A

Klassische Theorien

Classical Theories

In diesem ersten Kapitel betrachten wir klassische Theorien der kritischen Phänomene. Das sind die Van-der-Waals-Theorie, die Weisssche Molekularfeldnäherung und wir führen die Landau-Theorie kritischer Phänomen ein. Zu diesem Zweck beziehe ich mich erheblich auf Abschnitte in meinen Skripten zur Statistischen Mechanik und zur Theoretischen Festkörperphysik.

In this first chapter we consider classical theories of critical phenomena, that is the Van-der-Waals theory, Weiss' molecular field theory and introduce the Landau theory of critical phenomena. For this purpose I refer to a large extend to sections of my script on Statistical Mechanics and on Solid State theory.

1 Van-der-Waals Gas

Es gibt viele Systeme, bei denen zwei Phasen bei Annäherung an den sogenannten kritischen Punkt einander immer ähnlicher werden. Das bekannteste Beispiel ist der kritische Endpunkt der Koexistenzlinie von Flüssigkeit und Dampf. An diesem Endpunkt und bei höheren Temperaturen kann man nicht mehr zwischen zwei Phasen unterscheiden: Man hat nur noch das Gas. Ein anderes Beispiel ist ein Ferromagnet. Unterhalb der Curie-Temperatur ist das System ferromagnetisch. Ob der Magnetismus in der einen oder anderen Richtung ausgerichtet ist, hängt von der Vorgeschichte ab. Erwärmt man den Ferromagneten, so nimmt die Magnetisierung ab, bis sie schließlich am Curie-Punkt kontinuierlich verschwindet. Es gibt weitere Arten kontinuierlicher Phasenübergänge. Ihnen allen ist gemeinsam, dass man sie durch einen Ordnungsparameter beschreibt. Im Falle des Ferromagneten ist das die Magnetisierung, im Falle des Gas-Flüssig-Übergangs die Differenz zwischen der Dichte und der kritischen Dichte.

Vermutlich die älteste Theorie, die kritische Phänomene beschreibt, ist die Zustandsgleichung eines Gas-Flüssigkeits-Systems, die Van der Waals 1873 in seiner Doktorarbeit angab

1 Van-der-Waals Gas

There are many systems, for which two phases become more and more similar as one approaches what is called the critical point. The best known example is the critical end-point of the coexistence curve of a fluid and gas. At this end-point and at higher temperatures one can no longer distinguish two phases: There is only the gas phase. Another example is a ferromagnet. Below the Curie temperature the system is ferromagnetic. Whether the magnetization points in one or the other direction depends on the previous history. If one heats the ferromagnet, then its magnetization decays until it vanishes continuously at the critical point. There are other systems showing continuous phase transitions. Common to them is that they can be described in terms of an order parameter. In the case of the ferromagnet it is the magnetization, in the case of the gas-fluid transition the difference between the density and the critical density.

Probably the oldest theory describing critical behaviour is provided by the equation of state for a gas-liquid system given by Van der Waals in his doctoral thesis (1873)

$$(P + \frac{aN^2}{V^2})(V - Nb) = Nk_{\mathrm{B}}T, \tag{1.1}$$

wobei P der Druck, V das Volumen, T die Temperatur, N die Anzahl der Atome oder Moleküle, k_{B} die Boltzmann-Konstante und a und b Konstanten sind, die für das jeweilige Gas charakteristisch sind. Die Zustandsgleichung haben wir im Abschnitt 34 der Stat. Mech. diskutiert. Ich erwähne hier nur einige Ergebnisse.

where P is the pressure, V the volume, T the temperature, N the number atoms oder molecules, k_{B} the Boltzmann constant and a and b constants characteristic for the gas. We have discussed this equation of state in section 34 of the manuscript on Statistical Mechanics. Here we mention only a few results.

