

## III. Phasenübergänge

### III.1. Überblick

"Geburtsstunde" der modernen Theorie  
der Phasenübergänge:

1873 Dissertation J. v. d. Waals  
- Kondensation realer Gase

1907 P. Weiss - Weiss'sche Modell  
zum Ferromagnetismus

beachte: Beide sind "Molekularfeld-Theorien"  
(engl. Meanfield)

### III.1.1. Einige Begriffe

Phase = Zustand eines (Aggregatzustand) eines  
makroskopischen Systems im Gleichgewicht. ;

### Stabilität einer Phase

hängt ab von äußeren Parametern

z.B. Temperatur (insbesondere  
bei Magneten)

Druck bzw. Druck bzw. chem. Potential  
(Fluide Systeme)

Feldstärke (z.B. Magnetfeld, elektr. Feldes)

Unterschiede zw. den Phasen eines Stoffes sind z.B.

- Dichte (Gas - Flüssigkeit - Festkörper)
- Kristallstruktur (bei Übergang in Festkörper)
- Magnetisierung (Paramagnet. - Ferro- bzw. Antiferromagnetische Phase)
  - $\underline{M} = \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{S}_i \right\rangle$  (Spin)
  - Phase  $\underline{M} = 0$
  - Phase  $\underline{M} \neq 0$
  - Phase  $\underline{M} = 0$  (Antiferromagnetische Phase)
  - $\underline{M}_A \neq 0, \underline{M}_B \neq 0$  (Antiferromagnetische Phase)

- Elektr. Dipolmoment

$$\underline{P} = \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{f}_i \right\rangle$$

(Parallel elektr. Phase  $\underline{P} \neq 0$  - Parallel elektr. Phase  $\underline{P} = 0$ )

↑  
molekulare permanente Dipolmomente

z.B. ferroelektr. Festkörper,  
ferroelektr. Flüssigkristalle

- Elektr. Leitfähigkeit (Isolatoren - Supraleiter)

Diese Merkmale werden häufig auch als Ordnungsparameter bezeichnet

(strenggenommen: Ordnungsparameter ist Null in der einen Phase, von Null verschieden in der anderen Phase)

### III. 1.2. Klassifizierung von Phasenübergängen

Ehrenfest'sche Klassifizierung der  
Ordnung eines Phasenübergangs

- "n-te Ordnung"  $\therefore$  Die (n-1)-te Ableitung der  
freien Energie (allg. des thermodyn.  
Potential) ist stetig am  
Phasenübergang
- mindestens eine der n-ten  
Ableitungen ist unstetig!

