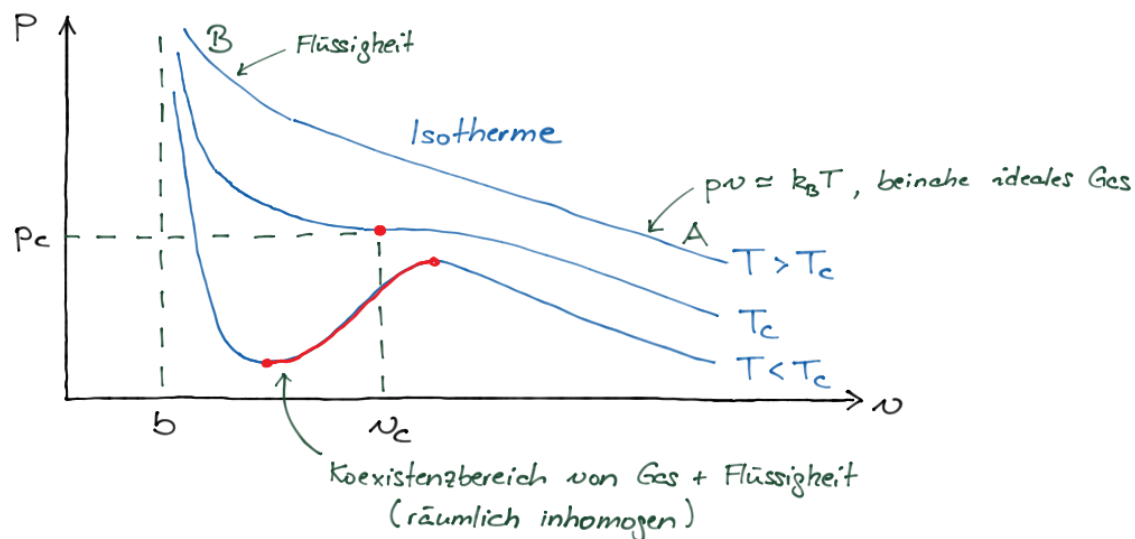




Phasenübergang

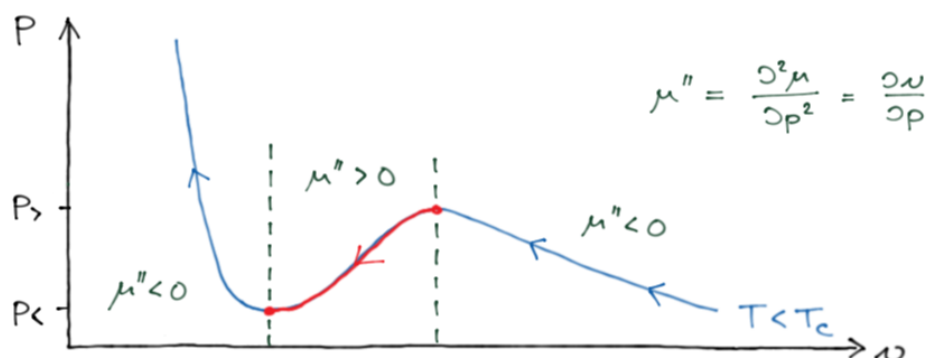
Was bedeutet der instabile Bereich bei $T < T_c$?

Betrachte dazu das chemische Potential $\mu(T, p)$ entlang der Isothermen.

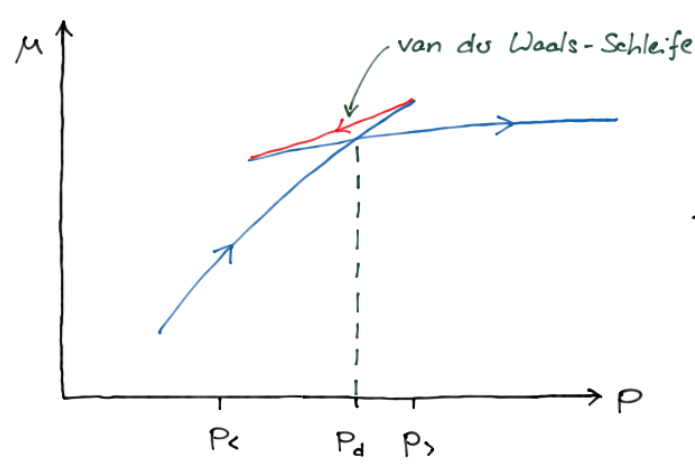
$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\text{Gibbs-Durham-Relation})$$

$$\rightarrow v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

Folgen wir nun einer Isothermen mit $T < T_c$ bei Kompression (abnehmendes v)

