

Definition kritischer Exponenten

→ Charakterisierung des Verhaltens kritischer physikalischer Größe durch ein PÜ z. Ordnung (d.h. durch ein T_c)

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

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

Exponent: $\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon}$, $\varepsilon > 0$

↑ Physikalische Größe
"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

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

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

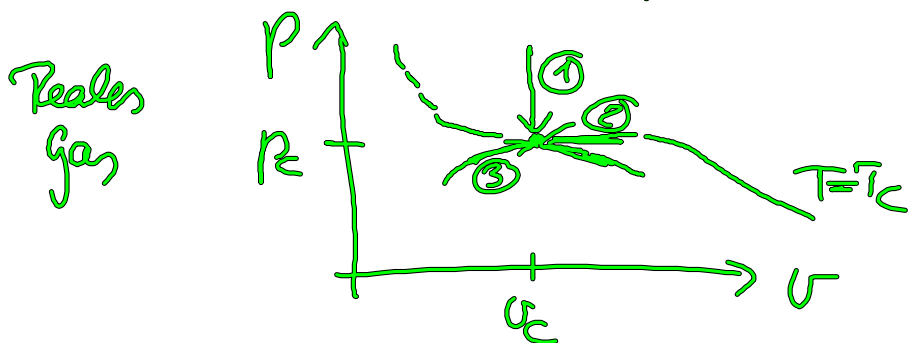
Die Definition ist aber allgemeiner; sie schließt insbesondere auch logarithmische Divergenzen ein!

z.B. $\mathcal{F}(\varepsilon) = \ln \varepsilon$

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

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

thermodynamisch



Zu unterscheiden:
(z.B. für $\mathcal{F} = \kappa_T$
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

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

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

• Magnetische 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:

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

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

Folgerung für $\zeta(\nu_1, \nu_2)$

$$\zeta(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{|\nu_1 - \nu_2|^{d-2+\eta}} e^{-\frac{|\nu_1 - \nu_2|}{\xi}}$$

$$\longrightarrow \frac{1}{|\nu_1 - \nu_2|^{d-2+\eta}}$$

räumliche
Konditionen
werden
„langreichweitig“!

z.B. $d=3$

$$\eta \approx 0.03$$

$$\Rightarrow \zeta(\nu_1, \nu_2) \sim \frac{1}{|\nu_1 - \nu_2|^{1+0.03}}$$

Bemerkung zu η :

η misst die Abweichungen von 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

Dickdilatanz (Reales Gas)

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

$n=3$: 3-dim. Magnetisierungsvektor M

• Reichweite der Wechselwirkung:

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

$\alpha > 0$: kurzreichweitige WW

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

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

„langreichweitige WW“

Z.B. Coulombpotential zur. aufgel. gelad. Teilchen
 $u(r) \sim -\frac{1}{r}$

Wichtige
 Werte für kritischer Exponenten

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

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, $d=3$: $\nu = 0.675$

$d=2$: $\nu = 1$

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 unendlichem 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

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?

z.B. Lennard-Jones

$$u = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \epsilon$$

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

(effektives Feld, Molekularfeld)

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

mit $\bar{u}_0 > 0$

Annahme dabei:

translativsymmetrisches System \rightarrow Effektives Feld

ist an allen Orten gleich

\rightarrow wir können ein Teilchen am Ursprung lokalisieren

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:

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H^{MF}}$$

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

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \bar{u}(x_i)}$$

Faktorisierung
der
Zustandssumme!

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx_1 e^{-\beta \bar{u}(x_1)} \int dx_2 e^{-\beta \bar{u}(x_2)} \dots \int dx_N e^{-\beta \bar{u}(x_N)}$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \left(\int dx e^{-\beta \bar{u}(x)} \right)^N \dots \int dx_N e^{-\beta \bar{u}(x_N)}$$

betrachte:

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

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

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

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

MF - Ergebnis für die Zustandssumme

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

Daraus Druck:

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

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

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

$$\left[p = \frac{N}{V} \right]$$

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

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

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

sieht genauso aus
wie vdW-Gleichung!

Damit ist gezeigt:

→ vdW-Theorie des realen Gases entspricht
einer Molekularfeldtheorie

→ vdW-Theorie liefert dieselben kritischen
Exponenten wie MF-Theorie

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