

11.3 Landautheorie

• Klass. Theorie für krit. Phänomene, am Bsp:

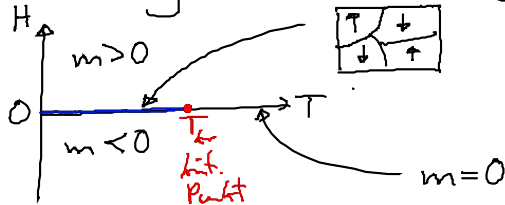
a) Übergang Para-/Ferromagnet

• neue Variable: m ... molares magnet. Moment
= verallg. Wegvariable

→ $g(T, P, m)$... freie Enthalpie magnet. Arbeitsdifferential

• Differential: $dg = -s dT + v dP + \mu_0 H dm$ (11.3) $[H \parallel m]$
(äußeres) Magnetfeld
= verallg. Kraft

• Phasendiagramm: (in Analogie zu P - T -Diagramm)



$H=0$: $T > T_{kr}$: $m=0$

$T < T_{kr}$: $\pm m$ (Koexistenz von spontanem m)

• Beseidg: m ... „Ordnungsparameter“ = $\begin{cases} 0, & \text{Hochtemperaturphase} \\ \neq 0, & \text{Tief " "} \end{cases}$

b) nahe am krit. Punkt: ($H=0$)

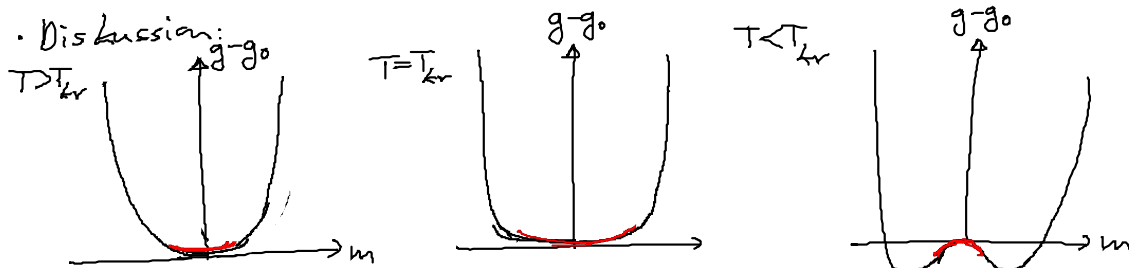
• m klein $\xrightarrow{\text{Taylor}}$ $g(T, P, m) = g_0(T, P) + am^2 + bm^4$ (11.4)

(i) Symmetrie: $g(m) = g(-m) \rightarrow m^n, n=2,4,\dots$

(ii) Stabilität für $m \rightarrow \pm\infty \rightarrow b > 0$
 $\xrightarrow{\text{Taylor}}$

$$(ii) \alpha(T, p) \xrightarrow{\lim_{T \rightarrow T_{kr}}} a = a_0 (T - T_{kr})$$

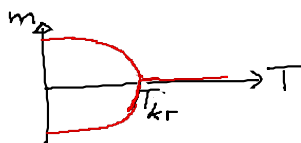
$$g = g_0 + a(T - T_{kr})m^2 + bm^4 \quad (11.5)$$



Minimum: $\frac{\partial g}{\partial m} = 0, \frac{\partial^2 g}{\partial m^2} > 0$

$$\rightarrow m(T) = \begin{cases} 0, & T > T_{kr} \\ \pm \sqrt{\frac{a_0}{2b}} (T_{kr} - T)^\beta, & \beta = \frac{1}{2} \quad T < T_{kr} \end{cases} \quad (11.6)$$

... pÜ 2. Ordnung, β ... krit. Exponenten



c) kritische Exponenten & 2. Ableitungen für $T = T_{kr}$

• Exponenten:
 (i) $\alpha, \alpha' \leftrightarrow c_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_{p, m \rightarrow 0}$

$$\Delta c_p = c_p - c_p^0 \underset{m \rightarrow 0}{\overset{0. \&}{m = m(T)}} \begin{cases} 0, & T > T_{kr} \\ -\frac{a_0}{b}, & T < T_{kr} \end{cases} \quad (11.7)$$

Sprung $\rightarrow$ pÜ 2. Ordnung

Übers.: $\Delta c_p \sim \begin{cases} (T - T_{kr})^{-\alpha'}, & \alpha' = 0, T > T_{kr} \\ (T_{kr} - T)^{-\alpha}, & \alpha = 0, T < T_{kr} \end{cases} \quad (11.8)$

$\alpha, \alpha' \dots$ krit. Exponenten

$$(ii) \boxed{\mu, \mu'} \longrightarrow \chi^{-1} = \left(\frac{\partial H}{\partial m} \right)_{T, \mu, m \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial m^2} \right)_{T, \mu, m \rightarrow 0} \quad (11.9)$$

χ ... molare magnet. Suszeptibilität
 $(m = \chi H, T > T_{kr})$

$$\chi^{-1} \stackrel{\text{o.B.}}{=} \begin{cases} 2a_0(T-T_{kr})^{\beta'}, & \mu' = 1, T > T_{kr} \\ 4a_0(T_{kr}-T)^{\beta}, & \mu = 1, T < T_{kr} \end{cases} \quad (11.10)$$

$$\chi \rightarrow \infty, T \rightarrow T_{kr} \text{ mit } \mu = \mu' = 1$$

$$(iii) \boxed{\delta} \longleftrightarrow H = \left(\frac{\partial g}{\partial m} \right)_{T, T_{kr}}$$

$$\stackrel{\text{o.B.}}{\longrightarrow} \boxed{m = \pm \left(\frac{1}{4b} \right)^{1/3} |H|^{1/\delta}, \delta = 3, T = T_{kr}} \quad (11.11)$$

• Bemerkungen:

(i) krit. Exp.: Experiment $\neq$ Landau

Grd.: Landau = „Mean-Field“ Theorie, vernachlässigt
 Flukt. in m

(ii) krit. Exp.: Universalität, nur abhängig von

Dimension des Raumes / Ordnungsparameters

Grd.: weitreichende Korrelationen der Fluktuation

$\longrightarrow$ Theorie der Renormierungsgruppe: Wilson, Kadanoff,
 1982: Nobel-Preis, Fischer

• vdW-Flüssigkeit nahe T_{kr} : o.B.

