

# Kritische Phänomene

Florian König

WS 2009/2010

## 1 Phasendiagramme

Thermodynamische Systeme treten oft in mehreren unterschiedlichen Phasen in Erscheinung. In den Projektionen des Zustandsraums, festgelegt durch die jeweilige Zustandsfunktion des Systems, lassen sich bestimmte Gebiete den verschiedenen Phasen zuordnen.

### 1.1 Das reale Gas

Das reale Gas, oder Gas-/Flüssigkeitssystem (G/F-System), tritt im Allgemeinen in den Erscheinungsformen fest, flüssig und gasförmig auf. In Abb. 1 sind einige Isothermen des realen Gases in der  $p$ - $V$ -Ebene dargestellt. Unterhalb der sogenannten kritischen Temperatur  $T_c$  existiert ein Gebiet, in dessen Bereich die Isothermen horizontal verlaufen. Dieses Gebiet wird als Koexistenzgebiet bezeichnet, da die Zustände innerhalb dieses Bereiches dadurch realisiert sind, dass das System anteilig mit den Volumina ( $\hat{=}$  Dichten)  $V_g$  und  $V_{fl}$  auf dem Rand des Gebietes auftritt.  $V_g$  und  $V_{fl}$  entsprechen hier den Volumina von Gas und Flüssigkeit.

Beim Durchlaufen der Isothermen  $T < T_c$  findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, da  $V = \frac{\partial G}{\partial p}$  ( $G$ : freie Enthalpie) einen Sprung aufweist. Durch Erhöhung der Temperatur bis  $T_c$  gleichen sich die Dichten von Gas und Flüssigkeit immer mehr aneinander an, bis kein Sprung mehr auftritt. Auf der kritischen Isothermen  $T_c$  endet das Koexistenzgebiet in einem Scheitelpunkt: Dem kritischen Punkt  $(p_c, V_c, T_c)$ . Dieser ist zudem ein Sattelpunkt der kritischen Isothermen. Der Übergang von Gas und Flüssigkeit vollzieht sich nun kontinuierlich. Oberhalb der kritischen Temperatur wird nicht mehr von zwei verschiedenen Phasen Gas und Flüssigkeit, sondern von einer überkritischen Phase gesprochen.

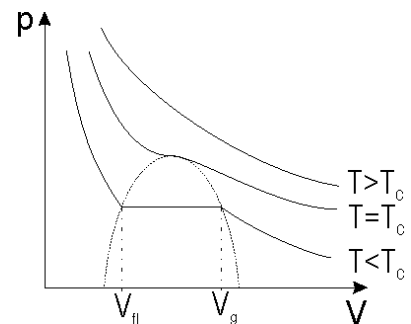


Abb. 1: Isotherme in der  $p$ - $V$ -Ebene; Koexistenzgebiet

In der  $p$ - $T$ -Ebene sind die Phasen durch Koexistenzkurven getrennt (Abb. 2). Der Übergang fest-flüssig vollzieht sich im Überschreiten der Schmelzkurve, gasförmige und feste Phase grenzen in der Sublimationskurve aneinander und Flüssigkeit und Gas sind durch die Dampfdruckkurve getrennt. Den Schnittpunkt dieser drei Kurven bezeichnet man als Tripelpunkt, da in diesem Zustand alle drei Phasen koexistieren. Auffällig ist, dass die Dampfdruckkurve im kritischen Punkt ein Ende hat, während die Schmelzkurve kein solches Ende besitzt.

In der  $V$ - $T$ -Projektion des Koexistenzgebiets von Gas und Flüssigkeit (Abb. 3) zeigt sich dann ein dem  $p$ - $V$ -Diagramm entsprechendes Gebiet, begrenzt durch die Volumina von Gas und Flüssigkeit in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur.

## 1.2 Ferromagnetismus

Durch die Vertauschung der Zustandsvariablen  $V \leftrightarrow -M$  und  $p \leftrightarrow H$  lassen sich thermodynamische Relationen für Ferromagneten in Analogie zum G/F-System herleiten. Auch das ferromagnetische System tritt unterhalb einer Temperatur  $T_c$  in verschiedenen Phasen auf.

