

Kapitel 11

Phasen und Phasenübergänge

Viele physikalische Systeme können in mehreren Phasen auftreten, die bei bestimmten Bedingungen miteinander koexistieren. Bekannte Beispiele sind der feste, flüssige und gasförmige Aggregatzustand der Materie. Hinzu kommen z.B. Legierungen; die ferromagnetische und die paramagnetische Phase magnetischer Stoffe; die supraleitende und die normalleitende Phase eines Supraleiters; und vieles mehr. Viele wesentliche Eigenschaften von Phasen, Phasengleichgewichten und Phasenübergängen lassen sich an den üblichen Aggregatzuständen der Materie erläutern.

11.1 Phasengleichgewichte

Gegeben sei ein abgeschlossenes thermodynamisches System, also eines, in dem die Energie E_{ges} (innere Energie bzw. Gesamtenergie), das Gesamtvolumen V_{ges} und die Teilchenzahl N_{ges} vorgegeben seien (Beispiel: Wasser in einem starren, geschlossenen Behälter). Das System liege in zwei oder mehr verschiedenen Phasen vor (Beispiel: Wasserpfütze am Boden, darüber Wasserdampf). Das Gesamtsystem sei im thermodynamischen Gleichgewicht (bzw.: "Die einzelnen Phasen sind miteinander im Gleichgewicht"). Die Zahl der Phasen werde mit n_P bezeichnet. Achtung: die Phasen sind oftmals räumlich getrennt (Pfütze—Dampf), aber die Trennung ist oft sehr kleinskalig (Beispiel: Nebel) und in manchen Fällen auch gar nicht räumlich gegeben (Beispiel: räumliche Koexistenz der normalleitenden und der supraleitenden Phase im Supraleiters).

Es seien E_j , V_j und N_j die Energie, das Volumen und die Teil-

chenzahl in jeder der Phasen. Ziel ist es, aufzuzeigen, in welchem Zusammenhang diese Größen zueinander stehen.

Wesentliche Eigenschaften verschiedener Phasen ist es, dass ihre jeweiligen thermodynamischen Potenziale (etwa die Entropie) durch völlig unterschiedliche funktionale Formen gegeben sind: $S_j(E_j, V_j, N_j)$.

Für genügend große Teilsysteme ist die Gesamtentropie durch die Summe der Teilentropien gegeben:

$$S_{ges} = \sum_{j=1}^{n_P} S_j(E_j, V_j, N_j) \quad . \quad (11.1)$$

Auch hier gilt nun wieder das Maximalprinzip für die Entropie: alle Zustandsgrößen stellen sich so ein, dass S_{ges} maximal wird; dabei sind natürlich (als Randbedingung) die Konstanz der Gesamtenergie etc. zu beachten.

Aus diesem Maximalprinzip folgt unmittelbar, dass z.B. in jeder Phase die Ableitung von S_j nach der Energie E_j gleich sein muss:

$$\frac{\partial S_j(E_j, V_j, N_j)}{\partial E_j} = \dots = \frac{\partial S_{n_P}(E_{n_P}, V_{n_P}, N_{n_P})}{\partial E_{n_P}} \quad \left(= \frac{1}{T} \right) \quad (11.2)$$

Da jede dieser Ableitungen dem Kehrwert der jeweiligen Temperatur entspricht, muss folglich die Temperatur in jeder Phase gleich sein. Beweis durch Widerspruch: Angenommen, es wäre etwa $T_1 < T_2$, also $\partial S_1/\partial E_1 > \partial S_2/\partial E_2$. Dann lässt sich mittels $dE_1 > 0$ (und natürlich wegen der Gesamtenergieerhaltung $dE_2 = -dE_1$) die Gesamtentropie um $dS_{ges} = (\partial S_1/\partial E_1)dE_1 + (\partial S_2/\partial E_2)dE_2 = [(\partial S_1/\partial E_1) - (\partial S_2/\partial E_2)]dE_1 > 0$ steigern.

Mit der gleichen Argumentationslinie zeigt man, dass der Druck und auch das chemische Potenzial in jeder der koexistierenden Phasen gleich sein müssen:

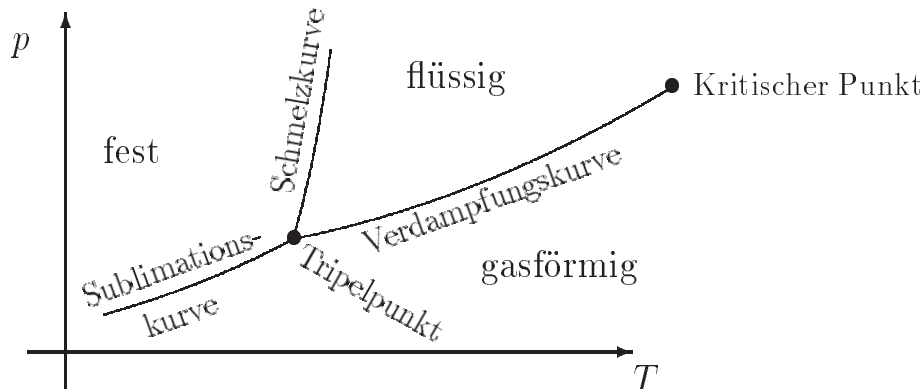
$$T_1 = T_2 = \dots = T_{n_P} = T \quad (11.3)$$

$$p_1 = p_2 = \dots = p_{n_P} = p \quad (11.4)$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{n_P} = \mu \quad (11.5)$$

So banal diese Zusammenhänge wirken, so weitreichend sind doch ihre Konsequenzen. Man beachte insbesondere, dass die Zustandsgrößen nicht unabhängig voneinander sind. Beispielsweise hängt das chemische Potenzial vom Druck und von der Temperatur ab: $\mu(p, T)$. Solch eine Beziehung gilt für jede der n_P Phasen (nur natürlich in jeweils anderer funktionaler Form). Das bedeutet, dass

die drei Zustandsgrößen nicht unabhängig voneinander gewählt werden können, sondern n_P Zwangsbedingungen unterliegen. Daraus ergibt sich zwangsläufig ein Phasendiagramm wie das im folgenden dargestellte (hier als (p, T) -Diagramm):



