E

Wechselwirkende Systeme

Interacting Systems

30 Virial-Entwicklung

Dies ist eine Entwicklung für kleine Dichten, ausgehend von einer Entwicklung nach Potenzen von $\mathrm{e}^{\beta\mu}$.

30 Virial Expansion

This is an expansion for small densities starting from an expansion in powers of $\mathrm{e}^{\beta\mu}$.

30.a Großkanonisches Potential

Wir entwickeln die großkanonische Zustandssumme nach den Beiträgen zu verschiedenen Teilchenzahlen

30.a Grand canonical potential

We expand the grand canonical partition function by summing the contributions for various particle-numbers

$$Y = \sum_N Z(T,V,N)\mathrm{e}^{N\mu/k_\mathrm{B}T} = 1 + Z(T,V,1)\mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T} + Z(T,V,2)\mathrm{e}^{2\mu/k_\mathrm{B}T} + ... \tag{30.1}$$

Dies ist keine gute Entwicklung, da man bis zu sehr großen Teilchen-Zahlen gehen müsste. Weitaus besser ist es, den Logarithmus davon zu nehmen,

This is not a good expansion, since one has to sum up to very large particle numbers. It is much better to expand its logarithm

$$\ln Y = \underbrace{Z(1)\mathrm{e}^{\mu/k_\mathrm{B}T}}_{\substack{\text{Einteilchen-Problem}\\ \text{one-particle problem}}} + \underbrace{(Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1))\mathrm{e}^{2\mu/k_\mathrm{B}T}}_{\substack{\text{Zweiteilchen-Problem}\\ \text{two-particle problem}}} + ... \tag{30.2}$$

Die potentielle Energie sei eine Summe von zwei-Teilchen-Potentialen

The potential energy be a sum of two-particle interactions,

$$H_\mathrm{pot} = \sum_{i<j} W(x_i - x_j). \tag{30.3}$$

Dann folgt für das klassische System

Then one obtains for the classical system

$$Z_\mathrm{kl}(1) = \frac{V}{\lambda^3}, \tag{30.4}$$

$$Z_\mathrm{kl}(2) = \frac{1}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x_1\mathrm{d}^3x_2\mathrm{e}^{-\beta W(x_1-x_2)} \tag{30.5}$$

$$\begin{aligned} Z_\mathrm{kl}(2) - \frac{1}{2}Z_\mathrm{kl}^2(1) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x_1\mathrm{d}^3x_2\left(\mathrm{e}^{-\beta W(x_1-x_2)} - 1\right) \\ &= \frac{V}{2\lambda^6}\int \mathrm{d}^3x\left(\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1\right). \end{aligned} \tag{30.6}$$

Man bezeichnet

One calls

$$b_{\mathrm{kl}}(T) = -\frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3x(\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1) \tag{30.7}$$

als zweiten Virialkoeffizient und schreibt allgemein (auch im quantenmechanischen Fall)

the second virial coefficient and writes generally (including the quantum case)

$$Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1) = -\frac{V}{\lambda^6}b(T). \tag{30.8}$$

30.b Zustandsgleichung

30.b Equation of state

Wir können hieraus die Zustandsgleichung bestimmen,

From this expression we can determine the equation of state

$$\begin{aligned}
\frac{PV}{k_{\mathrm{B}}T} &= \ln Y = \frac{V\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3} - \frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + O(\frac{\mathrm{e}^{3\beta\mu}}{\lambda^9}), && (30.9)\\
N &= \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Y}{\partial\mu} = \frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} - 2\frac{V\mathrm{e}^{2\beta\mu}}{\lambda^6}b(T) + ... && (30.10)\\
\frac{V}{\lambda^3}\mathrm{e}^{\beta\mu} &= N + 2V\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^2 b(T) + ... = N + 2b(T)\frac{N^2}{V} + ... && (30.11)
\end{aligned}$$

und damit

and therefore

$$\frac{P}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{N}{V} + b(T)\frac{N^2}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{30.12}$$

Diese Entwicklung heißt Virial-Entwicklung. Wir bemerken, dass wir in Gl. (17.3) bereits für das ideale Quanten-Gas

This expansion is called virial expansion. We note that we obtained for the ideal quantum gas in eq.(17.3)

$$b_{\mathrm{id.qu.}} = \mp\frac{\lambda^3}{\sqrt{32}(2S+1)} \tag{30.13}$$

gefunden haben. Eine einfache Näherung für $b_{\mathrm{kl.}}(T)$ ist die folgende: Das Potential sei stark abstoßend für $|x_{12}| < c$ und schwach anziehend für $|x_{12}| > c$

A simple approximation for $b_{\mathrm{kl}}(T)$ is the following: The potential be strongly repelling for $|x_{12}| < c$ and weakly attractive for $|x_{12}| > c$

$$\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1 = \begin{cases} -1 & |x| \le c, \\ -\beta W(x) & |x| > c. \end{cases} \tag{30.14}$$

Dann folgt

Then one obtains

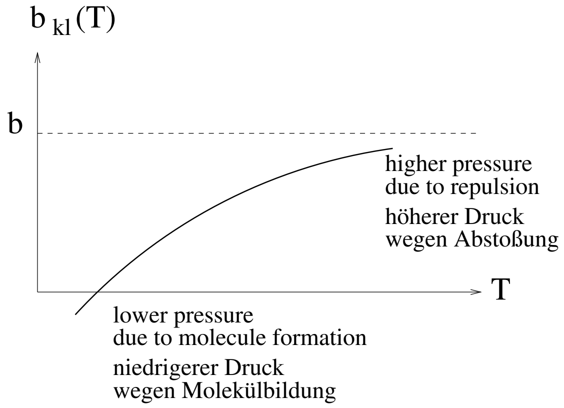
$$b_{\mathrm{kl}}(T) = b - \frac{a}{k_{\mathrm{B}}T}, \tag{30.15}$$

wobei $b = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}c^3$ das vierfache Volumen der harten Kugeln ist und $a = -\frac{1}{2}\int_{r>c}\mathrm{d}^3rW(r)$. Bei Anziehung ist $W < 0$, $a > 0$.

where $b = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}c^3$ is four times the volume of the hard sphere and $a = -\frac{1}{2}\int_{r>c}\mathrm{d}^3rW(r)$. In case of attraction one has $W < 0$, $a > 0$.

$b_{\mathrm{kl}}(T)$ *gegen* T.

$b_{\mathrm{kl}}(T)$ *versus* T.



31 Phasengleichgewichte

31 Phase Equilibria

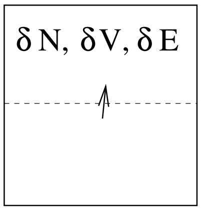
31.a Ein Stoff

31.a One component

Der Zustand eines homogenen Körpers im Gleichgewicht wird in der Regel durch Angabe von extensiven Größen, z.B. Energie, Volumen und Teilchenzahl festgelegt. Es kann allerdings geschehen, dass bei Vorgabe dieser Größen der Körper nicht homogen ist, sondern in zwei sich berührende Zustände zerfällt, die unterschiedliche Eigenschaften, z.B. unterschiedliche Dichte haben. Solche Zustände bezeichnet man als verschiedene Phasen eines Stoffes.

The state of a homogeneous body in equilibrium is normally determined by giving the extensive quantities, e.g. energy, volume and particle number. It can happen that given these quantities the body is not homogeneous but consists of two states in touch with each other, which have different properties, as e.g. different density. Such states are called different phases of a component.

Diese Phasen müssen wie alle Körper im Gleichgewicht die gleiche Temperatur, den gleichen Druck und das gleiche chemische Potential haben. Das ergibt sich daraus, dass die Entropie des Gesamtsystems ein Maximum haben muss.



These phases have as all substances in equilibrium the same temperature, the same pressure and the same chemical potential. This is due to the fact that the entropy of the total system assumes its maximum.

Bringt man also die Energie δE, die Teilchenzahl δN und das Volumen δV von einer Phase in die andere, so ist die Änderung der gesamten Entropie

If one increases the energy of one phase by δE, its particle number by δN, and its volume by δV, then the change of the total entropy is

$$\delta S_{\text{tot}} = \underbrace{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)}_{0} \delta E - \underbrace{\left(\frac{\mu}{T} - \frac{\mu'}{T'}\right)}_{0} \delta N + \underbrace{\left(\frac{P}{T} - \frac{P'}{T'}\right)}_{0} \delta V, \tag{31.1}$$

woraus dann

which yields

$$T = T', \quad P = P', \quad \mu = \mu' \tag{31.2}$$

folgt. Drückt man die chemischen Potentiale als Funktion von Druck und Temperatur aus, so erhält man die Gleichgewichtsbedingung

. If one expresses the chemical potentials as function of pressure and temperature, then one obtains the condition of equilibrium

$$\mu(P,T) = \mu'(P,T). \tag{31.3}$$

Diese Gleichung definiert die Koexistenzkurve $P(T)$ zweier Phasen, wie z.B. zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase. Hat man drei Phasen im Gleichgewicht wie am Tripelpunkt, dann gilt

This equation defines the coexistence curve $P(T)$ of two phases, as for example for the gaseous and the liquid phase. If there are three phases in equilibrium as at the triple point, then one has

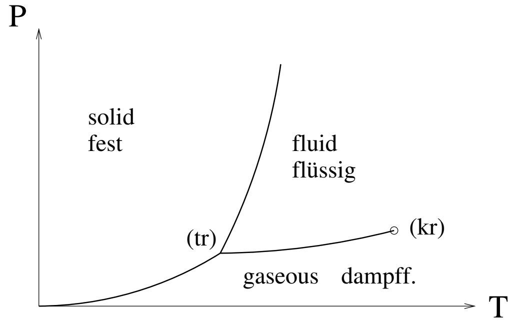
$$\mu(P,T) = \mu'(P,T) = \mu''(P,T). \tag{31.4}$$

Diese beiden Gleichungen definieren dann den Tripelpunkt.

