

Seminar zur Theorie der Teilchen und Felder

**Beschreibung von Phasenübergängen und
kritischen Phänomenen im Rahmen von
Thermodynamik und statistischer Physik**

Steffen Decking

07.03.2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Was sind Phasen?	3
2.1 Isoliertes System	4
2.2 Geschlossenes System	5
3. Gibb'sche Phasenregel	5
4. Phasenübergänge	6
4.1 Phasenübergang erster Ordnung	7
4.2 Phasenübergang zweiter Ordnung	8
5. Kritische Phänomene	8
5.1 Kritische Exponenten	9
5.2 Ordnungsparameter	10
5.2.1. Gas-Flüssigkeit	10
5.2.2. Ferromagnet	11
5.3 Korrelationslänge	11
6. Ferromagnetisches System	13
7. Literatur	14

1. Einleitung

Der Einstieg in die thermodynamische Betrachtung der Phasenübergänge soll mit dieser Arbeit erfolgen.

Zu Beginn wird werden die allgemeine Erläuterung der Phasen dargelegt. Dazu ist es notwendig die Unterscheidung zwischen einem isolierten und einem geschlossenen System zu betrachten.

In Kapitel 3 wird erklärt, wie die Freiheitsgrade mit Hilfe der gibb'schen Phasenregel bestimmt wird. Dieses geschieht mit Hilfe eines Beispiels am Einkomponentensystem.

Danach werden Phasenübergänge beschrieben. Ist die erste partielle Ableitung der Enthalpie $G(T,p)$ nach der Temperatur T beziehungsweise dem Druck p unstetig so handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung. Ist die zweite Ableitung unstetig so handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Im nächsten Kapitel werden kritische Phänomene bei Phasenübergängen dargestellt. Es handelt sich um einen Oberbegriff für charakteristische Verhaltensweisen bei kritischen Punkten. Da diese zum Beispiel durch kritische Exponenten, Ordnungsparameter und der Korrelationslänge gekennzeichnet sind, werden diese Aspekte definiert.

Zum Schluss gibt es einen kurzen Ausblick zum ferromagnetischen System.

2. Was sind Phasen?

Mit Hilfe der Phasen werden thermodynamische Systeme beschrieben. Jede Substanz hat unterschiedliche Aggregatzustände, wie fest, flüssig und gasförmig. Je nach äußeren Bedingungen kann derselbe Stoff in den unterschiedlichen Zuständen existieren.

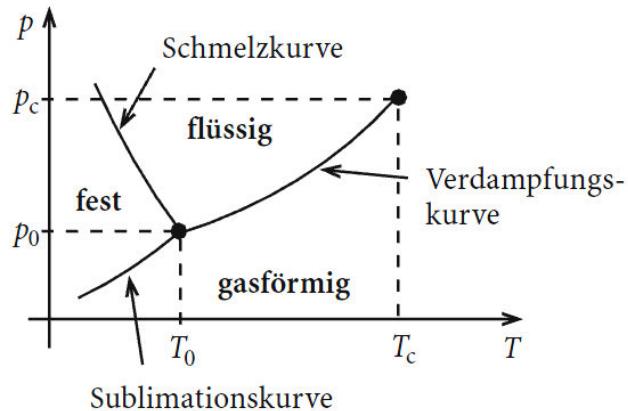


Abb.1: unterschiedliche Phasen eines Stoffes

Nicht nur in der Thermodynamik findet man diese unterscheidenden Merkmale, sondern auch in anderen Bereichen.

- Magnetisierung: Paramagnet, Ferromagnet, Antiferromagnet
- Elektrische Dipolmoment: Paraelektrikum, Ferroelektrikum
- Elektrische Leitfähigkeit: Isolator, Metall, Supraleiter
- Kristallstruktur: α -Fe, γ -Fe

Zur genaueren Betrachtung wird eine Fallunterscheidung zwischen dem isolierten und dem geschlossenem System durchgeführt.