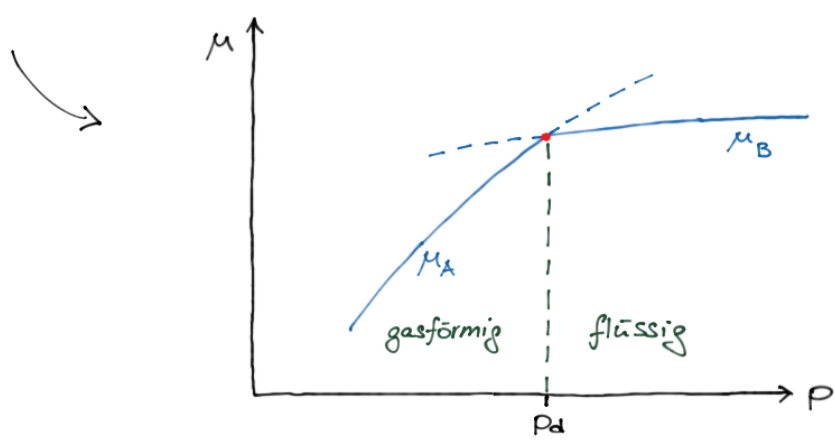
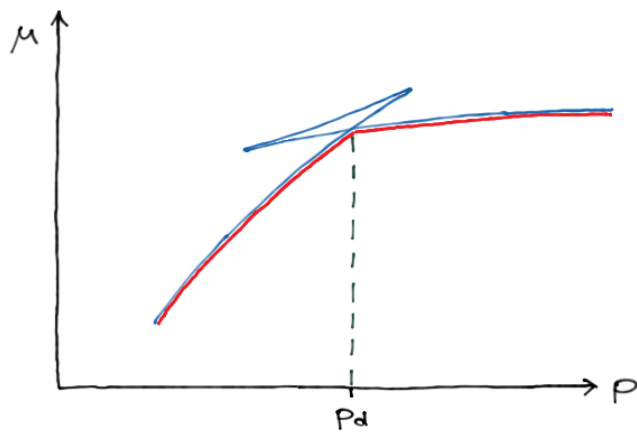


Tragen wir das chemische Potential in Abhängigkeit des Drucks auf, ergibt sich die van der Waals-Schleife



→ $\mu(p, T)$ hat im Intervall (p_c, p_s) insgesamt drei Zweige

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist μ minimal, d.h. nur der unterste Zweig repräsentiert Gleichgewichtszustände



Es gibt bei $p = p_d$ einen Flüssig-Ges-Übergang erster Ordnung.

Bestimmung des kritischen Dampfdrucks (Maxwell-Konstruktion)

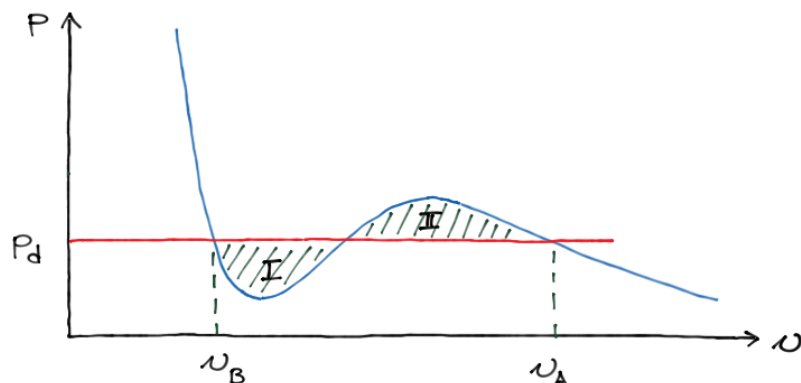
Für die beiden Zweige μ_A, μ_B muß gelten:

$$\mu_A(T, p_d) = \mu_B(T, p_d)$$

Wegen $\mu(T, p) = g(T, p) = \frac{1}{N} (F + pV) = f + p v$ ($f = \frac{F}{N}$ freie Energie pro Teilchen) gilt