Diese Klassifizierung  
ist heute überholt

$\rightarrow$  man spricht nun noch von 1. Ordnung  
und 2. Ordnung

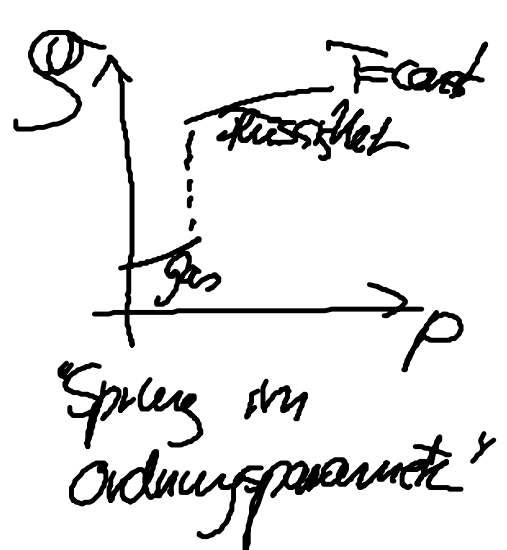
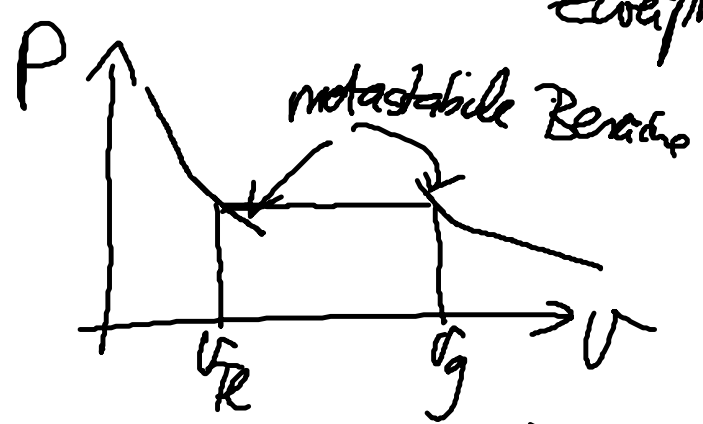
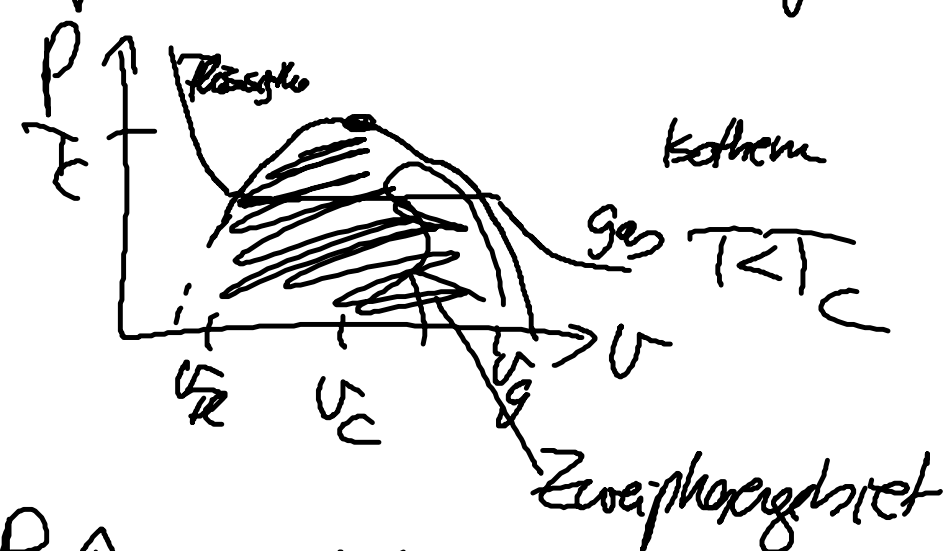
### 1. Ordnung - Phasenübergänge

- häufig auch "unstetig" oder  
"diskontinuierlich" genannt

# Merkmale

- Freie Energie bleibt stetig
- Ordnungsparameter verhält sich unstetig, d.h. "springt"!  
 (z.B. bei Kondensation:  $T < T_C$   
 Ordnungsparameter  $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$ ,  $\langle N \rangle \sim \frac{\partial J}{\partial \mu}$ )
- Es gibt Phasenkoexistenz, Zweiphasengebiete, metastabile Phasen

Beispiel: Kondensation realer Gase



Beachte: Am Phasenübergang 1. Ordnung bleibt die entsprechende Suszeptibilität (isotherme Kompressibilität) endlich

Weitere Beispiele für Phasenübergänge  
1. Ordnung!