Das hier dargestellte Diagramm trifft auf die meisten Substanzen zu, nicht jedoch auf Wasser: bei Wasser weist die Schmelzkurve die Besonderheit auf, "nach links" geneigt zu sein, d.h die Schmelztemperatur nimmt mit zunehmendem Druck ab. An einem beliebigen Punkt im Phasendiagramm sei t die Zahl frei wählbarer Zustandsgrößen. Ferner sei n_P die Zahl koexistierender Phasen an diesem Punkt. Dann gilt:

$$t = 3 - n_P \quad (11.6)$$

(Sonderform der Gibb'schen Phasenregel für ein einkomponentiges System), wobei 3 die Zahl der Zustandsgrößen zur Beschreibung des Systems ist (z.B. T, p, μ) und n_P die Zahl der Phasen (\equiv Zahl der Nebenbedingungen, denen die Zustandsgrößen unterliegen). Es folgt unmittelbar:

- Dort, wo nur eine einzige Phase existiert, können zwei Zustandsgrößen frei gewählt werden.
- Die Koexistenz **zweier** Phasen führt zur Einschränkung, dass nur noch eine Zustandsgröße frei gewählt werden kann (z.B. T); die anderen folgen daraus, etwa $p(T)$ (\rightarrow Dampfdruckkurve).
- Die Koexistenz **dreier** Phasen führt zur Einschränkung, dass keine Zustandsgröße frei gewählt werden kann: **Tripelpunkt**.
- Nirgends im Phasendiagramm können vier oder mehr Phasen koexistieren.

11.2 Mehrkomponentige Systeme

Häufig bestehen Systeme nicht nur aus einer Teilchenart, sondern aus mehreren Komponenten. Beispiel sind Luft-Wasser-Gemische (vereinfacht: N_2 , O_2 und H_2O), Legierungen (z.B. Kupfer und Zinn), Alkoholika (hauptsächlich Wasser und Ethanol) etc.

Auch solche Systeme können in verschiedenen Phasen koexistieren, beim Luft-Wasser-Gemisch z.B. in Form eines Wasserlache (die Sauerstoff und Stickstoff in gelöster Form enthält) und einer Atmosphärensicht darüber (die Wasser als Wasserdampf enthält).

In jeder Phase gibt es wieder ein thermodynamisches Potenzial (z.B. die Entropie), aus der sich die Thermodynamik ableitet; allerdings hängt dieses Potenzial nun von den verschiedenen Teilchenzahlen der einzelnen Komponenten ab:

$$S = S(E, N, N^{(1)}, \dots, N^{(n_K)}) \quad (11.7)$$

mit n_K =Zahl der Komponenten (bei Stickstoff-Sauerstoff-Wasser offenbar $n_K=3$). Zu jeder Komponente gibt es offenbar ein chemisches Potenzial ($\mu^{(j)} = -T\partial S/\partial N^{(j)}$), und zwar in jeder Phase separat; Gleichgewicht zwischen den Phasen bedeutet nun offenbar

$$T_1 = T_2 = \dots = T_{n_P} = T \quad (11.8)$$

$$p_1 = p_2 = \dots = p_{n_P} = p \quad (11.9)$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_{n_P}^{(1)} = \mu^{(1)} \quad (11.10)$$

...

$$\mu_1^{(n_K)} = \mu_2^{(n_K)} = \dots = \mu_{n_P}^{(n_K)} = \mu^{(n_K)} \quad (11.11)$$

Offenbar können nun mehr Zustandsgrößen unabhängig voneinander gewählt werden, und zwar

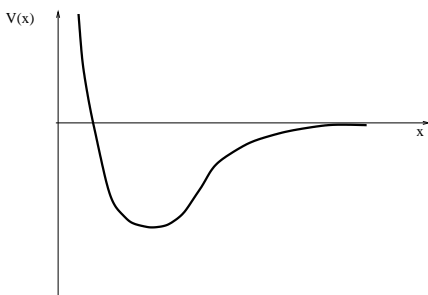
$$t = 2 + n_K - n_P \quad (11.12)$$

(Gibb'schen Phasenregel für ein System aus n_K Komponenten bei Koexistenz von n_P Phasen).

11.3 Van-der-Waals Gas

Eine wichtige mikroskopische Erklärung für die Existenz verschiedener Aggregatzustände liegt in der Wechselwirkung zwischen den

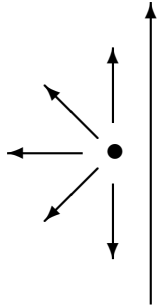
Teilchen (Atomen bzw. Molekülen) begründet: Bei Abständen von einigen Ångstrom liegt oft attraktive Wechselwirkung vor. Bei Metallen, kovalent gebundenen Halbleiter-Kristallen und bei ionischen Kristallen wird dies durch die chemische Bindung vermittelt, die ca. einige eV Bindungsenergie ergibt; Bei Systemen, die sich aus Edelgasatomen oder aus Molekülen zusammensetzen, resultiert die Anziehung aus der Van-der-Waals Wechselwirkung, die ca. 10-100 meV stark ist. Bei kleineren Abständen wird die attraktive Wechselwirkung durch repulsive Komponenten überkompensiert (meistens bedingt durch das Pauli-Prinzip für die Elektronen), so dass sich Abstoßung ergibt. All diese Formen der Wechselwirkung klingen mit dem Abstand zwischen den Teilchen schnell ab und sind bei Abständen von über 10 Å fast bedeutungslos (abgesehen von elektrostatischer Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen, z.B. Ionen). Für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen ergibt sich oft das folgende Bild:



Bei niedriger Temperatur resultiert aus solch einer Wechselwirkung sofort die Kondensation zum Festkörper, wobei der Gleichgewichtsabstand durch das Minimum der Kurve gegeben ist und der dortige Potenzialwert die Bindungsenergie pro Bindungspaar ergibt. Bei höherer Temperatur führt die Wechselwirkung zur Modifikation der Thermodynamik (d.h. Modifikation der Zustandsgleichungen) in einer Art und Weise, die oft durch die **Van-der-Waals-Zustandsgleichung** beschrieben wird:

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right) (V - Nv_0) = Nk_B T \quad . \quad (11.13)$$

