ der **Ensemblemittelwert** der Spineinstellung am Ort i ist; wegen der (implizit angenommenen) Translationsinvarianz des Systems gilt: $\langle s_i \rangle = \langle s_j \rangle = \langle s \rangle$

somit:

$$\sum'_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = \langle s \rangle \underbrace{\sum'_{\langle i,j \rangle} s_i}_{(**)} + \langle s \rangle \underbrace{\sum'_{\langle i,j \rangle} s_j}_{(**)} - \langle s \rangle^2 \underbrace{\sum'_{\langle i,j \rangle} 1}_{(***)} + \sum'_{\langle i,j \rangle} [s_i - \langle s \rangle] [s_j - \langle s \rangle]$$

$$(**) \quad \sum'_{\langle i,j \rangle} s_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j(\text{NN})} s_j = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N s_i \sum_{j(\text{NN})} 1 = \frac{z}{2} \sum_{i=1}^N s_i$$

$$(***) \quad \sum'_{\langle i,j \rangle} 1 = \frac{1}{2} Nz \tag{3}$$

wobei z für die Zahl der nächsten Nachbarn (**NN**) steht; diese ist gitter- und dimensionsabhängig

somit gilt:

$$\sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j = \underbrace{2 \frac{Z}{2} \langle s \rangle \sum_{i=1}^N s_i - \frac{Nz}{2} \langle s \rangle^2}_{\text{Molekularfeldnäherung}} + \underbrace{\sum'_{\langle i,j \rangle} [s_i - \langle s \rangle] [s_j - \langle s \rangle]}_{\text{vernachlässigt!!}}$$

insgesamt erhält man die effektive Einteilchen Hamiltonfunktion \mathcal{H}_{MF} :

$$\mathcal{H}_{\text{MF}} = - \underbrace{Jz \langle s \rangle}_{H_{\text{MF}}} \sum_{i=1}^N s_i + J \frac{Nz}{2} \langle s \rangle^2 - H \sum_{i=1}^N s_i$$

Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften:

- **Zustandssumme**

$$\begin{aligned} Z = Z(T, H, N) &= \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp[-\beta \mathcal{H}_{\text{MF}}] \\ &= \sum_{s_1=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \left\{ \exp[-(\beta/2) Nz J \langle s \rangle^2] \exp[\beta(H + H_{\text{MF}}) \sum_i s_i] \right\} \\ &= \exp[-(\beta/2) Nz J \langle s \rangle^2] \{2 \cosh[\beta(H + H_{\text{MF}})]\}^N \end{aligned}$$

- freie Enthalpie $G(T, H, N)$

$$\begin{aligned} G(T, H, N) &= -k_B T \ln Z(T, H, N) \\ &= \frac{1}{2} N z J \langle s \rangle^2 - N k_B T \ln \{ 2 \cosh [\beta(H + H_{\text{MF}})] \} \end{aligned}$$

- Magnetisierung

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T &= M = N \langle s \rangle \\ N \tanh[\beta(H + \underbrace{Jz \langle s \rangle}_{H_{\text{MF}}})] &= N \langle s \rangle \end{aligned}$$

numerische Lösung dieser Gleichung führt zur Magnetisierung $M = N \langle s \rangle$

- Phasendiagramm – Berechnung von M als Funktion von T
sei $H = 0$, dann gilt

$$\langle s \rangle = \tanh[\beta J z \langle s \rangle]$$

bzw. mit $x \equiv \beta J z \langle s \rangle$

$$\frac{1}{\beta J z} x = \tanh x$$

je nach Zahl der Schnittpunkte der beiden Kurven unterscheidet man drei Fälle (= Temperaturbereiche):