• Kristallisation



Ordnungsparameter: mittlere Dichte

aufßerdem: Flüssigkeit: homogene Dichte

Festkörper: Kristallstruktur  $\underline{k} \in \mathbb{N}$

Flüssig:  $S_{\underline{k}} = 0$ , für  $\underline{k} \neq 0$

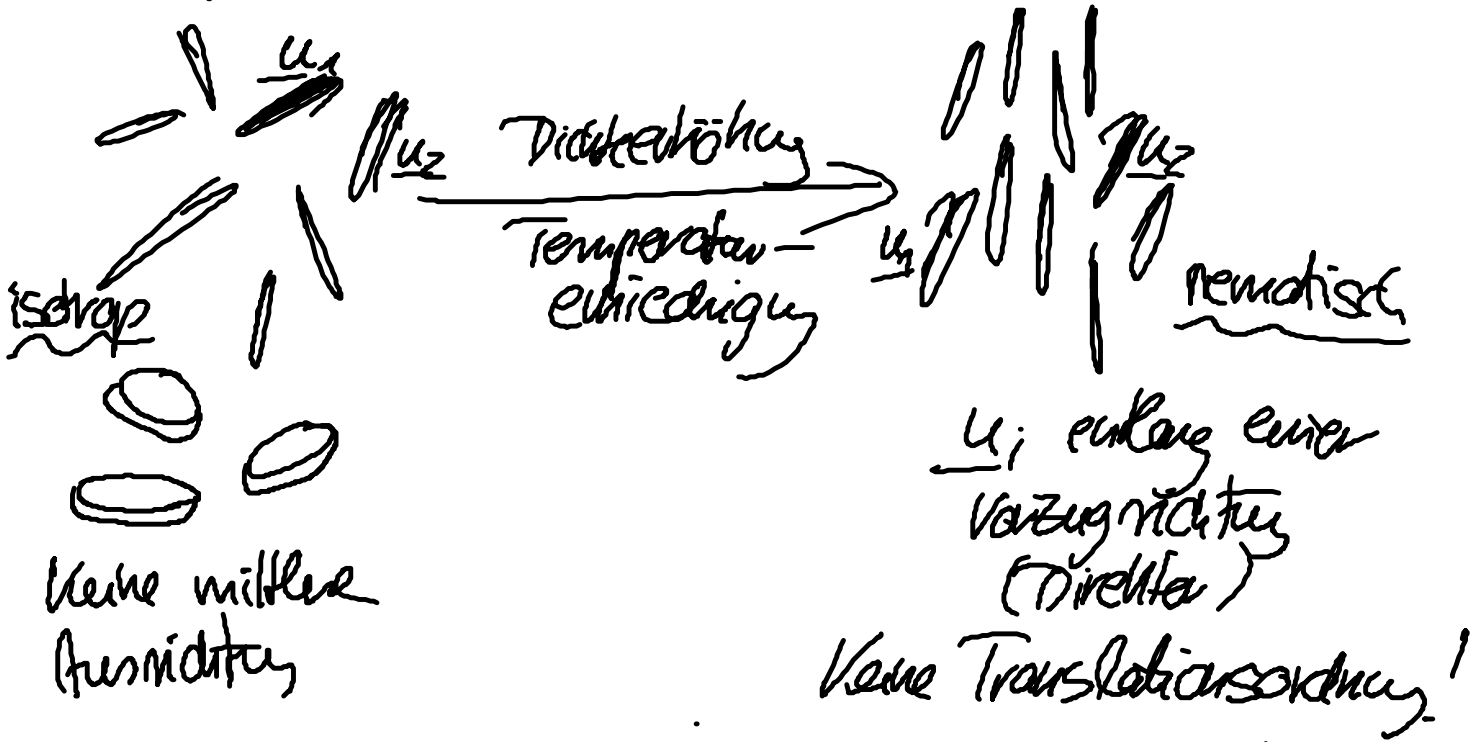
Fest:  $S_{\underline{k}} \neq 0$  für  $\underline{k} \neq 0$

$$S_S(\underline{N}) = \sum_{\underline{k}} S_{\underline{k}} e^{i \underline{k} \cdot \underline{N}}$$

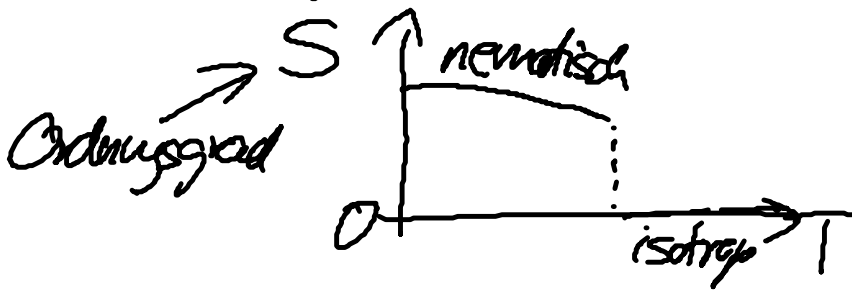
$\underline{k}$  reziproke Gittervektoren!

• Phasenübergänge in Flüssigkristallen

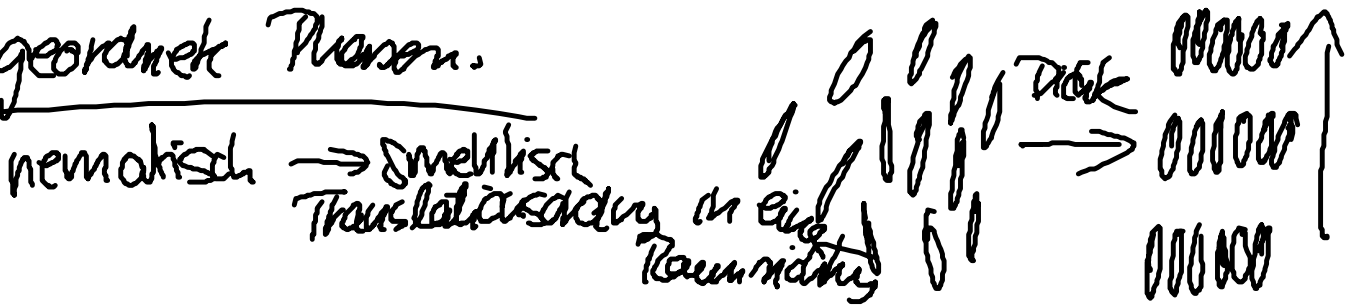
Isotrop - Nematische Phasenübergang:



Dieser Phasenübergang ist unver 1. Ordnung!



höher geordnete Phasen.

