

Das System bewegt sich während des Phaseübergangs auf dieser durch die Maxwell-<sup>175</sup>konstruktion festgelegten Gerade.

NB: Formal folgt dieses Ergebnis aus dem 1. Hauptsatz:

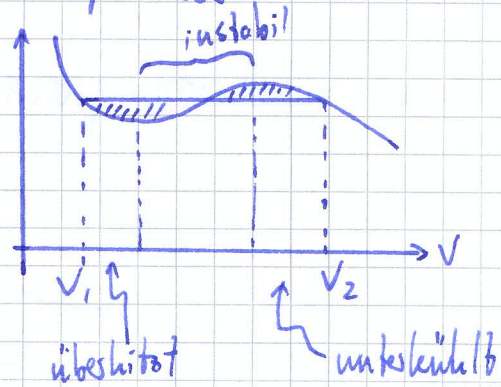
$$T \oint dS = \oint dE - \oint p dV$$

für Kreisprozesse im stabilesten Bereich

Im Kreisprozess gilt aber  $\oint dS = \oint dE = 0$

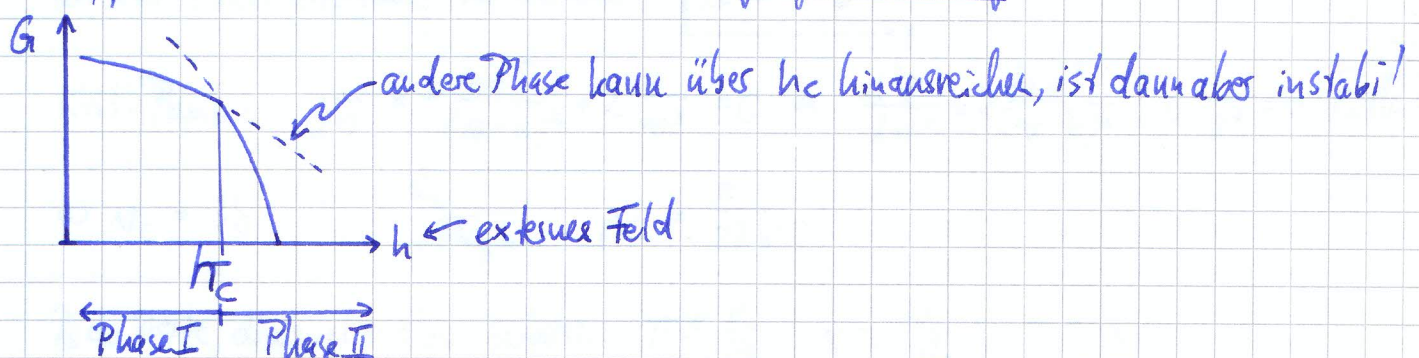
$\Rightarrow \oint p dV = 0$  identisch mit Maxwellkonstr.

Problem: Prozess verläuft im Gleichgewicht innerhalb des instab. Bereichs.



### Charakterisierung von Phaseübergängen.

Phaseübergänge werden durch verschiedene Parameter kontrolliert, z. Bsp.  $p, T$  (i. d. R. intensive Zustandsgrößen). Freie Enthalpie  $G(T, p, \vec{H}, \vec{E}, \dots)$  enthält neben Teilchenzahl  $N$  die intensiven Größen  $T, p$  & weitere Größen wie  $\vec{H}, \vec{E}, \dots$ . Beim Phaseübergang hat  $G$  als Fkt. einer der Felder (z. Bsp.  $p$ ) auf & hält die anderen konstant, so findet man in  $G$  typischerweise einen Knick (Phaseübergang 1. Ordnung).