$$f_B - f_A = p_d (v_A - v_B) \quad (*)$$

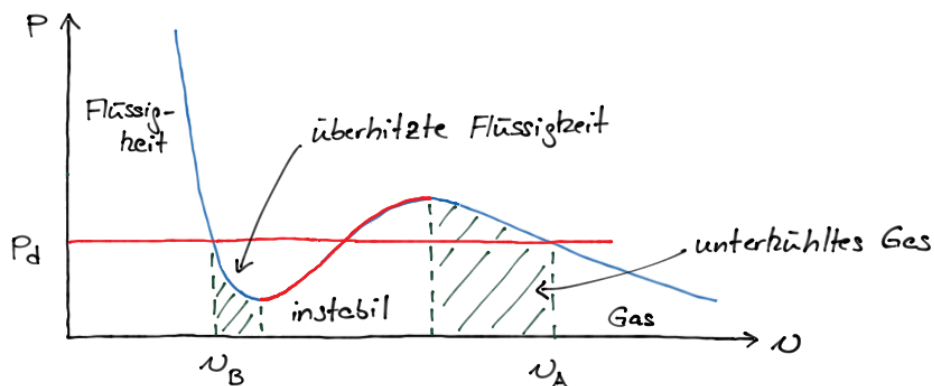
Die Differenz der freien Energien wird durch Integration entlang der Isothermen berechnet



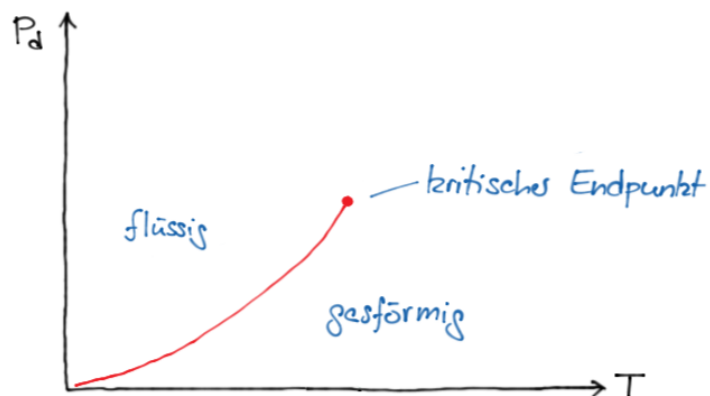
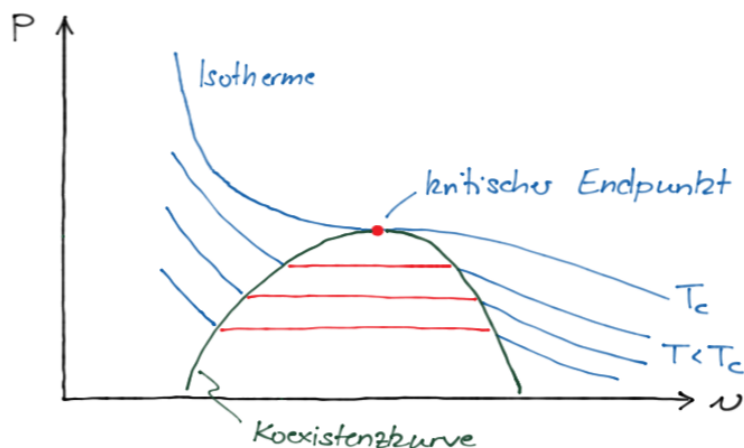
$$f_B - f_A = \int_{v_A}^{v_B} dv \underbrace{\frac{df}{dv}}_{-p} = \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) \xrightarrow{(*)} \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) = p_d (v_A - v_B)$$

$$\rightarrow \underbrace{\text{Fläche I} = \text{Fläche II}}_{\text{Maxwell-Konstruktion}}$$

Die Maxwell-Konstruktion bestimmt die Lage der wahren Isotherme im Koexistenzgebiet.