2.1 Isoliertes System

Angenommen wird, dass dieses System aus π Phasen ($v=1,2,\dots,\pi$) zusammengesetzt ist und aus α Komponenten ($j=1,2,\dots,\alpha$) besteht. Es soll zusätzlich gelten:

$$\sum_{v=1}^{\pi} V_v = V = \text{const} ,$$

$$\sum_{v=1}^{\pi} U_v = U = \text{const} ,$$

$$\sum_{v=1}^{\pi} N_{jv} = N_j = \text{const} ; j=1,2,\dots,\alpha .$$

Da die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, gilt nachfolgend:

$$S(U, V, N) = \sum_{v=1}^{\Pi} S_v(U_v, V_v, N_v).$$

Da das isolierte System sich im Gleichgewicht befindet ($dS=0$), haben alle Phasen denselben Druck p , dieselbe Temperatur T und dasselbe chemische Potential μ .

2.2 Geschlossenes System

Im Gegensatz zum isolierten System ist hier der Druck p und die Temperatur T von außen vorgegeben. Auch dieses System befindet sich im Gleichgewicht ($dG=0$) und die Enthalpie wird als extensive Größe gesehen:

$$G = \sum_{v=1}^{\Pi} G_v(T, p, N_v).$$

„In einem geschlossenen System mit $p=const$ und $T=const$ hat im Gleichgewicht in allen Phasen das chemische Potential der Teilchensorte j den selben Wert:

$$\mu_{jv} \equiv \mu_j \quad \forall v$$

3. Gibb'sche Phasenregel

Wenn ein System sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, können nicht beliebig viele Phasen nebeneinander vorliegen. Die Anzahl der Phasen, welche gleichzeitig vorhanden sein können, wird mit Hilfe der Gibb'schen Phasenregel bestimmt. Wie bereits im Kapitel 2.1 erwähnt, sind π die Zahl der Phasen und α die Zahl der Komponenten. Die Zahl der Freiheitsgrade beziehungsweise die Zahl der unabhängig wählbaren Variablen sei f .

$$f = 2 + \alpha - \Pi$$

Am einfachsten lässt sich diese Regel an einem Beispiel erklären. Als Beispiel nehmen wir ein H_2O -Diagramm. Dieses ist ein Einkomponentensystem, das bedeutet, dass $\alpha=1$ (Zahl der Komponenten) ist.

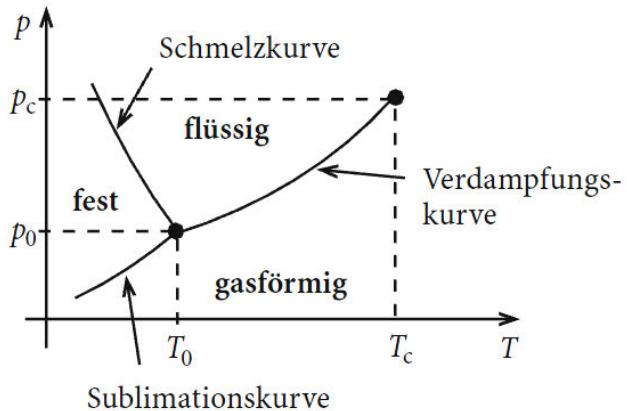


Abb.2: H₂O-Diagramm

Nehmen wir nun an, dass wir uns in einem Einphasengebiet (fest, flüssig oder gasförmig) befinden ($\pi=1$) und die Zahl der unabhängig wählbaren Variablen $f = 2$ ist. Das bedeutet, dass der Druck p und die Temperatur T frei gewählt werden können.

Befinden wir uns auf einer der Koexistenzkurve ist $\pi=2$. Das bedeutet, dass wir uns in einem Zweiphasengebiet aufhalten. Da es sich um Wasser handelt, bleibt die Zahl der Komponenten 1. Setzen wir nun diese Werte für die Phasen und Komponenten erneut in die oben genannte Formel ein, erhalten wir für die frei wählbaren Variablen eine 1. Es kann somit entweder die Temperatur T oder der Druck p frei gewählt werden.

Im Trippelpunkt herrscht ein Gleichgewicht der drei Phasen. Somit ist $\pi=3$ und da $f = 0$ ist, sind folglich die Parameter nicht mehr frei wählbar.

4. Phasenübergänge

Wissenschaftler denken schon seit der Begründung der Naturphilosophie darüber nach, welche Bedingungen für die unterschiedlichen Erscheinungsformen der Phasenübergänge verantwortlich sind. Die möglichen, unterschiedlichen Zustandsformen eines makroskopischen Systems, die als Phasen bezeichnet werden, können durch Änderung der Zustandsvariablen ineinander übergehen. Dieser Ablauf wird als Phasenübergang gekennzeichnet.

