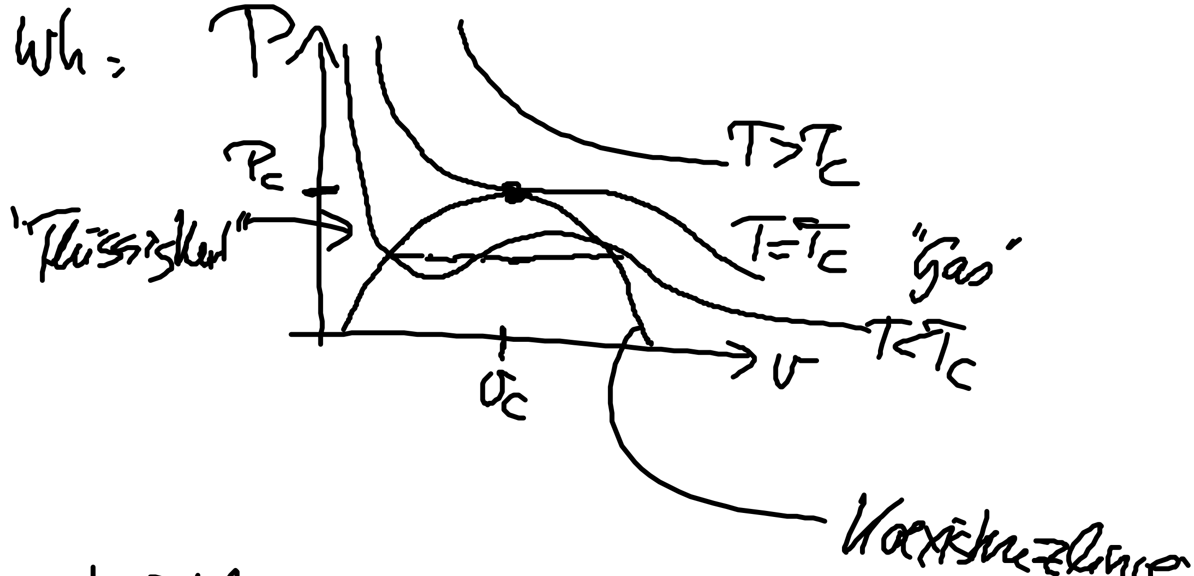
Wh.:



entwickle die vdW-Zustandsgleichung um den kritischen Punkt

$$\frac{(v_g - v_{fl})}{v_c} \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta} \qquad T<T_c$$

