E Wechselwirkende Systeme

30 Virial-Entwicklung

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

30.a Großkanonisches Potential

Wir entwickeln die großkanonische Zustandssumme nach den Beiträgen zu verschiedenen Teilchenzahlen

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

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

$$\ln Y = \underbrace{Z(1)e^{\mu/k_BT}}_{\text{Einteilchen-Problem}} + \underbrace{(Z(2) - \frac{1}{2}Z^2(1))e^{2\mu/k_BT}}_{\text{Zweiteilchen-Problem}} + ... \tag{30.2}$$

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

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

Dann folgt für das klassische System

$$\begin{aligned} Z_{\rm kl}(1) &= \frac{V}{\lambda^3}, && (30.4)\\ Z_{\rm kl}(2) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int d^3x_1 d^3x_2 e^{-\beta W(x_1-x_2)} && (30.5)\\ Z_{\rm kl}(2) - \frac{1}{2}Z^2_{\rm kl}(1) &= \frac{1}{2\lambda^6}\int d^3x_1 d^3x_2 \left(e^{-\beta W(x_1-x_2)} - 1\right) \\ &= \frac{V}{2\lambda^6}\int d^3x \left(e^{-\beta W(x)} - 1\right). && (30.6)\end{aligned}$$

Man bezeichnet

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

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

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

30.b Zustandsgleichung

Wir können hieraus die Zustandsgleichung bestimmen,

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

und damit

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

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

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

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 $|x_{12}| > c$

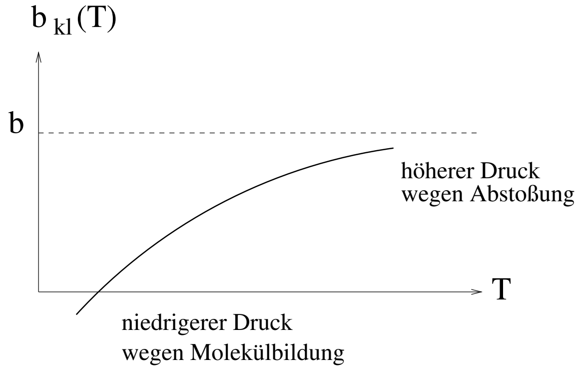
$$\mathrm{e}^{-\beta W(x)} - 1 = \begin{cases} -1 & |x| \leq c, \\ -\beta W(x) & |x| > c. \end{cases} \tag{30.14}$$

Dann folgt

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

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

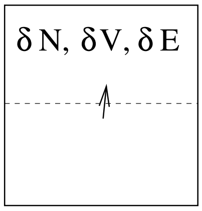
$b_\mathrm{kl}(T)$ *gegen* T.



31 Phasengleichgewichte

31.a Ein Stoff

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.



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.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

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

woraus dann

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

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

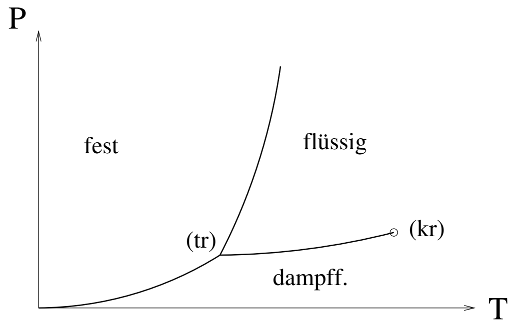
$$\mu(P, T) = \mu'(P, T). \tag{31.3}$$

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

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

Diese beiden Gleichungen definieren dann den Tripelpunkt.

Schematisches Phasendiagramm



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

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

auf und sein Volumen nimmt zu um

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

Nun ist

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

also

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

also

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

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

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

die einen Zusammenhang herstellt zwischen der latenten Wärme δQ, der Volumenänderung δV und der Änderung des Druckes längs der Koexistenzkurve mit der Temperatur.
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 $q = \delta Q/\delta N$

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

Falls q annähernd konstant ist, folgt

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

31.b Mehrere Stoffe

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

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

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

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

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

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

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, $c_\mathrm{s}(P, T)$.