Es werden unterschiedliche Arten von Phasenübergängen in Experimenten beobachtet. Die älteste Klassifikation kommt von Ehrenfest, die eine Ordnung dem Phasenübergang zuordnet. Je höher die Ordnung, desto unbedeutender sind die

Unterschiede am Übergangspunkt. Von daher werden im Nachfolgenden nur die Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung beschrieben.

4.1 Phasenübergang erster Ordnung

Bei einem Flüssigkeits-Gas-Gemisch findet der Phasenübergang längs der Koexistenzlinie, bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , statt. Wie in Abbildung 3 zu erkennen, liegt das Übergangsgebiet zwischen α und β .

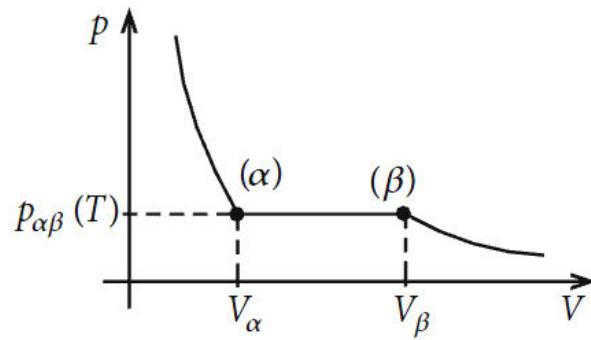


Abb.3: Isotherme des realen Gases

Durch Wärmezufuhr wird die noch vorhandene Flüssigkeit verdampft. Dabei steigt die Temperatur in dem System während des Vorganges nicht weiter an. Die Umwandlung verläuft somit isotherm. Bei β ist die gesamte Flüssigkeit erst verdampft. Durch weitere Zufuhr von Wärme erhöht sich dann die Temperatur. Die zugeführte Wärme wird auch Umwandlungswärme genannt und ist wie folgt definiert:

$$\Delta Q = T_{\alpha\beta} \cdot \Delta S .$$

Dieses ist die geometrische Erläuterung des Phasenüberganges erster Ordnung (diskontinuierlicher Phasenübergang).

Das Ganze kann auch mathematisch betrachtet werden. Die erste partielle Ableitung der Enthalpie $G(T,p)$ nach der Temperatur T beziehungsweise dem Druck p entspricht der Entropie S und dem Volumen V :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ,$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T .$$

Bei der ersten Ordnung ist die erste partielle Ableitung unstetig.

4.2 Phasenübergang zweiter Ordnung

Im Gegensatz Phasenübergang erster Ordnung müssen die Enthalpie $G(T,p)$, die Entropie $S(T,p)$ und das Volumen $V(T,p)$ bei der ersten partiellen Ableitung stetig sein. Bei der zweiten Ordnung (kontinuierlicher Phasenübergang) ist die zweite Ableitung nach der Temperatur beziehungsweise dem Druck unstetig:

Wärmekapazität :

$$C_{V(m)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V(m)} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V(m)},$$

$$C_{p(H)} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p(H)} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p(H)},$$

Kompressibilität :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{V(m)} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T,$$

Suszeptibilität :

$$\chi_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H^2} \right)_T.$$

Da die Entropie S stetig ist, ist die Umwandlungswärme ΔQ im Gegensatz zum diskontinuierlichen Phasenübergang null.

Diese Phasenübergänge zweiter Ordnung sind in der Physik von großem Interesse. Unterschiedliche Systeme zeigen in der Nähe der kritischen Temperatur T_c ein ähnliches Potenzgesetzverhalten. In dem nachfolgenden Kapitel wird dieses vertieft.

5. Kritische Phänomene

Kritische Phänomene treten häufig bei Phasenübergängen zweiter Ordnung auf. Es ist ein Oberbegriff für charakteristische Verhaltensweisen bei dessen Punkten. Diese Phänomene sind gekennzeichnet durch zum Beispiel kritische Exponenten, Ordnungsparameter und der Korrelationslänge. Es gibt noch weitere, allerdings werden in dieser Arbeit nur die Genannten besprochen.