Der kritische (End-) Punkt



Die kritische Isotherme hat einen Wendepunkt mit

$$\frac{\partial p}{\partial v} \underset{\text{(I)}}{=} 0 = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \underset{\text{(II)}}{=}$$

$$\rightarrow \frac{k_B T_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \quad \text{(I)} \quad \text{und} \quad \frac{2k_B T_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^4} \quad \text{(II)} \quad \text{dividiere beide Gleichungen durcheinander}$$

$$\frac{\text{I/II}}{\rightarrow} \frac{1}{2}(v_c - b) = \frac{1}{3}v_c \rightarrow \underline{v_c = 3b}$$

$$\rightarrow \underline{k_B T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b}} \quad \rightarrow \underline{p_c = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}}$$

Damit gilt für die kritischen Parameter T_c, v_c und p_c unabhängig von a, b

$$\frac{p_c \cdot v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad \text{vgl. reale Gase} \quad \frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} 0.230 & \text{H}_2\text{O} \\ 0.292 & \text{O}_2 \\ 0.304 & \text{H}_2 \end{cases}$$

Entwicklung in der Nähe des kritischen Punktes

Die Parameter a, b in der van der Waals Gleichung können durch die (messbaren) Größen T_c und v_c ersetzt werden. Dazu betrachten wir die dimensionslosen Variablen $p^* = P/P_c$, $v^* = v/v_c$ und $T^* = T/T_c$. Diese erfüllen die Zustandsgleichung

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{(v^*)^2}$$

gibt in guter Näherung
für viele reale Gase!

Entwicklung um den kritischen Punkt:

$$p^* = 1 + \Delta p^* \quad v^* = 1 + \Delta v^* \quad T^* = 1 + \Delta T^*$$

$$\rightarrow \Delta p^* = \frac{8(1 + \Delta T^*)}{2 + 3\Delta v^*} - \frac{3}{(1 + \Delta v^*)^2} - 1$$

$$= 4(1 + \Delta T^*)(1 + \frac{3}{2}\Delta v^*)^{-1} - 3(1 + \Delta v^*)^{-2} - 1$$

$$\approx 4(1 + \Delta T^*)(1 - \frac{3}{2}\Delta v^* + \frac{9}{4}(\Delta v^*)^2 - \frac{27}{8}(\Delta v^*)^3)$$

$$- 3(1 - 2\Delta v^* + 3(\Delta v^*)^2 - 4(\Delta v^*)^3) - 1$$

$$\approx 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* + \text{höhere Terme } \Delta T^*(\Delta v^*)^{n=2,3}$$

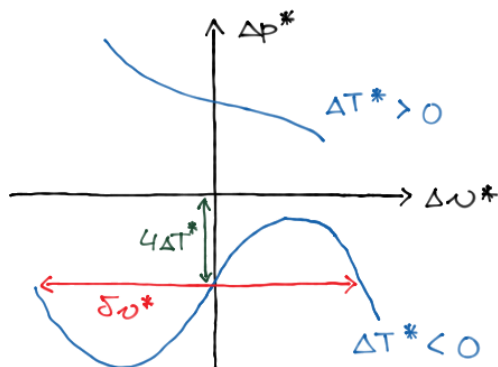
$$+ \Delta v^* \underbrace{(-6 + 6)}_{=0} + (\Delta v^*)^2 \underbrace{(9 - 9)}_{=0} + (\Delta v^*)^3 \underbrace{\left(-\frac{27}{2} + 12\right)}_{=-\frac{3}{2}}$$

$$\rightarrow \underline{\Delta p^* \approx 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* - \frac{3}{2}(\Delta v^*)^3 + \text{höhere Terme}}$$

Aus diesem Ergebnis lassen sich verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punktes bestimmen.

(i) Dampfdruckkurve

Δp^* ist dritter Ordnung und damit antisymmetrisch in Δv^*



$$\Delta v^* = 0 \rightarrow \Delta p^* = 4 \Delta T^*$$

für $\Delta T^* < 0$

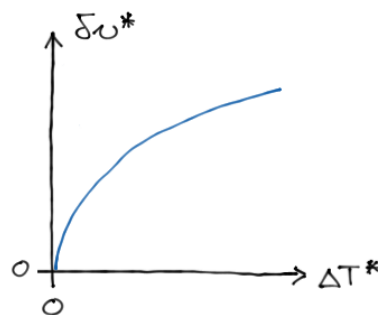
(ii) Koexistenzkurve

Entlang der Dampfdruckkurve $p_d(T)$ gilt: $\Delta p_d = \Delta p^* = 4 \Delta T^*$

$$\rightarrow 6 \Delta T^* \delta v^* = -\frac{3}{2} (\delta v^*)^3$$

$$\rightarrow \delta v^* = \pm \sqrt{-4 \Delta T^*} \quad \text{für } \Delta T^* < 0, \text{ d.h. } T < T_c$$

$$\rightarrow v_{\text{Gas}}^* - v_{\text{Flüssigkeit}}^* = 4 \sqrt{-\Delta T^*} = \underline{4 |\Delta T^*|^{1/2}}$$

(iii) kritische Isotherme

Für $\Delta T^* = 0$ gilt $\underline{\Delta p^* = -\frac{3}{2} (\Delta v^*)^3}$

(iv) isotherme Kompressibilität

$$\frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* - \frac{9}{2} (\Delta v^*)^2$$

Betrachten wir den Grenzfall $\Delta T^* \rightarrow 0$ für $\Delta T^* > 0$ und $\Delta T^* < 0$.

