

5. Phasenverhalten

5.1 Phasenübergänge zwischen Flüssigkeit und Gas

§1. Gegenstand dieses Abschnitts sind Phasenübergänge zwischen homogenen isotropen Phasen.

Wegen der Homogenität sind nur Eintrittendichteprofile $\rho(\vec{r}) = \text{const}$ zu betrachten und es gilt $\beta V(\vec{r}) = \text{const} = 0$.

Statt des vollen Dichtefunktional,

$$\beta \Omega[\rho] = \int_V d^d r \rho(\vec{r}) (\ln(\rho(\vec{r}) \Lambda^d) - 1 - \beta \mu) + \beta F^{ex}[\rho] \quad (1)$$

mus nur die großkanonische Potentialdichte, eine Funktion von ρ ,

$$\begin{aligned} \beta \omega(\rho) &:= \frac{\beta \Omega[\rho]}{|V|} \\ &= \rho (\ln(\rho \Lambda^d) - 1 - \beta \mu) + \underbrace{\frac{\beta F^{ex}[\rho]}{|V|}}_{=: \rho \beta f^{ex}(\rho)} \\ &= \rho (\ln(\rho \Lambda^d) - 1 - \beta \mu + \beta f^{ex}(\rho)) \end{aligned} \quad (2)$$

minimiert werden.

Die ELG Gl. (3.2.3) für den globalen Minimumwert ρ_0 von $\beta \omega(\rho)$ ist

$$0 \stackrel{!}{=} \beta \omega'(\rho_0) = \ln(\rho_0 \Lambda^d) - \beta \mu + \beta f^{ex}(\rho_0) + \rho_0 \beta f^{ex'}(\rho_0), \quad (3)$$

sodass wegen $\beta \omega_0 = \frac{\beta \Omega_0}{|V|} = -\beta p$ mit dem Druck p die Zustandsgleichung

$$\beta p = \rho_0 + \rho_0^2 \beta f^{ex'}(\rho_0) \quad (4)$$

lautet.

Weil sich zwei homogene isotrope Phasen einfaches Fluids nur in der Dichte ρ_0 unterscheiden können, da beide Phasen die gleiche Symmetrie besitzen, sind die Phasenübergänge grundsätzlich von erster Ordnung.

§2. Beispiel: Van-der-Waals-Fluid

Für

$$\beta f^{\text{ex}}(g) := -\beta a g - \ln(1 - gb) \quad , \quad a, b > 0 \quad (15)$$

ist

$$\beta \omega(g) = g \left(\ln(g \Omega^d) - 1 - \beta \mu - \beta a g - \ln(1 - gb) \right). \quad (16)$$

Mit der effektiven Temperatur

$$T^* := \frac{b}{\beta a} \quad , \quad (17)$$

dem effektiven chemischen Potential

$$\mu^* := \beta \mu - \ln \frac{\Omega^d}{b} \quad (18)$$

und der Packungsdichte

$$\phi := gb \quad (19)$$

ist

$$\beta \omega(g) = \frac{1}{b} \phi \left(\ln \phi - 1 - \mu^* - \frac{1}{T^*} \phi - \ln(1 - \phi) \right). \quad (20)$$

Aus

$$\begin{aligned} \beta \omega'(g) &= \ln \phi - \mu^* - \frac{2}{T^*} \phi - \ln(1 - \phi) + \frac{\phi}{1 - \phi} \\ &= \Pi(\phi) - \mu^* \end{aligned} \quad (21)$$

mit

$$\Pi(\phi) := \ln \frac{\phi}{1 - \phi} + \frac{\phi}{1 - \phi} - \frac{2}{T^*} \phi \quad (22)$$

ergibt sich die ELG $\beta \omega'(g_0) \stackrel{!}{=} 0$ in der Form

$$\mu^* = \Pi(\phi_0) \quad , \quad (23)$$

wobei für Minima von $\beta \omega(g)$

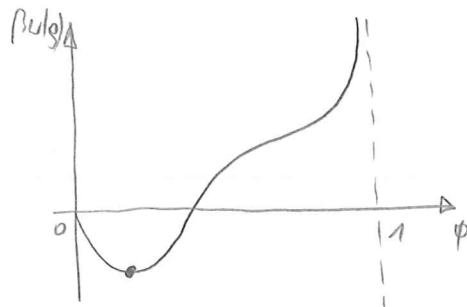
$$\Pi'(\phi_0) > 0 \quad (24)$$

gilt.