These two equations define the triple point

Schematisches Phasendiagramm

Schematic phase diagram



Latente Wärme Wir betrachten den Übergang von δN Teilchen aus der gestrichenen Phase in die ungestrichene. Dann nimmt das System die Wärme

Latent heat We consider the transition of δN particles from the primed phase to the unprimed one. Then the system absorbs the heat

$$\delta Q = T\left(\left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial S'}{\partial N'}\right|_{P,T}\right)\delta N = T\left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'}\right)\delta N \tag{31.5}$$

auf und sein Volumen nimmt zu um

and its volume increases by

$$\delta V = \left(\left.\frac{\partial V}{\partial N}\right|_{P,T} - \left.\frac{\partial V'}{\partial N'}\right|_{P,T}\right)\delta N = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'}\right)\delta N \tag{31.6}$$

Nun ist

Now we have

$$N\mathrm{d}\mu + S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}P = 0, \tag{31.7}$$

also

thus

$$\mathrm{d}\mu = -\frac{S}{N}\mathrm{d}T + \frac{V}{N}\mathrm{d}P = -\frac{S'}{N'}\mathrm{d}T + \frac{V'}{N'}\mathrm{d}P = \mathrm{d}\mu', \tag{31.8}$$

also

thus

$$\left(\frac{S}{N} - \frac{S'}{N'}\right)\mathrm{d}T = \left(\frac{V}{N} - \frac{V'}{N'}\right)\mathrm{d}P \tag{31.9}$$

längs der Koexistenzkurve. Daraus folgt die Beziehung von Clausius und Clapeyron

along the coexistence curve. From this we obtain the relation of Clausius and Clapeyron

$$\frac{\delta Q}{\delta V} = T\frac{\mathrm{d}P(T)}{\mathrm{d}T}, \tag{31.10}$$

die einen Zusammenhang herstellt zwischen der latenten Wärme δQ, der Volumenänderung δV und der Änderung des Druckes längs der Koexistenzkurve mit der Temperatur.

which gives a connection between the latent heat δQ, the volume change δV and the change of pressure along the coexistence curve as the temperature is changed.

Beispiel: Wir betrachten das Gleichgewicht eines Stoffes mit seinem Dampf. Das Volumen im festen oder flüssigen Zustand ist vernachlässigbar. Setzen wir für die Dampfphase die ideale Gasgleichung an, $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$, was für den Übergang $P\delta V = k_{\mathrm{B}}T\delta N$ impliziert, so folgt mit $q = \delta Q/\delta N$

Example: We consider the equilibrium of a substance with its vapor. The volume of the solid or liquid state be negligible. If we assume the ideal gas equation $PV = Nk_{\mathrm{B}}T$ for the vapor phase, which implies for the transition $P\delta V = k_{\mathrm{B}}T\delta N$, then we obtain with $q = \delta Q/\delta N$

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{q\delta N}{T\delta V} = \frac{qP}{k_{\mathrm{B}}T^2}. \tag{31.11}$$

Falls q annähernd konstant ist, folgt

If q is approximately constant, then one has

$$P(T) = P_0 e^{-q/(k_B T)}. \tag{31.12}$$

31.b Mehrere Stoffe

Hat man n Stoffe (mit Gesamtteilchenzahlen N_1, ... N_n) und m Phasen, so gilt

31.b Several components

For n different substances (components) (with total particle numbers N_1, ... N_n) and m phases, one has

$$\mu_1 = \mu_1' = ... = \mu_1^{(m-1)}, \tag{31.13}$$

$$... \tag{31.14}$$

$$\mu_n = \mu_n' = ... = \mu_n^{(m-1)}. \tag{31.15}$$

Das sind insgesamt $n(m-1)$ Gleichungen. Als Variable haben wir P und T, sowie $m(n-1)$ unabhängige Konzentrationen. Damit bleiben

These are in total $n(m-1)$ equations. Variables are P and T and the $m(n-1)$ independent concentrations. Then there remain

$$f = 2 + m(n-1) - n(m-1) = 2 + n - m \tag{31.16}$$

freie unabhängige Variable. (Gibbssche Phasenregel). Für einen Stoff ($n = 1$) hatten wir das schon oben gefunden. Betrachten wir noch eine gesättigte Lösung, das heißt eine Lösung im Gleichgewicht mit dem Lösungsstoff, so folgt $n = 2$, $m = 2$, $f = 2$; die Sättigungskonzentration ist eine Funktion der zwei Variablen Druck und Temperatur, $c_s(P, T)$.

free independent variables. (Gibbs' phase rule). For one component ($n = 1$) we already found this. If we consider a saturated solution, that is a solution in equilibrium with its solute, then one has $n = 2$, $m = 2$, $f = 2$; the saturation concentration is a function of the two variables pressure and temperature, $c_s(P, T)$.

32 Verdünnte Lösungen

32.a Osmotischer Druck

Bezeichnen wir die Teilchenzahl und das chemische Potential des Lösungsmittels mit $\bar{N}$ und $\bar{\mu}$ und die des gelösten Stoffs mit N_1 und μ_1, so lässt sich die großkanonische Zustandssumme schreiben als

$$Y = \sum_{N_1} Y_{N_1}(\bar{\mu}, T, V)\mathrm{e}^{\beta\mu_1 N_1} = Y_0(\bar{\mu}, T, V) + Y_1(\bar{\mu}, T, V)\mathrm{e}^{\beta\mu_1} + ... \tag{32.1}$$

Dabei ist Y_{N_1} die großkanonische Zustandssumme für das Lösungsmittel mit N_1 Teilchen gelöstem Stoff. Es folgt

$$\ln Y = \ln Y_0 + V y_1(\bar{\mu}, T)\mathrm{e}^{\beta\mu_1} + O(\mathrm{e}^{2\beta\mu_1}) \tag{32.2}$$

mit

$$V y_1 = \frac{Y_1}{Y_0}. \tag{32.3}$$

Daraus folgt dann die Teilchenzahl des gelösten Stoffes

$$N_1 = \frac{\partial \ln Y}{\beta \partial \mu_1} = V y_1(\bar{\mu}, T)\mathrm{e}^{\beta\mu_1} + O(\mathrm{e}^{2\beta\mu_1}), \tag{32.4}$$

woraus dann für den Druck

$$P(\bar{\mu}, T, N_1) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{V}\ln Y = P(\bar{\mu}, T, 0) + k_{\mathrm{B}}T\frac{N_1}{V} + O(\frac{N_1^2}{V^2}) \tag{32.5}$$

folgt. Man beachte, dass die Funktion y_1 in dieser Ordnung nicht auftritt. Sind daher zwei Lösungen durch eine semipermeable Wand getrennt, die für das Lösungsmittel durchlässig ist, nicht aber für den gelösten Stoff, so wirkt auf die Wand eine Druckdifferenz

$$\Delta P = k_{\mathrm{B}}T\frac{\Delta N_1}{V} \tag{32.6}$$

Dies ist die van't Hoffsche Formel für den osmotischen Druck.

In dieser und den folgenden Rechnungen berücksichtigen wir nur die Beiträge in niedrigster Ordnung in der Konzentration des Lösungsstoffes. Sie gelten daher nur für verdünnte Lösungen.

32.b Gleichgewichtsverschiebung

Wir wollen nun betrachten, wie sich die Schmelz- bzw. Siedekurve des Lösungsmittels verschiebt. Hierzu betrachten wir für festes V und T die Veränderung des Drucks

32 Dilute Solutions

32.a Osmotic pressure

Let us denote the particle number and the chemical potential of the solvent by $\bar{N}$ and by $\bar{\mu}$ and those of the solute by N_1 and μ_1 then the grand canonical partition function can be written

Y_{N_1} is the grand canonical partition function for the solvent with N_1 particles of the solute. Then one obtains

with

From this one obtains the particle number of the solute

from which one obtains the pressure

Note that the function y_1 does not appear in this order. Thus if two solutions are separated by a semipermeable membrane which is permeable for the solvent, but not for the solute, then the pressure difference

acts on the membrane. This is van't Hoff's formula for the osmotic pressure.

In this and the following calculations we take only the terms in lowest order in the concentration of the solute into account. Therefore they are only valid for dilute systems.

32.b Equilibrium shift

Now we will consider how the melting and boiling curve of the solvent is displaced. For this purpose we consider for fixed V and T the change of pressure

$$\mathrm{d}P = \left.\frac{\partial P}{\partial \bar\mu}\right|_{V,T,N_1=0} \mathrm{d}\bar\mu + \frac{k_\mathrm{B}T}{V}\mathrm{d}N_1 = \frac{\bar N}{V}\mathrm{d}\bar\mu + \frac{k_\mathrm{B}T}{V}\mathrm{d}N_1 \tag{32.7}$$

Für festen Druck erhält man also

Thus one obtains for fixed pressure

$$\mathrm{d}\bar\mu = -\frac{k_\mathrm{B}T}{\bar N}\mathrm{d}N_1 \tag{32.8}$$

und damit für das chemische Potential

and thus for the chemical potential

$$\bar\mu(P,T,N_1) = \bar\mu(P,T,0) - \frac{k_\mathrm{B}T}{\bar N}N_1 = \mu(P,T) - k_\mathrm{B}Tc_1, \tag{32.9}$$

wobei μ das chemische Potential des reinen Lösungsmittels ist und $c_1 = N_1/\bar N$ die Konzentration des gelösten Stoffes. Für zwei Phasen im Gleichgewicht gilt $\bar\mu = \bar\mu'$, also

where μ is the chemical potential of the pure solvent and $c_1 = N_1/\bar N$ the concentration of the solute. For two phases in equilibrium one has $\bar\mu = \bar\mu'$, thus

$$\mu(P,T) - k_\mathrm{B}Tc = \mu'(P,T) - k_\mathrm{B}Tc'. \tag{32.10}$$

Für die Verschiebung setzen wir nun an

For the shift we introduce

$$P = P_0 + \Delta P, \quad T = T_0 + \Delta T, \tag{32.11}$$

und verwenden

and use

$$\mu(P,T) = \mu(P_0,T_0) + \underbrace{\left.\frac{\partial\mu}{\partial P}\right|_T}_{\frac{V}{N}=v} \Delta P + \underbrace{\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_P}_{-\frac{S}{N}=-s} \Delta T \tag{32.12}$$

und erhalten damit

and obtain

$$(v-v')\Delta P - (s-s')\Delta T = k_\mathrm{B}T(c-c'). \tag{32.13}$$

Als Spezialfall betrachten wir die Dampfdruckerniedrigung. Die ungestrichene Phase sei der Dampf (ich setze $c = 0$), die gestrichene die Flüssigkeit ($v' \ll v$). Es sei $\Delta T = 0$. Dann folgt

As a special case we consider the lowering of vapor pressure. The unprimed phase be the vapor ($c = 0$ is assumed), the primed phase the liquid ($v' \ll v$). With $\Delta T = 0$ one obtains

$$v\Delta P = -k_\mathrm{B}Tc', \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta P}{P_0} = -c'. \tag{32.14}$$

Dies ist das Raoultsche Gesetz.