$\Delta T^* > 0$: setze $v = v_c \leftrightarrow \Delta v^* = 0$

$$\rightarrow \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* \rightarrow 0 \quad \text{für } \Delta T^* \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \kappa_T &= -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1} = -\frac{1}{v} \cdot \frac{v_c}{p_c} \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*} \right)^{-1} \\ &= \underline{\frac{1}{6 p_c} \cdot (\Delta T^*)^{-1}} \end{aligned}$$

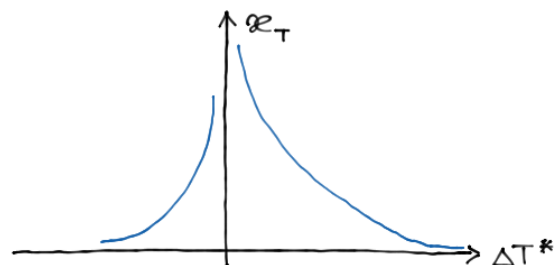
$\Delta T^* < 0$: δv^* liegt auf der Koexistenzkurve

$$\rightarrow (\delta v^*)^2 = -4 \Delta T^*$$

$$\rightarrow \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* - \frac{9}{2} (\delta v^*)^2 = +12 \Delta T^* \rightarrow 0 \text{ für } \Delta T^* \rightarrow 0$$

(analog zu oben) $\rightarrow \alpha_T = -\frac{1}{12 p_c} (\Delta T^*)^{-1} = \frac{1}{12 p_c} |\Delta T^*|^{-1}$ wegen $\Delta T^* < 0$

Die Kompressibilität α_T divergiert also sowohl für $T > T_c$ ($\Delta T^* > 0$) als auch für $T < T_c$ ($\Delta T^* < 0$) bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c wie $1/T$. Allerdings unterscheiden sich die Vorfaktoren.



Bei Annäherung an den kritischen (End-) Punkt lassen sich also eine Reihe von Größen durch einfache Potenzgesetze beschreiben. Diese definieren die sogenannten kritischen Exponenten:

$$\left. \begin{aligned} v_{\text{Gas}}^* - v_{\text{Flüssigkeit}}^* &\sim |\Delta T^*|^\beta & \beta &= \frac{1}{2} \\ \Delta p^* &\sim |\Delta v^*|^\delta & \delta &= 3 \\ \alpha_T &\sim |\Delta T^*|^{-\gamma} & \gamma &= 1 \end{aligned} \right\} \text{van der Waals Theorie}$$

Experimentell findet man in der Tat, daß die kritischen Exponenten für alle Gase die gleichen Werte annehmen $\rightarrow$ universelles Verhalten. Allerdings weichen die experimentell bestimmten Werte von den Vorhersagen der van der Waals Theorie ab

$\beta \approx 0.325$ $\gamma \approx 1.24$ $\delta \approx 4.82$ (experimentell)

Diese Diskrepanz begründet sich in der Molekularfeldnäherung, welche speziell Fluktuationen in der Wechselwirkungsenergie einzelner Teilchen vernachlässigt.

Die Skalenrelation

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

gibt sowohl für die van der Waals-Exponenten als auch für die experimentell gemessenen Werte. Diese Beobachtung motiviert uns, eine modifizierte Zustandsgleichung zu postulieren

$$\Delta p^* = c_1 \cdot \Delta T^* + c_2 (\Delta T^*)^\delta (\Delta v^*) + c_3 (\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightarrow \begin{cases} \text{kritische Isotherme: } \Delta p^* \sim |\Delta v^*|^\delta \\ \text{Kompressibilität: } \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*}\right)^{-1} \sim |\Delta T^*|^{-\delta} \end{cases}$$

Damit folgt für die Koexistenzkurve:

$$0 = c_2 (\Delta T^*)^\delta (\Delta v^*) + c_3 (\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightarrow (\Delta v^*)^{\delta-1} \sim (\Delta T^*)^\delta$$

$$\rightarrow \beta = \frac{\gamma}{\delta-1} \quad \text{oder} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

Die Berechnung der kritischen Exponenten ist ein wiederkehrendes Motiv der statistischen Physik. Zahlreiche Methoden wurden hierfür entwickelt, insbesondere das Konzept der Renormierung und die sogenannte Renormierungsgruppe.