Die Zustandsgleichung Gl. (4) folgt mit Gl. (5) zu

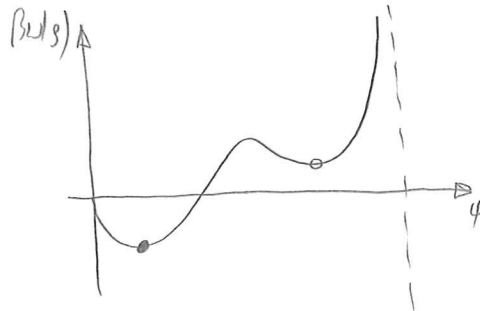
$$\beta p = \frac{g}{1 - gb} - \beta a g^2 \quad (25)$$

$$\mu^* < \mu_{sf}^*$$



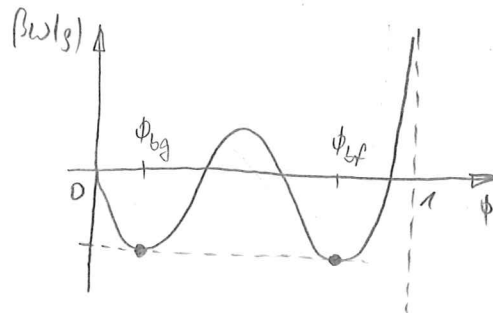
"Gas" stabil

$$\mu^* \in (\mu_{sf}^*, \mu_b^*)$$



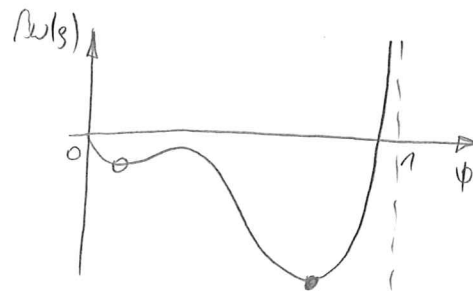
"Gas" stabil,
"Flüssigkeit" metastabil

$$\mu^* = \mu_b^*$$



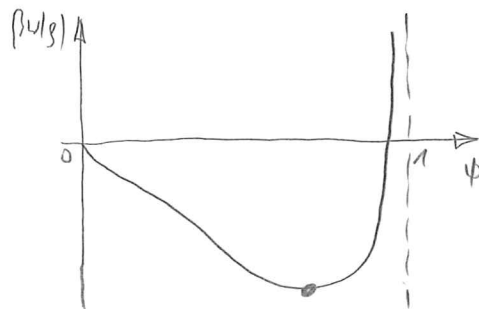
Koexistenz:
 $\beta w(s_{bg}) = \beta w(s_{bf})$
"Gas" und "Flüssigkeit"
stabil

$$\mu^* \in (\mu_b^*, \mu_{sg}^*)$$

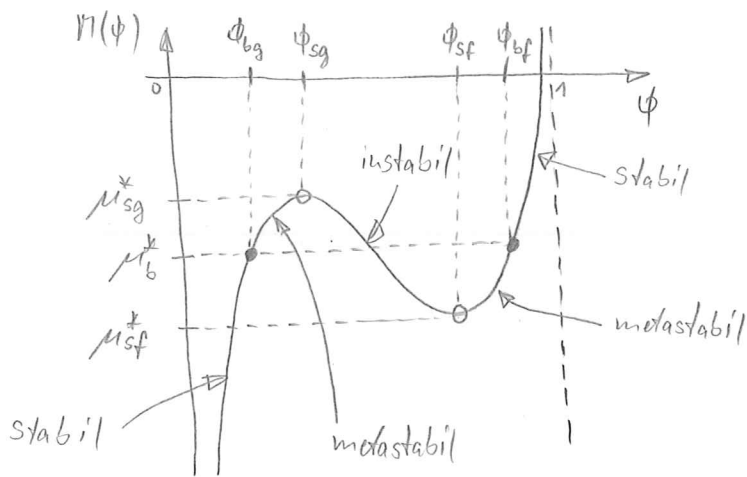


"Gas" metastabil,
"Flüssigkeit" stabil

$$\mu^* > \mu_{sg}^*$$



"Flüssigkeit" stabil



$$\beta\omega(s_{bg}) = \beta\omega(s_{bf})$$

$$\Leftrightarrow \int_{s_{bg}}^{s_{bf}} ds \beta\omega'(s) = 0$$

$$\text{Gl.(M)} \Leftrightarrow \int_{\phi_{bg}}^{\phi_{bf}} d\phi (N(\phi) - \mu_b^*) = 0$$

Maxwell-Konstruktion

$\mu^* < \mu_{sf}^*$: 1 lokales (= globales) Minimum: $\phi_0 < \phi_{bg}$ („Gas“) stabil

$\mu^* \in [\mu_{sf}^*, \mu_b^*]$: 2 lokale Minima: $\phi_0 < \phi_{bg}$ („Gas“) stabil

$\phi_0 \in (\phi_{sf}, \phi_{bf})$ („Flüssigkeit“) metastabil

$\mu^* = \mu_b^*$: 2 lokale (= globale) Minima: $\phi_0 = \phi_{bg}$ („Gas“) stabil

$\phi_0 = \phi_{bf}$ („Flüssigkeit“) stabil

$\mu^* \in (\mu_b^*, \mu_{sg}^*)$: 2 lokale Minima: $\phi_0 \in (\phi_{bg}, \phi_{sg})$ („Gas“) metastabil

$\phi_0 > \phi_{bf}$ („Flüssigkeit“) stabil

$\mu^* > \mu_{sg}^*$: 1 lokales (= globales) Minimum: $\phi_0 > \phi_{bf}$ („Flüssigkeit“) stabil

stabil

⇒ Für $\mu^* \leq \mu_b^*$ ist das „Gas“ ($\phi_0 \leq \phi_{bg}$) stabil.