This is Raoult's law.

Ein anderer Spezialfall ist die Gefrierpunktserniedrigung. Wir halten nun den Druck unverändert, $\Delta P = 0$. Die ungestrichene Phase sei die flüssige, die gestrichene die feste. In der festen Phase sei vom Lösungsstoff nichts gelöst, $c' = 0$. Es ist $q = T(s-s')$ die Wärme, die das System beim Gefrieren abgibt, $q > 0$, dann folgt die Gefrierpunkt-Erniedrigung

Another special case is the lowering of the freezing point. Now we keep the pressure unchanged, $\Delta P = 0$. The unprimed phase be liquid, the primed solid. The solute be not solved in the solid phase, $c' = 0$. Since $q = T(s-s')$ is the heat disposed at freezing, then one obtains the lowering of the freezing point

$$\Delta T = -\frac{k_\mathrm{B}T^2c}{q}. \tag{32.15}$$

32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme

32.c Saturation concentration and the heat of dilution

Die Lösung eines Stoffes stehe mit einem Stoff im Gleichgewicht, die Lösung ist daher gesättigt. Das chemische Potential des gelösten Stoffes in der Lösung ergibt sich zu

The solution of a solute be in equilibrium with the solute, so that the solution is saturated. The chemical potential of the solute in the solution is given by

$$\mu_1 = k_\mathrm{B}T \ln \frac{N_1}{V y_1(\mu, T)} = k_\mathrm{B}T \ln c_1 + g_1(P,T) + O(c_1) \tag{32.16}$$

mit

with

$$g_1(P,T) = -k_\mathrm{B}T \ln y_1(\mu(P,T),T) + k_\mathrm{B}T \ln(\bar{n}(P,T)), \tag{32.17}$$

wobei $\bar{n}$ die Teilchendichte des Lösungsmittels ist. Sei $\mu'(P,T)$ das chemische Potential des reinen Lösungsstoffes, dann gilt

where $\bar{n}$ is the particle density of the solvent. Denoting the chemical potential of the pure solute by $\mu'(P,t)$ we obtain

$$\mu'(P,T) = \mu_1(P,T,c_\mathrm{s}) \tag{32.18}$$

und damit ergibt sich die Sättigungskonzentration c_s zu

and therefore the saturation concentration c_s is given by

$$c_\mathrm{s} = \mathrm{e}^{(\mu'(P,T)-g_1(P,T))/(k_\mathrm{B}T)}. \tag{32.19}$$

Die Lösungswärme ist die Wärme, die man einem System abführen muss, wenn man den reinen Stoff im Lösungsmittel unter konstantem Druck löst und dann wieder auf die Ausgangstemperatur bringt. Beträgt die Energie anfangs E_a und am Ende E_e (bei vorgegebener Temperatur) und ändert sich das Volumen von V_a auf V_e (bei äußerem Druck P), so ist die abzuführende Wärme gleich dem Energiegewinn $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{e}$ abzüglich der gegen den äußeren Druck geleisteten Arbeit $P(V_\mathrm{e} - V_\mathrm{a})$, also

The heat of dilution is the heat which has to be removed from a system, if the pure solute is solved in the solvent at constant pressure and then the system is brought back to the initial temperature. If the energy is initially given by E_a and finally by E_e (at given temperature) and if the volume changes from V_a to V_e (at external pressure P) then the heat to be removed is the energy gain $E_\mathrm{a} - E_\mathrm{e}$ minus the work $P(V_\mathrm{e} - V_\mathrm{a})$ done against the external pressure,

$$\delta Q = (E_\mathrm{a} + PV_\mathrm{a}) - (E_\mathrm{e} + PV_\mathrm{e}) = I_\mathrm{a} - I_\mathrm{e}, \tag{32.20}$$

also gleich der Differenz der Enthalpien: Lösungsenthalpie (analog Reaktionsenthalpie). Wir wollen nun die Enthalpie als Funktion von $\bar{N}$, N_1, P, T berechnen. Wir beginnen mit der freien Enthalpie G

thus equal to the difference of the enthalpies: Enthalpy of solution (analogously reaction enthalpy). We determine now the enthalpy as function of $\bar{N}$, N_1, P, and T. We begin with the free enthalpy

$$G = \bar{N}\bar{\mu} + N_1\mu_1 = \bar{N}(\mu(P,T) - k_\mathrm{B}T\frac{N_1}{\bar{N}}) + N_1(k_\mathrm{B}T \ln \frac{N_1}{\bar{N}} + g_1(P,T)) = \bar{N}\mu + N_1 g_1(P,T) + k_\mathrm{B}T N_1 \ln \frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.21}$$

Daraus ergibt sich die Entropie zu

Thus we obtain the entropy

$$S = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_{\bar{N},N_1,P} = -\bar{N}\frac{\partial \mu}{\partial T} - N_1\frac{\partial g_1}{\partial T} - k_\mathrm{B}N_1 \ln \frac{N_1}{\mathrm{e}\bar{N}} \tag{32.22}$$

und die Enthalpien zu

and the enthalpies

$$I_\mathrm{e} = G + TS = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + N_1(g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}), \tag{32.23}$$

$$I_\mathrm{a} = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + N_1(\mu' - T\frac{\partial \mu'}{\partial T}). \tag{32.24}$$

Dabei ist I_e die Enthalpie der Lösung und I_a die Enthalpie von Lösungsmittel plus zu lösendem Stoff. Damit erhalten wir die Lösungswärme (pro Teilchen)

Here I_e is the enthalpy of the solution and I_a the enthalpy of solvent plus solute. Then we obtain the heat of dilution (per particle)

$$q = (\mu' - T\frac{\partial \mu'}{\partial T}) - (g_1 - T\frac{\partial g_1}{\partial T}) = -k_\mathrm{B}T^2\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial T}. \tag{32.25}$$

Ähnlich kann man auch die Volumenänderung bestimmen. Sie ergibt sich durch Ableiten der Änderung der freien Enthalpie nach dem Druck

Similarly the change of volume can be determined. It is given by the change of the free enthalpy with respect to pressure

$$\delta V = \frac{\partial (G_\mathrm{e} - G_\mathrm{a})}{\partial P} = N_1\frac{\partial (g_1 - \mu')}{\partial P} = -N_1 k_\mathrm{B}T\frac{\partial \ln c_\mathrm{s}}{\partial P}. \tag{32.26}$$

33 Chemische Gleichgewichte

33.a Gleichgewichtsbedingungen

Bei einer chemischen Reaktion können sich die Teilchenzahlen nicht beliebig ändern. So hat man bei der Reaktion

$$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O \tag{33.1}$$

Veränderungen der Teilchenzahlen

$$\delta N_{H_2} = -2\delta n, \quad \delta N_{O_2} = -\delta n, \quad \delta N_{H_2O} = 2\delta n. \tag{33.2}$$

Allgemein können wir mit einer Änderung der Teilchenzahlen

$$\delta N_i = \nu_i \delta n \tag{33.3}$$

die Reaktion in der Form

$$\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \begin{matrix}\text{Reaktionsenthalpie}\\ \text{reaction enthalpy}\end{matrix}\ q \tag{33.4}$$

schreiben. Dabei bezeichnet man δn die Anzahl der elementaren Reaktionen.

Der Gleichgewichtszustand besitzt ein Maximum der Entropie für festes E und V oder festes I und P. Aus

$$\sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{E,V} \delta N_i = 0 \quad \begin{matrix}\text{wie auch aus}\\ \text{as well as from}\end{matrix} \quad \sum_i \left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{I,P} \delta N_i = 0 \tag{33.5}$$

folgt

$$T\mathrm{d}S = -\sum_i \mu_i \delta N_i = -\sum_i \nu_i \mu_i \delta n = 0. \tag{33.6}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet daher

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{33.7}$$

In unserem obigen Beispiel gilt also $-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0$. Für die Reaktionsenthalpie erhalten wir

$$\mathrm{d}I = T\mathrm{d}S + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i + V\mathrm{d}P \tag{33.8}$$

und damit

$$\delta I = \sum_i \nu_i (T\frac{\partial S}{\partial N_i} + \mu_i)\delta n = -T\sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}\delta n, \tag{33.9}$$

33 Chemical Equilibrium

33.a Equilibrium Condition

The particle numbers cannot arbitrarily change in a chemical reaction. Considering the reaction (33.1) the number of particles will change by (33.2). If generally the particle numbers change by (33.3) then the reaction reads (33.4). One calls δn the number of elementary reactions,

The equlibrium state has a maximum of entropy for fixed E and V, similarly for fixed I and P. From (33.5) one obtains (33.6). Thus the equilibrium condition reads (33.7).