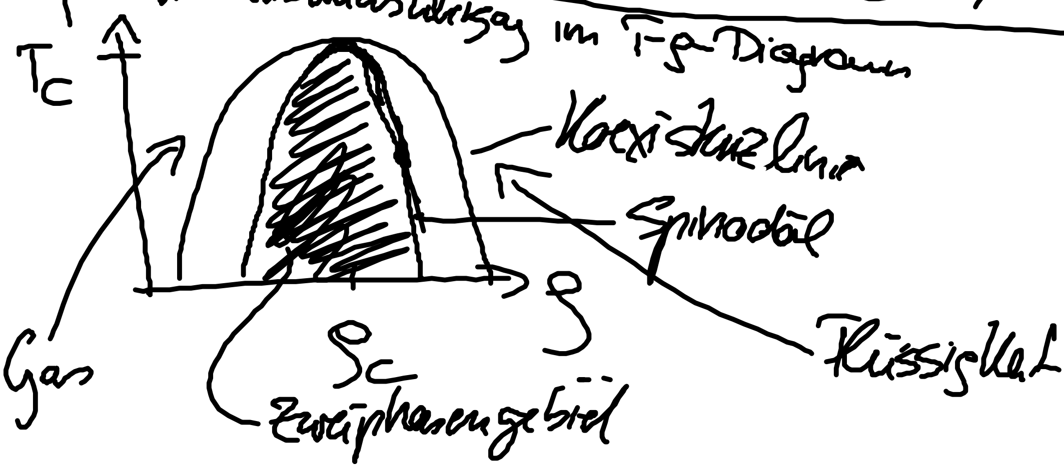
mit

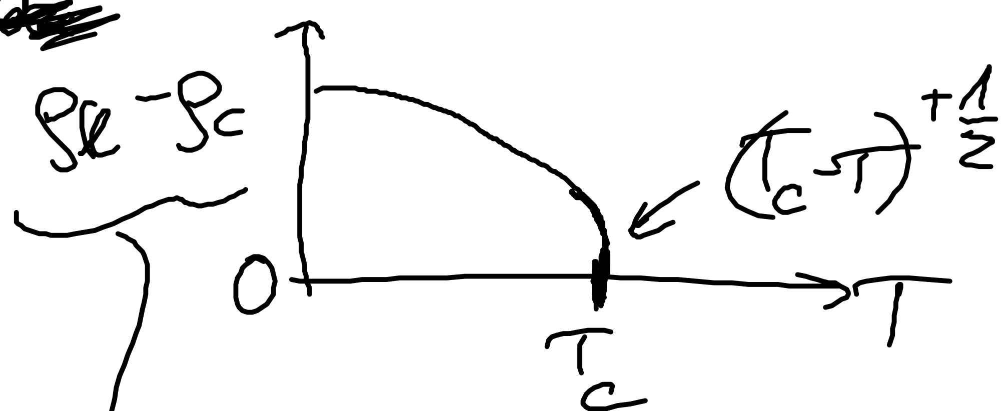
$$\beta = \frac{1}{2}$$

Derselbe Exponent ergibt sich, wenn man statt $v = \frac{V}{N}$ die Dichte betrachtet. $\rho = \frac{1}{v} = \frac{N}{V}$

also $\dfrac{\rho_{fl} - \rho_g}{\rho_c} \sim \left(\dfrac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta}$ mit $\beta = \frac{1}{2}$

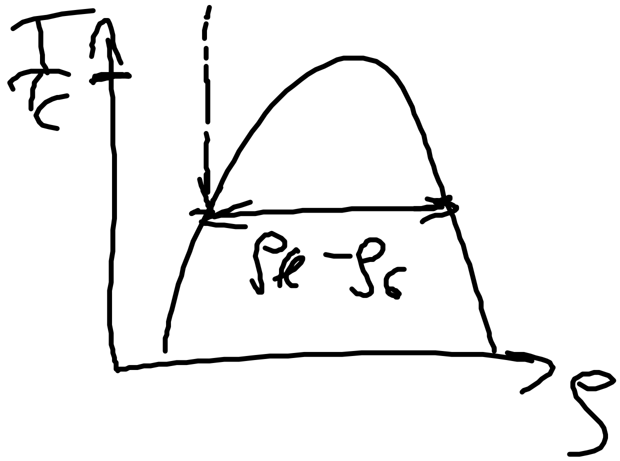
Kondensationsübergang im T-ρ-Diagramm





$\rho_{fl} - \rho_c$: „Ordnungsparameter" des Kondensationsübergangs

- ist Null in der Hochtemperaturphase (ungeordneten Phase)
- ist ungleich Null für tiefe Temperaturen

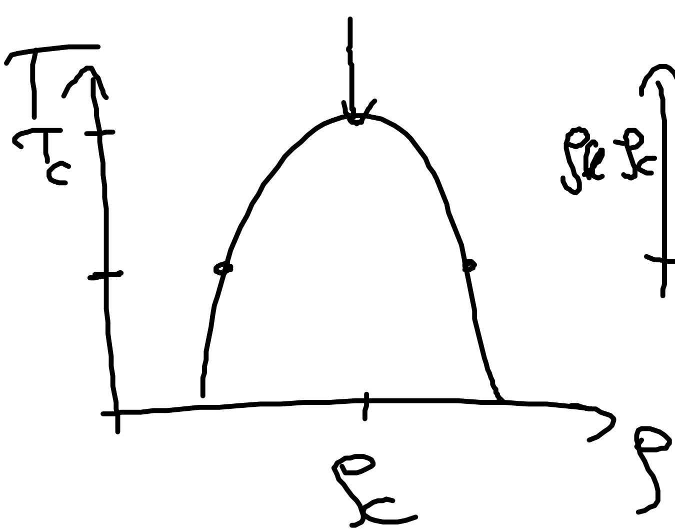


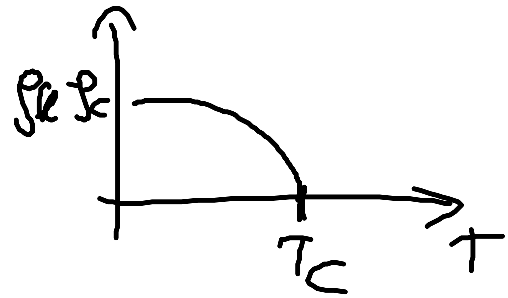
Bei einem solchen Abkühl-vorgang würde sich das System in 2 Phasen mit unterschiedl. ρ's aufspalten

$$\Delta\rho = \rho_{Fl} - \rho_G \neq 0$$

$\Longrightarrow$ Phasenübergang 1. Ordnung

(allg: unstetigen Änderung eines Ordnungsparameters)





$\rightarrow$ stetige Änderung des Ordnungsparameters (OP)