Wir diskutieren den Druck bei konstanter Temperatur (Isotherme) $P = P(V,T)$. Der kritische Punkt ist definiert durch

We discuss the pressure at constant temperature (isotherms) $P = P(V,T)$. The critical point is defined by

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0, \tag{1.2}$$

da dort die Isotherme einen horizontalen Wendepunkt hat. Man erhält die kritischen Daten

since then the isothermal has a horizontal point of inflection. One obtains the critical data

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad k_{\mathrm{B}}T_c = \frac{8a}{27b}. \tag{1.3}$$

Für $T > T_{\mathrm{c}}$ hat man immer $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$. Daher ist die isotherme Kompressibilität, die durch $\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V}$ gegeben ist, immer positiv. Unterhalb T_{c} gibt es Gebiete, in denen die Komprssibilität negativ ist, was unphysikalisch ist. Für $T < T_{\mathrm{c}}$ gibt es zwei Phasen, eine verdünnte, die gasförmig ist, und eine dichte flüssige, die in Gleichgewicht sein können. Für dieses Gleichgewicht müssen müssen das chemische Potential der beiden Phasen übereinstimmen. Für festes T erhält man aus $\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$

For $T > T_c$ one has always $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$. Thus the inverse isothermal compressibility which is given by $\kappa_T^{-1} = -V\frac{\partial P}{\partial V}$ is positive. Below T_{c} there are regions in which the compressibility is negative, which is unphysical. 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 the chemical potentials of the two phases have to equate. For fixed T one obtains from $\mathrm{d}\mu = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T$

$$N(\mu_2 - \mu_1) = \int_{V_1}^{V_2} V\mathrm{d}P = VP|_{V_1}^{V_2} - \int_{V_1}^{V_2} P(T,V)\mathrm{d}V = 0, \tag{1.4}$$

und daher

thus

$$\int_{V_1}^{V_2} P(T,V)\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1). \tag{1.5}$$

Dies wird als Maxwell-Konstruktion bezeichnet

This is called the Maxwell construction.

Wir diskutieren nun das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punkts. In Abhängigkeit der dimensionslosen Größen

We discuss now the behaviour in the vicinity of the critical point. In terms of the dimensionless quantities

$$P = P_c(1+p), \quad V = V_c(1+v), \quad T = T_c(1+t) \tag{1.6}$$

lautet die Zustandsgleichung

the equation of state reads

$$p = \frac{8(1+t)}{3v+2} - \frac{3}{(v+1)^2} - 1 = -\frac{3}{2}v^3 + O(v^4) + t(4 - 6v + O(v^2)). \tag{1.7}$$

Unter verwendung der Bedingung, dass beide Phasen im Gleichgewicht im Druck und im chemischen Potential übereinstimmen müssen, erhält man für kleine t

Using the condition, that in equilibrium both pressure and chemical potential of the two phases in coexistence have to coincide, one finds for small t

$$v_1 = -2\sqrt{-t}, \quad v_2 = 2\sqrt{-t}, \quad p = 4t. \tag{1.8}$$

Daher haben wir nahe des kritischen Punkts

$$\delta V = \pm 2V_\mathrm{c}\sqrt{1-\frac{T}{T_\mathrm{c}}} \quad T < T_\mathrm{c}. \tag{1.9}$$

Das system ist nicht stabil zwischen diesen zwei δV. Stattdessen wird sich das System in zwei Phasen zerlegen, die flüssige und die gasförmige.

Messungen an realen Gasen nahe des kritischen Punkts zeigten jedoch ein anderes Verhalten. 1900 erklärte J. Verschaffelt auf der Grundlage der Koexistenzdaten von Isopentan, dass für die Dichte

$$\rho - \rho_\mathrm{c} \propto (T - T_\mathrm{c})^\beta \tag{1.10}$$

gilt mit $\beta = 0.3434$ anstatt van der Waals' $\beta = 1/2$. Aus sen Koexistenzdaten zwölf anderer Substanzen schloss Goldhammer 1910, dass der Exponent β definitiv kleiner als $1/2$ ist und nahe bei $1/3$. Dies wurde auch durch die Arbeit von Guggenheim (J. Chem. Phys. 13 (1945) 253) bestätigt.