• Für $\mu^* \geq \mu_b^*$ ist die „Flüssigkeit“ ($\phi_0 \geq \phi_{bf}$) stabil.

• Für $\mu^* = \mu_b^*$ koexistieren „Gas“ ($\phi_0 = \phi_{bg}$) und „Flüssigkeit“ ($\phi_0 = \phi_{bf}$).

• Zustände mit $\phi_0 \in (\phi_{bg}, \phi_{bf})$ sind nicht stabil.

• Das „Gas“ kann in das Intervall $\phi_0 \in (\phi_{bg}, \phi_{sg})$ übersättigt werden.

• Die „Flüssigkeit“ kann in das Intervall $\phi_0 \in (\phi_{sf}, \phi_{bf})$ untersättigt werden.

• Das übersättigte Gas und die untersättigte Flüssigkeit sind metastabil.

§3. Beispiel: Doppelparabel-Näherung

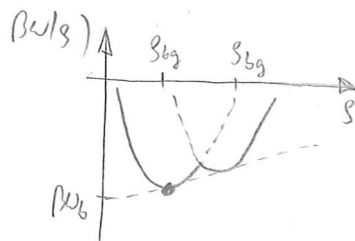
Durch Taylor-Entwicklung bis einschließlich 2. Ordnung um die beiden globalen Minima s_{bg} und s_{bf} findet man

$$\beta W(s) \approx \beta \omega_0 + \frac{a_g}{2} (s - s_{bg})^2 \quad \text{für } \mu = \mu_0, s \approx s_{bg} \quad (16)$$

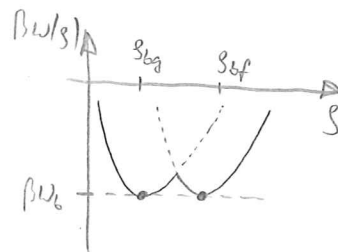
$$\beta W(s) \approx \beta \omega_0 + \frac{a_f}{2} (s - s_{bf})^2 \quad \text{für } \mu = \mu_0, s \approx s_{bf}. \quad (17)$$

Die Doppelparabel-Näherung besteht in der Approximation

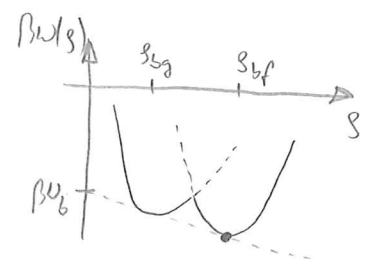
$$\beta W(s, \beta \mu) := \beta \omega_0 + \min \left(\frac{a_g}{2} (s - s_{bg})^2, \frac{a_f}{2} (s - s_{bf})^2 \right) - s(\beta \mu - \beta \mu_0) \quad (18)$$



$$\beta \mu < \beta \mu_0$$



$$\beta \mu = \beta \mu_0$$



$$\beta \mu > \beta \mu_0$$

Wegen

$$\frac{a_g}{2} (\bar{s} - s_{bg})^2 = \frac{a_f}{2} (s_{bf} - \bar{s})^2 \quad (19)$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{a_g} (\bar{s} - s_{bg}) = \sqrt{a_f} (s_{bf} - \bar{s}) \quad (20)$$

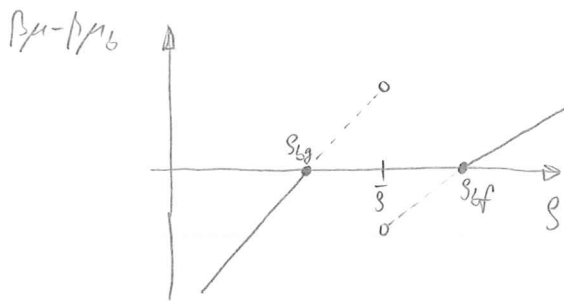
$$\Leftrightarrow \bar{s} = \frac{\sqrt{a_g} s_{bg} + \sqrt{a_f} s_{bf}}{\sqrt{a_g} + \sqrt{a_f}} \quad (21)$$

ist

$$\beta W(s, \beta \mu) = \beta \omega_0 + \Theta(\bar{s} - s) \frac{a_g}{2} (s - s_{bg})^2 + \Theta(s - \bar{s}) \frac{a_f}{2} (s - s_{bf})^2 - s(\beta \mu - \beta \mu_0) \quad (22)$$

$$\Rightarrow \beta W'(s \neq \bar{s}, \beta \mu) = \Theta(\bar{s} - s) a_g (s - s_{bg}) + \Theta(s - \bar{s}) a_f (s - s_{bf}) - (\beta \mu - \beta \mu_0) \quad (23)$$

$$\Rightarrow \text{ELG: } \beta \mu - \beta \mu_0 = \Theta(\bar{s} - s_0) a_g (s_0 - s_{bg}) + \Theta(s_0 - \bar{s}) a_f (s_0 - s_{bf}) \quad (24)$$



§4. Die Dichten ρ_g und ρ_b sind Funktionen der Temperatur T .