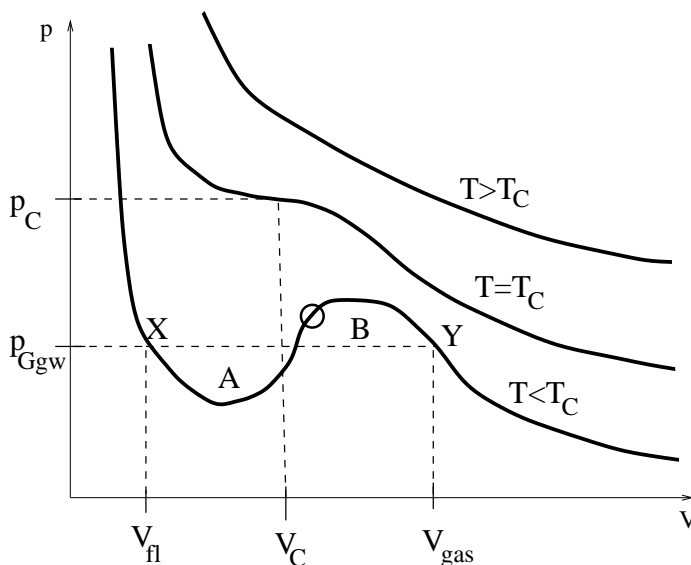
Hierin ist $p_{eff} = p + aN^2/V^2$ der "effektive Druck", der in die Thermodynamik eingeht; er ist gegenüber dem gemessenen Druck p erhöht. Besser ausgedrückt: der gemessene Druck ist gegenüber p_{eff} reduziert, und zwar um den "Binnendruck" aN^2/V^2 . Um diesen Binnendruck zu verstehen, stelle man sich (Gas)teilchen an der Wand eines Druckmessgerätes vor:



Das Gasteilchen erfährt (durch die attraktive Wechselwirkung mit anderen Gasteilchen, s.o.) Kräfte in Richtung Gas, die den gemessenen Druck reduzieren (in der Skizze durch Pfeile angedeutet). Die Zahl der Teilchen, die für die Druckreduzierung verantwortlich sind, skaliert mit der Dichte des Gases, also mit N/V . Die Zahl der Wechselwirkungspartner eines jeden dieser Teilchen skaliert ebenfalls mit der Gasteilchendichte, d.h. mit N/V . Insgesamt ergibt sich ein Term $\sim N^2/V^2$.

Das "Eigenvolumen" v_0 eines jeden Teilchens ist durch die Größe des repulsiven Bereichs um das Teilchen herum gegeben (vgl. Skizze des Potentials). Das Eigenvolumen Nv_0 aller Teilchen führt dazu, dass das "thermodynamisch relevante Volumen" geringer ist als das gemessene Volumen V : $V_{eff} = V - Nv_0$.

Die Thermodynamik, die aus der Van-der-Waals-Zustandsgleichung resultiert, lässt sich am besten anhand der Isothermen im pV -Diagramm erläutern: Hierin sind für verschiedenen Temperaturen die p - V -Kurven der Van-der-Waals-Zustandsgleichung dargestellt.



Man erkennt, dass für hohe Temperaturen Kurven resultieren (rechts oben), die denen des idealen Gases ähneln, d.h. $p \cdot V = const. =$

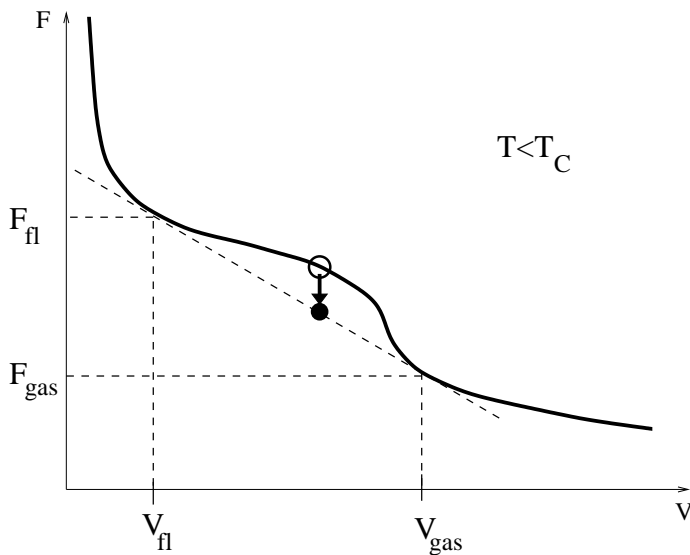
$Nk_B T$. Für tiefe Temperaturen findet man hingegen ein "Überschwingen", gekennzeichnet durch einen Bereich, in dem die $p(V)$ -Kurve mit V ansteigt, statt zu sinken (anders ausgedrückt: bei Kompression geht dort der Druck vorübergehend zurück, anstatt anzusteigen). Mit steigender Temperatur wird dieses "Überschwingen" immer schwächer, bis es bei der **kritischen Temperatur** T_C verschwindet; bei dieser Temperatur findet man nur noch einen Sattelpunkt in der $p(V)$ -Kurve.

Das "Überschwingen" der $p(V)$ -Kurve bei niedriger Temperatur $T < T_C$ muss im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen den Teilchen betrachtet werden. Bei großem Volumen (rechts in der Abbildung) sind die Abstände zwischen den Teilchen so groß, dass die Wechselwirkung praktisch nicht zu spüren ist (im Potenzial $V(x)$ ebenfalls ganz rechts). Hier verhält sich das System wie ein ideales Gas, d.h. bei Kompression entlang der Isotherme steigt der Druck gemäß $p \cdot V = \text{const.} = Nk_B T$ an. Bei kleinerem Volumen kommen sich die Teilchen nun so nahe, dass die attraktive Wechselwirkung spürbar wird, und die Teilchen ziehen sich an, bilden vielleicht sogar kurzzeitig Agglomerate — der Druck sinkt ab. Bei noch kleinerem Volumen kommen sich nun die Teilchen so nahe, dass die repulsive Wechselwirkung dominiert; das System lässt sich nur sehr schwer weiter zusammenpressen, und der Druck steigt sehr stark an. In diesem Bereich liegen die Teilchen "dicht an dicht", und das System ist nur schwer komprimierbar; es verhält sich wie eine **Flüssigkeit**.