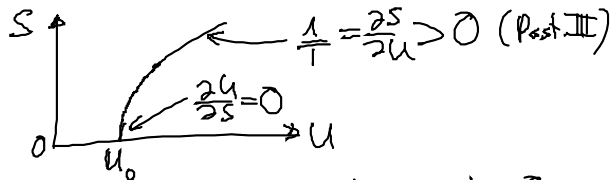
$$\text{jetzt: } \begin{matrix} m \rightarrow \Delta v \\ H \rightarrow p \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \Delta v = v_g - v_l &\sim (T_{kr} - T)^{1/2} \longrightarrow \beta = \frac{1}{2} \\ \chi_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} &\sim T - T_{kr} \longrightarrow \mu = \mu' = 1 \\ v - v_{kr} &\sim (p_{kr} - p)^{1/3} \longrightarrow \delta = 3 \text{ bei } T = T_{kr} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta v = v_g - v_l &\sim (T_{kr} - T)^{1/2} \\ \chi_T^{-1} = -v \frac{\partial p}{\partial v} &\sim T - T_{kr} \\ v - v_{kr} &\sim (p_{kr} - p)^{1/3} \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \text{analog der} \\ \text{Phasenübergänge} \end{array}$$

12. Das Nernstsche Postulat

12.1 Formulierung und Interpretation

Für jeden Variablenatz $\{V, N_1, \dots, N_k\}$ existiert genau ein Punkt mit $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_k} = 0$ und $S=0$



Folgerg: $S = k_B \ln g(U, V, N_k) \geq 0$

→

$U_0 \dots$ Grundzustatsenergie mit $g(U_0, V, N_k) = 1$
 → Grundzustand ist nicht entartet und wird bei $T=0$ angenommen

Abschwächg: Entang in QM → im TD Limes: $\frac{g(U_0, \dots)}{N} \rightarrow 0$

Überprüfung durch exp. Bestätigung von Folgerg?

12.2 Folgerungen für 2. Ableitungen

a) spezifische Wärme:

Nernst/Planck: $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V, N) = 0 \Leftrightarrow S \sim T^\alpha, \alpha > 0$

$$\rightarrow \begin{aligned} c_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, T \rightarrow 0 \\ c_p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, T \rightarrow 0 \end{aligned}$$

b) andere 2. Ableitungen:

Hint: $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \stackrel{\text{Max}}{\sim} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \rightarrow 0, T \rightarrow 0$

→ isochore Spgskoeff

$$\beta(T, V) = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \stackrel{\text{o.B.}}{=} \frac{\alpha}{P \kappa_T} \rightarrow 0, T \rightarrow 0 \quad (11.3)$$

• Mit $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \stackrel{\text{Max}}{\underset{\text{well}}{=}} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, T \rightarrow 0$

→ therm. Ausdehnkoeff

$$\alpha(T, P) = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow 0, T \rightarrow 0 \quad (11.4)$$

• damit:

$$\frac{C_p - C_v}{T} \stackrel{(8.22)}{=} \frac{V \alpha^2}{\kappa_T} \rightarrow 0, T \rightarrow 0 \quad (11.5)$$

vgl. ideales Gas: $C_p - C_v = R$, ungültig für $T \rightarrow 0$, klar!!

c) weitere Folgerungen:

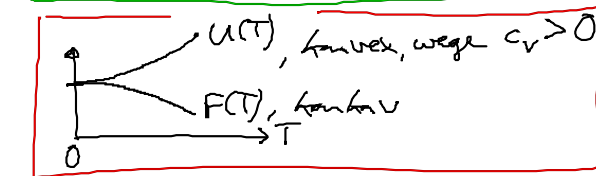
(i) $F = U - TS \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} F = \lim_{T \rightarrow 0} U \quad (11.6)$

(ii) $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (11.7) \quad (12.x)!!!$

$$= \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - \lim_{T \rightarrow 0} \underbrace{\left(T \frac{\partial S}{\partial T} \right)}_{\sim C_v = 0} - \underbrace{\lim_{T \rightarrow 0} S}_{=0} = 0 \quad (11.8)$$

$$\rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0 \quad (11.9)$$

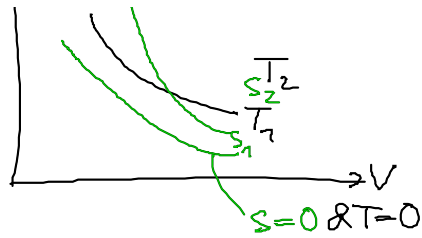
also:



12.3 Zur Unerreikbaarheit des absol. Nullpunkts

• Nernst-Post. $\rightarrow T=0$ -Iso-Theme $\equiv S=0$ -Adiabate

P_4 $|||$



→ Bei reversiblen adiabatischen Prozesse wird $T=0$ nicht erreicht

Beweis: Start bei $T \neq 0$ auf $S \neq 0 \rightarrow$ kein Schnittpunkt
mit $T=0=S$ möglich

momentan: adiabate Entmagnetisierung
 $\rightarrow 15 \mu K$