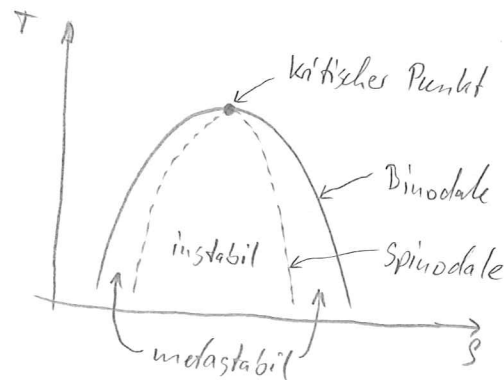
Die Kurven $\rho = \rho_g(T)$ und $\rho = \rho_b(T)$ in einem (ρ, T) -Phasendiagramm heißen Binodalen.

Sie stellen die Dichten bei Koexistenz dar.

Ebenso sind die Dichten ρ_{sg} und ρ_{sf} Funktionen von T .

Die Kurven $\rho = \rho_{sg}(T)$ und $\rho = \rho_{sf}(T)$ heißen Spinodalen.

Sie grenzen den Bereich der metastabilen und der instabilen Zustände ab.



Strenggenommen sind die Spinodalen nur im Rahmen von

mean-field-Theorien Kurven; die in Realität stets

vorhandenen Korrelationen von Fluktuationen "wischen" die Spinodalen zu Bereichen aus.

§5. • Die Spinodalen sind gegeben durch die Gleichung

$$\beta w''(\rho_s(T)) = 0,$$

d.h. sie stellen den Übergang von $\beta w''(\rho) > 0$ (lokales Minimum \rightarrow metastabiler Zustand) zu $\beta w''(\rho) < 0$ (lokales Maximum \rightarrow

instabiles Zustand) dar.

- Für das Van-des-Waals-Fluid (§2) folgt mit Gl. (11)

$$\begin{aligned} D^1 \beta w''(g) &= b \left(\frac{1}{\phi} - \frac{2}{T^*} + \frac{1}{1-\phi} + \frac{1}{1-\phi} + \frac{\phi}{(1-\phi)^2} \right) \\ &= b \left(-\frac{2}{T^*} + \frac{(1-\phi)^2 + 2\phi(1-\phi) + \phi^2}{\phi(1-\phi)^2} \right) \\ &= b \left(-\frac{2}{T^*} + \frac{1}{\phi(1-\phi)^2} \right) \end{aligned}$$

(25)

$$\Rightarrow T_S^*(\phi) = 2\phi(1-\phi)^2 = 2\phi - 4\phi^2 + 2\phi^3$$

(26)

Der kritische Punkt ist das Maximum der Spinodalen:

$$\left. \frac{\partial T_S^*(\phi)}{\partial \phi} \right|_{\phi_c} = 2 - 8\phi_c + 6\phi_c^2 \stackrel{!}{=} 0$$

(27)

$$\Rightarrow \phi_c = \frac{1}{12} \left(8 \pm \sqrt{64 - 48} \right) = \frac{1}{12} (8 + 4) = \frac{1}{3}$$

(28)

$$\Rightarrow T_c^* = 2 \cdot \frac{1}{3} \left(1 - \frac{1}{3} \right)^2 = \frac{8}{27}$$

(29)

$$\Rightarrow \frac{\beta p_c}{g_c} = \frac{1}{1-\phi_c} - \frac{\phi_c}{T_c^*} = \frac{3}{2} - \frac{9}{8} = \frac{3}{8}$$

(30)

$$\mu_c^* = \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{9}{4} = - \left(\frac{7}{4} + \ln 2 \right)$$

(31)

§6. Gleichung (25) zeigt auch, dass ein Phasenübergang zwischen Gas und Flüssigkeit nur für attraktive ($a > 0$) Wechselwirkungen genügend großer Stärke bzw. Reichweite möglich ist, weil für $a < 0$ stets $\beta w''(g) > 0$ ist und somit nur ein lokales (= globales) Minimum von $\beta w(g)$ auftritt.

§7. Flüssigkeit und Gas lassen sich im Prinzip entlang eines stetigen Weges im Phasendiagramm, der den kritischen Punkt umrundet, ineinander überführen.

Flüssigkeit und Gas sind nur zwei Ausprägungen der fluiden Phase, die strenggenommen nur bei Koexistenz manifest werden.

5.2 Phasenübergänge zwischen Fluid und Festkörper

§1. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass kurzreichweitige repulsive Wechselwirkungen zur Kristallisation eines Fluids führen können.

Das Paradebeispiel eines Modells mit solchen Wechselwirkungen ist das Harder Kugeln:

$$U(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} 0 & , |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma \\ \infty & , |\vec{r} - \vec{r}'| < \sigma \end{cases} \quad (1)$$

Wegen der fehlenden Attraktion kann im Hardkugelfluid kein Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Gas auftreten (siehe §5.1.6).

§2. Es soll gezeigt werden, dass bei genügend hoher mittlerer Dichte $\rho_s = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} d^d r \rho_0(\vec{r})$ das Gleichgewichtsdichteprofil $\rho_0(\vec{r})$ nicht mehr homogen ist, d.h. es gilt nicht $\rho_0(\vec{r}) = \rho_s$ für alle $\vec{r} \in \Omega$.