For our example we have $-2\mu_{H_2} - \mu_{O_2} + 2\mu_{H_2O} = 0$. The reaction enthalpy is obtained by (33.8) and thus (33.9).

wobei wir Gl. (33.7) und

where we have used eq. (33.7) and

$$\left.\frac{\partial S}{\partial N_i}\right|_{P,T,\substack{\text{andere } N\\ \text{other } N\text{s}}} = -\left.\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right|_{P,\substack{\text{alle } N\\ \text{all } N}} \tag{33.10}$$

und damit erhalten wir die Reaktionsenthalpie

and consequently we obtain the reaction enthalpy

$$q = -\frac{\delta I}{\delta n} = T\frac{\partial}{\partial T}(\sum_i \nu_i\mu_i). \tag{33.11}$$

33.b Verdünnte (ideale) Gase

33.b Dilute (ideal) gases

Für verdünnte (ideale) Gase können wir die großkanonische Zustandssumme Y in der Form

For dilute (ideal) gases the grandcanonical partition function Y can be written

$$Y = \prod_i Y_i = \prod_i \left(\sum_{N_i} \frac{1}{N_i!} Z_i^{N_i}(T,V)\mathrm{e}^{\beta\mu_i N_i}\right) \tag{33.12}$$

schreiben, wobei Z_i die Zustandssumme für ein Teilchen der Sorte i ist. Wir können sie

where Z_i is the partition function for one-particle of component i. It reads

$$Z_i = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\text{in}}(T) \tag{33.13}$$

schreiben mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge λ_i. Für Atome ohne Spin ist $Z_i^{\text{in}} = 1$, für andere Atome müssen die inneren Freiheitsgrade berücksichtigt werden (Spin, Molekül-Rotationen, Molekül-Vibrationen). Es ist über alle gebundenen Zustände zu summieren. (Bindungsenergie!) Damit folgt

with the thermal de Broglie-wavelength λ_i. For atoms without spin one has $Z_i^{\text{in}} = 1$, for other atoms the internal degrees of freedom have to be taken into account (spin, rotation and vibration of molecules). One has to sum over all bound states (binding energy!). Then one obtains

$$Y = \exp\left(\sum_i \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\text{in}}(T)\mathrm{e}^{\beta\mu_i}\right) \tag{33.14}$$

und damit

and therefore

$$\begin{aligned} N_i &= \frac{\partial \ln Y}{\beta\partial\mu_i} = \frac{V}{\lambda_i^3} Z_i^{\text{in}}(T)\mathrm{e}^{\beta\mu_i}, && (33.15)\\ PV &= k_{\text{B}}T\ln Y = k_{\text{B}}T\sum N_i && (33.16)\end{aligned}$$

und damit

thus

$$\mu_i = k_{\text{B}}T\ln\left(Pc_i\chi_i(T)\right), \quad \chi_i = \frac{\lambda_i^3}{k_{\text{B}}TZ_i^{\text{in}}(T)}, \quad c_i = \frac{N_i}{\sum_j N_j}. \tag{33.17}$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung $\sum_i \nu_i\mu_i = 0$ folgt daraus das Massenwirkungsgesetz

Using the equilibrium condition $\sum_i \nu_i\mu_i = 0$ one obtains the the law of mass action

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = \frac{A(T)}{P^{\sum_i \nu_i}}, \quad A(T) = \frac{1}{\prod_i \chi_i^{\nu_i}(T)}. \tag{33.18}$$

Die Wärmetönung ergibt sich zu

The heat of reaction is given by

$$q = T\sum_i \nu_i\frac{\partial\mu_i}{\partial T} = T\sum \nu_i\frac{\mu_i}{T} + k_{\text{B}}T^2\sum_i \nu_i\frac{\mathrm{d}\ln\chi_i}{\mathrm{d}T} = -k_{\text{B}}T^2\frac{\mathrm{d}\ln A(T)}{\mathrm{d}T}. \tag{33.19}$$

33.c Verdünnte Lösungen

Für verdünnte Lösungen lautet die Gleichgewichtsbedingung

33.c Dilute solutions

The equilibrium condition for dilute solutions reads

$$\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{33.20}$$

wobei wir davon ausgehen, dass auch der Lösungsstoff $\bar{A}$ an der Reaktion beteiligt ist, $\bar{\nu}\bar{A} + \sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow q$. Mit

where it is assumed, that the solvent $\bar{A}$ participates in the reaction, $\bar{\nu}\bar{A} + \sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow q$. With

$$\bar{\mu} \approx \mu(P,T), \quad \mu_i = k_{\mathrm{B}} T \ln c_i + g_i(P,T) \tag{33.21}$$

folgt dann aus

one obtains from

$$\mathrm{e}^{(\bar{\nu}\bar{\mu} + \sum_i \nu_i \mu_i)/(k_{\mathrm{B}} T)} = 1 \tag{33.22}$$

das Massenwirkungsgesetz in der Form

the law of mass action

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(P,T) = \mathrm{e}^{-(\bar{\nu}\mu + \sum_i \nu_i g_i))/(k_{\mathrm{B}} T)}. \tag{33.23}$$

Die Enthalpie ergibt sich zu

The enthalpy is given by

$$I = \bar{N}(\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T}) + \sum_i N_i (g_i - T\frac{\partial g_i}{\partial T}) \tag{33.24}$$

und damit die Wärmetönung zu

and thus the heat of reaction by

$$q = -I(\bar{N} = \bar{\nu}, N_i = \nu_i) = -k_{\mathrm{B}} T^2 \frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}. \tag{33.25}$$

34 Van der Waals-Gleichung

34 Van der Waals Equation

34.a Herleitung

34.a Derivation

Im Abschnitt 30 haben wir ein klassisches Gas mit Wechselwirkungs-Potential

In section 30 we have considered a classical gas with an interacting potential

$$W(x) = \begin{cases} +\infty & |x| < c \quad \text{stark abstossend / strongly repellend} \\ W_a(x) & |x| \geq c \quad \text{schwach anziehend / weakly attractive} \end{cases} \tag{34.1}$$

betrachtet. Falls man nur die abstoßende Wechselwirkung hat, kann man näherungsweise

If only the repulsiv interaction is present then the partition function reads approximately

$$Z_0 = \frac{(V - V_0(N))^N}{N!\lambda^{3N}} \tag{34.2}$$

schreiben, wobei $V_0 = V_0(N)$ das ausgeschlossene Volumen ist. Damit ergibt sich der Druck zu

where $V_0 = V_0(N)$ is the excluded volume. Then the pressure reads

$$\frac{P}{k_\mathrm{B}T} = \frac{\partial \ln Z_0}{\partial V} = \frac{N}{V - V_0} = \frac{N}{V} + \frac{NV_0}{V^2} + ... \tag{34.3}$$

Der Vergleich mit der Virial-Entwicklung in Abschnitt 30 ergibt $V_0 = Nb(T)$. Mit anziehendem Potential ersetzen wir daher

Comparison with the virial expansion in sect. 30 yields $V_0 = Nb(T)$. Together with an attractive potential we replace

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V}(1 + b\frac{N}{V}) - \frac{N^2a}{V^2} + O(\frac{N^3}{V^3}) \tag{34.4}$$

durch

by

$$P = k_\mathrm{B}T\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2a}{V^2}. \tag{34.5}$$

Dies ist die van der Waals-Gleichung.

This is the van der Waals-equation.

34.b Diskussion

34.b Discussion

Wir wollen nun betrachten, wie sich der Druck als Funktion des Volumens bei konstanter Temperatur verhält (Isothermen), $P = P(V,T)$. Hierzu bestimmen wir zunächst

We will now discuss the pressure as a function of volume at constant temperature (isotherms), $P = P(V,T)$. At first we determine

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -k_\mathrm{B}T\frac{N}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}, \tag{34.6}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = k_\mathrm{B}T\frac{2N}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} \tag{34.7}$$

Wenn sowohl $\frac{\partial P}{\partial V}$ und $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ verschwinden, dann hat die Isotherme einen horizontalen Wendepunkt. Aus den beiden Gleichungen erhält man zunächst $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ und daraus

If both $\frac{\partial P}{\partial V}$ and $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$ vanish, then the isotherm has a horizontal point of inflection. From both equations one obtains initially $\frac{2}{V-Nb} = \frac{3}{V}$ and then

$$V_\mathrm{c} = 3Nb, \quad k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = \frac{8a}{27b}, \quad P_\mathrm{c} = \frac{a}{27b^2}. \tag{34.8}$$

Für diesen kritischen Punkt ergibt sich damit $\frac{Nk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}}{P_{\mathrm{c}}V_{\mathrm{c}}} = \frac{8}{3}$. Für sphärische Moleküle findet man experimentell einen Wert von $\approx 3,4$. Für $T > T_{\mathrm{c}}$ findet man stets $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, also

Thus one has for the critical point $\frac{Nk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}}{P_{\mathrm{c}}V_{\mathrm{c}}} = \frac{8}{3}$. For spherical molecules one finds experimentally $\approx 3,4$. For $T > T_{\mathrm{c}}$ one has always $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$, and thus

$$\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V} = k_{\mathrm{B}}T\frac{NV}{(V-Nb)^2} - \frac{2N^2a}{V^2} > 0, \tag{34.9}$$

Für $T < T_{\mathrm{c}}$ gibt es Bereiche, in denen $\kappa_T^{-1} < 0$ ist, was unphysikalisch ist. Tatsächlich gibt es für $T < T_{\mathrm{c}}$ zwei Phasen, eine dünnere gas- oder dampfförmige und eine dichtere flüssige, die im Gleichgewicht stehen können. Für dieses Gleichgewicht muss $\mu_1 = \mu_2$ gelten mit $\mu = (F + PV)/N$. Aus $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ folgt für festes N und T

For $T < T_{\mathrm{c}}$ there are regions, in which κ_T^{-1} is negative, which is unphysically. For $T < T_{\mathrm{c}}$ there are two phases, a dilute one which is gaseous and a denser fluid one, which can be in equilibrium. For this equilibrium $\mu_1 = \mu_2$ has to hold with $\mu = (F + PV)/N$. From $N\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$ one obtains for fixed N and T

$$N(\mu_2 - \mu_1) = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}P = VP|_{V_1}^{V_2} - \int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = 0, \tag{34.10}$$

also

thus

$$\int_{V_1}^{V_2} P(T,V,N)\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1). \tag{34.11}$$

Man bezeichnet dies als die Maxwell-Konstruktion.