5.1 Kritische Exponenten

Der kritische Exponent beschreibt das Verhalten vieler physikalischer Größen. Oft wird beobachtet, dass eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaft F von der reduzierten Temperatur

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c},$$

wie folgt vorliegt:

$$F(\varepsilon) = a\varepsilon^\varphi (1 + b\varepsilon^\psi + \dots); \psi > 0.$$

Wenn nun die reduzierte Temperatur $\varepsilon \rightarrow 0$, besser gesagt $T \rightarrow T_c$, dann verlieren alle Werte in der Klammer, außer der eins, an Bedeutung. Dicht an der kritischen Temperatur reicht somit folgendes Potenzgesetz:

$$F(\varepsilon) \sim \varepsilon^\varphi.$$

Für das Temperaturverhalten im kritischen Bereich ist infolgedessen die Zahl φ beeinflussend, die auch kritischer Exponent genannt wird. Das Potenzgesetzverhalten ist im kritischen Bereich oft vorzufinden.

Mittlerweile ist allerdings festgestellt worden, dass das Potenzgesetzverhalten in dieser Form zu eingeschränkt ist. Somit gibt es eine Verallgemeinerung des kritischen Exponenten:

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln|F(\varepsilon)|}{\ln|\varepsilon|}.$$

Darüber hinaus muss noch unterschieden werden, aus welcher Richtung dem kritischen Punkt T_c nähert wird:

$$\begin{aligned} \varphi &\leftrightarrow \varepsilon > 0; (T \xrightarrow{>} T_c), \\ \varphi' &\leftrightarrow \varepsilon < 0; (T \xrightarrow{<} T_c). \end{aligned}$$

Es gibt noch weitere kritische Exponenten, wie zum Beispiel für die Wärmekapazität (α, α'), Kompressibilitäten und Suszeptibilitäten (γ, γ'), Ordnungsparameter (β), und die kritische Isotherme (δ). Jedoch beschreibe ich diese aufgrund des Umfangs dieser Arbeit nicht weiter.

5.2 Ordnungsparameter

Als Merkmale des kritischen Phänomens sind auch die Ordnungsparameter zu nennen. Sie werden als makroskopische Variablen verstanden, welche aber nur für eine der Phasen am Übergang definierbar sind. In dem thermodynamischen Viel-Teilchen-System stehen zwei gegenläufige Tendenzen im Wettstreit, welche mit Hilfe der freien Energie $F = U - TS$ verdeutlicht werden kann. Damit die freie Energie im Gleichgewicht steht, muss diese minimal sein. Dieses wird begünstigt, wenn die innere Energie U bereits möglichst klein ist. Denkbar wäre jedoch auch eine große Entropie S . Allerdings würde dieses eine hohe Unordnung im vorhandenen System voraussetzen. Somit wird ein Kompromiss, der von der Temperatur T abhängt, erforderlich. Je nachdem ob eine hohe oder eine niedrige Temperatur vorliegt, überwiegt die Unordnungs- beziehungsweise die Ordnungstendenz. Kommt es dadurch zu einem Phasenübergang, wird die Tieftemperaturphase entgegengesetzt der Hochtemperaturphase durch einen höheren Ordnungszustand ausgezeichnet. Um dieses zu verdeutlichen, werden in dieser Ausarbeitung zwei Beispiele angeführt.

5.2.1. Gas-Flüssigkeit

Wird die kritische Teilchendichte $n_C = N/V_C$ entlang des in Abbildung 4 dargestellten Weges abgekühlt, zerfällt das System in eine Flüssig- und Gasphase. Die Teilchendichten der unterschiedlichen Phasen sind auch ungleich $n_{F,G} = N_{F,G} / V_{F,G}$.

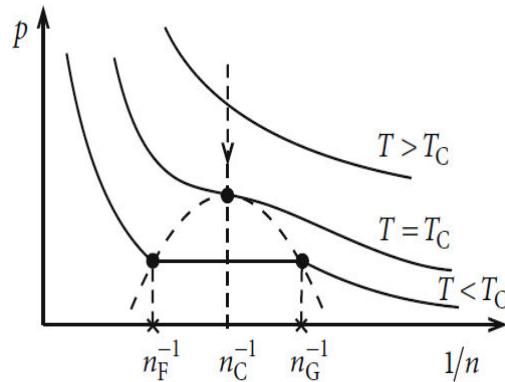


Abb.4: Isothermen eines Gas-Flüssigkeits-Systems

Aufgrund der unterschiedlichen Teilchendichten in den beiden Phasen, werden neue Variablen, die in der Hochtemperaturphase ohne Bedeutung sind, definiert.

$$\Delta n = n_F - n_G .$$

Dieses ist der Ordnungsparameter eines Gas-Flüssigkeits-Systems.