Hierzu seien für ein Kristallgitter $\mathcal{R} \subseteq \mathbb{R}^d$ und das zugehörige reziproke Gitter $\mathcal{G} \subseteq \mathbb{R}^d$ Dichteprofile der Form

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \rho_s \left(1 + \sum_{\vec{G} \in \mathcal{G} \setminus \{0\}} \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{4\alpha} + i\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \right) \\ &= \rho_s \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \left(1 + \sum_{\vec{G} \in \mathcal{G} \setminus \{0\}} \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{4\alpha} + i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{R})\right) \right) \\ &\approx \rho_s \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \frac{|\Omega|}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{G} \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{4\alpha} + i\vec{G} \cdot (\vec{r} - \vec{R})\right) \\ &= \rho_s \frac{|\Omega|}{N} \frac{1}{(2\pi)^d} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \exp(-\alpha(\vec{r} - \vec{R})^2) (4\pi\alpha)^{d/2} \\ &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{d/2} \sum_{\vec{R} \in \mathcal{R}} \exp(-\alpha(\vec{r} - \vec{R})^2) \end{aligned} \quad (2)$$

mit dem Parameter $\alpha \in [0, \infty)$ betrachtet.

Offenbar ist für $\alpha = 0$ das Dichteprofil homogen, $\rho(\vec{r}) = \rho_s$, während es für $\alpha > 0$ aus an den Gitterplätzen konzentrierten Gauß-förmigen Beiträgen zusammengesetzt ist.

§4. mit Gl. (2) folgt

$$\Delta g(\vec{r}) = \rho_s \sum_{\vec{G} \in \mathcal{G}} \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{4\alpha} + i\vec{G} \cdot \vec{r}\right) \quad (5)$$

und somit

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \int_V d^d r \int_V d^d r' c^{(2)}(\vec{r}-\vec{r}', \bar{s}) \Delta g(\vec{r}) \Delta g(\vec{r}') \\ &= -\frac{1}{2} \rho_s^2 \sum_{\vec{G}, \vec{G}' \in \mathcal{G} \setminus \{0\}} \exp\left(-\frac{\vec{G}^2 + \vec{G}'^2}{4\alpha}\right) \int_V d^d r \int_V d^d r' c^{(2)}(\vec{r}-\vec{r}', \bar{s}) \exp(i(\vec{G} \cdot \vec{r} + \vec{G}' \cdot \vec{r}')) \\ & \quad = (\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r} \\ & \quad \quad - \vec{G}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \\ & \quad \quad \underbrace{c^{(2)}(\vec{G}', \bar{s}) \exp(i(\vec{G} + \vec{G}') \cdot \vec{r})}_{|\mathcal{V}| \delta_{\vec{G}, -\vec{G}'} c^{(2)}(\vec{G}, \bar{s})} \\ &= -\frac{1}{2} \rho_s^2 |\mathcal{V}| \sum_{\vec{G} \in \mathcal{G} \setminus \{0\}} c^{(2)}(\vec{G}, \bar{s}) \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{2\alpha}\right) \quad (6) \end{aligned}$$

Damit ist die Differenz der großkanonischen Potentiale $\beta\Omega(\rho)$ des Kristalls und $\beta\Omega(\rho_s)$ des homogenen Fluids gleiches mittleres Dichte gegeben durch

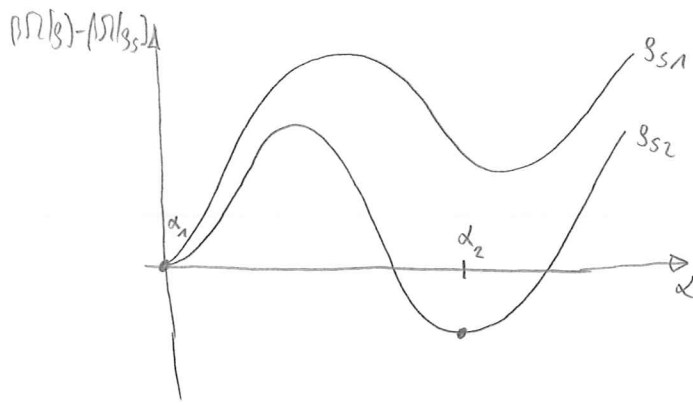
$$\beta\Omega(\rho) - \beta\Omega(\rho_s) = \int_V d^d r g(\vec{r}) \ln \frac{\rho(\vec{r})}{\rho_s} - \frac{1}{2} \rho_s^2 |\mathcal{V}| \sum_{\vec{G} \in \mathcal{G} \setminus \{0\}} c^{(2)}(\vec{G}, \bar{s}) \exp\left(-\frac{\vec{G}^2}{2\alpha}\right). \quad (7)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. (7) ist minimal für das homogene Fluid ($g(\vec{r}) = \rho_s$) und es nimmt mit wachsendem Inhomogenität, d.h. wachsendem α , zu.

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (7) wird dominiert vom Beitrag $c^{(2)}(\vec{G}, \bar{s})$ mit dem kleinsten $\vec{G} \neq 0$.

Nach Wahl von \bar{s} (§3) ist hier $c^{(2)}(\vec{G}, \bar{s})$ maximal und insbesondere positiv.