Unterhalb der Curie-Temperatur, welche der kritischen Temperatur entspricht, zeigt das System bei  $H = 0$ , also ohne äußeres Magnetfeld, eine spontane Magnetisierung  $M_0$ . Es können also Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Magnetisierung entstehen. In Abb. 4 zeigen die Isothermen in der  $M$ - $H$ -Ebene dementsprechend einen Sprung von  $M_0$  nach  $-M_0$  für  $T < T_c$  und  $H = 0$ . Gemäß  $M = -\frac{\partial G}{\partial H}$  ist dies ein Phasenübergang erster Ordnung, bzw. ein diskontinuierlicher Phasenübergang. Die Erhöhung der Temperatur auf  $T_c$  führt dann wiederum zu einem kontinuierlichen Phasenübergang. Für  $T > T_c$  verhält sich das System dann paramagnetisch; ohne äußeres Magnetfeld stellt sich also keine Magnetisierung ein.

Die der Dampfdruckkurve des G/F-Systems entsprechende Projektion beim Ferromagneten ist folglich eine Gerade bei  $H = 0$ , die in  $T = T_c$  endet. In Abb. 5 sind zur Veranschaulichung die magnetischen Momente des Systems entlang der 'Koexistenzlinie' eingezeichnet.

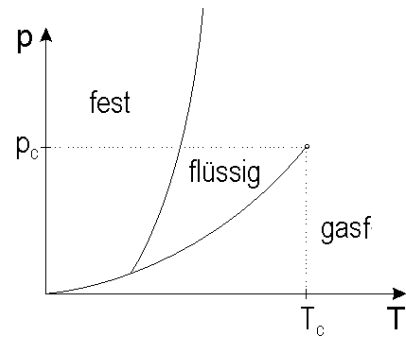


Abb. 2: Koexistenzkurven in der  $p$ - $T$ -Ebene

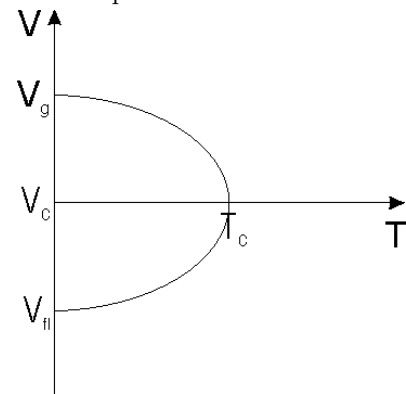


Abb. 3: Koexistenzgebiet in der  $V$ - $T$ -Ebene

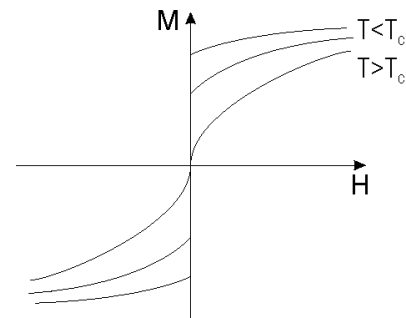


Abb. 4: Isotherme in der  $M$ - $H$ -Ebene

Die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung von der Temperatur zeigt in der M-T-Ebene (Abb. 6) einen zu Abb. 3 analogen Verlauf.