This is called the Maxwell-construction.

Wir wollen diese Koexistenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Hierzu schreiben wir

We now consider the coexistence curve in the vicinity of the critical point. For this purpose we write

$$P = P_{\mathrm{c}}(1+p), \quad V = V_{\mathrm{c}}(1+v), \quad T = T_{\mathrm{c}}(1+t). \tag{34.12}$$

Dann lautet die Zustandsgleichung

Then the equation of state reads

$$p = \frac{8(t+1)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2} - 1 = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4) + t(4 - 6v + O(v^2)). \tag{34.13}$$

Zum einen muss für die beiden koexistierenden Phasen $p_1 = p_2$ gelten, also

For the coexisting phases $p_1 = p_2$ must hold,

$$-\frac{3}{2}v_1^3 - 6tv_1 = -\frac{3}{2}v_2^3 - 6tv_2 \tag{34.14}$$

oder

or equivalently

$$\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(6t + \frac{3}{2}(v_2^2 + v_1v_2 + v_1^2))}_{B} = 0 \tag{34.15}$$

Zum anderen folgt aus

On the other hand one obtains from

$$\int_{v_1}^{v_2} (1 + p(v))\mathrm{d}v = (1+p_2)v_2 - (1+p_1)v_1 \tag{34.16}$$

die Gleichung

the equation

$$\left(v + 4tv - 3tv^2 - \frac{3}{8}v^4\right)_{v_1}^{v_2} = \left(v + 4tv - 6tv^2 - \frac{3}{2}v^4\right)_{v_1}^{v_2}, \tag{34.17}$$

woraus dann

from which one obtains

$$3t(v_1^2 - v_2^2) + \frac{9}{8}(v_1^4 - v_2^4) = 0 \tag{34.18}$$

oder

or equivalently

$$3\underbrace{(v_1 - v_2)}_{A}\underbrace{(v_1 + v_2)}_{B'}\underbrace{(t + \frac{3}{8}(v_1^2 + v_2^2))}_{C} = 0 \tag{34.19}$$

folgt. Die beiden Gleichungen lassen sich lösen durch
α) $A = 0$. Dies führt auf $v_1 = v_2$, also die gleiche Phase und stellt damit eine triviale Lösung dar.
β) $B = B' = 0$. Damit wird $v_2 = -v_1$, $t + \frac{1}{4}v_1^2 = 0$, also für $t < 0$

Both equations can be solved by
α) $A = 0$. This yields $v_1 = v_2$, that is the same phase and thus describes a trivial solution.
β) $B = B' = 0$. Then we have $v_2 = -v_1$, $t + \frac{1}{4}v_1^2 = 0$, thus for $t < 0$.

$$v_1 = -2\sqrt{-t}, \quad v_2 = 2\sqrt{-t}, \quad p = 4t. \tag{34.20}$$

γ) Es bleibt noch $B = C = 0$. Dann folgt $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, also auch wieder die triviale Lösung.
Wir finden also nahe des kritischen Punktes

γ) There remains $B = C = 0$. Then one obtains $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, which again yields the trivial solution.
Thus we have close to the critical point

$$\delta V = \pm 2V_{\mathrm{c}}\sqrt{1 - \frac{T}{T_{\mathrm{c}}}} \quad T < T_{\mathrm{c}}. \tag{34.21}$$

Das System ist nicht stabil zwischen diesen beiden δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen aufteilen, eine flüssige und eine gasförmige.

The system is not stable between these two δV. Instead the system will separate in two phases, the liquid and the gaseous one.

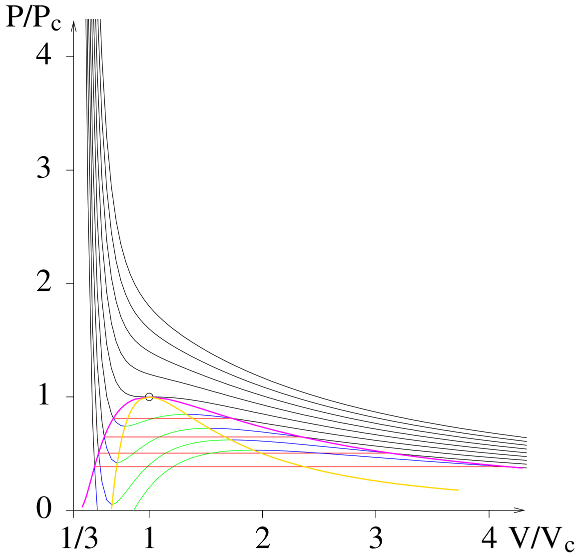
Daneben betrachtet man auch die Kurven, längs deren κ_T^{-1} verschwindet. Man findet für diese

One also considers the curves along which κ_T^{-1} vanishes. One obtains for these

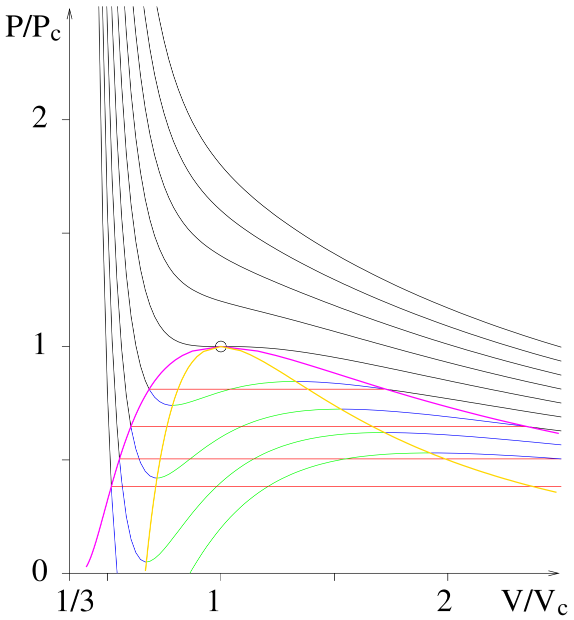
$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{9}{2}v^2 - 6t = 0, \quad v = \pm\sqrt{-\frac{4}{3}t} \tag{34.22}$$

und bezeichnet die Kurven als Spinodale. Zwischen Koexistenzkurve und Spinodale ist die Kompressibilität positiv. In diesem Bereich kann das System metastabil sein (unterkühlt, überhitzt).

and calls the curves spinodals. The compressibility is positive between coexistence curve and spinodal curve. In this region the system can be metastable (undercooled, overheated).



Isothermen des Van der Waals-Gases: Von oben nach unten für T/T_c von 1.20 bis 0.80 in Schritten von 0.05. Der kritische Punkt ist durch einen kleinen Kreis gekennzeichnet. Die Koexistenzkurve ist magenta eingezeichnet, die Spinodale hellbraun. Unterhalb der Koexistenzkurve liegt das Zwei-Phasen-Gebiet. In diesem ist ein Teil das Systems flüssig, der andere gasförmig. Die beiden koexistierenden Phasen sind durch die waagrechten roten Linien miteinander verbunden.



Isotherms of the Van der Waals gas: From top to bottom for T/T_c from 1.20 to 0.80 in steps of 0.05. The critical point is indicated by a small circle. The coexistence curve is shown in magenta, the spinodal in light brown. The two-phase region extends below the coexistence curve. In this region part of the system is fluid, the other gaseous. Both coexisting phases are connected by horizontal red lines.

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung

35 Weiss Molecular Field Approximation

35.a Weiss-sche Näherung

35.a Weiss Approximation

In dieser Näherung wird angenommen: Jedes magnetische Moment ($S = 1/2$)

In this approximation it is assumed that each magnetic moment ($S = 1/2$)

$$m = \pm\mu_{\rm B} \tag{35.1}$$

spürt ein effektives Magnetfeld (mittleres Feld, Molekularfeld)

senses an effective magnetic field (mean field, molecular field)

$$H_{\rm eff} = H + WM. \tag{35.2}$$

Dabei ist H das äußere Feld, WM ein inneres Feld auf Grund der Wechselwirkung (tatsächlich kurzreichweitig), M ist die Magnetisierung, W der Weiss-sche Faktor. Damit ergeben sich für ein magnetisches Moment die Energie-Niveaus

Here H is the external field, WM an internal field due to the interaction (actually short-range), M is the magnetization, W the Weiss factor. Then one obtains for the energy-levels

$$\epsilon_\pm = \mp\mu_{\rm B} H_{\rm eff} \tag{35.3}$$

und das mittlere magnetische Moment

for the magnetic moment and the averaged magnetic moment

$$\langle m \rangle = \mu_{\rm B} \frac{{\rm e}^{\beta\mu_{\rm B}H_{\rm eff}} - {\rm e}^{-\beta\mu_{\rm B}H_{\rm eff}}}{{\rm e}^{\beta\mu_{\rm B}H_{\rm eff}} + {\rm e}^{-\beta\mu_{\rm B}H_{\rm eff}}} = \mu_{\rm B}\tanh(\beta\mu_{\rm B}H_{\rm eff}) \tag{35.4}$$

und damit die Gleichung für die Magnetisierung (magnetisches Moment pro Volumen)

and thus the equation for the magnetization (magnetic moment per volume)

$$M = \frac{N}{V}\langle m \rangle = \frac{N}{V}\mu_{\rm B}\tanh(\beta\mu_{\rm B}(H + WM)). \tag{35.5}$$

