

## II.2. Wichtige Begriffe zum Thema "Phasenübergänge"

"Geburtsstunden" der modernen Theorie von Phasenübergängen:

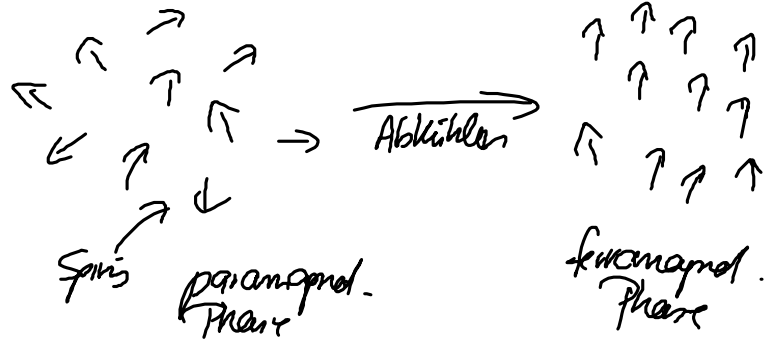
• 1873 Dissertation J.D. van der Waals  
→ Kondensiertes reales Gas

• 1907 P. Weiss → Weiss'sches Modell des Ferromagnetismus

Übergang von der paramagnetischen Phase eines magnetischen (Spin-)systems in eine ferromagnet. Phase

Beachte:

Beide Theorien sind sogenannte Molekularfeldtheorien von Phasenübergängen!



Phase: Zustandsform oder ein Aggregatzustand eines makroskopischen Körpers im Gleichgewicht

(es gibt Erweiterungen der Theorie der Phasenübergänge ins Nichtgleichgewicht (Gläser, geordnete Systeme, biologische Systeme) aber konzeptionelle Schwierigkeiten!  
(z.B. Definition der Temperatur))

Stabilität einer Phase (Kontroll-)

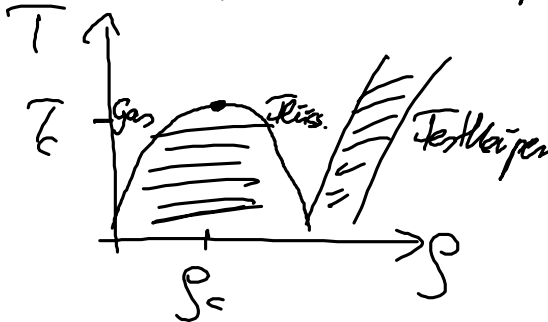
hängt ab von äußeren Parametern

↳ z.B. Temperatur, Dichte, Druck oder chem. Potential  
 Feldstärke (z.B. Magnetfeldes, elektr. Feldes)

1 Charakterisierung der Phasen ?

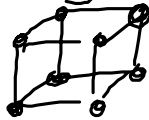
• Dichte:  
 (gewöhnl. Fluid)

Gas — Flüssigkeit — Festkörper



• Kristallstruktur  
 (Translationsordnung)

Bedeutung der Homogenität



• Magnetisierung eines Festkörpers

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

↑ Spin am Ort  $i$

paramagnet. Phase  
 $\underline{M} = 0$

ferromagnet. Phase  
 $\underline{M} \neq 0$

• Totales elektrisches Dipolmoment

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

↑ permanentes elektr. Dipolmoment des Teilchens am Ort  $i$

$\langle P \rangle = 0$  : paraelektrische Phase

$\langle P \rangle \neq 0$  : ferroelektrische Phase ( $\text{BaTiO}_3$ )  
Festkörpere

- Elektrische Leitfähigkeit  
(Isolator, Metall, Supraleiter)

Diese Merkmale werden im Zusammenhang mit Phasenübergängen meist als "Ordnungsparameter" bezeichnet

noch präziser:

Ordnungsparameter sind Größen, die in einer Phase Null, in der anderen ungleich Null sind

Klassifizierung der "Ordnung" eines Phasenübergangs

nach ~~El~~ Ehrenfest:

"n-te" Ordnung: — Die  $(n-1)$ -te Ableitung der Freien Energie (allg.: des relevanten thermodynamischen Potentials) ist stetig am Phasenübergang  
— mindestens eine der  $n$ -ten Ableitungen ist unstetig!