Was hat diese Isotherme (bei $T < T_C$) nun mit einem "Phasenübergang" zu tun? Dazu betrachte man die Änderung der freien Energie F bei der Kompression bzw. Expansion. Gemäß $dF = -pdV$ (bei konstanter Temperatur und konstanter Gesamtteilchenzahl) ist die freie Energie durch $F(V) = F_0 + \int p(V)dV$ gegeben, für $T < T_C$ also durch eine Kurve der Form:

Man nehme nun an, das Volumen V befinde sich zwischen den Werten V_{fl} und V_{gas} . Im pV -Diagramm und in der $F(V)$ -Kurve ist dies durch den Kreis gekennzeichnet. Entscheidend ist nun, dass das System durch spontane Aufteilung in eine flüssige Phase (Anteil α_{fl} am Gesamtsystem) und eine gasförmige Phase (Anteil α_{gas} ; $\alpha_{fl} + \alpha_{gas} = 1$) seine freie Energie verringern kann, und zwar (unter Beachtung von $\alpha_{fl}V_{fl} + \alpha_{gas}V_{gas} = V_{ges}$) auf

$$F_{min}(V) = \alpha_{fl}F_{fl} + \alpha_{gas}F_{gas} = \alpha_{fl}F_{fl} + (1 - \alpha_{fl})F_{gas} \quad (11.14)$$



d.h. auf den Wert, der im $F(V)$ -Diagramm auf der Tangente liegt. Diese Tangente (und damit auch die Volumina V_{fl} und V_{gas}) ist dadurch definiert, dass $F'(V_{fl}) = F'(V_{gas}) = (F_{fl} - F_{gas}) / (V_{fl} - V_{gas})$ gilt; im pV -Diagramm entspricht das der waagerechten gestrichelten Linie, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Flächen der Bereiche A und B gleich groß sind ("Maxwell-Konstruktion"). Der Phasenübergang stellt sich nun folgendermaßen dar:

- Beginnend mit dem Gas bei großem Volumen, komprimiere man das Gas, bis beim Volumen V_{gas} der Punkt Y erreicht ist.
- Bei weiterer Kompression folgt das System nicht der $p(V)$ -Kurve; statt dessen wird ein kleiner Anteil (α_{fl}) des Systems direkt zum Punkt X überführt und schrumpft von selbst auf das Volumen $\alpha_{fl} \cdot V_{fl}$ zusammen; dieser Teil des Systems "kondensiert aus", bildet also eine separate Flüssigkeitsphase.
- Der Druck bleibt dabei konstant auf dem Wert p_{Ggw} .
- Treibende Kraft dieses Vorgangs ist die damit verbundene Absenkung der freien Energie gegenüber der eigentlich gültigen $F(V)$ -Kurve.
- Bei weiterer Kompression (d.h. weiterer Herabsenkung des Gesamtvolumens V) wird lediglich der Anteil der flüssigen Phase (α_{fl}) erhöht, bei weiterer Konstanz des Druckes.
- Erst wenn $\alpha_{fl}=1$ erreicht ist, also das gesamte Gas in die flüssige Phase überführt ist, steigt bei weiterer Kompression der Druck wieder an, und zwar nun sehr stark.

- Der (temperaturabhängige) Gleichgewichtsdruck $p(T)$ wird Dampfdruck genannt.

Ein interessanter Aspekt des Van-der-Waals-Gases ist die Tatsache, dass der Phasenübergang offenbar nur bei Temperaturen $T < T_C$ in dieser klaren Form vorliegt. Bei $T > T_C$ verhält sich das System anders, und ein klarer Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit kann nicht mehr getroffen werden. Konsequenterweise endet die Dampfdruckkurve im Kritischen Punkt (p_C, T_C) .

11.4 Einfaches Modell eines Ferromagneten; Ising-Modell

Kernelement eines Ferromagneten ist die Austausch-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, die von ihrer Spin-Konfiguration abhängt. Bei den "itineranten" Ferromagneten (Fe, Co, Ni, etc.) sind die Elektronen über das gesamte System delokalisiert (freie Leitungselektronen, ähnlich zur Situation im freien Fermigas). Einfacher zu beschreiben sind Ferromagnete, bei denen die Elektronen (und damit die Spins) an Atomen / Ionen lokalisiert sind. Hier greift das **Heisenberg-Modell**, das für N Spins die Form

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j + \frac{g}{\hbar} \mu_B \sum_{i=1}^N B_0 S_{i,z} \quad (11.15)$$

annimmt. Hierbei beschreibt das "Austauschintegral" J_{ij} die Wechselwirkung zwischen den Spin-Orientierungen der Spins (meist nur zwischen nächsten Nachbarn); beim Ferromagneten ist die Materialkonstante J positiv, so dass parallele Orientierung der Spins zueinander energetisch günstig ist; es ergibt sich parallele Ordnung und somit eine makroskopische Magnetisierung, die durch J stabilisiert wird und somit spontan auftritt (das ist ja gerade das Besondere am Ferromagneten). Zusätzlich erfasst der zweite Term in Gl. (11.15) die Wechselwirkung mit einem (eventuell vorhandenen) externen Magnetfeld, von dem hier bereits angenommen wurde, es sei in z -Richtung orientiert.

Noch einfacher als das Heisenberg-Modell ist das sogenannte **Ising-Modell**, bei dem von vornherein nur die z -Komponente der Spins (up oder down) berücksichtigt wird:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} s_i s_j + \mu_B \sum_{i=1}^N B_0 s_i \quad (11.16)$$

mit $s_i = \pm 1$. [Die Austauschintegrale unterscheiden sich von denen im Heisenberg-Modell um einen Faktor \hbar^2 .]

Die Diskussion der Thermodynamik erfolgt im kanonischen Ensemble, d.h. man gibt i.a. die Temperatur T (und das externe Magnetfeld B_0) vor. Die Vorgehensweise ist eigentlich klar (man bestimme die Zustandssumme und fange dann an, abzuleiten), aber schwierig, da der Konfigurationsraum sehr groß ist (2^N Konfigurationen) und wegen der Wechselwirkung zwischen den Spins die Entkopplungstechniken, die bei den freien Quantengasen zur Anwendung kamen, nicht greifen. Grundsätzlich gibt es drei Herangehensweisen: (i) saubere Theorie für ausgewählte Situationen und Modelle (i.a. schwierig), (ii) numerische Bestimmung der Zustandsgrößen, z.B. mittels Monte-Carlo-Simulation, oder (iii) vereinfachende Näherungen, wie etwa die Molekularfeld-Näherung.