Ferromagnetismus

Ein zweites fundamentales Beispiel eines (thermischen) Phasenübergangs ist das Auftreten von Ferromagnetismus, der spontanen Formation von mikroskopischen Domänen gleichartig ausgerichteter magnetischer Momente. Theoretisch lässt sich das auftretende Ferromagnetismus beschreiben anhand mikroskopischer Modelle wechselwirkender Spinsysteme. Dazu gehört insbesondere das Ising-Modell, dessen Diskussion Modellcharakter für die Behandlung von Phasenübergängen ist.

Phänomenologie

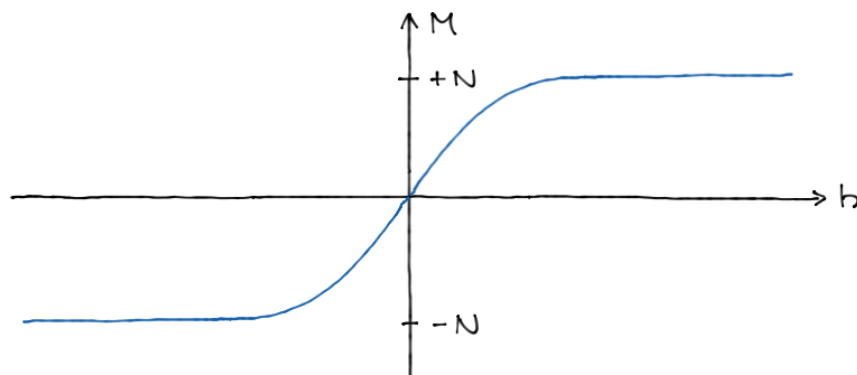
Wir erinnern uns zunächst an den idealen Paramagneten unabhängiger Spins $S_i = \pm 1$ im Magnetfeld B , deren Energie gegeben ist durch

$$E = -h \sum_i S_i \quad \text{mit } h = \mu_B \cdot B$$

$$\rightarrow Z_1 = \left(\sum_{S_i = \pm 1} e^{\beta h S_i} \right)^N = \left(2 \cosh(\beta h) \right)^N \quad (\text{siehe Aufgabe 15, Blatt 5})$$

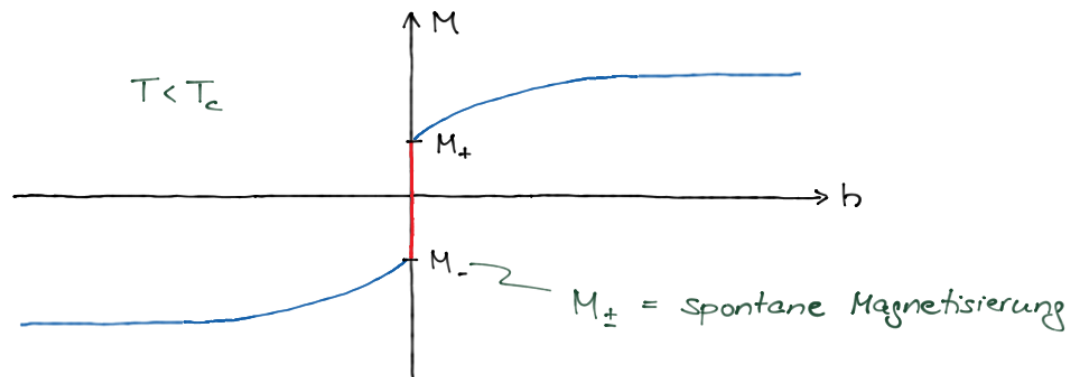
Für die Magnetisierung $M = N \langle S_i \rangle$ ergibt sich damit

$$M = k_B T \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = N \cdot \tanh(\beta h) = \underline{N \cdot \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right)}$$