35.b Ising-Modell

35.b Ising Model

Tatsächlich hat man es mit einer kurzreichweitigen Wechselwirkung zu tun, z.B. auf Grund des Überlapps der Elektronenwellenfunktionen

In reality the interaction is short range, e.g. due to the overlapp of the electronic wave-functions

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'}\frac{m_r m_{r'}}{\mu_{\rm B}^2} - H\sum_r m_r \tag{35.6}$$

Mit den Ising-Spins

With the Ising-spins

$$\frac{m_r}{\mu_{\rm B}} = S_r = \pm 1 \tag{35.7}$$

folgt das Ising-Modell

one obtains the Ising model

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{r,r'} I_{r,r'} S_r S_{r'} - H\mu_{\rm B}\sum_r S_r. \tag{35.8}$$

35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung

35.c Infinitely long-ranged interaction

Ersetzt man die Wechselwirkung durch eine unendlich langreichweitige, $I_{r,r'} = I/N$ gleich für alle Paare m_r, $m_{r'}$ (nur bei Division durch die Anzahl der Spins N ergibt sich ein vernünftiger Limes für $N \to \infty$), so folgt

If one replaces the interaction by an infinitely long-ranged one, where $I_{r,r'} = I/N$ is equal for all pairs m_r, $m_{r'}$ (only division by the number N of spins yields a reasonable limit for $N \to \infty$), then one obtains

$$\hat{H} = -\frac{I}{2N}\sum_{r,r'} S_r S_{r'} = -\frac{I}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}\sum_{r,r'} m_r m_{r'} = -\frac{IV^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2 \tag{35.9}$$

mit dem magnetischen Moment $M = \sum_r m_r/V$. Mit äußerem Feld H lautet der Hamilton-Operator $\hat{H}$

with the magnetic moment $M = \sum_r m_r/V$. With an external field H the Hamiltonian $\hat{H}$ reads

$$\hat{H} = -I\frac{V^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2 - HMV \tag{35.10}$$

Wie groß ist die freie Energie $F(M,T)$ ohne äußeres Feld? Daraus ergibt sich die Zustandssumme

What is the free energy $F(M,T)$ without external field? From this one obtains the partition function

$$Y = \sum_M \mathrm{e}^{-\beta F(M,T) + \beta HMV} \tag{35.11}$$

Die Magnetisierung erhält man dann durch Aufsuchen des Maximums

Then the magnetization is obtained from the maximum

$$\frac{\partial(F - HMV)}{\partial M} = 0, \tag{35.12}$$

woraus

from which one obtains

$$H = \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} \tag{35.13}$$

folgt. Wir müssen nun F berechnen,

We have now to calculate F,

$$F(M,T) = E(M) - TS(M), \quad E(M) = -\frac{IV^2}{2N\mu_{\mathrm{B}}^2}M^2. \tag{35.14}$$

Es bleibt die Entropie zu bestimmen. Dazu müssen wir bestimmen, wieviele Spin-Konfigurationen zu einer bestimmten Magnetisierung führen. Falls N_+ Spins nach oben und N_- Spins nach unten ausgerichtet sind, erhält man

There remains the determination of the entropy. Thus we have to determine how many spin configurations yield a given magnetization. If N_+ spins are up and N_- spins are down, then one obtains

$$N = N_+ + N_-, \quad MV = \mu_{\mathrm{B}}(N_+ - N_-), \tag{35.15}$$

daher

and thus

$$N_\pm = \frac{1}{2}(N \pm \frac{MV}{\mu_{\mathrm{B}}}) \tag{35.16}$$

Daraus ergibt sich die Entropie

From this we obtain the entropy

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W = k_{\mathrm{B}} \ln \frac{N!}{N_+! N_-!} = k_{\mathrm{B}} \ln \left(\frac{N}{N_+}\right)^{N_+} \left(\frac{N}{N_-}\right)^{N_-}, \tag{35.17}$$

also

therefore

$$S(M) = -k_\mathrm{B}\left(\frac{N+\frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2}\right)\ln\left(\frac{1+\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2}\right) - k_\mathrm{B}\left(\frac{N-\frac{MV}{\mu_\mathrm{B}}}{2}\right)\ln\left(\frac{1-\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{2}\right) \tag{35.18}$$

Aus $H - \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ folgt dann

From $H - \frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial M} = 0$ we obtain

$$H_\mathrm{eff} = H + \underbrace{\frac{IV}{N\mu_\mathrm{B}^2}}_{W} M = \frac{k_\mathrm{B}T}{2\mu_\mathrm{B}}\ln\frac{1+\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}}{1-\frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}}} \tag{35.19}$$

woraus dann

from which one obtains

$$M = \frac{N}{V}\mu_\mathrm{B}\tanh(\beta\mu_\mathrm{B}(H+WM)), \tag{35.20}$$

also die Weiss-sche Näherung folgt.

and thus the Weiss approximation follows.

35.d Kritisches Verhalten

35.d Critical Behavior

Wir betrachten nun das kritische Verhalten, das heißt das Verhalten in der Nähe der Curie-Temperatur. An diesem Punkt $T = T_\mathrm{c}$, $H = 0$, verschwindet die spontane Magnetisierung. In seiner Umgebung ist die Magnetisierung klein. Wir entwickeln daher nach Potenzen von M

We consider now the critical behavior, that is the behavior in the vicinity of the Curie-temperature. At this point $T = T_\mathrm{c}$, $H = 0$, the spontaneous magnetization vanishes. In its vicinity the magnetization is small. Thus we expand in powers of the magnetization

$$E = -\frac{1}{2}WVM^2, \tag{35.21}$$

$$S = k_\mathrm{B}N\ln 2 - \frac{k_\mathrm{B}N}{2}[(1+x)\ln(1+x) + (1-x)\ln(1-x)], \tag{35.22}$$

$$x = \frac{MV}{N\mu_\mathrm{B}} = \frac{M}{n\mu_\mathrm{B}}, \quad n = \frac{N}{V}, \tag{35.23}$$

$$S = k_\mathrm{B}N\ln 2 - k_\mathrm{B}N(\frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} + ...) \tag{35.24}$$

und erhalten daraus die freie Energie

and thus obtain the free energy

$$F = -k_\mathrm{B}TN\ln 2 + VM^2\left(-\frac{1}{2}W + \frac{k_\mathrm{B}T}{2n\mu_\mathrm{B}^2}\right) + VM^4\frac{k_\mathrm{B}T}{12n^3\mu_\mathrm{B}^4} + ... \tag{35.25}$$

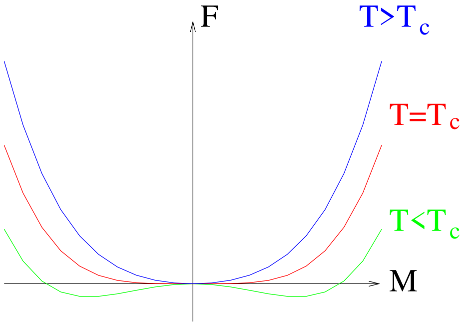
mit $n = N/V$. Für Temperaturen $T > T_\mathrm{c}$ mit $k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = n\mu_\mathrm{B}^2W$ liegt das Minimum der freien Energie bei $M = 0$. Dies ist die paramagnetische Phase. Wir können nun

with $n = N/V$. For temperatures $T > T_\mathrm{c}$ with $k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} = n\mu_\mathrm{B}^2W$ the minimum of the free energy is at $M = 0$. This is the paramagnetic phase. We may now write

$$F = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)VM^2 + \frac{1}{4}b(T)VM^4 + ..., \quad a(T) = a_0\cdot(T-T_\mathrm{c}), \quad b(T) \approx b(T_\mathrm{c}) = b_0 \tag{35.26}$$

schreiben.

Skizze der freien Energie — *Sketch of the free energy*



Wir erhalten die Zustandsgleichung aus $\frac{\partial F}{\partial M} = HV$

We obtain the equation of state from $\frac{\partial F}{\partial M} = HV$

$$a(T)M + b_0 M^3 = H \tag{35.27}$$

Dies ergibt ($H = 0$, $T < T_c$) die spontane Magnetisierung

This yields ($H = 0$, $T < T_c$) the spontaneous magnetization

$$M = \pm\sqrt{-\frac{a(T)}{b(T)}} \approx \sqrt{\frac{a_0}{b_0}(T_c - T)} \tag{35.28}$$

Durch Ableiten der Zustandsgleichung nach dem Feld H erhalten wir die Suszeptibilität

Taking the derivative of the equation of state with respect to the field H we obtain the susceptibility

$$(a(T) + 3b(T)M^2)\underbrace{\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}H}}_{\chi_T} = 1 \tag{35.29}$$

also

and thus

$$\chi_T = \frac{1}{a(T) + 3b(T)M^2}. \tag{35.30}$$

Bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ folgt dann

At vanishing external field $H = 0$ one obtains

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{1}{a_0(T-T_c)}, & T > T_c, \\ \frac{1}{a(T)-3a(T)} = \frac{1}{2a_0(T_c-T)}, & T < T_c. \end{cases} \tag{35.31}$$

Für $T = T_c, H \neq 0$ erhält man dagegen

For $T = T_c, H \neq 0$ one obtains

$$H = b_0 M^3, \quad M = \left(\frac{H}{b_0}\right)^{1/3}. \tag{35.32}$$

Die Suszeptibilität wächst dann bei Annäherung an den kritischen Punkt an wie

As one approaches the critical point the susceptibility increases like

$$\chi = \frac{1}{3b_0 M^2} = \frac{1}{3b_0}\left(\frac{H}{b_0}\right)^{-2/3}. \tag{35.33}$$

Die spezifische Wärme bei $H = 0$ ergibt sich schließlich zu

Finally for the specific heat at $H = 0$ one obtains

$$C_{H=0} = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{H=0} = T\frac{\partial S}{\partial M^2}\left.\frac{\partial M^2}{\partial T}\right|_{H=0} = \begin{cases} 0 & T > T_c, \\ \frac{TVa_0^2}{2b_0} & T < T_c. \end{cases} \tag{35.34}$$

Man findet also einen Sprung in der spezifischen Wärme.