Thus we have close to the critical point

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

Measurements on real gases close to the critical temperature, however, showed a different behaviour. In 1900 J. Verschaffelt stated on the basis of the coexistence data obtained by S. Young for isopentane that for the density

holds with $\beta = 0.3434$ instead of van der Waals' $\beta = 1/2$. From the analysis of the coexistence data of twelve other substances Goldhammer concluded (1910), that the exponent β was definitely smaller then $1/2$ and close to $1/3$. This was confirmed by the work of Guggenheim (J. Chem. Phys. 13 (1945) 253).

2 Weisssche Molekularfeldtheorie

2 Weiss molecular field theory

1905 entwickelte Pierre Weiss die Molekularfeldtheorie für Magnete, die wir in Abschnitt 35 der Stat. Mech. betrachtet haben. Dort lautet die Gleichung für die Magnetisierung M

$$M = \frac{N}{V}\langle m\rangle = \frac{N}{V}\mu_\mathrm{B}\tanh(\beta\mu_\mathrm{B}(H+WM)). \tag{2.1}$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_B, dem magnetischen feld H und dem Weissschen Faktor W. Aus dieser Zustandsgleichung erhält man das kritische Verhalten, das in Abschnitt 35.d der Stat. Mech. diskutiert wird.

Die Hauptergebnisse sind: Die freie Energie kann in der Form

$$\begin{aligned} F &= F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)VM^2 + \frac{1}{4}b(T)VM^4 + ..., \\ a(T) &= a_0(T-T_\mathrm{c}), \quad b(T) \approx b(T_\mathrm{c}) = b_0 \end{aligned} \tag{2.2}$$

geschrieben werden. Unter halb T_c gibt es eine spontane Magnetisierung

$$M = \pm\sqrt{-\frac{a(T)}{b(T)}} \approx \sqrt{\frac{a_0}{b_0}(T_\mathrm{c}-T)}. \tag{2.3}$$

In 1905 Pierre Weiss came up with the molecular field theory for magnets, which we considered in section 35 of the script in statistical mechanics. Here the equation of state for the magnetization M reads

with Bohr's magneton μ_B, the magnetic field H and the Weiss factor W. From this equation of state one obtains the critical behaviour, which is discussed in section 35.d of Stat. Mech.

The main results are: The free enrgy can be written

Below T_c there is a spontaneous magnetization

Bei verschwindendem äußeren Feld $H = 0$ folgt dann

At vanishing external field $H = 0$ one obtains

$$\chi(T) = \begin{cases} \frac{1}{a_0(T-T_c)}, & T > T_c, \\ \frac{1}{a(T)-3a(T)} = \frac{1}{2a_0(T_c-T)}, & T < T_c. \end{cases} \tag{2.4}$$

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

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

$$H = b_0 M^3, \quad M = \left(\frac{H}{b_0}\right)^{1/3}. \tag{2.5}$$

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

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

$$C_{H=0} = T \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{H=0} = T \frac{\partial S}{\partial M^2} \left.\frac{\partial M^2}{\partial T}\right|_{H=0} = \begin{cases} 0 & T > T_c, \\ \frac{TVa_0^2}{2b_0} & T < T_c. \end{cases} \tag{2.6}$$

Man findet also einen Sprung in der spezifischen Wärme.

Thus one finds a jump in the specific heat.

3 Landau Theorie der Phasenübergänge

Eine allgemeine Betrachtungsweise wurde von Landau eingeführt, der das Konzept des Ordnungsparameters ganz allgemein verwendete. Wir beziehen uns auf Abschnitt 36a und b der Stat. Mech. und weitgehend äquivalent Abschnitte 26a, b und c der Theoretischen Festkörperphysik.

3 Landau Theory of Phase Transitions

A general point of view was taken by Landau, who used the concept of an order parameter quite generally. We refer to sect. 36a and b of Stat. Mech, and to a large extend equivalent to sect. 26a, b and c of Solid State Physics theory.