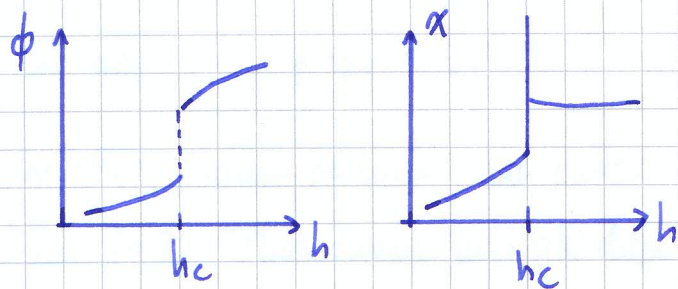
Größen wie  $S = -(\partial G / \partial T)_{N, p, \dots}$ ;  $V = (\partial G / \partial p)_{N, T, \dots}$ ; Magnetisierung  $\vec{M} = -(\partial G / \partial \vec{H})_{N, T, \dots}$  haben bei  $h_c$  eine Unstetigkeit. Skalierung dieser extensiven Größen mit  $1/N$  erzeugt einen Ordnungsparameter  $\phi_\alpha$ . Sprung eines oder mehrerer  $\phi_\alpha$  zeigt generell einen Phaseübergang 1. Ordnung an. Man kann  $\phi_\alpha$  ausdrücken durch  $\phi_\alpha = -\frac{1}{N} \frac{\partial G}{\partial h_\alpha}$ , z. Bsp.  $c_p = \frac{C_p}{N} =$

Sprung in  $\phi_\alpha$  erzeugt Divergenz in der Suszeptibilität

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial h_\beta} = \frac{\partial \phi_\beta}{\partial h_\alpha} = \chi_{\beta\alpha}, \text{ z. Bsp. } c_p = \frac{T}{N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, p, \dots}; \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N, T},$$

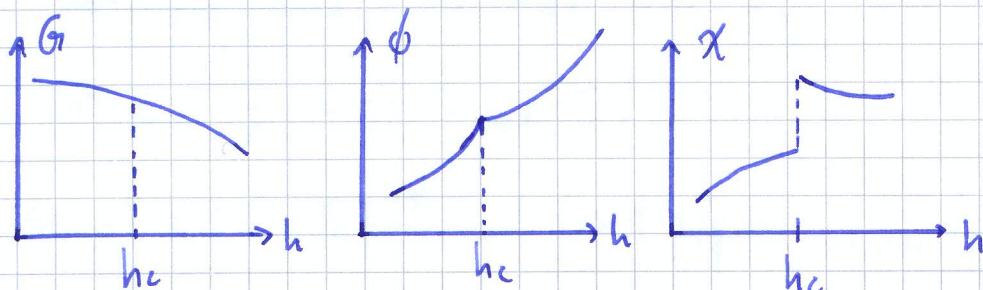
$$\text{oder } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{N, p, \dots}$$





z. Bsp. Flüssig.-Gas-Übergang

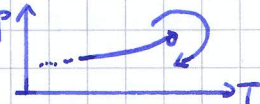
∃ "schwächere" Arten von Phasenübergängen, z. Bsp. normalleitend-supraleitender Übergang ist 2. Ordnung:



In endlichen Systemen ist die experimentelle Bestimmung der Ordnung nicht immer eindeutig, z. Bsp. beim Denaturierungsübergang von DNA.

### Kritisches Punkt und Skalerverhalten.

Bsp.: vdW Gas  $p = \frac{R_0 T}{v-b} - \frac{a}{v^2}$  im  $pT$ -Diagramm endet Koexistenzlinie im krit. Punkt. Führt man den Prozess um den krit. Pkt. herum, so lässt sich ein direkter Phasenübergang vermeiden:



$$\text{Krit. Punkt: } \frac{dp}{dv} = -\frac{R_0 T}{(v-b)^2} + 2\frac{a}{v^3} \stackrel{!}{=} 0 \quad \& \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 2\frac{R_0 T}{(v-b)^3} - 6\frac{a}{v^4} = 0$$

denn Binodale & Spinodale fallen zusammen

$$\Rightarrow v_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27R_0 b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}$$

Reduzierte, dimensionslose Größen:  $\pi \equiv \frac{p}{p_c}$ ;  $\eta \equiv \frac{v}{v_c}$ ;  $\tau \equiv \frac{T}{T_c}$ .