Thus one finds a jump in the specific heat.

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge

36 Landau Theory of Phase Transitions

36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

36.a Landau Theory for critical phenomena

Eine etwas allgemeinere Formulierung besteht darin, dass man die freie Energie in der Form

In a more general formulation the free energy is written as a volume integral over a density f

$$F = \int \mathrm{d}^3 r f(r) \tag{36.1}$$

schreibt, wobei die Dichte f auch wieder nach Potenzen des nun ortsabhängigen Ordnungsparameters $m(r)$ entwickelt wird,

where this density is again expanded in powers of the now local order-parameter $m(r)$,

$$f(r) = f_0(T) - h(r)m(r) + \frac{1}{2}a(T)m^2(r) + \frac{1}{4}b(T)m^4(r) + \frac{1}{2}c(T)(\nabla m(r))^2. \tag{36.2}$$

Dabei erlauben wir ein ortsabhängiges Magnetfeld $h(r)$. Neu ist in diesem Ausdruck der Gradienten-Term. Er berücksichtigt, dass die Wechselwirkung zwischen Spins kurzreichweitig ist und macht es energetisch günstiger, wenn sich die Magnetisierung von Ort zu Ort nicht verändert. Den wahrscheinlichsten Zustand erhält man wieder durch minimieren der freien Energie. Variieren wir $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, so erhalten wir in linearer Ordnung in $\delta m(r)$

Here we allow an r-dependent magnetic field $h(r)$. The gradient-term is new in this expression. I t takes into account, that the interaction between spins is of short range and that it is energetically advantegeous, if the magnetization does not vary in space. The most probable state is obtained by taking the minimum of the free energy. If we vary $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, then we obtain in linear order in $\delta m(r)$

$$\delta F = \int \mathrm{d}^3 r \delta m(r)[-h(r) + am(r) + bm^3(r) - c\triangle m(r)] \tag{36.3}$$

wobei wir für den Gradienten-Term partiell integriert haben. Für das Minimum muss daher gelten

where we used partial integration for the gradient term. Thus we obtain for the minimum

$$(a + bm(r)^2 - c\triangle)m(r) = h(r) \tag{36.4}$$

Für ein homogenes Magnetfeld $h(r) = H$ erhält man wieder die gleichen ortsunabhängigen Lösungen $M = \langle m(r)\rangle$ wie oben. Wir können hieraus aber auch Aussagen über die Korrelationen

For a homogeneous magnetic field $h(r) = H$ one obtains the same space independent solution $M = \langle m(r)\rangle$ as above. But we may also obtain expressions for the correlations

$$g(r, r') = \langle((m(r) - M)(m(r') - M)\rangle \tag{36.5}$$

erhalten. Hierzu betrachten wir, wie sich ein Erwartungswert $\langle A\rangle$ verändert, wenn wir eine Störung δH zum Hamilton-Operator hinzufügen,

Therefore we consider how the expectation value $\langle A\rangle$ changes if a perturbation δH is added to the Hamiltonian

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle &= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})} = \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} - \frac{\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} + \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})}\frac{\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \langle A\rangle_0 - \beta(\langle A\delta H\rangle_0 - \langle A\rangle_0\langle\delta H\rangle_0),
\end{aligned} \tag{36.6}$$

wobei wir alle Beiträge linear in δH mitgenommen haben. Wir sehen, dass die Reaktion des Systems auf die Störung durch eine Korrelation beschrieben wird. Mit $A = m(r)$ und $\delta H = -\int d^3r'\delta h(r')m(r')$ folgt dann

where we have kept all contributions linear in δH. We see that the reaction of the system to a perturbation is described by a correlation. One obtains with $A = m(r)$ and $\delta H = -\int d^3r'\delta h(r')m(r')$

$$\langle\delta m(r)\rangle = \beta\int d^3r'\delta h(r')(\langle m(r)m(r')\rangle - \langle m(r)\rangle\langle m(r')\rangle) = \beta\int d^3r'\delta h(r')g(r,r') \tag{36.7}$$

Führen wir die Variation in (36.4) durch, so erhalten wir

If we perform the variation in (36.4) then we obtain

$$(a + 3bM^2 - c\triangle)\delta m(r) = \delta h(r). \tag{36.8}$$

Diese Differentialgleichung löst man am besten durch Fouriertransformation. Man findet

This differential equation can be solved by means of the Fourier transform

$$(a + 3bM^2 + cq^2)\delta m_q = \delta h_q \tag{36.9}$$

und daraus

from which one obtains

$$\delta m(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q d^3r' \frac{e^{-iq(r-r')}}{a+3bM^2+cq^2}\delta h(r') = \frac{1}{4\pi}\int d^3r' \frac{\exp(-|r-r'|/\xi)}{|r-r'|}\delta h(r') \tag{36.10}$$

mit der Korrelationslänge

with the correlation length

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a+3bM^2}} = \begin{cases} (c/a_0)^{1/2}(T-T_c)^{-1/2} & \text{für for } T > T_c,\ h=0, \\ (c/2a_0)^{1/2}(T_c-T)^{-1/2} & \text{für for } T < T_c,\ h=0. \end{cases} \tag{36.11}$$

Die Korrelation wird also am kritischen Punkt langreichweitig und fällt dort nicht exponentiell, sondern algebraisch ab. Die Korrelationslänge wächst selbst mit $\xi \propto 1/\sqrt{|T-T_c|}$ an, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Thus the correlation becomes of long range at the critical point. There it does not decay exponentially but algebraically. The correlation length increases with $\xi \propto 1/\sqrt{|T-T_c|}$ as one approaches the critical point.

36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

36.b Range of validity of the Landau theory

Diese Theorie nimmt an, dass man die freie Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln kann. Dies gilt für viele Näherungen wie der van der Waals Gleichung für eine Flüssigkeit oder der Weissschen Molekularfeldtheorie. Diese Theorien geben in der Regel vernünftige Aussagen, so lange man nicht zu nahe am kritischen Punkt ist. In der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes ergeben sie aber falsche Ergebnisse.

This theory assumes, that the free energy can be expanded in powers of the order-parameter. This holds for many approximations like the van der Waals equation for a fluid or for the molecular field theory by Weiss. These theories yield normally reasonable results as long as one is not too close to the critical point. In the vicinity of this point they yield wrong results.

Ginzburg hat ein Kriterium angegeben, wann die Molekularfeld-Näherung gut ist. Dabei verwendet er folgendes Argument: Man hat erhebliche Fluktuationen des Ordnungsparameters. Jedoch kann man diese über ein Gebiet mitteln. Der größte Abstand, über den das sinnvoll ist, ist die Korrelationslänge. Man verlangt daher, dass die Korrelation klein ist gegen das Quadrat des Ordnungs-Parameters,

Ginzburg has given a criterion when molcular field theory is good. He uses the following argument: There are considerable fluctuations in the order-parameter. However, one may average over some region. The largest distance across which this is reasonable is the correlation-length. Thus one requires, that the correlation is small in comparison to the square of the order-parameter,

$$\langle\delta m(\mathbf{r})\delta m(\mathbf{r}')\rangle_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll m^2. \tag{36.12}$$

Wir lassen nun der Einfachheit halber alle Zahlenfaktoren weg, betrachten das Problem aber für allgemeine Dimension d des Raums. Dann ergibt die Ungleichung zunächst

For simplicities' sake we leave now aside pure number factors, but consider the problem for general dimensionality d of space

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}}{c\xi^{d-2}} \ll \frac{|a|}{b}. \tag{36.13}$$

Wir bezeichnen nun die Korrelationslänge bei Temperatur 0 mit ξ_0 und führen die relative Temperaturdifferenz $\tau = \frac{T-T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{c}}}$ ein. Dann können wir $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ und $a = a_0 T_{\mathrm{c}}\tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

We denote the correlation length at temperature 0 by ξ_0 and introduce the relative temperature difference $\tau = \frac{T-T_{\mathrm{c}}}{T_{\mathrm{c}}}$. Then we may write $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ and $a = a_0 T_{\mathrm{c}}\tau$, so that the inequality reads

$$\frac{k_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{c}}|\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a_0 T_{\mathrm{c}}|\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_{\mathrm{B}}b}{ca_0\xi_0^{d-2}} \tag{36.14}$$

annimmt. Wir können nun noch a_0, b und c eliminieren, in dem wir die Korrelationslänge bei Temperatur 0 und den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme durch diese Größen ausdrücken,

We may now eliminate a_0, b, and c, by expressing the correlation length at temperature 0 and the jump ΔC of the specific heat by these quantities,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a_0 T_{\mathrm{c}}}}, \quad \Delta C = T_{\mathrm{c}}\frac{a_0^2}{b}. \tag{36.15}$$

Wir erhalten dann

Then we obtain

$$|\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_{\mathrm{B}}}{\xi_0^d \Delta C}. \tag{36.16}$$

Tatsächlich ist für $d = 3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi e)$ für $d = 3$. Ginzburg und Levanyuk haben eine etwas sorgfältigere Argumentation durchgeführt und kommen zu dem Ergebnis, dass die Landau-Theorie für $|\tau|$ größer als

For $d = 3$ one should multiply by a numerical factor. According to the preceeding calculation this would be $1/(16\pi e)$ for $d = 3$. Ginzburg and Levanyuk gave a more careful argument and find, that the Landau-theory should be valid for $|\tau|$ larger then

$$\tau_{\mathrm{c}} = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{k_{\mathrm{B}}}{\Delta C\xi_0^3}\right)^2 \tag{36.17}$$

gut sein sollte. Der Faktor ξ_0^6 im Nenner von τ_{c} zeigt an, dass mit wachsender Reichweite der Kräfte, die zu einer größeren Korrelationslänge ξ_0 führt, der Bereich, in dem die Landau-Theorie nicht gilt, sehr klein werden kann. Dies gilt insbesondere für konventionelle Supraleiter. In Zinn findet man $\xi_0 = 2300$ Å und $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, woraus $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_{\mathrm{c}} \approx 1$. In Eisen ist der Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C \approx 3 \times 10^7$ erg/cm^3 K und $\xi_0 = 2$ Å, woraus $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort τ_{c} relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere τ_{c}.