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

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

Für festen Druck erhält man also

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

und damit für das chemische 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

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

Für die Verschiebung setzen wir nun an

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

und verwenden

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

und erhalten damit

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

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

$$v\Delta P = -k_\mathrm{B} T c', \quad \to \quad \frac{\Delta P}{P_0} = -c'. \tag{32.14}$$

Dies ist das Raoultsche Gesetz.
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

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

32.c Sättigungskonzentration und Lösungswärme

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

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

mit

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

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

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

und damit ergibt sich die Sättigungskonzentration c_s zu

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

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

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

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

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

Daraus ergibt sich die Entropie zu

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

und die Enthalpien zu

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

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

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)

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

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

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

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

$$\sum_i \nu_i A_i \leftrightarrow \text{Reaktionsenthalpie}\, q \tag{33.4}$$

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

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

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

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

wobei wir Gl. (33.7) und

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

und damit erhalten wir die Reaktionsenthalpie

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

33.b Verdünnte (ideale) Gase

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

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

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

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

schreiben mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge λ_i. Für Atome ohne Spin ist $Z_i^{\mathrm{in}} = 1$, 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

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

und damit

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

und damit

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

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

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

Die Wärmetönung ergibt sich zu

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

33.c Verdünnte Lösungen

Für verdünnte Lösungen lautet die Gleichgewichtsbedingung

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

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

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

folgt dann aus

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

das Massenwirkungsgesetz in der Form

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

Die Enthalpie ergibt sich zu

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

und damit die Wärmetönung zu

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

34 Van der Waals-Gleichung

34.a Herleitung

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

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

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

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

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

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

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

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

durch

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

Dies ist die van der Waals-Gleichung.

34.b Diskussion

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial V} &= -k_\mathrm{B}T\frac{N}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2a}{V^3}, && (34.6) \\ \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} &= k_\mathrm{B}T\frac{2N}{(V - Nb)^3} - \frac{6N^2a}{V^4} && (34.7) \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

also

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

Man bezeichnet dies als die Maxwell-Konstruktion.
Wir wollen diese Koexistenzkurve in der Nähe des kritischen Punktes betrachten. Hierzu schreiben wir

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

Dann lautet die Zustandsgleichung

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

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

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

oder

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

Zum anderen folgt aus

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

die Gleichung

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

woraus dann

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

oder

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

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 $t < 0$

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

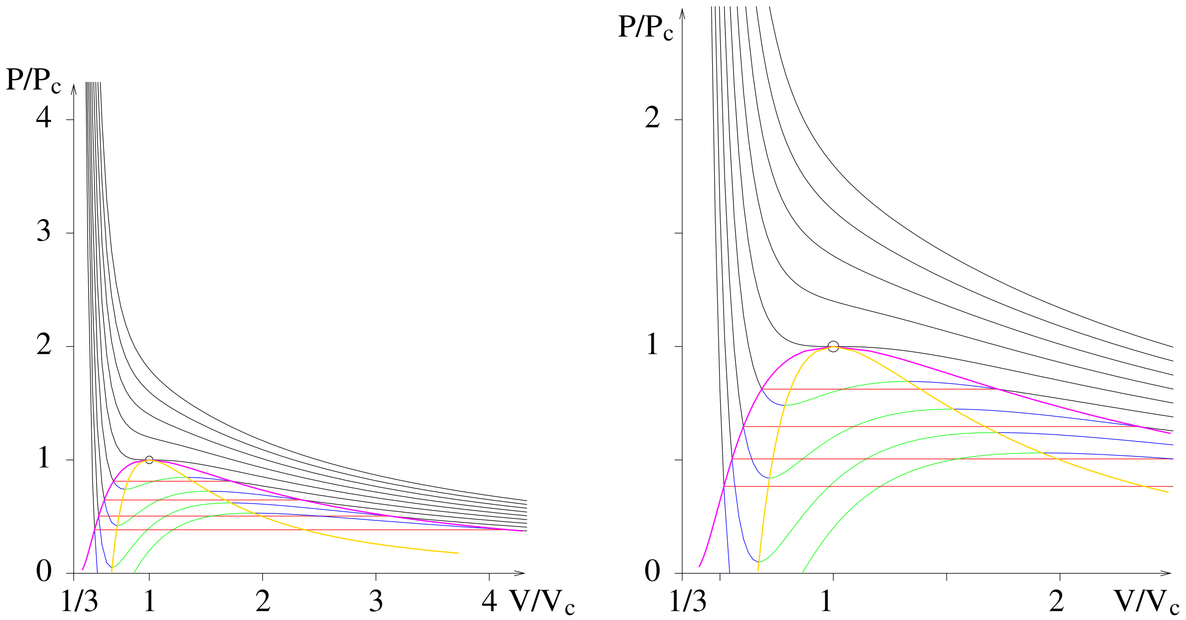
γ) Es bleibt noch $B = C = 0$. Dann folgt $B - 6C = -\frac{3}{4}(v_1 - v_2)^2 = 0$, also auch wieder die triviale Lösung.
Wir finden also nahe des kritischen Punktes

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

Das System ist nicht stabil zwischen diesen beiden δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen aufteilen, eine flüssige und eine gasförmige. Daneben betrachtet man auch die Kurven, längs deren κ_T^{-1} verschwindet. Man findet für diese

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

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



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.