Für große Dichten ρ_s und geeignete Werte von α kann $\beta\Omega(\rho) - \beta\Omega(\rho_s) < 0$ werden, d.h. das Fluid der Dichte ρ_s wird instabil gegenüber dem Kristall \mathcal{R} .



Für Dichte ρ_{s1} ist $\beta\Omega(\rho) - \beta\Omega(\rho_s)$ minimal für $\alpha_1 = 0$, d.h. das Fluid ist stabil gegenüber Kristallisation.

Für Dichte ρ_{s2} ist $\beta\Omega(\rho) - \beta\Omega(\rho_s)$ minimal für $\alpha_2 > 0$, d.h. der Kristall ist stabil gegenüber dem Fluid gleicher mittlerer Dichte.

§5. Eine physikalische Interpretation der Kristallisation ist folgende:

Bei hinreichend großen mittleren Dichten dominiert die freie Exzessenergie das großkanonische Potential.

Für kurzreichweitige repulsive Wechselwirkungen, die positiv zur freien Exzessenergie beitragen, ergibt sich dann ein Minimum für Dichteprofile bei denen die Teilchen möglichst weit voneinander entfernt bleiben.

Dies sind Kristallstrukturen und nicht das homogene Fluid.

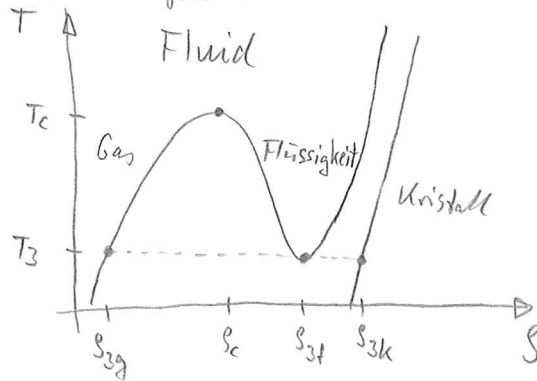
§6. Ein System mit kurzreichweitiger repulsiver und langreichweitiger attraktiver Wechselwirkung, z.B. das Lennard-Jones-Fluid mit

$$U(\vec{r}, \vec{r}') = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right)^6 \right), \quad (8)$$

kann sowohl Phasenübergänge zwischen Flüssigkeit und Gas (Abschnitt 5.1) als auch Phasenübergänge zwischen Fluid und Festkörper (Abschnitt 5.2) zeigen.

Dabei entscheidet die kurzreichweitige Repulsion darüber, ob ein Kristall oder ein Fluid vorliegt.

Liegt ein Fluid vor, kann die langreichweitige Attraktion eine Phasenseparation in Gas und Flüssigkeit bewirken.
Typisches Phasendiagramm:



kritisches Punkt ($T=T_c$): Flüssigkeit und Gas werden identisch
Tripelpunkt ($T=T_3$): Gas, Flüssigkeit und Kristall koexistieren
mit unterschiedlichen Dichten

5.3 Mean-Field-Theorie kritischer Phänomene

§1. Fluide zeigen an kritischen Punkten, wo die Binodalen zusammenlaufen, besonderes Verhalten.

Zur Untersuchung im Rahmen einer mean-field-Näherung eignet sich z.B. ein Dichtefunktional in Ginzburg-Landau-Form

$$\beta \Omega[\rho] = -\beta p_c V + \int_V d^d r \left(\frac{\beta a \tau}{2} (\rho(\vec{r}) - \rho_c)^2 + \frac{\beta b}{4} (\rho(\vec{r}) - \rho_c)^4 + \frac{\beta c}{2} (\nabla \rho(\vec{r}))^2 + \rho(\vec{r}) (\beta V(\vec{r}) - \beta(\mu - \mu_c)) \right) \quad (1)$$

mit

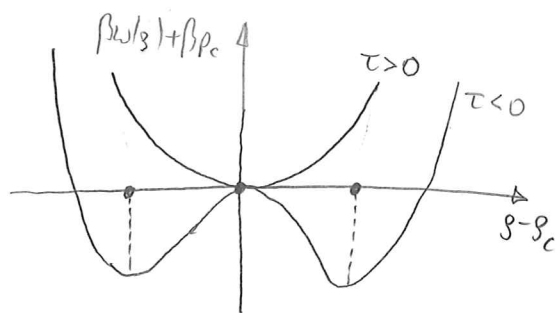
$$a, b, c > 0, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (2)$$

des kritischen Temperatur T_c , des kritischen Dichte ρ_c , dem kritischen Druck p_c und dem chemischen Potential am kritischen Punkt μ_c .