Die Molekularfeld-Näherung besteht darin, in der Identität

$$s_i s_j = s_i \langle s_j \rangle + \langle s_i \rangle s_j - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle + (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \quad (11.17)$$

den letzten der vier Terme zu ignorieren. Dieser Term beschreibt die Fluktuationen der Spins i und j im Kontext zueinander [$(s_i - \langle s_i \rangle) =$ Abweichung des Spins von seinem eigenen Mittelwert \equiv Fluktuation]. Im Rahmen dieser Näherung (die im übrigen nicht wirklich gut sein kann; siehe Abschnitt "Korrelationen" weiter unten) bekommt man für den Hamiltonian

$$\begin{aligned} H &\approx - \sum_{i,j=1}^N J_{ij} s_i \langle s_j \rangle + \mu_B \sum_{i=1}^N B_0 s_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \\ &= \mu_B \sum_{i=1}^N \underbrace{\left(B_0 - \sum_j \frac{J_{ij}}{\mu_B} \langle s_j \rangle \right)}_{\equiv B_0 + B_A^{(i)} \equiv B_{eff}^{(i)}} s_i + C \end{aligned} \quad (11.18)$$

d.h. bis auf eine Konstante C (für Thermodynamik irrelevant) ist der Hamiltonian nun durch eine Summe gegeben, in der jeder Spin mit einem effektiven Magnetfeld (dem sog. **Molekularfeld**) wechselwirkt, das sich aus dem externen Magnetfeld (sofern vorhanden) und dem **Austauschfeld** $B_A^{(i)}$ zusammensetzt; letzteres wird durch die anderen (i.a. benachbarten) Spins durch ihre mittlere Orientierung generiert; hierbei handelt es sich nicht um ein tatsächlich messbares Feld, sondern vielmehr um eine reine Rechengröße. Geht man ferner davon aus, dass alle Spins den gleichen Mittelwert annehmen, d.h. $\langle s_i \rangle = \langle s \rangle$, so liegt auch überall das gleiche Molekularfeld vor, und der Hamiltonian ist nun nur noch ein Hamiltonian

von N nicht-wechselwirkenden Spins, alle im gleichen Feld. Die kanonische Zustandssumme beträgt nunmehr

$$\begin{aligned} Z_K^{(N)} &= \text{Sp}(e^{-\beta H}) = \sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{-\beta H} = \\ &= \left(\sum_{s=\pm 1} e^{-\beta \mu_B B_{eff} s} \right)^N \equiv \left(Z_K^{(1)} \right)^N \end{aligned} \quad (11.19)$$

wobei die Zustandssumme für einen einzelnen Spin durch

$$Z_K^{(1)} = \sum_{s=\pm 1} e^{-\beta \mu_B B_{eff} s} = 2 \cosh(\beta \mu_B B_{eff}) \quad (11.20)$$

gegeben ist. Man erhält hieraus als Erwartungswert eines (d.h. jeden) Spins:

$$\langle s \rangle = \frac{1}{Z_K^{(1)}} \sum_{s=\pm 1} s e^{-\beta \mu_B B_{eff} s} = -\tanh(\beta \mu_B B_{eff}) \quad (11.21)$$

Da jeder Spin ein magnetisches Moment $-\mu_B$ trägt (negatives Vorzeichen wegen der negativen Ladung des Elektrons), erhält man letztlich (bei N Spins im Volumen V) eine Magnetisierungsdichte von

$$M = -\frac{N}{V} \mu_B \langle s \rangle = \frac{N}{V} \mu_B \tanh(\beta \mu_B B_{eff}) \quad (11.22)$$

Als letzten Schritt setze man nun das Molekularfeld B_{eff} ein, verwende die übliche Annahme, dass $J_{ij} \neq 0$ (meistens $J_{ij} = J$) nur zwischen einem Spin und seinen α unmittelbaren Nachbarn sei (z.B. bei einem 3-dim. kubischen System $\alpha=6$), und erhält folgende selbstkonsistent zu lösende Beziehung:

$$\langle s \rangle = \tanh(\beta(\alpha J \langle s \rangle - \mu_B B_0)) \quad (11.23)$$

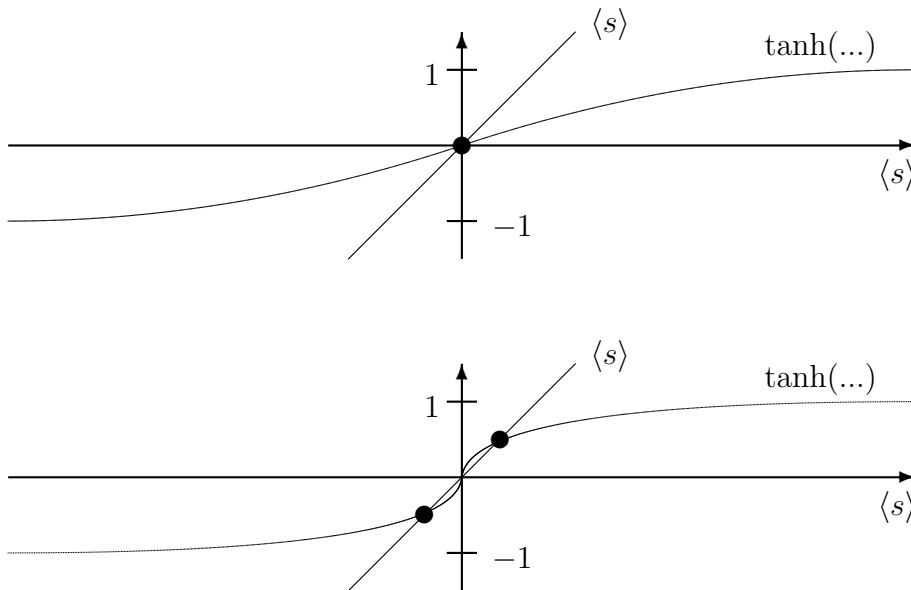
$$\text{bzw. } M = \frac{N}{V} \mu_B \tanh\left(\beta\left(\frac{V}{N} \frac{\alpha J}{\mu_B} M + \mu_B B_0\right)\right) \quad (11.24)$$

Man setze nun zunächst $B_0=0$ und untersuche die Existenz **spontaner Magnetisierung**. Hierzu betrachte man Gl. (11.23), zunächst graphisch.:

... bei hoher Temperatur T :

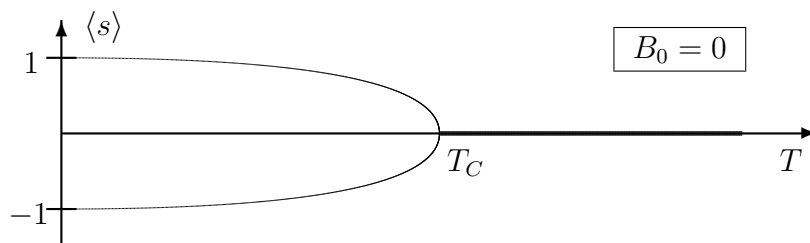
\implies Offenbar nur eine Lösung, $\langle s \rangle = 0$.

