

II.2. Wichtige Begriffe zum Thema "Phasenübergänge"

"Geburtsstunden" der modernen Theorie von Phasenübergängen:

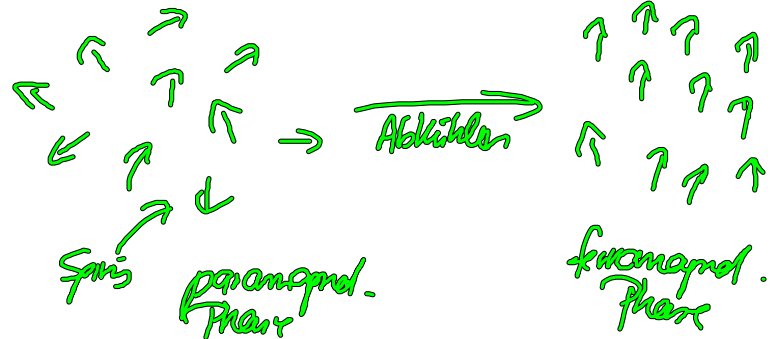
• 1873 Dissertation J.D. van der Waals
→ Kondensieren reiner Gas

• 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
sogar auch Molekularfeldtheorien
von Phasenübergängen!



Phase: Zustandform oder ein Aggregatzustand
eines makroskopischen Körpers
im Gleichgewicht

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

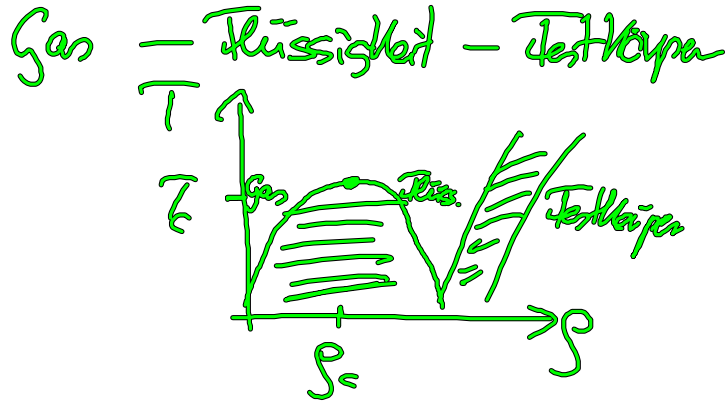
Stabilität einer Phase (Kontrolle-)

hängt ab von äußeren Parametern

↳ z.B. Temperatur, Dichte, Druck oder chem. Potential
 Feldstärke (z.B. Magnetfeld, elektr. Feld)

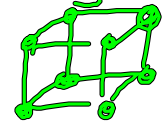
1 Charakterisierung der Phasen ?

- Dichte: (gewöhnl. Fluid)



- 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

paramagn. Phase $\langle \underline{M} \rangle = 0$

ferromagn. 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

$\underline{P} = 0$: paraelektrische Phase

$\underline{P} \neq 0$: ferroelektrische Phase (BaTiO_3)
Festkörper

• 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-ter" 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

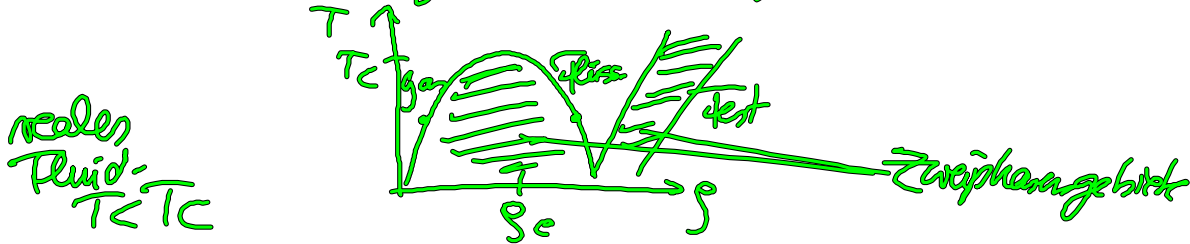
⇒ Phasenübergänge, bei denen die Ordnungsparameter springen, sind 1. Ordnung!