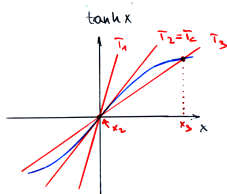
- es gibt keinen Schnittpunkt $\Rightarrow M = 0$ ($T > T_c$)
- es gibt Schnittpunkte $\Rightarrow M \neq 0$ ($T < T_c$)
- Berührungspunkt $\Rightarrow M = 0$ ($T = T_c$)

mathematische Bedingung für die Berührung beider Kurven führt auf

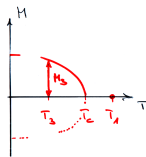
$$T_c = \frac{Jz}{k_B}$$

Phasenübergang: ferromagnetisch \Leftrightarrow paramagnetisch

- $T > T_c \Rightarrow \langle s \rangle = 0 \Rightarrow M = 0$
statistische Ausrichtung der Spins
- $T < T_c \Rightarrow \langle s \rangle \neq 0 \Rightarrow M \neq 0$
spontane Magnetisierung; Ausrichtung der Spins in Vorzugsrichtung



$$H_i = \frac{k_B}{Jz} T_i x_i$$



- **Bemerkungen:**

- Dimension D des Systems geht nur über z (und somit sehr vage) ein
- Molekularfeldtheorie sagt – unabhängig von der Dimension des Problems – einen **Phasenübergang** bei $T_c > 0$ vorher \Rightarrow Widerspruch zum exakten Ergebnis für $D = 1$
- Koexistenzkurve im Grenzwert $T \rightarrow 0$:

experimentell

$$\langle s \rangle \sim 1 - CT^{3/2}$$

Molekularfeldnäherung

$$\langle s \rangle \sim 1 - 2 \exp[-2T_c/T]$$

- **kritischer Punkt – Übersicht:**

Verhalten der physikalischen Eigenschaften im Rahmen der Molekularfeldnäherung bei $T \sim T_c$

- $M \sim \left[-3 \frac{(T - T_c)}{T_c} \right]^{1/2}$ Ordnungsparameter
- $\chi_T \sim |T - T_c|^{-1}$
- $\beta H \sim M^3$ für $T = T_c$
- ...

- **kritischer Punkt – Rechnungen:**
wir betrachten die Zustandsgleichung

$$\langle s \rangle = \tanh\left[\underbrace{\beta}_{1/k_B T} \left(\underbrace{Jz}_{T_c k_B} \langle s \rangle + H \right) \right] = \tanh\left[(T_c/T) \langle s \rangle + \beta H \right] \quad (4)$$

bei

- ★ kleinem Feld H
- ★ in der Nähe des kritischen Punktes [d.h. $\tau \equiv (T - T_c)/T_c$ klein]
- ★ somit kleinem $\langle s \rangle$

Ergebnis:

entwickelt man in (4) den $\tanh(x)$ für kleine Argumente x , so erhält man

$$\langle s \rangle \sim \frac{T_c}{T} \langle s \rangle + \beta H - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \langle s \rangle + \beta H \right)^3 + \dots \quad (5)$$

bzw. für infinitesimal kleines Feld H

$$\begin{aligned} \frac{1}{k_B T} H &\sim \tau \langle s \rangle + \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \langle s \rangle^3 + \dots \\ \frac{1}{k_B T_c} H &\sim \tau \langle s \rangle + \frac{1}{3} \langle s \rangle^3 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

aus diesen Gleichungen erhält man das Verhalten von drei physikalischen Größen in der Nähe des kritischen Punktes

(i) **Ordnungsparameter** $\langle s \rangle$ bei $H = 0$:

$$\langle s \rangle \sim M \sim [3(-\tau)]^{1/2} \quad T < T_c$$

Hinweis: $\langle s \rangle = 0$ für $T > T_c$!!

(ii) **Suszeptibilität** $\chi_T = (\partial M / \partial H)_T \sim (\partial \langle s \rangle / \partial H)_T$:

Differentiation von (6) nach H führt zu

$$\frac{1}{k_B T_c} \sim \tau \chi_T + \langle s \rangle^2 \chi_T \quad \text{bzw.} \quad \chi_T \sim 1/(\tau + \langle s \rangle^2)$$

setzt man für $\langle s \rangle$ die Ergebnisse für $T \gtrless T_c$ aus (i) ein, so erhält man

$$\chi_T \sim \begin{cases} |T - T_c|^{-1} & T > T_c \\ \frac{1}{2} |T - T_c|^{-1} & T < T_c \end{cases} \quad \text{Gesetz von Curie - Weiß}$$