35 Weiss-sche Molekularfeld-Näherung

35.a Weiss-sche Näherung

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

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

spürt ein effektives Magnetfeld (mittleres Feld, Molekularfeld)

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

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

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

und das mittlere magnetische Moment

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

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

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

35.b Ising-Modell

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

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

Mit den Ising-Spins

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

folgt das Ising-Modell

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

35.c Unendlich langreichweitige Wechselwirkung

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

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

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

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

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

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

Die Magnetisierung erhält man dann durch Aufsuchen des Maximums

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

woraus

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

folgt. Wir müssen nun F berechnen,

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

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

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

daher

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

Daraus ergibt sich die Entropie

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

also

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

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

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

woraus dann

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

also die Weiss-sche Näherung folgt.

35.d Kritisches Verhalten

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

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

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

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

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

und erhalten daraus die freie Energie

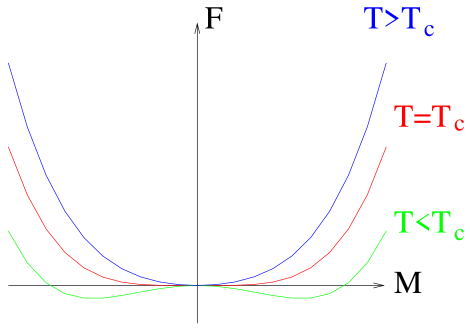
$$F = -k_\mathrm{B} T N \ln 2 + V M^2 \left(-\frac{1}{2} W + \frac{k_\mathrm{B} T}{2 n \mu_\mathrm{B}^2} \right) + V M^4 \frac{k_\mathrm{B} T}{12 n^3 \mu_\mathrm{B}^4} + ... \tag{35.25}$$

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

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

schreiben.

Skizze der freien Energie



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

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

Dies ergibt ($H = 0$, $T < T_\mathrm{c}$) die spontane Magnetisierung

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

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

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

also

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

Bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ folgt dann

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

Für $T = T_\mathrm{c}, H \neq 0$ erhält man dagegen

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

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

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

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

$$C_{H=0} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{H=0} = T \left. \frac{\partial S}{\partial M^2} \frac{\partial M^2}{\partial T} \right|_{H=0} = \begin{cases} 0 & T > T_\mathrm{c}, \\ \frac{T V a_0^2}{2 b_0} & T < T_\mathrm{c}. \end{cases} \tag{35.34}$$

Man findet also einen Sprung in der spezifischen Wärme.

36 Landau-Theorie der Phasenübergänge

36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

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

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

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

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

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 $\delta m(r)$

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

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

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

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

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

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

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

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 $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') m(r')$ folgt dann

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

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

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

Diese Differentialgleichung löst man am besten durch Fouriertransformation. Man findet

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

und daraus

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

mit der Korrelationslänge

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

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

36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

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.
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,

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

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

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

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 $a = a_0T_\mathrm{c}\tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

$$\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}|\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a_0T_\mathrm{c}|\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}b}{ca_0\xi_0^{d-2}} \tag{36.14}$$

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,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a_0T_\mathrm{c}}}, \quad \Delta C = T_\mathrm{c}\frac{a_0^2}{b}. \tag{36.15}$$

Wir erhalten dann

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

Tatsächlich ist für $d=3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi\mathrm{e})$ 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

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

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 $\tau_c \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_c \approx 1$. 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 $\tau_c \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort τ_c relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_c \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere 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.

36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten

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,

$$\begin{array}{ll}
\text{spezifische Wärme} & C \propto \tau^{-\alpha} \\
\text{Ordnungsparameter bei } h = 0 & m \propto \tau^{\beta} \\
\text{Suszeptibilität} & \chi \propto \tau^{-\gamma} \\
\text{Ordnungsparameter bei } T = T_c & m \propto h^{1/\delta} \\
\text{Korrelation bei } T_c & g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{2-d-\eta} \\
\text{Korrelationslänge} & \xi \propto \tau^{-\nu}.
\end{array} \tag{36.18}$$

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

Exponent	Molekularfeld	Ising-M. $d = 2$	Ising-M. $d = 3$	Heisenberg-M. $d = 3$	sphärisches M. $d = 3$
α	0(Sprung)	0(ln)	0.109	−0.116	−1
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2
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

(36.19)

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.
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 Interpre-

tation 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.
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 $\langle m(r)m(r')\rangle$.
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.