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

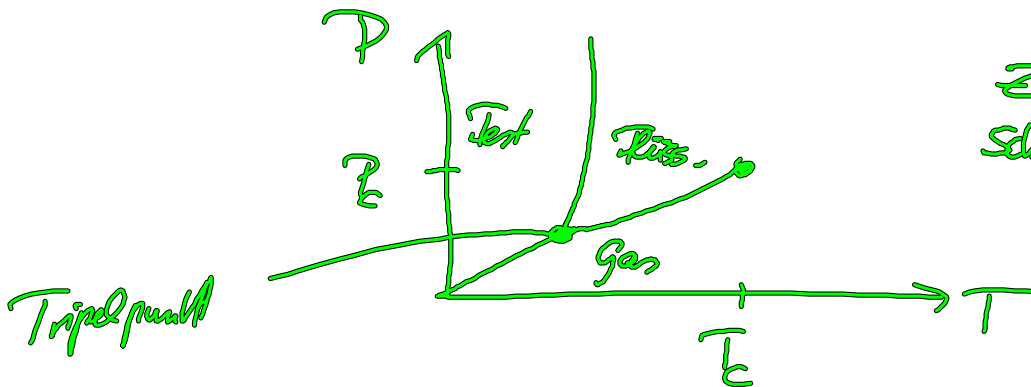
Phasenübergänge zweiter Ordnung

Phasenübergänge 1. Ordnung

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

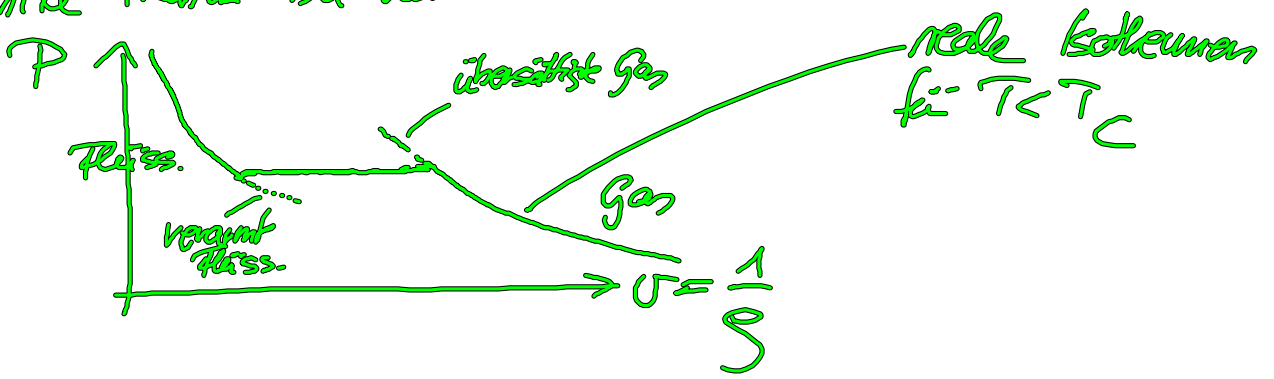


Beachte: Nicht aus allen Aufträgen des Phasendiagramms ersieht man sofort den Ordnungsparameter:



Zweiphasengebiete
 skizzieren zu Linien!

metastabile Phase bei der Kondensation.



Beide: Die Suszeptibilität (hier: isotherme Kompressibilität)

bleibt endlich am Phasenübergang!

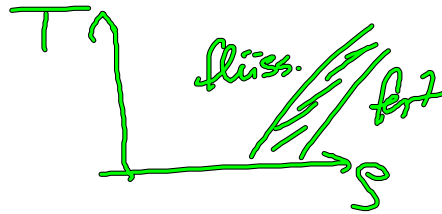
→ keine Divergenzen
keine krit. Exponenten

im Unterschied zum Phasenübergang 2. Ordnung.