(iii) **Abhängigkeit von M von H** entlang der kritischen Isotherme ($\tau = 0$):
aus (5) folgt bei kleinem Feld

$$0 \sim \beta H - \frac{1}{3} (\langle s \rangle + \beta H)^3$$

also

$$\langle s \rangle \sim (\beta H)^{1/3} \quad \text{bzw.} \quad \beta H \sim M^3$$

(c) van der Waals Modell

Zustandsgleichung:

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (7)$$

kritischer Punkt:

$$V_c = 3Nb \quad k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b} \quad P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad \text{mit} \quad \frac{P_c V_c}{Nk_B T_c} = \frac{3}{8}$$

Zustandsgleichung in dimensionslosen Größen:mit $V^* = V/V_c$, $T^* = T/T_c$ und $P^* = P/P_c$

$$\left(P^* + \frac{3}{(V^*)^2} \right) (3V^* - 1) = 8T^*$$

Zustandsgleichung in reduzierten Größen:mit $\omega = (V - V_c)/V_c$, $\pi = (P - P_c)/P_c$ und $\tau = (T - T_c)/T_c$

$$\pi + 1 = \frac{8(\tau + 1)}{3\omega + 2} - \frac{3}{(\omega + 1)^2}$$

Hinweis: ω , π , und τ sind in der Nähe des kritischen Punktes klein

- kritischer Punkt – Übersicht: Verhalten der physikalischen Eigenschaften bei $T \sim T_c$
 - $(\rho_{fl} - \rho_g) \sim \left[-\frac{(T-T_c)}{T_c} \right]^{1/2}$ Ordnungsparameter
 - $\kappa_T \sim |T - T_c|^{-1}$
 - $(P - P_c) \sim |\rho_c - \rho|^3$ für $T = T_c$
 - ...
- Rechnungen teilweise in "Ergänzungen zu Kapitel 3"

4.4 Kritische Phänomene, Skalenverhalten

(a) Grundlagen, Definitionen

- bei **Annäherung** an einen **kritischen Punkt** ($T \sim T_c$) beobachtet man in magnetischen und flüssigen Systemen folgende **Phänomene**:
 - Divergenz physikalischer Größen; z.B.: $\chi_T, \kappa_T, C_V, \dots$
 - Verschwinden physikalischer Größen; z.B.: $M, \rho_{fl} - \rho_g, \dots$
- **mathematischer Ansatz**:

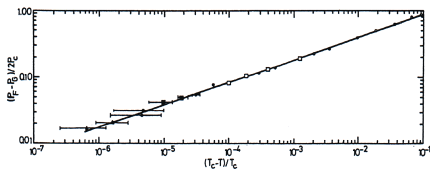
$$|T - T_c|^{\pm\lambda} \quad \text{mit} \quad \lambda > 0$$

dieser Ansatz ist durch eine überwältigende Anzahl von experimentellen Ergebnissen untermauert

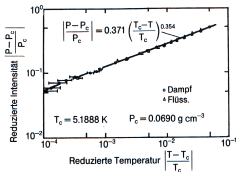
lediglich bei einigen wenigen **theoretischen Modellen** können **Abweichungen** von diesem Verhalten festgestellt werden, z.B.:

- **Ising Spin 1/2 Modell**, $D = 2$: $C(T) \sim -\ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right|$
- **spezifische Wärme** im Rahmen der **Molekularfeldnäherung**: endlicher Sprung bei T_c

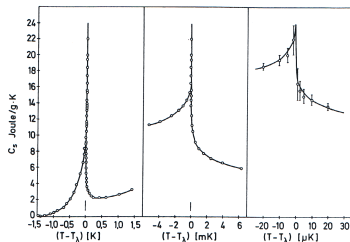
Beispiele, die das Verhalten von physikalischen Größen in der Nähe des kritischen Punktes veranschaulichen



$\varrho_{fl} - \varrho_g$ als Funktion von $(T_c - T)/T_c$ von CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes; aus Ref. [3.5]