„Phasenübergang 2. Ordnung"

beachte: • Hier zeigt nicht nur der OP, sondern auch andere Größen ~~Potenzgesetz~~ verhalten!
• Es gibt divergierende Fluktuationen / Korrelation

vdW-Theorie

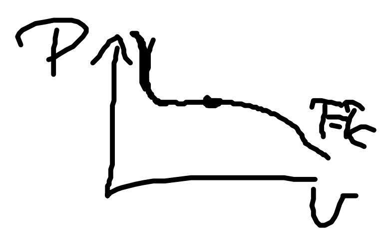
• Kompressibilität

$$K_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P} \underset{\substack{v=\frac{V}{N} \\ N=\text{const}}}{\Longrightarrow} K_T = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial P}$$

man findet $(T>T_c)$

$$K_T \sim (T-T_c)^{-\gamma} = \frac{1}{(T-T_c)^{\gamma}}$$

mit $\gamma = 1$



allgemeine Definition kritischer Exponenten

setze $\varepsilon = \dfrac{T - T_c}{T_c}$

Physikalische Größe

Kritischer Exponent $\varphi = \lim\limits_{\substack{\varepsilon \overset{>}{\to} 0 \\ T > T_c}} \left(\dfrac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln |\varepsilon|} \right)$ (*)

$\left(\underset{T < T_c}{\varepsilon \overset{<}{\to} 0} \right)$

Bemerkung

1) $F(\varepsilon) = \varepsilon^{\tilde{\varphi}}$

$\overset{(*)}{\Longrightarrow} \varphi = \tilde{\varphi}$

die allg. Formulierung schließt „logarithmische Divergenzen" mit ein

$F(\varepsilon) = \ln \varepsilon$

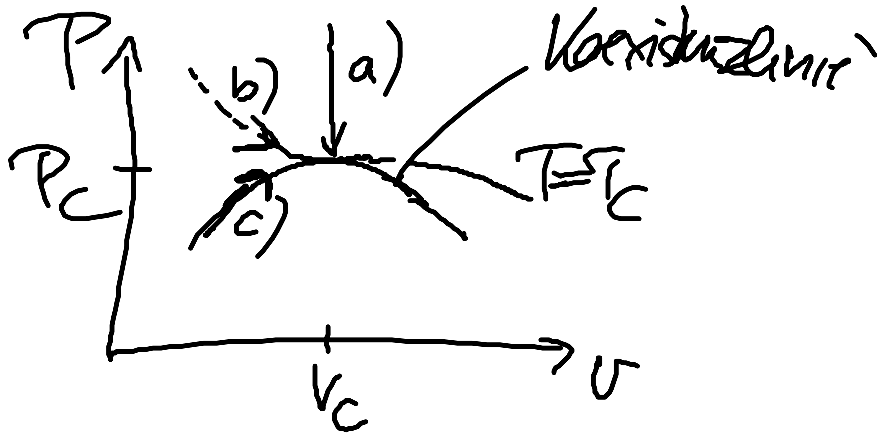
$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\ln(\ln \varepsilon)}{\ln \varepsilon} \overset{\text{L'Hospital}}{=} \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{d(\ln(\overbrace{\ln \varepsilon}^{x}))}{d(\underbrace{\ln \varepsilon}_{x})}$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{\ln \varepsilon} = 0$$

$\Longrightarrow \varphi = 0$

ii) Häufig hängen die Exponenten einer bestimmten Größe vom thermodyn. Pfad ab

Kondensation



3 Fälle

a) $\varepsilon \xrightarrow{>} 0$, $v = v_C$

b) $T = T_C$, $v \xrightarrow{\lessgtr} v_C$

c) $\varepsilon \xrightarrow{\lessgtr} 0$, $v = v^{\text{coex}}_{g(fl)}$

iii) Häufig vorkommende Bezeichnungen

- **Exponent β**

  ($\rightarrow$ Ordnungsparameter)

Kondensation: $(\rho_{fl} - \rho_c) \sim (-\varepsilon)^\beta$

Ferromagnetismus $\left(\begin{smallmatrix}\varepsilon < 0 \\ T < T_c\end{smallmatrix}\right)$

OP: Magnetisierung $\underline{M} = M \hat{e}_z$ $\quad M \sim (-\varepsilon)^\beta$

- Exponent γ

  (→ relevante Suszeptibilität

  → Kompressibilität (Kondensation) $\quad \kappa_T \sim \varepsilon^{-\gamma} \quad (v = v_c, \varepsilon > 0)$

  ebenso im Magneten! (magnet. Suszeptibilität)

- <u>Exponent ν</u>

  → Korrelationslänge (ξ)

Betrachte die räuml. Korrelations-

Funktion des Ordnungsparameters!

z.B. Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim \left[\langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle \right]$$

$$= \left[\langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle - \rho^2 \right]$$

mikroskop.