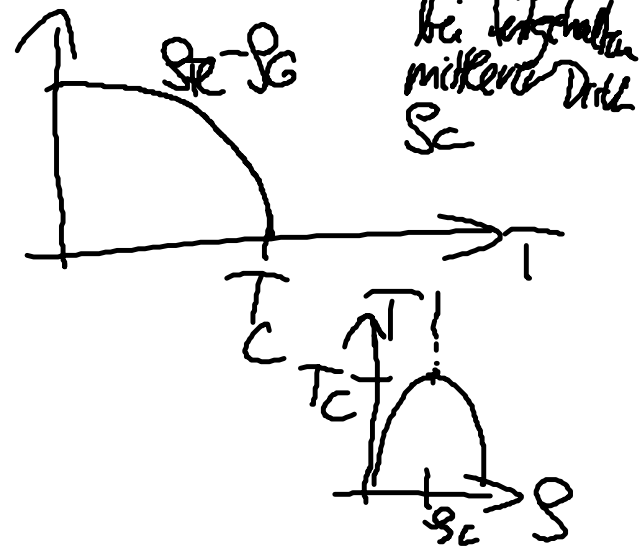
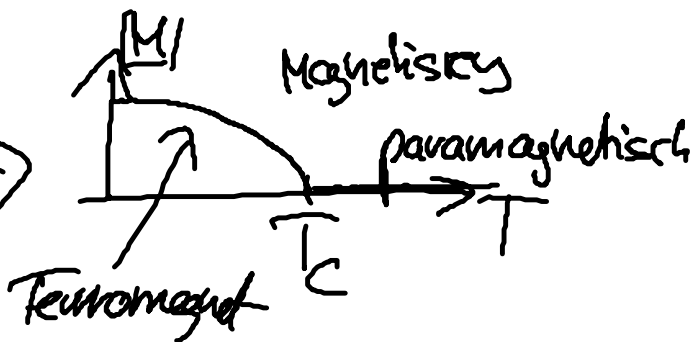


## Phasenübergänge 2. Ordnung

werden auch häufig "Kontinuitlich" genannt,  
da sich die Ordnungsparameter stetig  
verhalten!

aber: Suszeptibilität divergiert!

Es gibt "Kritische Punkte", Polanzgrenze, Exponenten



## III 1.3. Definition kritische Exponenten

→ Charakterisierung des Verhaltens einer  
physikalische Größe dicht an einem  
Krit. Punkt

allg:  $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$  Physikal. Größe

Exponent:  $\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln \varepsilon}, \varepsilon > 0$

$\varphi' = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(F(\varepsilon))}{\ln \varepsilon}, \varepsilon < 0$

Annäherung von  
"oben" bzw. von  
'unten'

Bemerkung

i) speziell Potenzgesetz:

$$F(\varepsilon) = \varepsilon^{\tilde{\varphi}}$$

z.B. Dichte-Differenz  
zur. Gas und Flüssigkeit

dann folgt aus der Definition der Mitt. Exponent.

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\tilde{\varphi} \ln \varepsilon}{\ln \varepsilon} = \tilde{\varphi}$$

$$= \varphi'$$

beachte auch:

Die Definition von  $\varphi, \varphi'$  schließt die sogenannte  
"logarithmische" Divergenz mit ein! z.B.  $F(\varepsilon) = \ln \varepsilon$   
 $\Rightarrow \varphi = 0$



(c) Häufig hängt die krit. Exponente auch vom Weg ab!

Z.B. Kondensations-Übergang Punkt

$$\bullet \rho = \rho_c, \quad \varepsilon \rightarrow 0$$

$$\bullet T = T_c, \quad \rho \rightarrow \rho_c$$



(ii) Typische Bezüge

Ordnungsparameter:  $|M| \sim \frac{(-\varepsilon)^\beta}{\frac{T-T_c}{T_c}}$ ,  $(\rho - \rho_c) \sim (-\varepsilon)^\beta$

Suszeptibilität

$$\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma} = \left( \frac{T-T_c}{T_c} \right)^{-\gamma}$$

isotherme Kompressibilität

ebenso in Magnete!

Wir haben bereits im Rahmen der vdW-Theorie  
explizite Werte für  $\beta, \gamma$  gefunden!

$$\beta = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1$$

"Meanfield-  
Exponent"

falsch!