Bemerkung: typischerweise  
• Ordnungsparameter lassen sich als 1. Ableitung einer Freien Energie darstellen

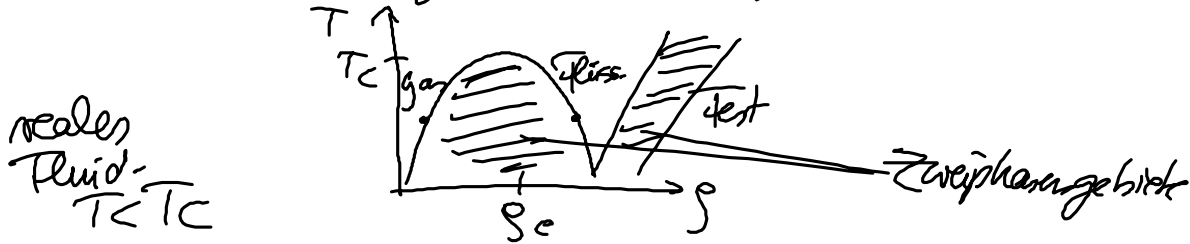
$\Rightarrow$  Phasenübergänge, bei denen der Ordnungsparameter springt, sind 1. Ordnung!

- Phasenübergänge, bei denen der Ordnungsparameter stetig bleibt, aber eine thermodynamische Suszeptibilität unstetig ist, heißen  
( $\hat{=}$  zweite Ableitung der freien Energie)