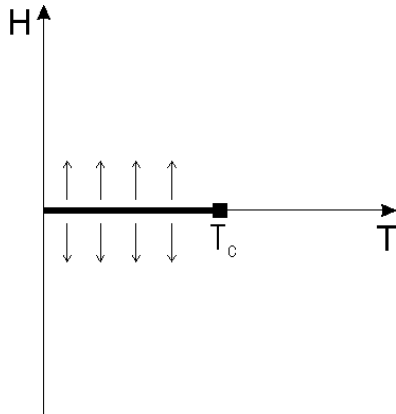


Abb. 5: Koexistenzkurve in der H-T-Ebene

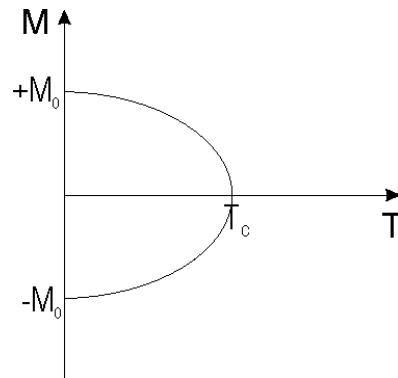


Abb. 6: Koexistenzgebiet in der M-T-Ebene

### 1.3 Ordnungsparameter

Bei Betrachtung kontinuierlicher Phasenübergänge lassen sich für das jeweilige System sogenannte Ordnungsparameter definieren. Diese Größen sind dadurch ausgezeichnet, dass sie nur in einer der beiden Erscheinungsformen des Systems auftreten. Im G/F-System wäre beispielsweise die Differenz der Flüssigkeits- und Gasdichten  $\Delta\rho = \rho_{fl} - \rho_g$  der Ordnungsparameter, während die Phase höherer Ordnung des Ferromagneten durch die spontane Magnetisierung  $M_0$  charakterisiert ist. Wie den Zustandsdiagrammen zu entnehmen ist, treten beide Größen in der ungeordneten Hochtemperaturphase  $T > T_c$  nicht mehr auf.

## 2 Kritische Exponenten

### 2.1 Definition

Sehr oft verhalten sich physikalische Größen  $f(x)$  in der Nähe des kritischen Punkts in führender Ordnung wie  $x^\lambda$ , wobei  $x$  eine Variable ist, die am kritischen Punkt Null ist. Der Exponent  $\lambda$ , der das Verhalten der Größe  $f(x)$  beschreibt ist durch

$$\lambda := \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln f(x)}{\ln x} \quad (1)$$

definiert und wird - bei Existenz des Grenzwerts - kritischer Exponent genannt ( $f(x)$  und  $x$  müssen dieser Definition nach positiv sein, da sonst der Logarithmus nicht definiert ist). Man schreibt dann  $f(x) \sim x^\lambda$  und sagt 'f(x) verhält sich wie  $x^\lambda$ '.

Die Schreibweise  $f(x) \sim x^\lambda$  bedeutet dabei keinesfalls, dass eine Proportionalität der Form  $f(x) = Ax^\lambda$  gegeben ist. Die Definition umfasst wesentlich komplexere Abhängigkeiten, wie z.B.

1.  $f(x) = Ax^\lambda (1 + Bx^y + \dots)$  mit  $y > 0$
2.  $f(x) = B - Cx^y$  mit  $y > 0$ ,  $y \notin \mathbb{N}$  (divergente Ableitung)  $\rightarrow \lambda = 0$
3.  $f(x) = A|\ln x| + B$  (logarithmische Divergenz)  $\rightarrow \lambda = 0$ .

Betrachtet man die Funktionen 2 und 3 so offenbart sich die Problematik der Definition (1) für  $\lambda = 0$ : Funktionen mit völlig unterschiedlichem Verhalten für  $x \rightarrow 0$  werden durch den selben kritischen Exponenten beschrieben.

Da das Ziel der kritischen Exponenten die quantitative Beschreibung des Verhaltens am kritischen Punkt ist, wird ein weiterer kritischer Exponent definiert, der die verschiedenen Fälle für  $\lambda = 0$  unterscheidet. Ist  $k$  der kleinste Wert für den  $f^{(k)}(x) = \frac{\partial^k f(x)}{\partial x^k}$  divergiert, so ist

$$\lambda_s := k + \lim_{x \rightarrow 0^+} \frac{\ln |f^{(k)}(x)|}{\ln x}. \quad (2)$$

Im Falle einer logarithmischen Divergenz, wie Funktion 3, wäre  $\lambda_s = 0$ ; bei einer divergenten Ableitung, wie Funktion 2, wäre  $\lambda_s = y$ .

## 2.2 Wichtige kritische Exponenten

Kritische Exponenten sind für viele physikalische Größen definiert und sollten der Konvention nach immer mit den selben Buchstaben bezeichnet werden. So ist der kritische Exponent der Wärmekapazität im G/F-System definiert durch

$$C_V \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'} \quad \text{für } \varepsilon < 0, \quad V = V_g \text{ oder } V_{fl}, \quad (3)$$

$$C_V \sim \varepsilon^{-\alpha} \quad \text{für } \varepsilon > 0, \quad V = V_c, \quad (4)$$

wobei  $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T}$  die reduzierte Temperatur ist.  $\alpha$  und  $\alpha'$  unterscheiden sich im Weg, auf dem der kritische Punkt erreicht wird, d.h. für ungestrichene Exponenten ist  $T > T_c$  und für gestrichene  $T < T_c$ . Der Festlegung des Weges dienen auch die Angaben zu den Volumina.