The factor ξ_0^6 in the denominator of τ_{c} indicates that with increasing range of the interaction, which yields a larger correlation length ξ_0, the region inside which Landau theory is invalid can become very small. This holds in particular for conventional superconductors. In tin one finds $\xi_0 = 2300$ Å and $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, from which $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-14}$ follows. In liquid helium one has a ξ_0, which corresponds to the distance of the atoms. As a result $\tau_{\mathrm{c}} \approx 1$. The jump of the specific heat in iron is $\Delta C \approx 3 \times 10^7$erg/cm^3 K and $\xi_0 = 2$ Å, from which one obtains $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-2}$. The magnetic fields of the spins in antiferromagnets have the tendency, to cancel each other. Thus τ_{c} is relatively large. Ginzburg has estimated $\tau_{\mathrm{c}} \approx 10^{-4}$ for ferroelectrica. For antiferroelectrica one expects larger values of τ_{c}.

Wir haben die obige Rechnung für allgemeine Dimension durchgeführt. Damit haben wir nicht nur eine Abschätzung für zweidimensionale Schichten. Wir sehen noch etwas anderes: Wenn nämlich $d > 4$, dann steht auf der linken Seite der Gleichung (36.16) $|\tau|$ hoch einem negativen Exponenten. Das heißt, dann ist die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr von der Landau-Theorie ausgeschlossen. In vier Raumdimensionen ist $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Da sich unterhalb dieser Dimension die kritischen Phänomene von denen der Molekularfeld-Näherung unterscheiden, bezeichnet man $d = 4$ auch als obere kritische Dimension.

We have performed the calculation for general dimension. This does not only yield an estimate for two-dimensional layers. We realize: If $d > 4$, then on the left hand side of equation (36.16) $|\tau|$ appears with a negative exponent. That is in such high dimensions the immediate vicinity of the critical point is no longer excluded from Landau theory. In four dimensions one has $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Since below this dimension the critical phenomena differ from molecular field theory, $d = 4$ is called upper critical dimension.

36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten

36.c Power laws and critical exponents

Bereits um die Jahrhundertwende (1900) war bekannt, dass das Molekularfeld-Verhalten etwa der van der Waals-Gleichung das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes nicht korrekt beschreibt. (Zur Geschichte der kritischen Phänomene siehe J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)
Beispielsweise hatte man experimentell gefunden, dass die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit nicht durch $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ mit $\beta = 1/2$ beschrieben wird, sondern mit $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Auch die anderen Größen, wie Suszeptibilität, spezifische Wärme, Korrelationen zeigten Gesetze mit anderen Potenzen,

Already at the turn of the century (1900) it was known, that the molecular field behavior as e.g. of the van der Waals equation does not describe the behavior in the vicinity of the critical point correctly. (For the history of critical phenomena see J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)

For example one had observed experimentally that the density of a gas or a liquid is not desribed by $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ with $\beta = 1/2$, but by $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Similarly other quantities like susceptibility, specific heat, correlations showed laws with different powers,

spezifische Wärme / specific heat	$C \propto \tau^{-\alpha}$	
Ordnungsparameter bei / order parameter at $h = 0$	$m \propto \tau^{\beta}$	
Suszeptibilität / susceptibility	$\chi \propto \tau^{-\gamma}$	(36.18)
Ordnungsparameter bei / order parameter at $T = T_c$	$m \propto h^{1/\delta}$	
Korrelation bei / correlation at T_c	$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto \lvert\mathbf{r} - \mathbf{r}'\rvert^{2-d-\eta}$	
Korrelationslänge / correlation length	$\xi \propto \tau^{-\nu}$.	

Man bezeichnet die Größen α, β, γ, δ, η und ν als kritische Exponenten. In der folgenden Tabelle zeigen wir einige Werte von kritischen Exponenten

One calls α, β, γ, δ, η, and ν critical exponents. In the following table we show some values of critical exponents

Exponent	Molekularfeld molecular field	Ising-M.	Ising-M.	Heisenberg-M.	sphärisches M. spherical model	
		$d = 2$	$d = 3$	$d = 3$	$d = 3$	
α	0(Sprung / jump)	0(ln)	0.109	−0.116	−1	
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2	(36.19)
γ	1	7/4	1.241	1.387	2	
δ	3	(15)	4.82	4.80	5	
η	0	1/4	0.031	0.033	0	
ν	1/2	1	0.630	0.705	1	

Zunächst haben wir die Molekularfeld-Werte angegeben. Als nächstes die des zweidimensionalen Ising-Modells. Onsager gelang 1944 die Lösung dieses Modells. Er fand, dass die spezifische Wärme eine logarithmische Singularität hat. Weitere Rechnungen, vor allem von Yang (1952), brachten auch die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität. Allerdings kennt man die exakte Lösung nur für $h = 0$. Man erkannte hieraus, wie auch aus Rechnungen für das sphärische Modell (Berlin und Kac 1952), dass die kritischen Exponenten sich durchaus von den Molekularfeld-Werten unterscheiden können. Es sei bemerkt, dass die Werte für das dreidimensionale Ising-Modell auch für Flüssigkeiten am kritischen Punkt zutreffen sollten. Man sieht, dass Verschaffelts Exponent $\beta = 0.3434$, der tatsächlich nicht so präzis gemessen wurde, gut mit dem $\beta = 0.325$ für das Ising-Modell übereinstimmt.

First we have given the molecular field values. Next those of the two-dimensional Ising model. Onsager was able to give the solution of the model in 1944. He found, that the specific heat has a logarithmic singularity. Further calculations, in particular those by Yang (1952) determined the spontaneous magnetization and the susceptibility. However, the solution is only known for $h = 0$. One realized from these calculations as well as from those for the spherical model (Berlin and Kac 1952), that the critical exponents can be different from those of molecular field theory. It should be noted, that the values for the three-dimensional Ising model should also apply to liquids at the critical point. One sees, that Verschaffelt's exponent $\beta = 0.3434$, which was actually not measured that precisely, agrees well with $\beta = 0.325$ for the Ising model.

Wir können dieses Verhalten nicht in dieser Vorlesung herleiten. Aber wir können kurz andeuten, was zu tun ist: Wir hatten in (36.1, 36.2) eine freie Energie für das System eingeführt. Diese Interpretation war zu einfach. Tatsächlich handelt es sich um ein Zwischending zwischen freier Energie und Hamilton-Funktion. Betrachtet man es als Hamilton-Funktion, so hat man über alle Freiheitsgrade $m(r)$ auszuintegrieren. Diese Ausintegration führt leicht zu Divergenz-Problemen. Im Fourier-Raum hat man sich auf die Brillouinzone zu beschränken.

Within this course we cannot derive this behavior. But we would like to indicate shortly, what has to be done: In (36.1, 36.2) we had introduced the free energy for the system. The interpretation given was to simple. Actually it is something intermediate between free energy and Hamiltonian function. If we consider it as a Hamiltonian, then one has to integrate all $m(r)$. These integration may lead to problems with divergencies. In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone.

Man kann nun so vorgehen, dass man die Fourier-Komponenten mit den größten Wellenvektoren q ausintegriert. Es bleibt dann ungefähr eine Wechselwirkung der gleichen Form wie in (36.2) bestehen, aber die Koeffizienten a, b und c werden sich ändern. Versieht man nun $m(r)$ mit einem geeigneten Faktor und skalt man auch die Länge um, so dass man für die nicht ausintegrierten Fourier-Komponenten wieder einen Wellenvektor-Bereich hat, der der ursprünglichen Brillouinzone entspricht, so kann man es schaffen, Konstanten a, b und c zu finden, die konstant bleiben. Für diese Werte wird das System selbstähnlich. Beim Umskalen sieht es sich auf allen Skalen ähnlich. Es beschreibt den kritischen Punkt und zum Beispiel den algebraischen Zerfall der Korrelation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone. One may proceed in such a way, that one integrates the Fourier components with the largest wave-vectors q. Then there remains an interaction approximately of the same form as in (36.2), only the coefficients a, b and c will change. If one multiplies $m(r)$ with an appropriate factor and rescales the length, so that one again obtains the same region of wave-vectors for those Fourier components, which are not yet integrated, then it is possible to find a set of interaction constants a, b and c, which stay constant. For these constants the system is self-similar. Upon rescaling it looks similar to itself at all scales. Then it describes the critical point and for example the algebraic decay of the correlation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

Weicht man dann etwas von diesen Kopplungs-Konstanten ab, so kann man verfolgen, wie sich diese Abweichungen verändern. Sie beschreiben dann das kritische Verhalten mit seinen kritischen Exponenten. Das Verfahren der Ausintegration der Fourierkomponenten mit den größten Wellenvektoren und das Umskalen bezeichnet man als Renormierungsgruppe.

If one deviates a little bit from these coupling constants, then one can pursue, how these deviations change. They describe the critical behavior with its critical exponents. The procedure of integration over the Fourier components with the largest wave-vectors and the rescaling is called the renormalization group.