

II. 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

beachtl.: Bänder sind "Molekulenfeld-Theorien"
(vgl. Meanfield)

III.1.1. Einige Begriffe

Phase = Zustandsform (Aggregatzustand) eines
makroskopischen Systems im Gleichgewicht. ∴

Stabilität einer Phase

hängt ab von äußeren Parametern

z.B. Temperatur (insbesondere
bei Magneten)

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

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

Unterschiede zw. den Phasen einer Stoffe sind z.B.

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

$$M_x \neq 0, M_y \neq 0$$

- 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 $\underline{P} = 0$)
 - (Antiparallel elektr. Phase $\underline{P} \neq 0$)
- ↑
Molekulare permanente Dipolmomente

z.B. Antipar. elektr. Festkörper,
Parallel elektr. Flüssigkristall

- 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"

• 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

→ man spricht nun noch von 1. Ordnung
und 2. Ordnung

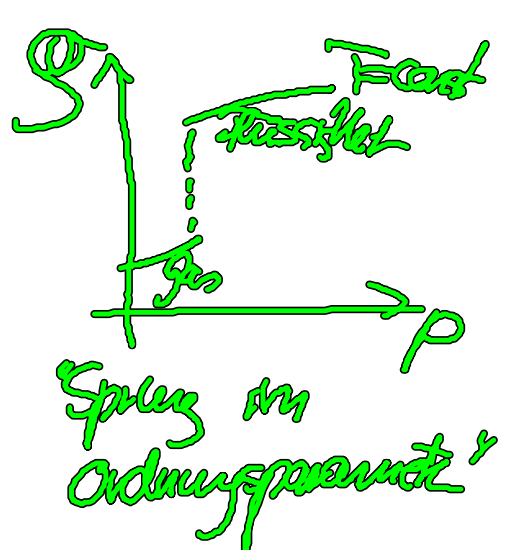
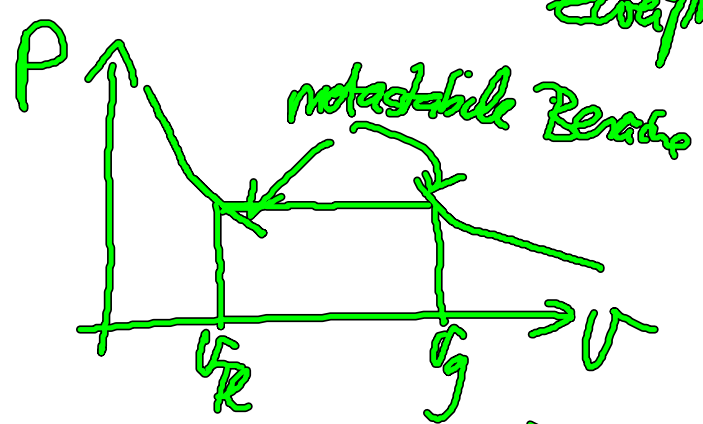
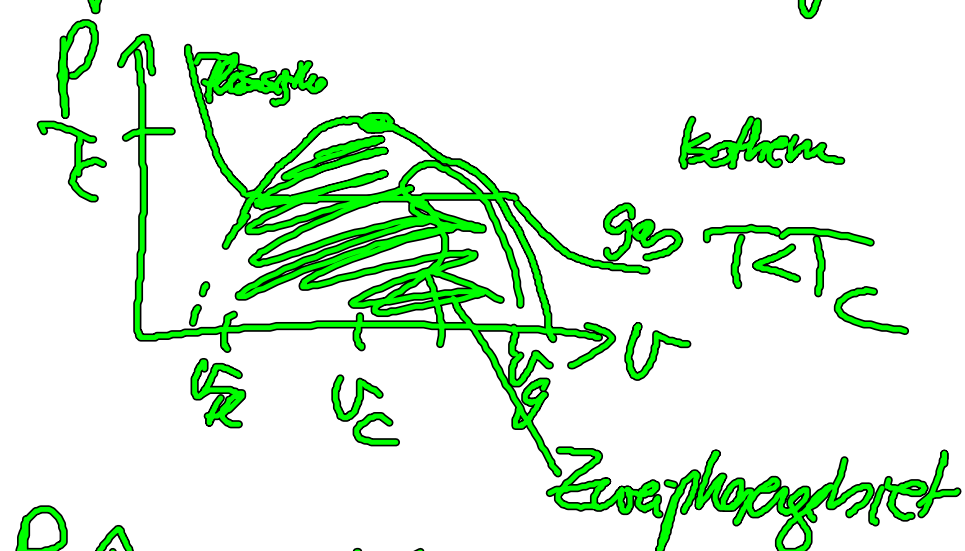
1. Ordnung - Phasenübergänge