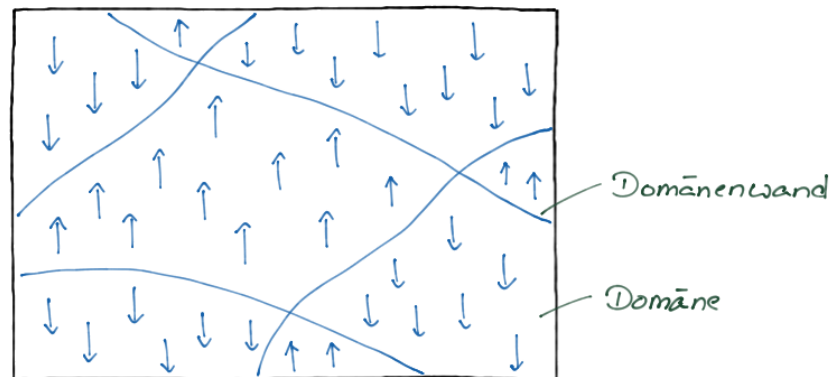


Die Spins werden durch das externe magnetische Feld ausgerichtet und produzieren ein meßbares (makroskopisches) magnetisches Moment – dies geschieht für alle Temperaturen gleichermaßen.

Bei ferromagnetischen Materialien (z.B. Eisen) hingegen bleibt unterhalb einer kritischen Temperatur, $T < T_c$, selbst bei verschwindendem äußeren Feld $h=0$ eine endliche Magnetisierung erhalten.



Hierbei handelt es sich um eine spontane Symmetriebrechung – für $h=0$ gibt es keine Vorzugsrichtung, dennoch richten sich die magnetischen Momente (Spins) mehrheitlich aus. Bei Abkühlung bei $h=0$ bilden sich Domänen unterschiedlicher spontaner Magnetisierung.

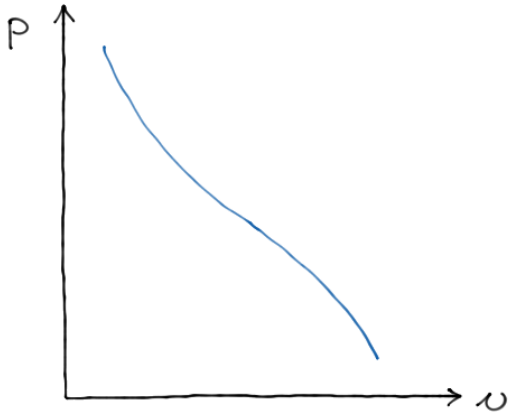


Derartige Domänen (oder Weiss'sche Bezirke) bilden sich bei niedrigen Temperaturen, sobald einige benachbarte Spins sich durch Zufall entlang der gleichen Orientierung ausrichten und Spins in der Umgebung "mitziehen". Derartige Regionen werden begrenzt durch Domänenwände, die sich etwa an und entlang von Kristalldefekten ausbilden.

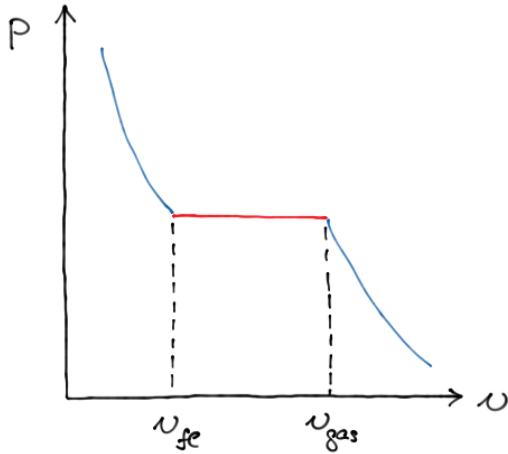
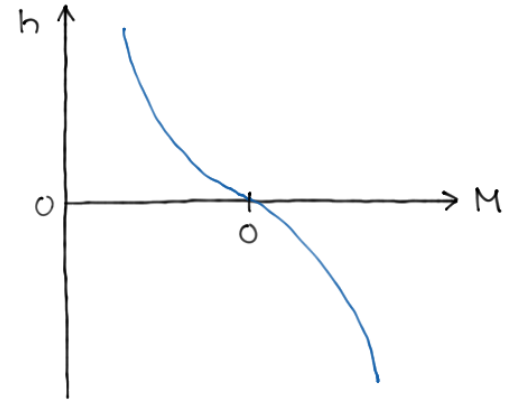
Analogie zum Flüssig-Gas-Übergang

