

Definitionen Kritischer Exponenten

→ Charakterisierung des Verhaltens bestimmte physikalische Größe dicht an einem PÜ 2. Ordnung (d.h. dicht an T_c)

allgemein: (unter der Annahme, daß die Temperatur der Kontrollparameter des PÜ ist)

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$$

Physikalische Größe

Exponent: $\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon}$, $\varepsilon > 0$
"Annäherung an den PÜ von oben"

$$\varphi' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(-\varepsilon)}$$
 , $\varepsilon < 0$
Annäherung von unten

Bemerkungen

i) Betrachte speziell Potenzgesetzverhalten

d.h. $F(\varepsilon) = \varepsilon^{\tilde{\varphi}}$ ($\varepsilon > 0$)

Einsetzen in die Definition $\Rightarrow \varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\tilde{\varphi} \ln \varepsilon}{\ln \varepsilon} = \tilde{\varphi}$

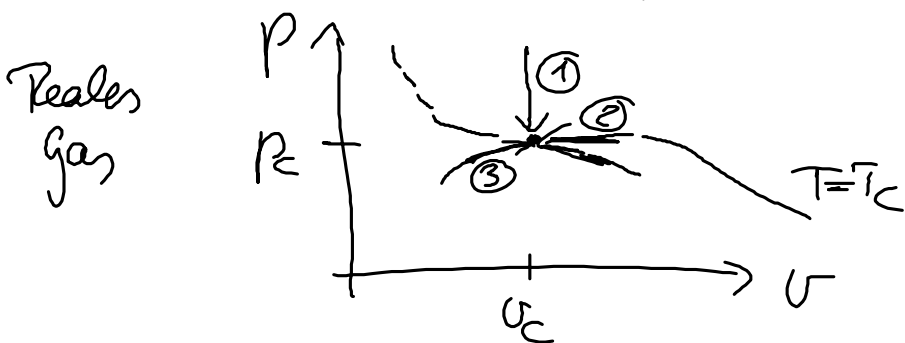
Die Definition ist aber allgemeiner; sie schließt insbesondere auch logarithmische Divergenzen ein!

z.B. $\varphi(\varepsilon) = \ln \varepsilon$

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(\ln \varepsilon)}{\ln \varepsilon} \stackrel{\text{L'Hospital}}{=} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{d \ln(\ln \varepsilon)}{d \ln \varepsilon} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\ln \varepsilon} = 0$$

(c) Häufig (aber nicht immer!) häufig die-
Expansions von Weg ab!

thermodynamisch



Zu unterscheiden:
(z.B. für $\varphi = \kappa_T$
Kompressibilität)

① $V = V_c, \varepsilon \rightarrow 0$

② $T = T_c, V \rightarrow V_c$

③ $\varepsilon \rightarrow 0, V = V_{\text{gas}}^{\text{coex}}$

Typische Beziehungen

• Ordnungsparameter

z.B. $v_{\text{gas}} - v_{\text{fl}} \sim (-\varepsilon)^\beta$ Reales Gas
oder $m \sim (-\varepsilon)^\beta$ Magnetisierung

Suszeptibilitäten

$\kappa_T \sim \varepsilon^{-\gamma}$ ($V = V_c, \varepsilon \rightarrow 0$)

$\kappa_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$ ($V = V_{\text{coex}}, \varepsilon \rightarrow 0$)

ebenso im Magneten!