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

• Kristallisation

- Dichte springt
- Translationsordnung



flüss. Phase: ρ_f
homogen

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

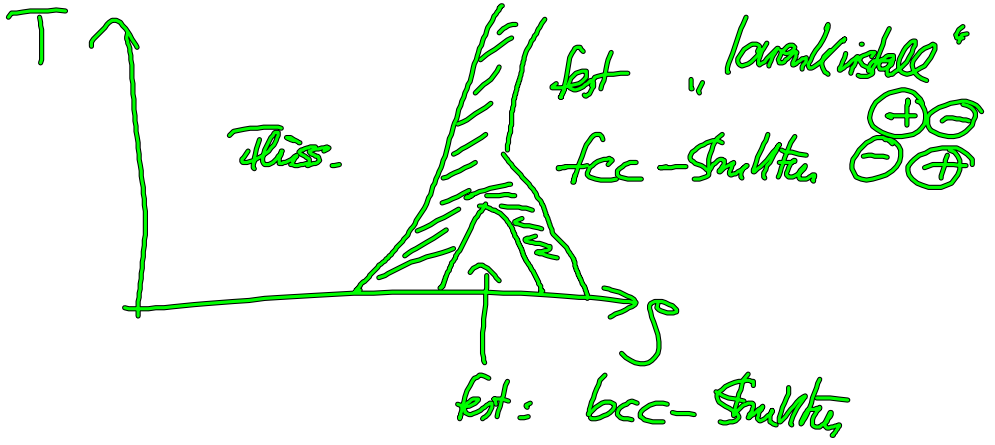
$$\rho_s = \frac{1}{V} \int d\vec{r} \rho_s(\vec{r}) > \rho_f$$

Ordnungsparameter -

• Dichtedifferenz $\rho_s - \rho_f$

• S_K mit $K \neq 0$!

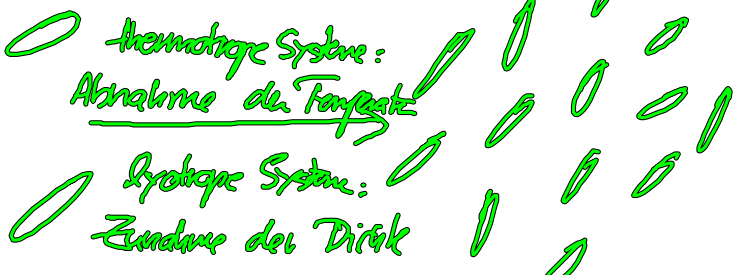
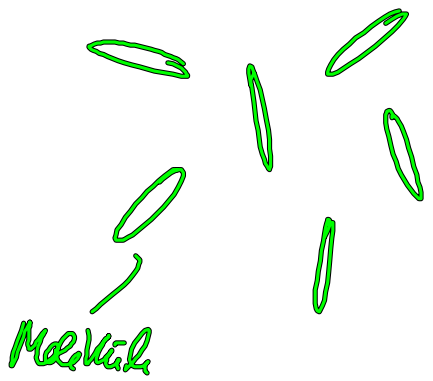
• Übergänge zwischen verschiedenen Kristallin-Phasen eines Systems



• Flüssigkristalle

isotrop

"nematisch"



nematige Systeme:
Abnahme der Temperatur

lyotrope Systeme:
Zunahme der Dichte

- räumlich homogen
- keine Orientierungsordnung der Molekülachsen

- räuml. homogen
- Orientierungsordnung

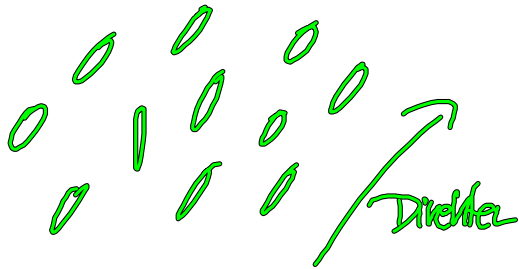
$S = 0$

$S > 0$

↑
Grad der Ausrichtung

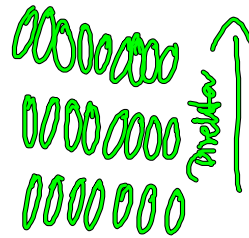
physikalische Grund für die Orientierungsordnung im Fall der lyotropen Systeme.
Entropiezunahme durch Ordnung! (Onsager-Theorie)

nematisch



isotrop
+ Orientierungsordnung

smektisch



inhomogen
"Schichten" ist das System homogen

inhomogen
(eindimensionale Translationsordnung)
+ Orientierungsordnung

Phasenübergänge 2. Ordnung:

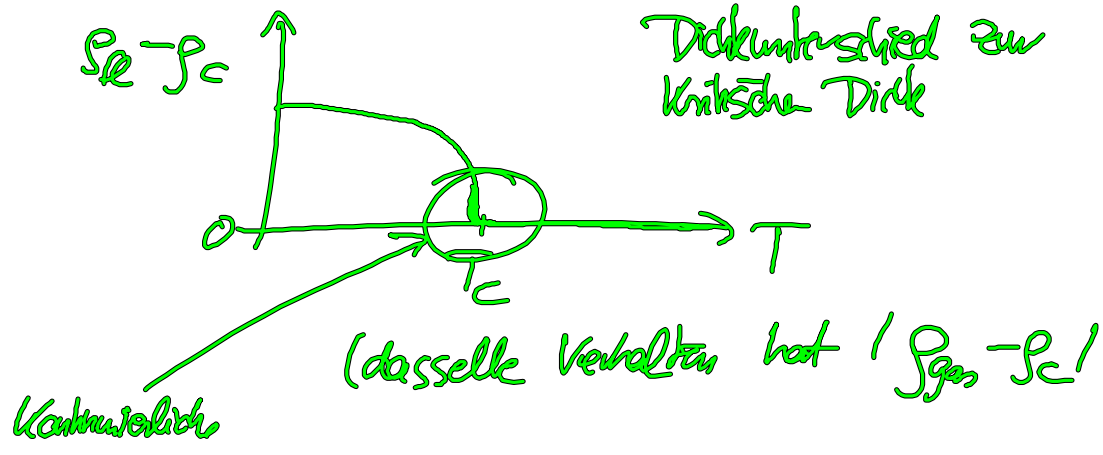
- werden häufig auch "kontinuierliche" Phasenübergänge genannt, denn Ordnungsparameter verhalten sich stetig am sogenannten "kritischen Punkt"
- aber: relevante Suszeptibilitäten divergieren!

→ Kritisches Verhalten.

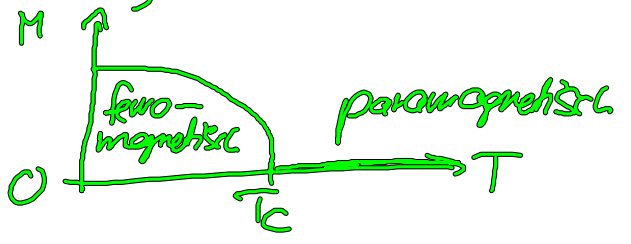
Illustration zum Verhalten des Ordnungsparameters

- Reales Gas ~~bei~~ am Krit. Punkt

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



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



magnetische Suszeptibilität.

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

Weitere Merkmale des Pi 2. Ordnung

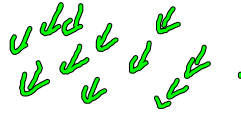
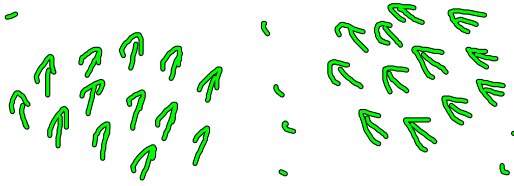
- Korrelationslänge divergiert!

→ Maß für die Reichweite von Korrelationen zwischen 2 Teilchen!

große Raumbereiche im System sind vernetzt!

man sieht
schon
Savannenet.

Bereiche, obwohl
die Grenztemperatur
noch hoch ist,



Feuchtwald bei einer Temperatur
knapp oberhalb von T_c !

• Universalität

Unabhängigkeit der kritischen Exponenten
von den Details der mikroskopischen Wechselwirkungen!