$\varrho_{fl} - \varrho_g$ als Funktion von $(T_c - T)/T_c$ von He in der Nähe des kritische Punktes; aus Ref. [3.5], nach Ref. [3.6]



Wärmekapazität von He als Funktion von $T - T_\lambda$ in der Nähe des λ -Überganges; aus Ref. [3.2], nach Ref. [3.7]

(b) Annäherung an den kritischen Punkt beim Ising Spin-1/2 Modell

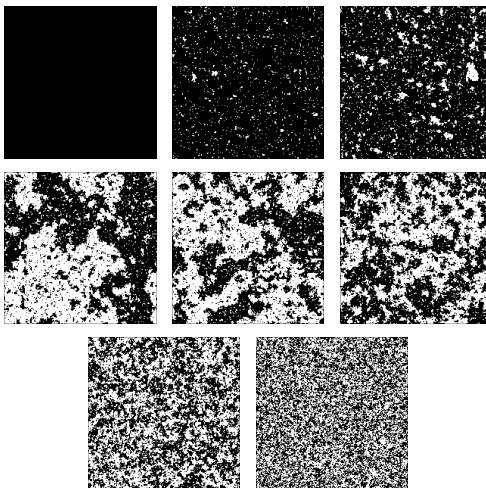
- Definition der Korrelationsfunktion $\Gamma(s_i, s_j)$

$$\begin{aligned}\Gamma(s_i, s_j) &= \langle (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \rangle \\ &= \langle s_i s_j \rangle - \langle s \rangle^2 \quad (\text{translationsinvariant}) \\ &= \Gamma(|i - j|) \quad (\text{isotrop})\end{aligned}$$

- die **Korrelationslänge** ξ gibt den maximalen Abstand an, über den sich zwei Teilchen/Spins beeinflussen können:
 - ist der Abstand zwischen den zwei Spins größer als ξ , dann sind diese Spins unkorreliert
 - ist der Abstand zwischen den zwei Spins kleiner als ξ , dann sind diese Spins korreliert
- **Korrelationslänge** divergiert am kritischen Punkt

- Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und der Korrelationslänge anhand von Daten aus Computersimulationen
 - $T \gg T_c$: thermische Fluktuationen sind stärker als die Kopplung der Spins
 $\xi \sim 0, M = 0$
 - $T > T_c$: Kopplung der Spins wird im Vergleich zu den thermischen Fluktuationen stärker, es entstehen Bereiche mit überwiegend gleicher Spinorientierung
 ξ steigt, $M = 0$
 - $T \gtrsim T_c$: Bereiche gleicher Spinorientierung werden größer, aber auch die kleinen Bereiche bleiben bestehen
 ξ wird 'makroskopisch' groß, $\xi \sim |T|^{-\nu}, M = 0$
 - " $T = T_c$ ": System instabil gegen Änderung von außen \Rightarrow spontane Magnetisierung
 $\xi = \infty, M = 0$
 - $T < T_c$: Kopplung zwischen den Spins nimmt zu, Spins zunehmend parallel in der Vorzugsrichtung
 $M \neq 0$, d.h. $M > 0$ oder $M < 0$
 - $T = 0$: alle Spins parallel ausgerichtet
 M maximal

Spinkonfigurationen eines Ising Spin-1/2 Systems (2D)



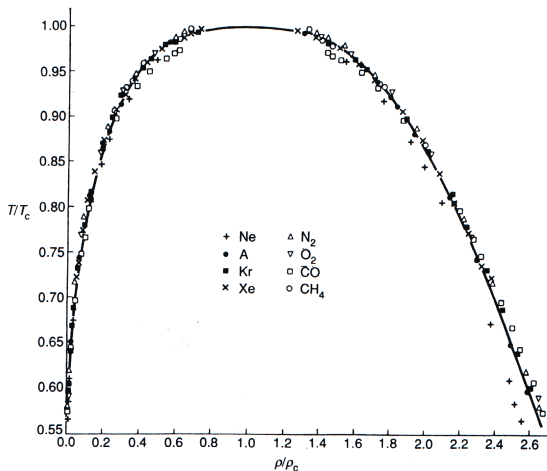
Spinkonfigurationen eines Ising Spin-1/2 Systems (2D) aus einer Monte Carlo Simulation (aus Ref. [3.8]); Temperaturen von links nach rechts und von oben nach unten: $T = 0$, $T = 2.0J/k_B$, $T = 2.25J/k_B$, $T = 2.30J/k_B$, $T = 2.35J/k_B$, $T = 2.40J/k_B$, $T = 3.0J/k_B$ und $T = 5.0J/k_B$. Systemgröße: 200×200 Spins.