Korrelationslänge

In der Nähe des kritischen Punktes haben relevante Korrelationsfunktionen (des Ordnungsparameters) folgende Gestalt

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim \frac{1}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|^{d+z+\eta}} e^{-\frac{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}{\xi(T)}}$$

d : Raumdimension
 $\xi(T)$: Korrelationslänge
 $\eta \neq 0$

Beispiele für $g(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$:

• Reales Fluid

lokale Dichte

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim (\langle \rho(\underline{r}_1) \rho(\underline{r}_2) \rangle - \langle \rho(\underline{r}_1) \rangle \langle \rho(\underline{r}_2) \rangle)$$

Dichte - Dichte - Korrelationsfunktion

homogenes System:

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim g(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$$

Paarkorrelationsfunktion

• Magnetisches System:

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \sim (\langle \underline{S}(\underline{r}_1) \cdot \underline{S}(\underline{r}_2) \rangle - \langle \underline{S}(\underline{r}_1) \rangle \langle \underline{S}(\underline{r}_2) \rangle)$$

↑
lokales magnet. Moment am Ort \underline{r}_1

Bei Annäherung an den Unit-Punkt
divergiert die Konditionszahl:

$$\zeta(\tau) \sim \varepsilon^{-\nu} \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

$$\text{bzw. } \zeta(\tau) \sim (-\varepsilon)^{-\nu'} \quad \varepsilon \leq 0$$

Folgerung für $g(\underline{N}_1, \underline{N}_2)$

$$g(\underline{N}_1, \underline{N}_2) = \frac{1}{|\underline{N}_1 - \underline{N}_2|^{d-2+\eta}} e^{-\frac{|\underline{N}_1 - \underline{N}_2|}{\xi}}$$

$$\longrightarrow \frac{1}{|\underline{N}_1 - \underline{N}_2|^{d-2+\eta}}$$

räumliche
Konditionen
werden
"langreichweitig"

z.B. $d=3$

$$\eta \approx 0.03$$

$$\Rightarrow g(\underline{N}_1, \underline{N}_2) \sim \frac{1}{|\underline{N}_1 - \underline{N}_2|^{1+0.03}}$$

Bemerkung zu η :

η misst die Abweichungen vom sogenannten "klassischen"
Verhalten ($\eta=0$), d.h. von der Ornstein-Zernike-Theorie.

Universalitätshypothese (Griffiths, 1970)

kritische Exponenten hängen nur ab von

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

Beispiele:

$n=1$: skalarer Ordnungsparameter

Dichtedifferenz (Reales Gas)

Magnet. System, in dem die Magnetisierung M
nur eine Richtung haben kann
(Ising-Modell)

$n=3$: 3-dim. Magnetisierungsvektor \underline{M}

• Reichweite der Wechselwirkung:

Sei $u(|r_1 - r_2|) \sim \frac{1}{|r_1 - r_2|^{d+2+\alpha}}$
Z-Teilchen-Wechselwirkung

$\alpha > 0$: Kurzreichweite WW

Z.B. in $d=3$
 $u(r) \sim -\frac{1}{r^6}$ (van-der-Waals-WW)

$$\alpha < \frac{d}{2} - 2$$

„langreichweitigen WW“

Z.B. Coulombpotential zur. entgegen gesetzte geladenen Teilchen
 $u(r) \sim -\frac{1}{r}$

Wichtige
"Werte für kritischer Exponenten"

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

Ising (n=1): $\beta \approx 0.325$ ($\beta \approx \frac{1}{3}$)
d=3

$\beta \approx 0.125$ ($\beta = \frac{1}{8}$)
d=2

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

Molekularfeldnäherung:

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

Suszeptibilität

$K \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\gamma$

Ising, d=3: $\gamma \approx 1.24$
d=2: $\gamma = 1.75$

Heisenberg, d=3: $\gamma \approx 1.36$

Molekularfeldnäherung:

$\gamma = 1$

Kondensationslänge $\xi \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu}$

Ising, d=3: $\nu = 0.63$
d=2: $\nu = 1$
Heisenberg, d=3: $\nu = 0.705$

Molekularfeld
 MF:
 $\nu = \frac{1}{2}$

Frage: Warum haben wir bei der Diskussion des Kondensations-PÜ im Rahmen der

Van-der-Waals-Theorie die
kritischen Exponenten der MF-Näherung geklärt?

III, 3. Interpretation der vdw-Theorie als "Meanfield"-Theorie

MF-Theorie: Wichtiges Konzept in der gesamten Statistischen
Physik

typisch:

ersetze mikroskopische Teilchenwechselwirkung durch ein
effektives Feld mit unendlicher Reichweite!