- häufig auch "unstetig" oder
"diskontinuierlich" genannt

Merkmale

- Freie Energie bleibt stetig
- Ordnungsparameter verhält sich unstetig, dh. springt!
(z.B. bei Kondensation: $T < T_C$)
Ordnungsparameter $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$, $\langle N \rangle \sim \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$
- Es gibt Phasenkoexistenz¹, Zweiphasengebiete, metastabile Phasen

Beispiel: Kondensation realer Gase

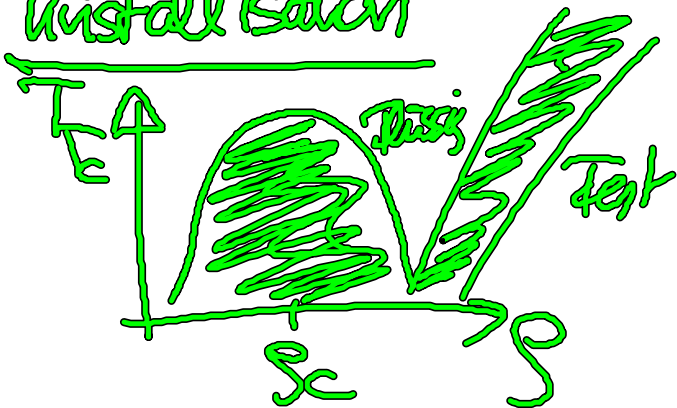


Beacht: Am Phasenübergang 1. Ordnung bleibt die entworfene Suszeptibilität (isotherme Kompressibilität) endlich

Weitere Beispiele für Phasenübergang:

1. Ordnung!

• Kristallisation



Ordnungsparameter: mittlere Dichte

aufßerdem: Flüssigkeit: homogene Dichte

Festkörper: Kristallstruktur $i_{\underline{k}}$

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

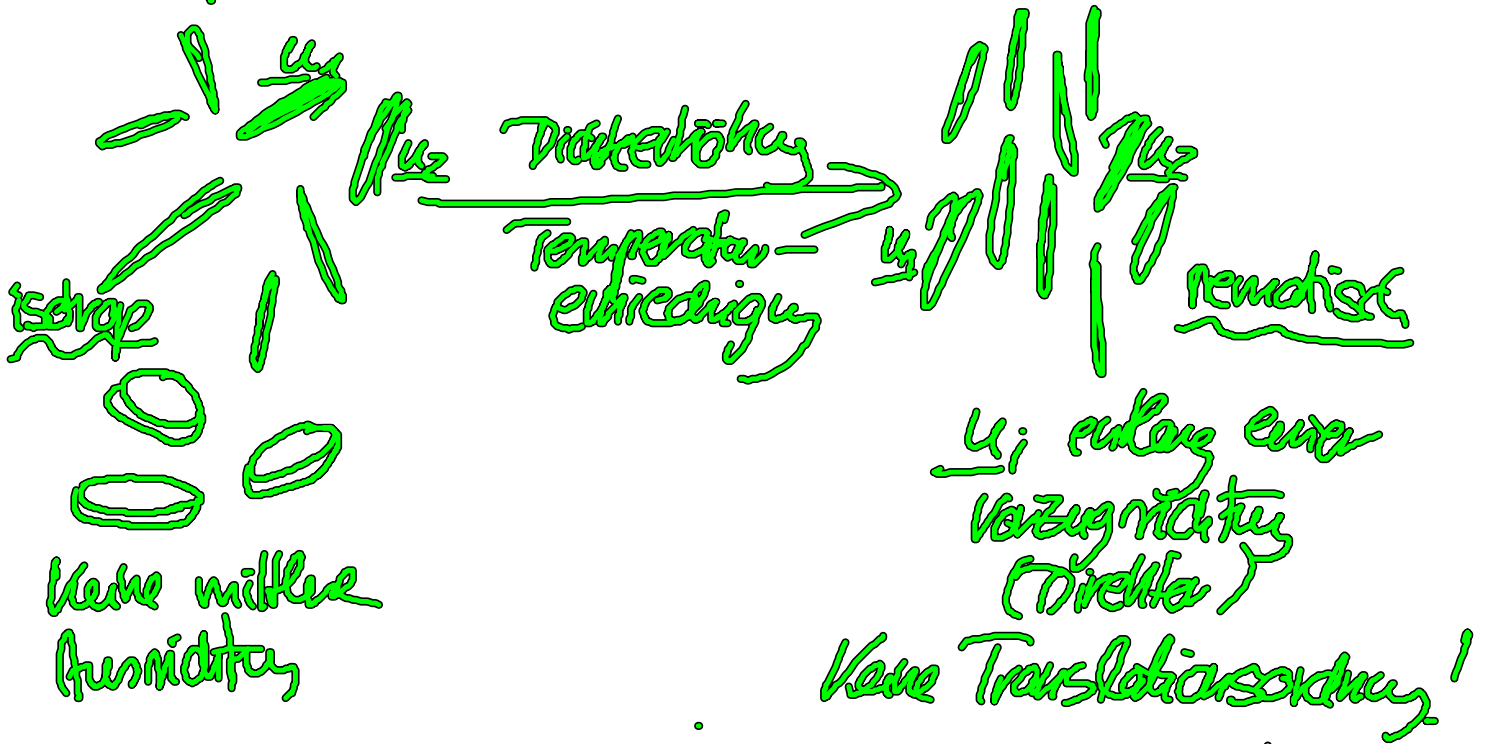
Fest: $S_{\underline{k}} \neq 0$ für $\underline{k} \neq 0$

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

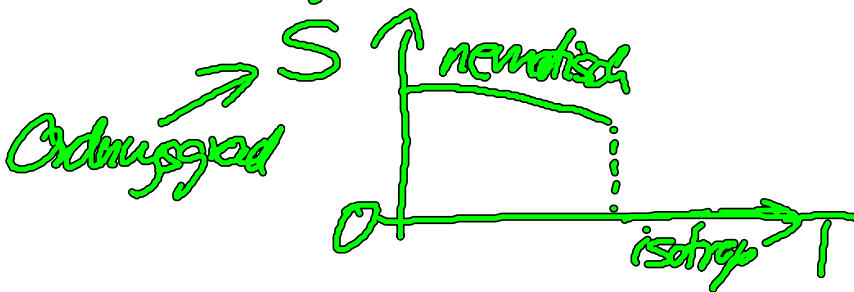
! \underline{k} reziproke Gittervektoren!

• Phasenübergänge in Flüssigkristallen

Isotrop - Nematische Phaseübergang:



Drei Phaseübergänge 1. Ordnung!



höher geordnet Phasen.