$$\Rightarrow \text{reduzierte vdW-Gl.: } \left(\pi + \frac{3}{\eta^2}\right)(3\eta - 1) = 8\tau: \text{ universelle Gl., da keine Materialparameter auftreten}$$

Krit. Pkt. in reduzierter vdW-Gl.:  $\pi = \eta = \tau = 1$

Analyse um krit. Pkt. herum durch  $\pi = \pi_c + \delta\pi = 1 + \delta\pi$ ;  $\tau = \tau_c + \delta\tau = 1 + \delta\tau$ ;  $\eta = 1 + \delta\eta$

→ auf der kritischen Isotherme  $\delta\tau = 0$ :

$$\delta\pi = \frac{8}{2+3\delta\eta} - \frac{3}{(1+\delta\eta)^2} - 1 = -3\delta\eta^3 + o(\delta\eta^3) \quad \text{oder} \quad p - p_c \sim (v - v_c)^3$$



I. allg. gilt  $p - p_c \sim (v - v_c)^\delta$  Skalarelation mit Skalarexponent  $\delta$

$v$  ist ein Ordnungsparameter zum externen Feld  $p \rightarrow$  allgemeine Form:  $\phi - \phi_c \sim (h - h_c)^{1/\delta}$   
 um  $T = T_c$ . Phänomene mit gleichem Wert von  $\delta$  bilden eine Universalitätsklasse.

Kompressibilität auf kritischer Isochore ( $\eta = \eta_c = 1$ ):

$$\text{aus } \frac{\partial \pi}{\partial \eta} = -\frac{24\tau}{(3\eta - 1)^2} + \frac{6}{\eta^3} \text{ folgt } \frac{\partial \pi}{\partial \eta} = 6(1 - \tau) = 6(\tau_c - \tau) = -6\delta\tau$$

$$\Rightarrow \kappa \sim \frac{\partial \eta}{\partial \pi} \sim \frac{1}{\delta\tau} \sim (T - T_c)^{-1}$$

Gewöhnlich  $\kappa \sim (T - T_c)^{-\gamma}$  und damit allgemein  $\left(\frac{\partial \phi}{\partial h}\right)_{\phi = \phi_c} \sim (T - T_c)^{-\gamma}$

### Landautheorie

Definieren wir  $\phi$  als Abweichung vom kritischen Wert (also  $\delta\phi = \phi - \phi_c \rightarrow \phi$ ), so entwickeln wir die freie Energie in der Form ( $\phi$  und externe Felder klein)

$$\frac{F}{N} = \frac{F_0}{N} - h\phi + \frac{a}{2}(T - T_c)\phi^2 + \frac{u}{4}\phi^4,$$

im externen Feld lineare Respons

wiedrigste Ordnung in  $\phi$ , die symmetrisch sind

Ist System im Gleichgewicht  $\Rightarrow F$  ist minimal:

$$\frac{\partial (F/N)}{\partial \phi} = -h + a(T - T_c)\phi + u\phi^3 = 0$$

Entlang kritischer Isotherme  $T = T_c$  gilt somit:  $\phi \sim h^{1/3}$

und Suszeptibilität bei  $\phi = 0$ :  $\chi^{-1} = \left(\frac{\partial h}{\partial \phi}\right)_{\phi=0} \sim (T - T_c)$ , also  $\chi \sim (T - T_c)^{-1}$

Allg. Nullstellen für  $T < T_c$ ,  $h = 0$ :

$$\phi_{1,2} = \pm \left(\frac{a}{u} [T_c - T]\right)^{1/2} \text{ \& } \phi_3 = 0 \text{ (} \phi_3 \text{ Stabilitätsbed.: } \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} = T - T_c < 0 \text{)}$$

$$\Delta\phi = \phi_1, -\phi_2 \sim (T - T_c)^{1/2}$$

Die Landau-Theorie wird in der Feldtheorie als Ausgangspunkt zur Berechnung von kritischen Exponenten angesetzt.