(c) Kritische Exponenten, Universalität

- die Werte der **kritischen Parameter** eines Systems (T_c, P_c, ρ_c, \dots) hängen in komplexer Weise von der Hamilton-Funktion des Systems ab
 ⇒ man spricht von **nicht-universellen** Größen
- die Werte der kritischen Exponenten eines Systems ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) hängen hingegen von nur wenigen fundamentalen Parametern des Systems (Dimension, ...) ab
 ⇒ man spricht von **universellen** Größen
- daher faßt man Systeme mit gleichen Sätzen an kritischen Exponenten zu sogenannten **Universalitätsklassen** zusammen (~ 1974); die somit 'vereinigten' Systeme müssen aber keine gemeinsame physikalische Basis haben (sh. Universalitätsklasse der Molekularfeldnäherung)

Bemerkungen:

- Systeme der gleichen **Universalitätsklasse** zeigen gleiches **kritisches** Verhalten, auch wenn es sich um grundlegend verschiedene Systeme handelt; also, z.B., den gleichen Satz an kritischen Exponenten
- nicht alle Divergenzen sind im Formalismus enthalten (sh. oben)



Flüssig-Dampf Koexistenzkurven von acht verschiedenen, 'einfachen' Flüssigkeiten, wobei Temperatur T und Dichte ρ auf die jeweiligen kritischen Temperaturen, T_c , und kritischen Dichten, ρ_c , reduziert wurden. Die durchgezogene Linie entspricht der Funktion $\rho - \rho_c \sim (T_c - T)^{1/3}$; aus Ref. [3.9], nach Ref. [3.10]

Übersicht über die gängigsten kritischen Exponenten:

magnetische Systeme	$\tau > 0$	$\tau < 0$
spezifische Wärme ($H = 0$)	$C_H \sim \tau^{-\alpha}$	$C_H \sim (-\tau)^{-\alpha'}$
Magnetisierung ($H = 0$)		$M \sim (-\tau)^\beta$
isotherme Suszeptibilität	$\chi_T \sim \tau^{-\gamma}$	$\chi_T \sim (-\tau)^{-\gamma'}$
Relation zwischen H und M für $T = T_c$	$H \sim M ^\delta \operatorname{sgn}(M)$	
Korrelationslänge	$\xi \sim \tau^{-\nu}$	$\xi \sim (-\tau)^{-\nu'}$
Korrelationsfunktion	$\Gamma(\mathbf{r}) \sim 1/r^{D-2+\eta}$	

Flüssigkeiten	$\tau > 0$	$\tau < 0$
spezifische Wärme ($V = \text{const.}$)	$C_V \sim \tau^{-\alpha}$	$C_V \sim (-\tau)^{-\alpha'}$
Dichtedifferenz ($\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}$)		$(\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}) \sim (-\tau)^\beta$
isotherme Kompressibilität	$\kappa_T \sim \tau^{-\gamma}$	$\kappa_T \sim (-\tau)^{-\gamma'}$
Relation zwischen P und ρ für $T = T_c$	$(P - P_c) \sim \rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}} ^\delta \operatorname{sgn}(\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}})$	
Korrelationslänge	$\xi \sim \tau^{-\nu}$	$\xi \sim (-\tau)^{-\nu'}$
Korrelationsfunktion	$\Gamma(\mathbf{r}) \sim 1/r^{D-2+\eta}$	

Beispiele für die Werte der kritischen Exponenten für die gängigsten Universalitätsklassen:

Universalitätsklasse	α	β	γ	δ	ν	η
Molekularfeldnäherung	0 (disk.)	1/2	1	3	1/2	0
Ising (2D)	0 (log.)	1/8	7/4	15	1	1/4
Ising (3D)	0.10	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04
Potts (2D, $q = 3$)	1/3	1/9	13/9	14	5/6	4/15
Potts (2D, $q = 4$)	2/3	1/12	7/6	15	2/3	1/4

- Beziehungen zwischen den kritischen Exponenten diese können aus Relationen der Thermodynamik und der Statistischen Physik **exakt** hergeleitet werden:

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad \text{Rushbrooke} \sim 1960$$

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) \geq 2 \quad \text{Griffith} \sim 1965$$

$$\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1)$$

$$D\nu' \geq 2 - \alpha' \quad \text{Hyperrelation}$$

...

Bemerkung: diese Relationen werden oft als Gleichungen mit hoher Genauigkeit erfüllt \Rightarrow **Skalenhypothese, Renormierungsgruppentheorie**

(d) Phänomenologische Modelle

Landau Modell

Modell wird hier für magnetisches System vorgestellt (Symmetrie $M \rightarrow -M$!!) in der Nähe des kritischen Punktes (d.h. bei $T \sim T_c$ und $M \sim 0$) wird folgender Ansatz für die freie Enthalpie $G(T, H, N)$ verwendet

$$G(T, H, N) \sim A_0(T) + A_2(T)M^2 + A_4(T)M^4 + \dots \quad (8)$$

wobei wegen der thermodynamischen Stabilität $A_4(T) > 0$ sein muß; weiters sei

$$A_2(T) = A_{2,0} + A_{2,1}(T - T_c) + \dots \quad A_4(T) = A_{4,0} + A_{4,1}(T - T_c) + \dots$$

Bemerkung:

aus

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad \text{sowie} \quad H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_T$$

folgt

$$(\chi_T)^{-1} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2} \right)_T = 2A_2 + 12A_4M^2 + \dots$$

$$\sim 2[A_{2,0} + A_{2,1}(T - T_c)] + 12[A_{4,0} + A_{4,1}(T - T_c)]M^2$$

wegen der Tatsache, daß χ_T am kritischen Punkt divergiert, also wegen $\lim_{T \rightarrow T_c} (\chi_T)^{-1} = 0$, gilt

$$A_{2,0} = 0$$

Berechnung einiger kritischer Exponenten im Rahmen des Landau Modells

- o Berechnung von β

$$M \sim (-\tau)^\beta \text{ für } H = 0 \text{ und } \tau < 0$$

wegen

$$H = (\partial G / \partial M)_T = 2A_2 M + 4A_4 M^3 + \dots$$

gilt speziell

$$H = 0 = (2A_2 + 4A_4 M^2)M + \dots$$

somit

$$M^2 \sim \left(-\frac{A_2}{2A_4} \right) \sim -\frac{A_{2,1}(T - T_c)}{2A_{4,0}} + \dots \quad (9)$$

bzw.

$$M \sim \left(\frac{A_{2,1}}{2A_{4,0}} \right)^{1/2} (T_c - T)^{1/2} \sim (-\tau)^{1/2} \quad \beta = 1/2$$

- o Berechnung von γ und γ'

$$\chi_T \sim \tau^{-\gamma} \text{ für } \tau > 0, \text{ bzw. } \chi_T \sim (-\tau)^{-\gamma'} \text{ für } \tau < 0$$

(a) $\tau > 0$, dann ist $M = 0$

somit ist

$$(\chi_T)^{-1} = 2A_2 + 12A_4M^2 + \dots = 2A_2 = 2A_{2,1}(T - T_c)^1 \quad \gamma = 1$$

(b) $\tau < 0$, dann ist $M^2 \sim (A_{2,1}/2A_{4,0})(T_c - T) \neq 0$ [vgl. Gleichung (9)]

somit ist

$$\begin{aligned} (\chi_T)^{-1} &= 2A_2 + 12A_4M^2 + \dots \\ &= 2A_{2,1}(T - T_c) + 12A_{4,0} \underbrace{M^2}_{(A_{2,1}/2A_{4,0})(T_c - T)} + \dots \\ &= 4A_{2,1}(T_c - T)^1 \quad \gamma' = 1 \end{aligned}$$