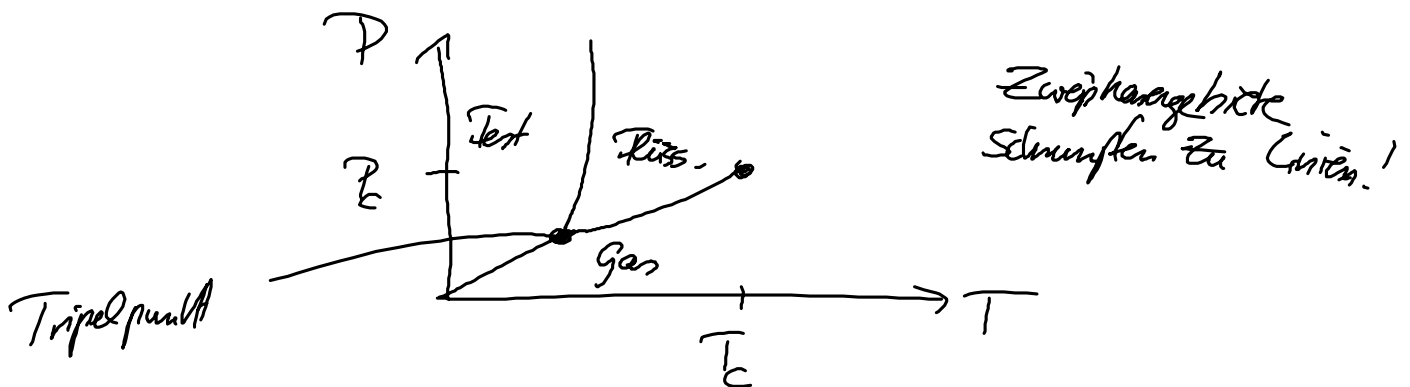
## Phasenübergänge zweiter Ordnung

### Phasenübergänge 1. Ordnung

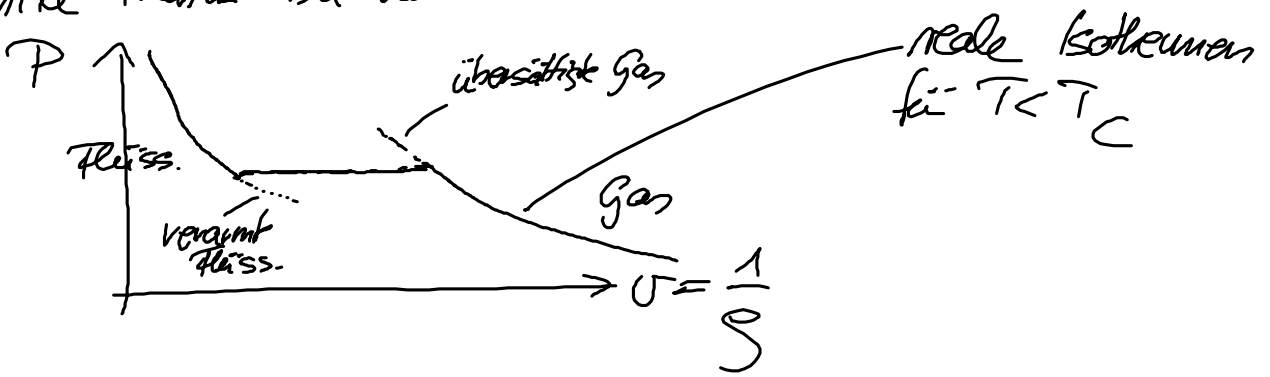
- Merkmale:
- Freie Energie bleibt stetig
  - Ordnungsparameter "springt"
  - Es gibt Bereiche im Phasendiagramm, wo metastabile Zustände auftreten können
  - Es gibt Zweiphasengebiete ("Phasenkoexistenz")



Beachte: Nicht aus allen Auftragsarten des Phasendiagramms ersieht man sofort den Ordnungsparameter:



metastabile Phase bei der Kondensation =



Beide: Die Suszeptibilität (hier: isotherme Kompressibilität)

bleibt endlich am Phasenübergang!

→ keine Divergenzen  
keine krit. Exponenten

im Unterschied zum Phasenübergang 2. Ordnung.

Weitere Beispiele für PU 1. Ordnung (jenseits der Kondensation)

• Kristallisation

- Dichte springt
- Translationsordnung



flüss. Phase:  $\rho_{fl}$   
homogen

fest Phase:  $\rho_s(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} \rho_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$   
inhomogen Dichte  
reziproke Gittervektoren

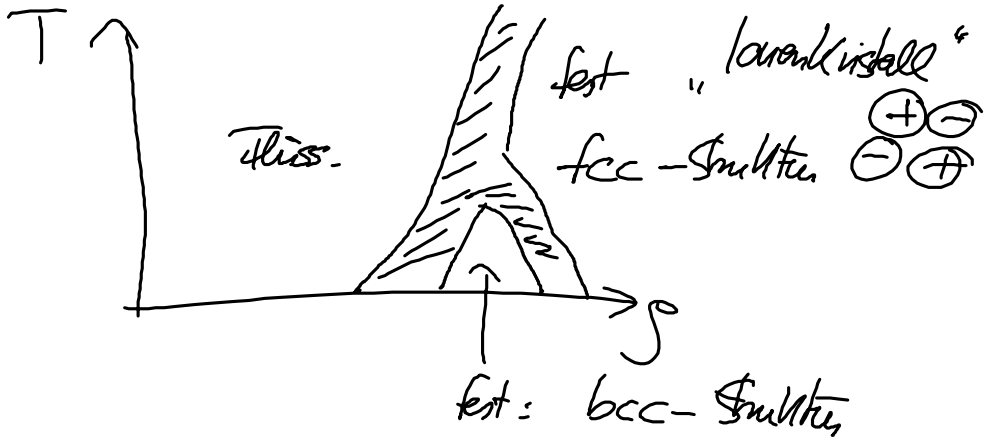
$$\rho_s = \frac{1}{V} \int d\underline{r} \rho_s(\underline{r}) > \rho_{fl}$$

Ordnungsparameter -

• Dichtedifferenz  $\rho_s - \rho_{fl}$

•  $S_K$  mit  $K \neq 0$  !