... bei niedriger Temperatur T :



\implies Offenbar zwei Lösungen $\langle s \rangle$ (eine positive, eine negative). Die Lösung bei $\langle s \rangle = 0$ existiert zwar auch noch, erweist sich jedoch als instabil (ohne Beweis).

Somit folgendes Bild für die spontane Spin-Polarisation:



Als Kriterium für die **kritische Temperatur** T_C , bei der der **Phasenübergang von der ferromagnetischen Tieftemperaturphase zur paramagnetischen Hochtemperaturphase** stattfindet, überlege man sich, dass die Steigung des $\tanh(\dots)$ im Ursprung Eins werden muss:

$$1 \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial}{\partial \langle s \rangle} \tanh(\beta \alpha J \langle s \rangle) \right|_{\langle s \rangle = 0} = \beta \alpha J \left. \frac{1}{\cosh^2(\beta \alpha J \langle s \rangle)} \right|_{\langle s \rangle = 0} = \beta \alpha J = \frac{\alpha J}{k_B T} \quad (11.25)$$

somit also

$$T_C = \frac{\alpha J}{k_B} \quad (11.26)$$

Nun wende man sich dem Verhalten von $\langle s \rangle$ nahe T_C zu. Offenbar ist $\langle s \rangle$ nur unterhalb T_C von Null verschieden; nahe T_C ist es zudem

klein und kann somit folgendermaßen entwickelt werden:

$$\langle s \rangle = \tanh\left(\frac{T_C}{T}\langle s \rangle\right) = \frac{T_C}{T}\langle s \rangle - \frac{1}{3}\left(\frac{T_C}{T}\right)^3 \langle s \rangle^3 \pm \dots \quad (11.27)$$

woraus für $T \lesssim T_C$ das Verhalten

$$\langle s \rangle \approx \pm \sqrt{3} \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (11.28)$$

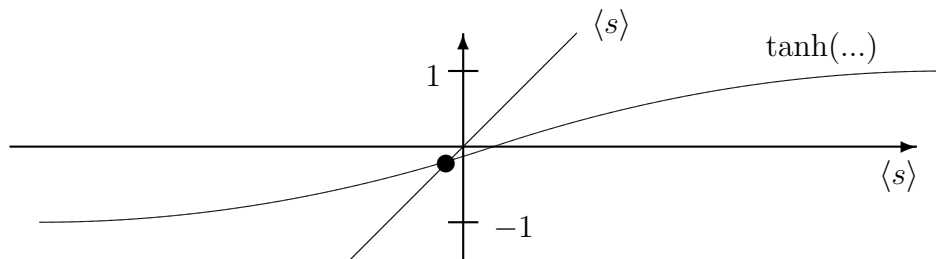
folgt. Das Verhalten $\sim \sqrt{1 - T/T_C}$ ist "universeller" Natur (vgl. weiter unten: "kritische Exponenten").

Nun schalte man das externe Magnetfeld hinzu und betrachte

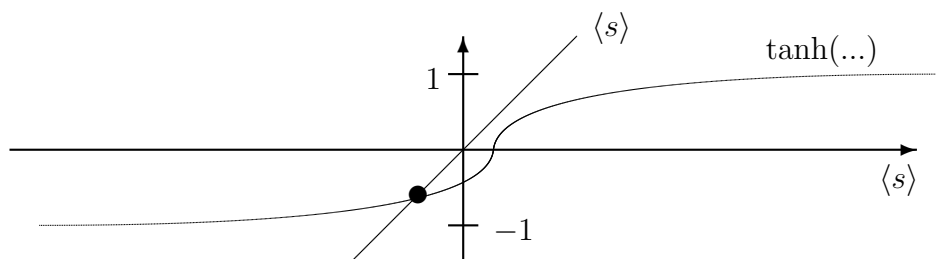
$$\langle s \rangle = \tanh\left(\frac{T_C}{T}\langle s \rangle - \beta\mu_B B_0\right) \quad (11.29)$$

$$(11.30)$$

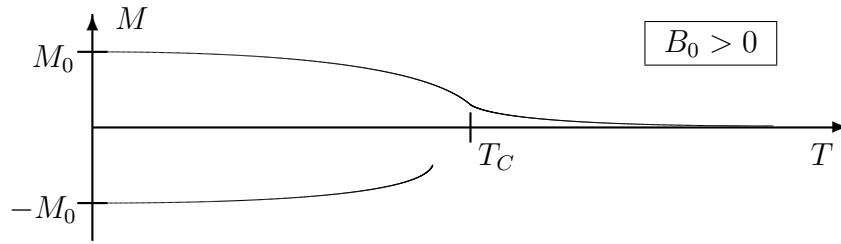
... für $T > T_C$:



... für $T < T_C$:

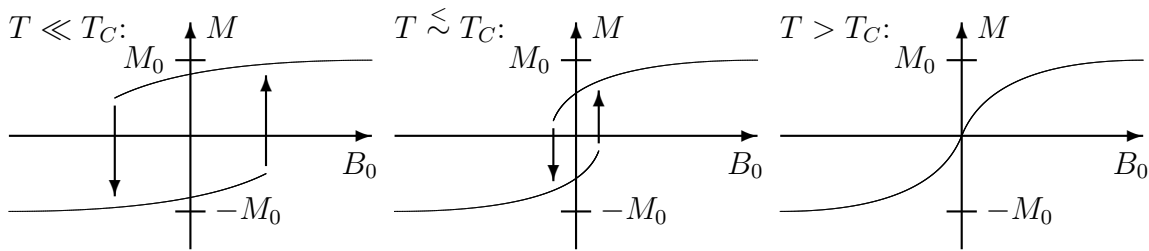


Man erkennt also, dass die Lösungen sich verschieben, und dass unterhalb T_C eine Lösung entfällt, falls B_0 hinreichend stark und die Temperatur nahe genug an T_C liegt. Für die Spinpolarisation bzw. für die Magnetisierung (die in diesem Zusammenhang lieber verwendet wird, weil sie bevorzugt in Richtung B_0 weist, während



der Spin in die Gegenrichtung zeigt) gilt nun folgendes Bild:

Hieraus kann man ohne weitere Rechnung qualitativ das Hysterese-Verhalten eines Ferromagneten ableiten; das Abreißen und Umklappen leitet sich unmittelbar aus dem Abreißen des (instabil werdenden) Lösungszweiges der Funktion $M(B_0)$ ab:



Man betrachte nun abschließend die **Suszeptibilität** des Systems, d.h. die Änderung der Magnetisierung bei sich änderndem externen Magnetfeld. Oberhalb T_C ist (bei schwachem Magnetfeld) M klein, $\langle s \rangle$ ebenso, und somit

$$\langle s \rangle = \tanh\left(\frac{T_C}{T}\langle s \rangle - \beta\mu_B B_0\right) \approx \frac{T_C}{T}\langle s \rangle - \beta\mu_B B_0$$

$$\text{d.h. } \langle s \rangle \approx -\frac{\mu_B B_0}{k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (11.31)$$

$$\text{bzw. } M \approx \frac{N}{V} \mu_B \frac{\mu_B B_0}{k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (11.32)$$

$$(11.33)$$

und somit durch Differenzieren nach B_0 :

$$\chi = \frac{\partial}{\partial B_0} M = \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2}{k_B} \frac{1}{T - T_C} \quad (11.34)$$

d.h. das altbekannte Curie-Weiss-Gesetz (für $T > T_C$).

Ein ähnliches Verhalten findet man auch unterhalb T_C , d.h.

$$\chi \sim \frac{1}{T_C - T} \quad (11.35)$$

11.5 Wichtige allgemeine Begriffe

Am Beispiel des Ising-Modells lassen sich eine Reihe wichtiger Begriffe diskutieren, die bei Phasenübergängen von allgemeiner Bedeutung sind:

- **Ordnungsparameter:**

Hierunter versteht man eine physikalische Größe, die nur auf einer Seite des Phasenübergangs vorliegt und somit durch ihre Existenz bzw. durch ihren Wert angibt, wo man sich im Phasendiagramm befindet. Beim Ferromagnetismus ist dies die spontane Magnetisierung (bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes), die in der ferromagnetischen Phase ungleich Null ist und in der paramagnetischen Phase verschwindet. Beim Gas-Flüssigkeits-Übergang verwendet man den Dichteunterschied zwischen Gas und flüssiger Phase als Ordnungsparameter; dieses $\Delta\rho$ ist unterhalb des kritischen Punktes ungleich Null; oberhalb des kritischen Punktes verschwindet $\Delta\rho$ und deutet an, dass dort der "Phasenübergang" qualitativ anders verläuft.

- **Kritische Exponenten:**

In der Nähe des kritischen Punktes weisen manche Zustandsgrößen charakteristische funktionale Abhängigkeiten z.B. von der Temperatur auf, mit typischen Exponenten. Typisches Beispiel Ferromagnetismus, z.B. im Ising-Modell mit Molekularfeld-Näherung:

- Unterhalb T_C : Magnetisierung $\sim (1 - T/T_C)^\beta$; in Molekularfeld-Näherung ergibt sich der kritische Exponent β zu $1/2$.
- Suszeptibilität oberhalb T_C : $\chi \sim 1/(T - T_C)^\gamma$; in Molekularfeld-Näherung ergibt sich der kritische Exponent γ zu 1 .
- Suszeptibilität unterhalb T_C : $\chi \sim 1/(T_C - T)^{\gamma'}$; in Molekularfeld-Näherung ergibt sich der kritische Exponent γ' zu 1 .

Die hier angegebenen kritischen Exponenten sind typische Molekularfeld-Ergebnisse. Eine "echte" Rechnung bzw. natürlich auch Messung ergibt i.a. leicht andere Exponenten.

- **Klassifizierung nach Ehrenfest:**

Ein Phasenübergang heißt "von n -ter Ordnung", wenn die $(n-1)$ -ten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie nach den "natürlichen Variablen" (bei Gasen, Flüssigkeiten: Druck und Temperatur; bei Ferromagneten: externes Magnetfeld und Temperatur) am Übergangspunkt stetig sind, die n -te Ableitung hingegen nicht. So allgemein diese Klassifikation auch gestaltet ist, so sind doch meistens nur Phasenübergänge 1. und 2. Ordnung relevant.

1. Ordnung: PÜ mit Umwandlungswärme (Schmelzen, Verdampfen, ...)
2. Ordnung: keine Umwandlungswärme, aber Peak o.ä. in C_V , χ , ... (Ferromagnet, Supraleiter, Bose-Einstein-Kondensatioin).

11.6 Fluktuationen und Korrelationen

Auch diese Konzepte lassen sich am besten an einem Beispiel erläutern, etwa am eindimensionalen Ising-Modell aus N Plätzen. Hier ist nämlich eine exakte Behandlung ohne Molekularfeld-Näherung möglich, anhand derer Fluktuationen und Korrelationen erst diskutiert werden können (in Molekularfeld-Näherung gibt es diese Größen per Konstruktion nämlich nicht).