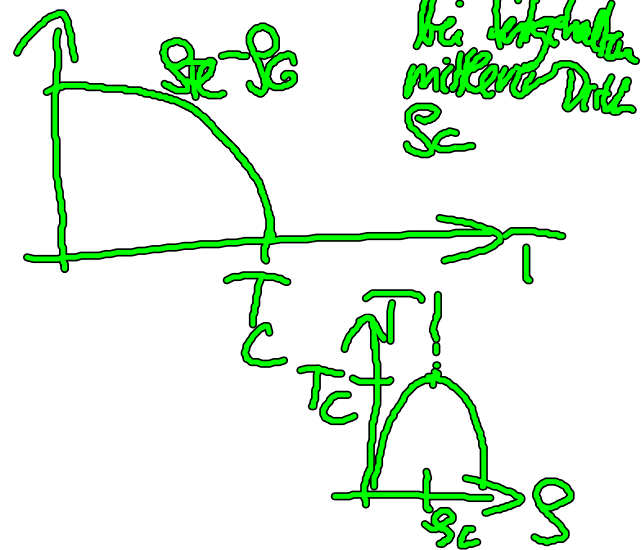
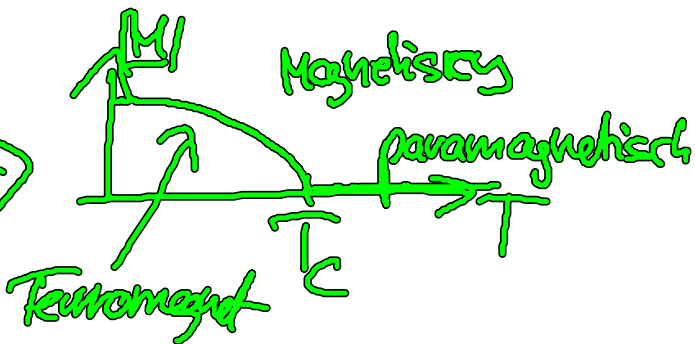


Transversale 2. Ordnung

werden auch häufig "Kritische" genannt,
da sich die Ordnungparameter stetig
verhalten!

aber: Suszeptibilität divergiert!

Es gibt "Kritische Punkte", Polzugrenze, Exponenten



II 1.3. Definition kritische Exponenten

→ Charakterisierung des Verhaltens einer
physikalischen Größe direkt am
krit. Punkt

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

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

$\varphi' = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln |F(\epsilon)|}{\ln \epsilon}, \epsilon < 0$
 "Annäherung von
 'oben' bzw. von
 'unten'"

Bemerkung

i) speziell Potenzgesetz:

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

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

dann folgt aus der Definition der krit. Exponent.

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

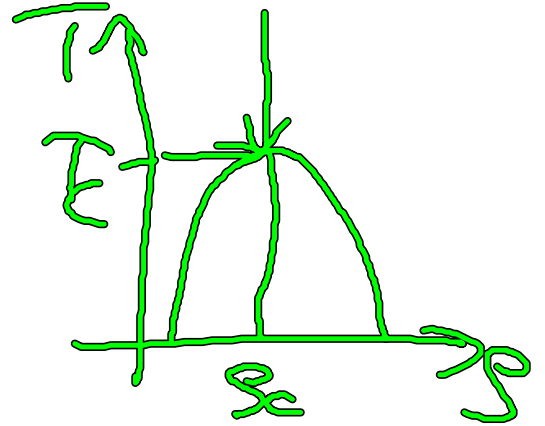
beachte auch:
 Die Definition von φ, φ' schließt die sogenannte
 "logarithmische" Divergenz mit ein! z.B. $F(\epsilon) = \ln \epsilon \Rightarrow \varphi = 0$

(c) Häufig hängt die krit. Exponente auch von 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 Beobachtungen

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

Suszeptibilität

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

isotherme Kompressibilität

ebenso in Magnet!

Wir haben bereits im Rahmen der IRLW-Theorie
explizite Werte für β, γ gefunden!

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

"Meanfield-
Exponent"

falsch!