Bemerkung: das Amplitudenverhältnis (1:2) stellt eine universelle Größe dar

- o Berechnung von δ

$$H \sim |M|^\delta \text{sgn}(M)$$

mit

$$\begin{aligned} H = (\partial G / \partial M)_T &= 2A_2 M + 4A_4 M^3 + \dots \\ &= [2A_{2,1}(T - T_c) + 4A_{4,0} M^2 + \dots] M \end{aligned}$$

folgt

$$\lim_{T \rightarrow T_c} H \sim M^3 \quad \delta = 3$$

Bemerkungen

- das Landau-Modell führt zu kritischen Exponenten der Universalitätsklasse der Molekularfeldnäherung
- werden im Landau-Modell Terme bis zur sechsten Ordnung in M berücksichtigt (mit $A_6(T) > 0$), so können komplexere kritische Phänomene beschrieben werden: dazu gehören trikritische Punkte, Linien von Phasenübergängen zweiter Ordnung, etc.
am trikritischen Punkt gilt:

$$\alpha = 1/2 \quad \beta = 1/4 \quad \gamma = 1 \quad \delta = 5$$

Verbesserungsmöglichkeiten des Landau-Modells

- (a) Einführung eines lokalen, örtlich abhängigen Ordnungsparameters:
 $M \rightarrow m(\mathbf{r})$
 \Rightarrow Ginzburg-Landau-Modell
- (b) kann Landau-Modell so verändert werden, sodaß die kritischen Exponenten einer anderen Universalitätsklasse angehören ?
 \Rightarrow Widom Modell

(a) Ginzburg-Landau-Modell

Kontinuumsbeschreibung von Phasenübergängen (\sim 1950)

- Landau: $G = G(M)$ ist eine **Funktion** des Ordnungsparameters M
- Ginzburg-Landau: $G = G[m]$ ist ein **Energie-Funktional** der Ordnungsdichte $m(\mathbf{r})$

Ansatz für $G[m]$:

$$G[m] = \int d\mathbf{r} [A_2 m^2(\mathbf{r}) + A_4 m^4(\mathbf{r}) + \dots + C[\nabla m(\mathbf{r})]^2 + \dots]$$

(b) Widom-Modell

basiert auf der s.g. **Skalenhypothese**, die ~ 1965 *ad hoc* eingeführt wurde; hier wird ein eher **phänomenologischer Zugang** vorgestellt:

- **Landau** – vgl. Gleichung (8)

$$G \sim A_0 + A_{2,1} M^2 (T - T_c) + A_{4,0} M^4 + \dots$$

$$H = \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_T \sim 2A_{2,1} M \underbrace{(T - T_c)}_{\sim \tau} + 4A_{4,0} M^3 + \dots \quad | \quad : |\tau|^{3/2}$$

$$\frac{H}{|\tau|^{3/2}} \sim \operatorname{sgn}(\tau) \frac{M}{|\tau|^{1/2}} 2A_{2,1} + \left(\frac{M}{|\tau|^{1/2}} \right)^3 4A_{4,0}$$

formales Auflösen dieser Relation nach $(M/|\tau|^{1/2})$ führt zu

$$\frac{M}{|\tau|^{1/2}} \sim \Psi_{\pm} \left(\frac{H}{|\tau|^{3 \cdot (1/2)}} \right)$$

Bemerkungen:

- mit $\tilde{M} \equiv M/|\tau|^{1/2}$ und $\tilde{H} \equiv H/|\tau|^{3 \cdot (1/2)}$ wird die Zahl der Variablen in der Zustandsgleichung um eins reduziert:

$$\tilde{M} = \Psi_{\pm}(\tilde{H})$$

- Widom

obige Relationen werden folgendermaßen verallgemeinert

$$\tilde{M} = \frac{M}{|\tau|^{1/2}} \Rightarrow \frac{M}{|\tau|^\beta} \quad \text{und} \quad \tilde{H} = \frac{H}{|\tau|^{3 \cdot (1/2)}} \Rightarrow \frac{H}{|\tau|^{\delta\beta}}$$

somit lautet die Zustandsgleichung

$$\tilde{M} = \Psi_{\pm}(\tilde{H}) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{H} = (\Psi_{\pm})^{-1}(\tilde{M})$$