Für das ferromagnetische System definiert man analog

$$C_H \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'} \quad \text{für } \varepsilon < 0, \quad H = 0, \quad (5)$$

$$C_H \sim \varepsilon^{-\alpha} \quad \text{für } \varepsilon > 0, \quad H = 0. \quad (6)$$

Interessant ist diese Größe, da beispielsweise für den Übergang von flüssig zu gasförmig eine latente Wärme aufgebracht werden muss. Steckt man Wärme in das System erhöht sich also nicht die Temperatur und die Wärmekapazität sollte somit divergieren, was sich in dem negativen Vorzeichen des Exponenten  $\alpha$  widerspiegelt.

Aus der Steigung der kritischen Isothermen im kritischen Punkt lässt sich erschließen, dass auch die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , bzw. Suszeptibilität  $\chi_T =$

$(\frac{\partial M}{\partial H})_T$  divergieren. Dementsprechend definiert man für das G/F-System

$$\kappa_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'} \quad \text{für } \varepsilon < 0, \quad V = V_g \text{ oder } V_{fl}, \quad (7)$$

$$\kappa_T \sim \varepsilon^{-\gamma} \quad \text{für } \varepsilon > 0, \quad V = V_c \quad (8)$$

und analog für den Ferromagneten

$$\chi_T \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'} \quad \text{für } \varepsilon < 0, \quad H = 0, \quad (9)$$

$$\chi_T \sim \varepsilon^{-\gamma} \quad \text{für } \varepsilon > 0, \quad H = 0. \quad (10)$$

Auch das Verhalten der Ordnungsparameter wird durch einen kritischen Exponenten  $\beta$  beschrieben, der natürlich nur für  $T < T_c$  sinnvoll definierbar ist:

$$\Delta\rho \sim \varepsilon^\beta, \quad (11)$$

$$M_0 \sim \varepsilon^\beta \text{ für } H = 0. \quad (12)$$

Bisher wurden nur Funktionen in Abhängigkeit von  $\varepsilon$  beschrieben, jedoch ist der Formalismus auch für andere Abhängigkeiten anwendbar, wie z.B. beim Verhalten der kritischen Isothermen:

$$\text{G/F-System: } p - p_c \sim \text{sgn}(\rho - \rho_c) |\rho - \rho_c|^\delta, \quad (13)$$

$$\text{Ferromagnet: } H \sim \text{sgn}(M) |M|^\delta. \quad (14)$$

sgn ist dabei die Vorzeichenfunktionen, die je nach Vorzeichen des Arguments  $\pm 1$  ergibt.

### 3 Korrelationslänge

Die Korrelationsfunktion  $g(r, r')$  ist ein Maß für die Korrelation zweier Punkte  $r$  und  $r'$  eines Systems. Zwei Punkte werden als miteinander korreliert bezeichnet, wenn die Statistiken der beiden Punkte nicht unabhängig voneinander sind. Das bedeutet z.B. für ein System aus ortsfesten Spins, dass bei Korrelation der Punkte  $r$  und  $r'$  beide Spins mit großer Wahrscheinlichkeit parallel zueinander ausgerichtet sind.

Über die Funktion  $g(r, r')$  lässt sich eine Korrelationslänge  $\xi$  definieren, die dementsprechend den maximalen Abstand zweier korrelierter Punkte angibt. Es zeigt sich, dass  $\xi$  am kritischen Punkt divergiert. Um das Verhalten von  $\xi$  zu erfassen definiert man einen kritischen Exponenten nach

$$\xi \sim (-\varepsilon)^{-\nu'} \quad \text{für } T < T_c \quad (15)$$

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu} \quad \text{für } T > T_c \quad (16)$$

mit  $H = 0$  für Ferromagneten, bzw. für das F/G-System  $V = V_c$  bei  $T > T_c$  und  $V = V_g$  oder  $V_{fl}$  bei  $T < T_c$ .