Das eindimensionale Ising-Modell mit N Plätzen (mit Wechselwirkung nur zwischen nächsten Nachbarn) ist (ohne externes Feld) durch einen Hamiltonian der Form

$$H = - \sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1} \quad (11.36)$$

gegeben. Zur Thermodynamik bestimme man die Zustandssumme:

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta \sum_{i=1}^{N-1} J_i s_i s_{i+1}} \\ &= \underbrace{\left(\sum_{s_1=\pm 1} \dots \sum_{s_{N-1}=\pm 1} e^{\beta \sum_{i=1}^{N-2} J_i s_i s_{i+1}} \right)}_{=Z_{N-1}} \underbrace{\sum_{s_N=\pm 1} e^{\beta J_{N-1} s_N}}_{2 \cosh(\beta J_{N-1})} \quad (11.37) \end{aligned}$$

Hier sind zunächst die einzelnen Austauschintegrale verschieden (das ist ein Kniff, der gleich noch wichtig wird); am Ende setzt man alle Austauschintegrale gleich ($=J$) und erhält (unter Verwendung von $Z_1 = \sum_{s_1=\pm 1} e^0 = 2$) das einfache, aber **exakte** Ergebnis

$$Z_N = 2^N \cosh^{N-1}(\beta J) \quad (11.38)$$

Nun betrachte man den Erwartungswert des Produktes $s_i s_{i+k}$:

$$\begin{aligned}
\langle s_i s_{i+k} \rangle &= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_i\}} s_i s_{i+k} e^{-\beta H} \\
&= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_i\}} (s_i s_{i+1}) (s_{i+1} s_{i+2}) \dots (s_{i+k-1} s_{i+k}) e^{-\beta H} \\
&= \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\beta \partial J_i} \frac{\partial}{\beta \partial J_{i+1}} \dots \frac{\partial}{\beta \partial J_{i+k-1}} \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta H} \\
&= \frac{1}{2^N \cosh(\beta J_1) \dots \cosh(\beta J_{N-1})} \frac{\partial}{\beta \partial J_i} \frac{\partial}{\beta \partial J_{i+1}} \dots \frac{\partial}{\beta \partial J_{i+k-1}} 2^N \cosh(\beta J_1) \dots \cosh(\beta J_{N-1}) \\
&= \frac{1}{2^N \cosh(\beta J_1) \dots \cosh(\beta J_{N-1})} \times \\
&\quad \times 2^N \cosh(\beta J_1) \dots \sinh(\beta J_i) \sinh(\beta J_{i+1}) \dots \sinh(\beta J_{i+k-1}) \dots \cosh(\beta J_{N-1}) \\
&= \frac{\sinh(\beta J_i)}{\cosh(\beta J_i)} \dots \frac{\sinh(\beta J_{i+k-1})}{\cosh(\beta J_{i+k-1})} \tag{11.39}
\end{aligned}$$

(hier findet die Individualität der einzelnen Austauschintegrale Verwendung); setzt man am Ende alle J_i auf den gleichen Wert, so erhält man

$$\langle s_i s_{i+k} \rangle = \tanh^k(\beta J) \quad . \tag{11.40}$$

Die physikalische Bedeutung von $\langle s_i s_{i+k} \rangle$ liegt darin, das Verhalten von s_{i+k} anzugeben unter der Voraussetzung, dass das Verhalten von s_i bekannt sei. Hier tritt **Korrelation** zwischen s_i und s_{i+k} auf. Ohne Korrelation würden s_i und s_{i+k} jeweils für sich ihre Physik betreiben, und der Erwartungswert von $s_i s_{i+k}$ wäre durch die einzelnen Erwartungswerte gegeben (die jeweils $\langle s \rangle$ betragen):

$$\langle s_i s_{i+k} \rangle = \langle s \rangle^2 \quad \text{falls keine Korrelation auftritt} \tag{11.41}$$

In der Molekularfeld-Näherung ist das per Konstruktion gegeben (man betrachte Gl. (11.17)); hier tritt keine Korrelation auf, weil die damit zusammenhängenden Fluktuationen vernachlässigt werden. Im Rahmen der exakten Rechnung sind hingegen Fluktuationen und Korrelationen vorhanden; das ist auch richtig so, wie man an einem ganz einfachen Beispiel sieht, nämlich am Erwartungswert von s_i^2 (d.h. $k=0$ in der obigen Darstellung). Da s_i nur die Werte ± 1 annehmen kann, gilt grundsätzlich $s_i^2=1$ und somit $\langle s_i^2 \rangle=1$ (im Einklang mit der exakten Rechnung, die hierfür $\tanh^0(\beta J)=1$

angibt). Die Molekularfeld-Näherung hingegen liefert fälschlicherweise $\langle s_i^2 \rangle = \langle s \rangle^2$, d.h. nicht einmal die Korrelation eines Spins mit sich selber kommt korrekt heraus.

Konsequenterweise macht die Molekularfeld-Näherung noch weitere Fehler. Hierzu betrachte man wiederum das exakte Ergebnis für $\langle s_i s_{i+k} \rangle$ im Grenzfall $k \rightarrow \infty$. Da auf unendliche Entfernung keine Korrelation mehr vorliegen kann, sollte

$$\langle s \rangle^2 = \lim_{k \rightarrow \infty} \langle s_i s_{i+k} \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \tanh^k(\beta J) = \begin{cases} 1 & \text{falls } T=0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (11.42)$$

gelten, d.h. $\langle s \rangle = 0$ für alle Temperaturen (außer $T=0$), d.h. es gibt gar keinen Phasenübergang bzw. $T_C=0$ (was das gleiche bedeutet). Die Molekularfeld-Näherung hingegen gibt für das eindimensionale Ising-Modell fälschlicherweise eine Übergangstemperatur von $T_C = 2J/k_B$ an.

Also:

- Molekularfeld-Näherung ignoriert Korrelationen und Fluktuationen.
- Molekularfeld-Näherung ergibt falsche Werte für Übergangstemperaturen.
- Die i.a. sehr einfach gestalteten kritischen Exponenten der Molekularfeld-Näherung sind nicht ganz richtig.

Anhand der Ergebnisse der exakten Rechnung kann man abschließend noch ein hübsches qualitatives Phänomen diskutieren, nämlich die **Korrelationslänge**. Aus der funktionalen Form $\langle s_i s_{i+k} \rangle = \tanh^k(\beta J)$ wird deutlich, dass Korrelationen einer Form genügen, die man oftmals als $\langle s_i s_{i+k} \rangle = \langle s \rangle^2 + a e^{-d/D}$ darstellen kann ($d =$ räumlicher Abstand zwischen den beiden betrachteten Plätzen), mit der Korrelationslänge D (=typische Längenskala, auf der Korrelation stattfindet). Im vorliegenden Falle divergiert D für $T \rightarrow 0$ (allgemein: für $T \rightarrow T_C$) gegen Unendlich. Solch ein Verhalten ist typisch für einen Phasenübergang: Korrelation tritt auf beiden Seiten des Phasenübergang auf, und am Phasenübergang selber findet sie auf allen Längenskalen gleichzeitig statt.