⇒ Vielteilchenproblem wird zum
effektiven Einteilchenproblem

⇒ Faktorisierung der Zustandssumme

⇒ Problem exakt lösbar

Illustration beim realen Gas

Annahme: $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij})$

↑
mikroskopische Hamiltonian

Abstand

z.B. Lennard-Jones
 $u = \left(\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^6 \right) \epsilon$

MF-Näherung:

$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_{ij}) \rightarrow \sum_{i=1}^N \bar{u}(r_i)$
effektiver Eindeutchenbeitrag?

Definition des effektiven Potentials $\bar{u}(r_i)$

(effektives Feld, Molekularfeld)
" " " " " " " "

$\bar{u}(r_i) = \begin{cases} \infty, & r < 6 & \text{"hard core" Beitrag der Repulsion} \\ -\bar{u}_0, & r > 6 & \text{Beitrag der Attraktion} \end{cases}$
mit $\bar{u}_0 > 0$

Annahme dabei:

translativsymmetrisches System \rightarrow Effektives Feld

ist an allen Orten gleich

\rightarrow wir können ein Teilchen am Ursprung betrachten

Bemerkung zum attraktiven Beitrag:

$\bar{u}_0 = \bar{u}_0(\rho)$

da ja \bar{u}_0 von den attraktiven Wechselwirkungen mit den anderen Teilchen herkommt.

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{MF}}$$

$$H^{MF} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \bar{u}(r_i)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \bar{u}(r_i)}$$

Faktorisierung
der
Zustandssumme!

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dr_1 e^{-\beta \bar{u}(r_1)} \int dr_2 e^{-\beta \bar{u}(r_2)} \dots \int dr_N e^{-\beta \bar{u}(r_N)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int dr e^{-\beta \bar{u}(r)} \right)^N$$

betrachte:

$$\int dr e^{-\beta \bar{u}(r)} = 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 e^{-\beta \bar{u}(r)}$$

$$e^{-\beta \bar{u}(r)} = \begin{cases} 0, & r < b \\ e^{+\beta \bar{u}_0}, & r > b \end{cases}$$

$$= \dots = e^{\beta \bar{u}_0} \left(V - \frac{4\pi b^3}{3} \right)$$

$$\Rightarrow Z_H = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \left(\left(V - \frac{4\pi b^3}{3} \right) e^{\beta \bar{u}_0} \right)^N$$

MF - Ergebnis für die Zustandssumme

Freie Energie: $F = -k_B T \ln Z_H = -k_B T \ln (\lambda^{-3N} N!) - k_B T N \ln \left(\left(V - \frac{4\pi b^3}{3} \right) e^{\beta \bar{u}_0} \right)$

Daraus Druck:

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

$$= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \left(N \ln \left(V - \frac{4\pi b^3}{3} \right) + N \beta \bar{u}_0 \right)$$

heute $\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial V} = \frac{\partial \bar{u}_0}{\partial g} \frac{\partial g}{\partial V}$

$$\boxed{g = \frac{N}{V}}$$

$$p = \dots = N k_B T \left(\frac{1}{V - \frac{4\pi b^3}{3}} - \beta \frac{g}{V} \frac{\partial \bar{u}_0}{\partial g} \right)$$

definiere: $\frac{\partial \bar{u}_0}{\partial g} = \bar{a}$, $\frac{4\pi b^3}{3N} = \bar{b}$

$$\Rightarrow \boxed{p = \frac{k_B T}{v-b} - \frac{a}{v^2}}, \quad v = \frac{1}{\rho}$$

sieht genauso aus
wie vdW-Gleichung.

Damit ist gezeigt:

→ vdW-Theorie des realen Gases entspricht
einer Molekularfeldtheorie

⇒ vdW-Theorie liefert dieselbe kritische
Expansion wie MF-Theorie

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1, \quad \nu = \frac{1}{2}$$