§2. Das Phasenverhalten folgt aus dem Spezialfall $g(\vec{r}) = \text{const}$, $V(\vec{r}) = 0$:

$$\beta\omega(g) = \frac{\beta\Omega(g)}{|\omega|} = -\beta p_c + \frac{\beta a \tau}{2} (g - g_c)^2 + \frac{\beta b}{4} (g - g_c)^4 - g \beta (\mu - \mu_c) \quad (13)$$

$$\beta\mu = \beta\mu_c:$$



$\tau < 0$: 2 globale Minima \rightarrow Koexistenz von Flüssigkeit ($g > g_c$) und Gas ($g < g_c$)

$\tau > 0$: 1 globales Minimum $g = g_c$

$$\Rightarrow \text{ELG} \quad 0 = \beta\omega'(g_0) = \beta a \tau (g_0 - g_c) + \beta b (g_0 - g_c)^3 - \beta (\mu - \mu_c) \quad (4)$$

• Für $\beta\mu = \beta\mu_c$ gilt

$$0 = (g_0 - g_c) (\beta a \tau + \beta b (g_0 - g_c)^2) \quad (5)$$

$$\Rightarrow \tau > 0: \quad g_0 - g_c = 0, \quad \beta\omega(g_0) = -\beta p_c \quad (6)$$

$$\tau < 0: \quad g_0^\pm - g_c = \pm \sqrt{\frac{a}{b} |\tau|}, \quad \beta\omega(g_0^\pm) = -\beta p_c - \frac{\beta a^2}{4b} \tau^2 \quad (7)$$

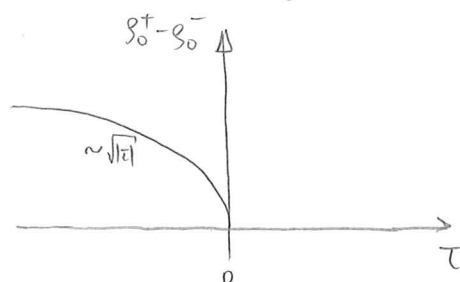
Binodalen

\Rightarrow Ordnungsparameter

$$g_0^+ - g_0^- = 2 \sqrt{\frac{a}{b} |\tau|} \sim |\tau|^{1/2} = |\tau|^{\bar{\beta}} \quad (8)$$

mit kritischem Exponent

$$\bar{\beta} = \frac{1}{2}. \quad (9)$$



- Ebenfalls für $\beta\mu = \beta\mu_c$ folgt für die isochore Wärmekapazität

$$C_V = - \frac{T \partial^2 \Omega_0}{\partial T^2} = - T |\nu| \frac{\partial^2 \omega(s_0)}{\partial T^2} \quad (10)$$

aus Gln. (6) und (7)

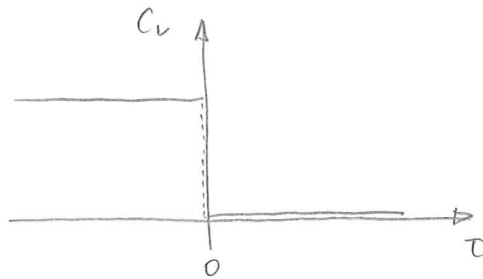
$$C_V = \begin{cases} 0 & , \tau > 0 \\ |\nu| \frac{a^2}{2b\tau_c} & , \tau < 0 \end{cases} \quad (11)$$

also

$$C_V \sim |\tau|^0 = |\tau|^{\bar{\alpha}} \quad (12)$$

mit kritischem Exponent

$$\bar{\alpha} = 0 \quad (13)$$



- Nach Ableitung von Gl. (4) bzgl. $\beta\mu$ ergibt sich

$$\left(\beta a \tau + 3 \beta b (s_0 - s_c)^2 \right) \frac{\partial s_0}{\partial \beta\mu} - 1 = 0 \quad (14)$$

und wegen Gl. (2.3.10) gilt für die isotherme Kompressibilität

$$K_T = \frac{\beta}{s_0^2} \frac{\partial s_0}{\partial \beta\mu} = \frac{1}{s_0^2 (a\tau + 3b(s_0 - s_c)^2)} \quad (15)$$

Aus Gln. (6) und (7) folgt

$$K_T = \begin{cases} \frac{1}{s_c^2 a |\tau|} & , \tau > 0 \\ \frac{1}{2 s_c^2 a |\tau|} & , \tau < 0 \end{cases} \quad (16)$$

also

$$K_T \sim |\tau|^{-1} = |\tau|^{\bar{\gamma}} \quad (17)$$

mit kritischem Exponent

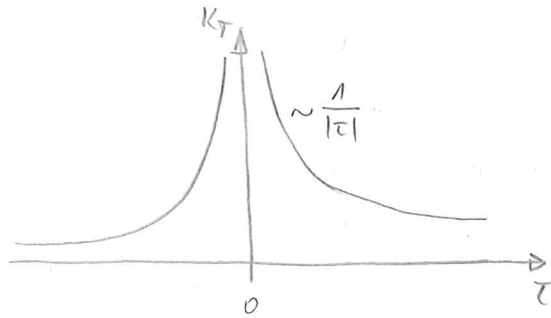
$$\bar{\gamma} = 1$$

(18)

und kritischem Amplitudenverhältnis

$$\frac{\kappa_T(\tau \rightarrow 0^+)}{\kappa_T(\tau \rightarrow 0^-)} = 2.$$

(19)



• Für $\tau=0$ folgt aus Gl. (4)