$$\hat{\rho}(\underline{r}_1) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}_1 - \underline{R}_i)$$

$$\langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \rangle = \text{const.} = \rho \quad \text{im}$$

homogenen System

in magnet. Systemen

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim \left[\langle \underline{S}(\underline{r}_1) \cdot \underline{S}(\underline{r}_2) \rangle - \langle \underline{S}(\underline{r}_1) \rangle \langle \underline{S}(\underline{r}_2) \rangle \right]$$

mikroskop. Magnetisierung

In der Nähe eines kritischen Punktes haben diese räuml. Korrelationsfunktion folgende Gestalt:

(Ornstein-Zernike-Theorie)

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|^{d-2+\eta}} e^{-\frac{|\underline{r}_1-\underline{r}_2|}{\xi}} \quad (**)$$

d : Raumdimension

η : Korrektur

mit ξ : Korrelationslänge

Die Korrelationslänge ξ divergiert

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu} = \frac{1}{\varepsilon^{\nu}} \quad (\varepsilon \gtrsim 0)$$

$T > T_c$

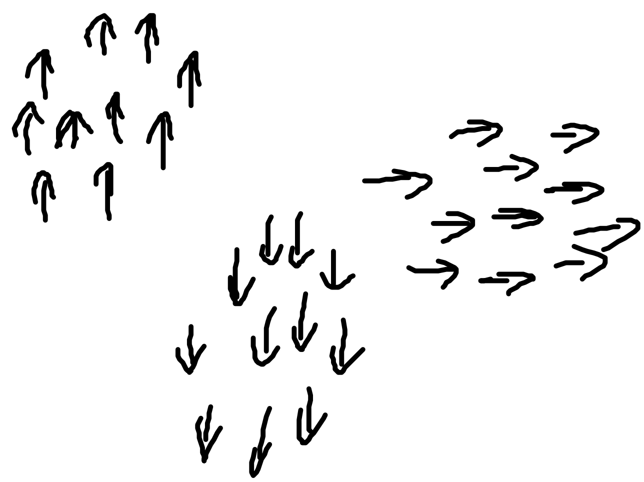
betrachte (**) mit $\xi \to \infty$

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|^{d-2+\eta}}$$

man sagt:

Korrelationen werden langreichweitig !

z.B. Ferromagnet bei $T \gtrsim T_c$



beachte:

$$\chi_T \sim \int d\underline{r}_{12}\, G(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

$T \to T_c$

wir wissen bereits $\chi_T \to \infty$

$$G(\underline{r}_1,\underline{r}_2) \sim \frac{1}{|\underline{r}_1-\underline{r}_2|^{3-2+\eta}} \quad \text{in 3D}$$

$\eta \approx 0.03$

$$\int d\underline{r}_{12}\; G(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = 4\pi \int_0^\infty dr_{12}\, \underbrace{r_{12}^2 \frac{1}{r_{12}}}_{r_{12}}$$

$\longrightarrow \infty$

Universalitätshypothese

(Griffiths, 1970)

Kritische Exponenten hängen nur ab von

- Raumdimension (d)
- Dimension des Ordnungsparameters (n)

$n = 1$ (scalar OP)

z.B. Kondensation (OP: $\Delta\rho$)

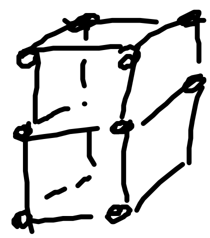
$\uparrow\downarrow$ Ising-Modell (Magnetisierung kann nur „rauf" oder „runter" sein)

Konzentration in einem binären System

$\underline{n=3}$

- Polarisation $\underline{P}$ eines Ferroelektrikums

- Magnetisierung $\underline{M}$ eines magnet. Festkörpers ohne starke Kristallanisotropie (Heisenberg-Modell)



- Reichweite der Wechselwirkung

sei $f(r)$ abstandsabhängiges Wechselwirkungspotential

$$f(r) \sim \frac{1}{r^{d+2+x}}$$

$x > 0$: "kurzreichweitige Wechselwirkung"

$x < \frac{d}{2} - 2$: "langreichweitig"

Fazit:

Die genaue Form der mikroskop. Wechselwirkungen spielt <u>keine</u> Rolle!

$\longrightarrow$ Kondensierendes Gas und Ising-Magnet haben <u>dieselben</u> kritischen Exponenten!

z.B. $n = 1$

Werte für krit. Exponenten

Ordnungsparameter:

$$m \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta}$$

$(T < T_c)$

vdW-Theorie $(n=1)$

$\beta = \frac{1}{2}$

Ising $(d=2)$

$\beta \approx 0.125$

Ising $(d=3)$

$\beta \approx 0.325$

Heisenberg $(d=3)$ $\beta \approx 0.365$