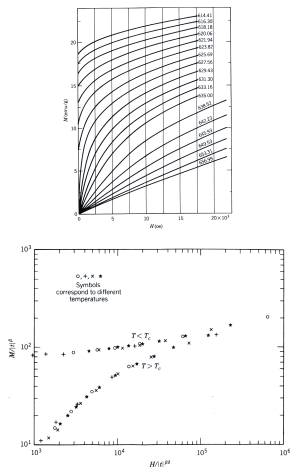
Bemerkungen:

- \tilde{M} heißt 'scaled magnetisation', \tilde{H} heißt 'scaled magnetic field'
- die Temperatur wurde 'wegskaliert'; sie ist aber implizit in \tilde{H} und \tilde{M} enthalten
- die Funktionen $\Psi_{\pm}(x)$ heißen Skalenfunktionen, sie sind universell; es gilt (ohne Beweis):

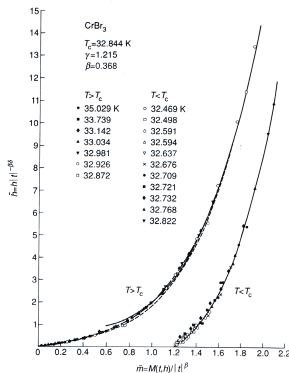
$$\lim_{x \rightarrow 0} \Psi_{+}(x) = 0$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \Psi_{+}(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} \Psi_{-}(x)$$

Experimente zur Skalenhypothese nach Widom



Magnetische Zustandsgleichung von Ni:
 (a) M vs. H (oben); (b) \tilde{M} vs. \tilde{H}
 (unten). Experimentelle Ergebnisse aus
 1926 (!); aus Ref. [3.4]



Magnetische Zustandsgleichung von
 CrBr_3 : \tilde{M} vs. \tilde{H} ; aus Ref. [3.9], nach
 Ref. [3.11]

- im Rahmen des Widom-Modells kann man (relativ leicht) zeigen, daß $\alpha = \alpha'$, etc.
die **Ungleichungen** zwischen den kritischen Exponenten als **Gleichungen** gelten; also, z.B.:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2 \quad \Rightarrow \quad \alpha + 2\beta + \gamma = 2$$

- die Richtigkeit der Skalenhypothese (die eigentlich eine *ad hoc* Annahme darstellt) wurde später durch die **Renormierungsgruppentheorie** belegt (**Wilson**, 1972)

Literatur

- 3.1 F. Schwabl, *Statistische Mechanik*, Springer (Berlin, 2000).
- 3.2 W. Gebhardt und U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Vieweg (Braunschweig, 1980).
- 3.3 W. Greiner, L. Neise, und H. Stöcker, *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Harri Deutsch (Frankfurt am Main, 1987).
- 3.4 K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley (New York, 1987), 2. Auflage.
- 3.5 W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme*, Springer (Berlin, 1992) 3. Auflage.
- 3.6 P.R. Roach, *Phys. Rev.* **170**, 213 (1968).
- 3.7 M.J. Buckingham and W.M. Fairbank, in *Progress in low temperature physics*, Vol. 3 (ed. C.J. Gorter), North Holland (Amsterdam, 1961).
- 3.8 T. Garschall, Projektarbeit aus "Statistischer Physik", TU Wien (2009); (vgl. <http://smt.tuwien.ac.at/teaching/statphys2/garschall.pdf>).
- 3.9 J.M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press (Oxford, 1992).
- 3.10 E.A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
- 3.11 J.T. Ho and J.D. Lister, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 603 (1969).
- 3.12 C.N. Yang and T.D. Lee, *Phys. Rev.* **87**, 404 (1952).
- 3.13 T.D. Lee and C.N. Yang, *Phys. Rev.* **87**, 410 (1952).