(P. Curie 1895)

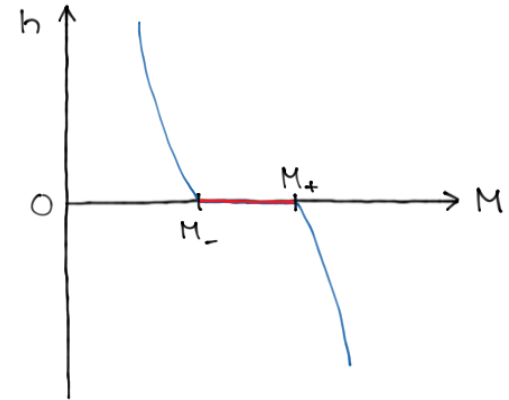
-119-



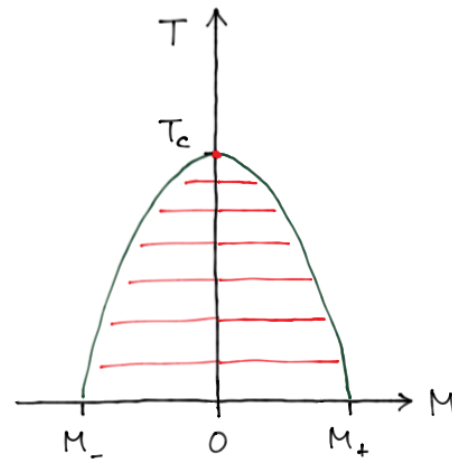
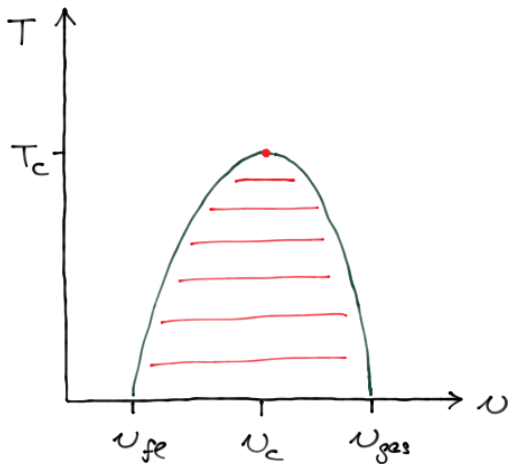
$$T > T_c$$



$$T < T_c$$



Koexistenzkurven



→ Magnetisierung $\hat{=}$ Volumen
Magnetfeld $\hat{=}$ Druck ← Ordnungsparameter, der zwischen den beiden Phasen unterscheidet

Aufgrund dieser Analogie können wir für die kritischen Exponenten ansetzen

$$\Delta M = M_+ - M_- \sim (T_c - T)^\beta \quad T \rightarrow T_c$$

$$M(h, T = T_c) \sim |h|^{1/\delta}, \quad |h| \rightarrow 0$$

$$\text{Suszeptibilität} \quad \chi = \frac{\partial M}{\partial h} \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad T \rightarrow T_c$$

entspricht der Kompressibilität $\alpha_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$

$$\text{spezifische Wärme} \quad C_v \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad T \rightarrow T_c$$

Welche Werte nehmen die kritischen Exponenten für den Ferromagneten an? Eine Möglichkeit wäre, daß die kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tatsächlich dieselben Werte wie für den Flüssig-Gas-Übergang annehmen. Dies ist tatsächlich, wie wir im folgenden noch diskutieren werden, der Fall für bestimmte uniaxiale Ferromagnete (deren magnetische Momente eine Vorzugsorientierung besitzen $\rightarrow$ Ising Spins).

Diese Übereinstimmung der kritischen Exponenten bezeichnet man als Universalität.

Mikroskopischer Ursprung

Die mikroskopische Ursache für den Ferromagnetismus sind Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten. Um den Ursprung dieser Wechselwirkungen zu verstehen, sollten wir zunächst klären, wie die magnetischen Momente überhaupt entstehen.

Dazu müssen wir einen Ausflug in die relativistische Quantenmechanik machen. Dort zeigt sich (bei der Lösung der Dirac-Gleichung, einer relativistischen Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung), daß Elektronen neben ihrer elektrischen Ladung ein magnetisches Dipolmoment, einen sogenannten Spin, besitzen.