• Übergänge zwischen verschiedenen Kristallin-Phasen eines Systems



• Flüssigkristalle

isotrop

Moleküle

- räumlich homogen
- keine Orientierungsordnung der Molekülachsen

$S = 0$

↑  
Grad der Ausrichtung

"nematisch"

thermotrope Systeme:  
Abnahme der Temperatur

lyotrope Systeme:  
Zunahme der Dichte

↑  
Direktor

- räuml. homogen
- Orientierungsordnung

$S > 0$

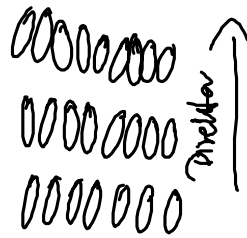
physikalische Grund für die Orientierungsordnung im Fall der lyotropen Systeme: Entropiezunahme durch Ordnung (Onsager-Theorie)

nematisch



homogen  
+ Orientierungsordnung

smektilsch



innerhalb der  
"Schichten" ist das  
System homogen

inhomogen  
(eindimensionale Translationsordnung)  
+ Orientierungsordnung

Phasenübergänge 2. Ordnung:

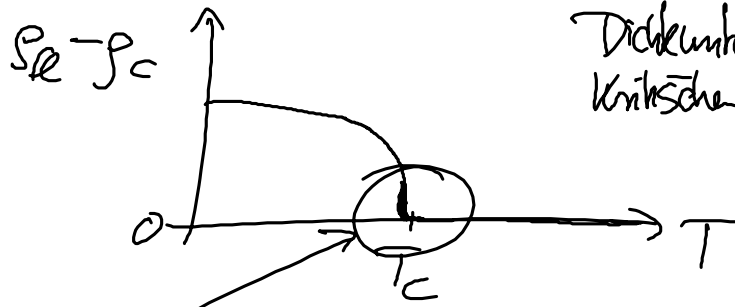
- werden häufig auch "kontinuierliche" Phasenübergänge genannt, denn Ordnungsparameter verhalten sich stetig am sogenannten "kritischen Punkt"
- aber: relevante Suszeptibilitäten divergieren!

→ Kritisches Verhalten.

Illustration zum  
Verhalten des Ordnungsparameters

• Reales Gas ~~bei~~ am Krit. Punkt

isotherme Kompressibilität  
 $\kappa_T = (T - T_c)^{-\gamma}$   
 Divergenz!

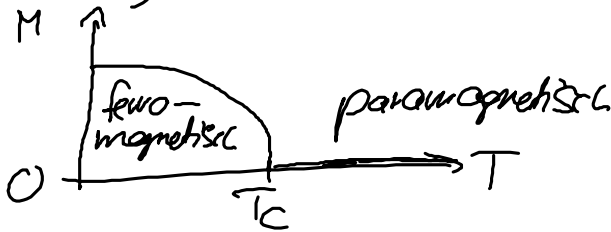


Dichtendifferenz zur kritischen Dichte

Kontinuität

(dasselbe Verhalten hat  $|\rho_{gas} - \rho_c|$ )

• Magnetisierung eines Festkörpers,  $\underline{M} = M \hat{e}_z$  ← Entkoppelung in z-Richtung



magnetische Suszeptibilität:

$$\chi_H = \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_{H=0} \sim (T - T_c)^{-\gamma}$$

Weitere Merkmale des PU 2. Ordnung

• Korrelationslänge divergiert!

→ Maß für die Reichweite von Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

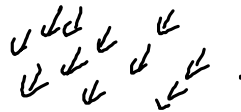
große Raumbereiche im System sind korreliert!



man sieht  
schon

Savannagnet.

Bereiche, obwohl  
die Gesamtmagnetisierung  
noch Null ist,



Ferromagnet bei einer Temperatur  
knapp oberhalb von  $T_C$ !

## o Universalität

Unabhängigkeit der kritischen Exponenten  
von den Details der mikroskopischen Wechselwirkungen!