In Abb. 7 ist das Verhalten eines Teils eines Spinsystems in Nähe des kritischen Punkts schematisch dargestellt. Ein Kästchen wird schwarz gezeichnet, wenn der zugehörige Spin aus der Zeichenebene heraus zeigt, sonst ist das Kästchen weiß. Die Korrelationslänge entspricht dann ungefähr der Abmessung einer 'Insel' aus schwarzen Kästchen. Für  $T \rightarrow T_c$  richten sich dann die Spins im gesamten betrachteten Bildausschnitt parallel zueinander aus. Dieses Modell soll dabei nicht suggerieren hier wäre totale Ordnung gegeben, da hier ja nur ein Teil des Systems betrachtet wird! Totale Ordnung wäre nur am absoluten Nullpunkt zu erwarten, während hier  $T = T_c$  betrachtet wird. So bedeutet auch die Divergenz der Korrelationslänge nicht, dass sie 'unendlich' im eigentlichen Sinne wird, sondern dass sie makroskopische Ausmaße erreicht. Es werden also makroskopische Teile des Systems 'geordnet'.

In Zusammenhang mit Modellsystemen, denen kurzreichweitige Wechselwirkungen zugrunde liegen (wie z.B. der Kopplung von Spins in unmittelbarer Nachbarschaft), bedeutet dies, dass die am kritischen Punkt auftretenden Phänomene gewissermaßen nicht mehr von der Art der Wechselwirkung des Systems auf mikroskopischer Ebene abhängen. So deutet sich eine Universalität des kritischen Verhaltens verschiedenster Systeme an, die mit Hilfe der kritischen Exponenten überprüft werden kann und meist Bestätigung im Experiment findet.

Bezüglich der Divergenz der Korrelationslänge spricht man auch von kritischen Fluktuationen. G/F-Systeme zeigen z.B. ein Phänomen namens kritischer Opaleszenz am kritischen Punkt, bei dem Licht durch vermehrte Tröpfchen- und Gasbläschenbildung, d.h. durch Dichtefluktuationen, stark gestreut wird.

## 4 Exponentenungleichungen

Da die Bestimmung kritischer Exponenten oft nicht exakt möglich ist, sind exakte Beziehungen der Exponenten untereinander wünschenswert. Und tatsächlich lassen sich solche in Form von Ungleichungen aus der Thermodynamik streng herleiten. Drei grundlegende

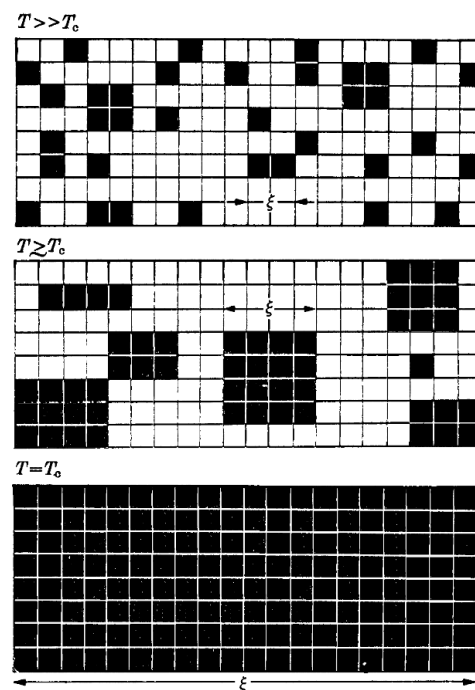


Abb. 7: Korrelationslänge in einem Modellsystem aus ortsfesten Spins [Stan]

Beziehungen zwischen den hier eingeführten Exponenten sind im Folgenden angegeben:

$$\text{Rushbrooke-Ungleichung:} \quad \alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (17)$$

$$\text{Griffiths-Ungleichung:} \quad \alpha' + \beta(1 + \delta) \geq 2 \quad (18)$$

$$\text{Widom-Ungleichung:} \quad \gamma' \geq \beta(\delta - 1). \quad (19)$$

Es existieren noch beliebig viele weitere Ungleichungen (insbesondere für hier nicht definierte kritische Exponenten), denen jedoch oft zusätzliche, nicht streng beweisbare Annahmen zugrunde liegen

## Literatur

- [Fish] M.E. Fisher, The Theory of Equilibrium Critical Phenomena, Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 615
- [Hell] P. Heller, Experimental Investigations of Critical Phenomena, Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 731
- [Nolt] W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 4, Springer Berlin Heidelberg, 2005
- [Stan] H.E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, Oxford, 1971