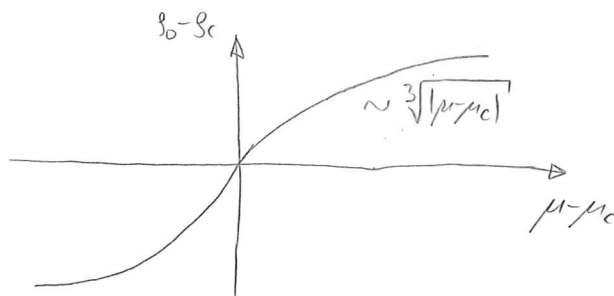
$$\mu - \mu_c = b(s_0 - s_c)^3 \sim (s_0 - s_c)^3 = (s_0 - s_c)^{\bar{\delta}}$$

(20)

mit kritischem Exponent

$$\bar{\delta} = 3$$

(21)



§3. Aus Gl. (1) ergibt sich die volle ELG

$$0 = \beta a \tau (s_0(\vec{r}) - s_c) + \beta b (s_0(\vec{r}) - s_c)^3 - \beta c \Delta s_0(\vec{r}) + \beta V(\vec{r}) - \beta (\mu - \mu_c) \quad (22)$$

und für $\beta \mu = \beta \mu_c$ nach Ableitung bzgl. $\beta V(\vec{r}')$ mit Gl. (2.3.18) ist

$$0 = -(\beta a \tau + 3\beta b (s_0(\vec{r}) - s_c)^2) G(\vec{r}, \vec{r}') + \beta c \Delta G(\vec{r}, \vec{r}') + \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (23)$$

Im homogenen System ist $s_0(\vec{r}) = \text{const}$ (siehe Glm. (6) und (7))
 und $G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}')$, also nach Fourier-Transformation

$$0 = (-(\beta a \tau + 3\beta b (s_0 - s_c)^2) - \beta c \vec{q}^2) \hat{G}(\vec{q}) + 1 \quad (24)$$

$$\Rightarrow \hat{G}(\vec{q}) = \frac{1}{\beta c \vec{q}^2 + \beta a \tau + 3\beta b (s_0 - s_c)^2} = \frac{\frac{1}{\beta c}}{\vec{q}^2 + \frac{1}{\xi^2}} \quad (25)$$

mit der Korrelationslänge

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a\tau + 3b(s_0 - s_c)^2}} \stackrel{\text{Glm. (6), (7)}}{=} \begin{cases} \sqrt{\frac{c}{a|\tau|}} & , \tau > 0 \\ \sqrt{\frac{c}{2a|\tau|}} & , \tau < 0 \end{cases} \quad (26)$$

also

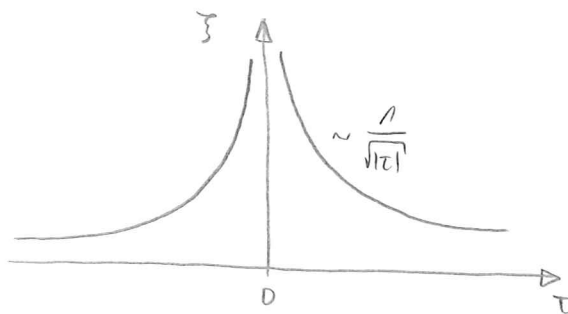
$$\xi \sim |\tau|^{-\bar{\nu}} = |\tau|^{-\bar{\nu}} \quad (27)$$

mit kritischem Exponent

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2} \quad (28)$$

und kritischem Amplitudenverhältnis

$$\frac{\xi(\tau \rightarrow 0^+)}{\xi(\tau \rightarrow 0^-)} = \sqrt{2}. \quad (29)$$



Demnach folgt am kritischen Punkt ($\xi = \infty$) aus Gl. (25)

$$\hat{G}(\vec{q}) = \frac{1}{\beta c \vec{q}^2} \sim |\vec{q}|^{-2} = |\vec{q}|^{-2+\bar{\gamma}} \quad (30)$$

mit kritischem Exponent

$$\bar{\gamma} = 0. \quad (31)$$

§4. In der Theorie der Phasenübergänge werden einfache Fluide als zur Ising-Universalitätsklasse gehörig identifiziert.

Diese Universalitätsklasse besitzt die obere kritische Dimension $d_c^+ = 4$, d.h. die kritischen Exponenten und Amplitudenverhältnisse der mean-field-Näherung sind exakt für $d \geq d_c^+ = 4$ Raumdimensionen.

Der Übersichtlichkeit wegen sind die mean-field-Ergebnisse aus §2 und §3 nochmals zusammengestellt und mit den Werten des Ising-Modells in $d=2$ und $d=3$ Raumdimensionen verglichen (siehe A. Pelissetto und E. Vicari, Phys. Rep. 368, 549 (2002)):

	$d=2$ Ising-Modell	$d=3$ Ising-Modell	$d \geq 4$ mean-field-Näherung
$\bar{\alpha}$	0	0.1101(1)	0
$\bar{\beta}$	1/8	0.3265(3)	1/2
$\bar{\gamma}$	7/4	1.2372(5)	1
$\bar{\delta}$	15	4.789(2)	3
$\bar{\nu}$	1	0.6301(4)	1/2
$\bar{\eta}$	1/4	0.0364(5)	0
$\frac{\chi_4(0^+)}{\chi_2(0^+)}$	37.69365701	4.762(18)	2
$\frac{\zeta(0^+)}{\zeta(0^-)}$	3.16249504	1.963(18)	$\sqrt{2}$