5.2.2. Ferromagnet

Ein spontanes, nicht von außen erzwungenes magnetisches Moment m_s , besitzt der Ferromagnet unterhalb der Curie-Temperatur T_c . Aus diesem Grund ist der Ordnungsparameter beim Ferromagneten die spontane Magnetisierung $M_s = m_s / V$, also das auf das Volumen bezogene spontane magnetische Moment.

5.3 Korrelationslänge

Ein Maß für die Korrelation zweier Punkte r und r_0 eines Systems ist die Korrelationsfunktion $g(r, r_0)$. Diese beiden Punkte werden als miteinander korrelierend bezeichnet, sofern die Statistiken der dieser voneinander abhängig sind. Dieses drückt aus, dass innerhalb der Korrelation beider Punkte deren Spins sehr wahrscheinlich parallel zueinander ausgerichtet sind. Die Korrelationslänge ξ , welche den Abstand der Punkte anzeigt, lässt sich mit Hilfe der Korrelationsfunktion $g(r, r_0)$ darlegen. Am kritischen Punkt divergiert die Korrelationslänge ξ und um

dieses zu erkennen, wird ein kritischer Exponent definiert. Dafür wird bei Ferromagneten $H = 0$ und bei Flüssigkeits-Gas-Systemen, wenn $T > T_c$ dann $V = V_G$ oder $T < T_c$ dann $V = V_F$ gesetzt. Dadurch erhalten wir folgende Definition:

$$\begin{aligned}\xi &\sim (-\varepsilon)^{-v} & \text{bei } T < T_c \\ \xi &\sim \varepsilon^{-v} & \text{bei } T > T_c\end{aligned}\#$$

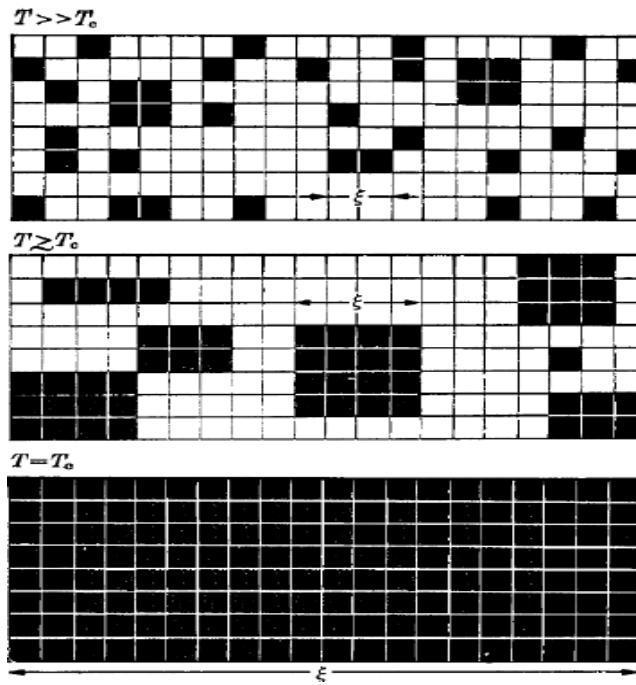


Abb.5: Korrelationslänge in einem Modell

Die schwarzen Kästchen in Abbildung 5 sollen Spins darstellen, welche aus der Zeichnungsebene heraus zeigen. Die weißen Felder sind Spins, die in die Zeichnungsebene hinein zeigen. Die Korrelationslänge ξ entspricht der Breite einer aus schwarzen Kästchen bestehenden Blöcke. Diese Inseln bestehen aus wenigstens zwei aus der Zeichnungsebene herauszeigenden, nebeneinanderlegenden Kästchen.

In dem oberen Teil der Abbildung ist $T >> T_c$ und es sind nur wenige Spins in diesem Ausschnitt so geordnet, dass sie zu einem Block zusammengefasst werden können. Nähert sich die Temperatur der kritischen Temperatur, ordnet sich das System immer mehr zu kleinen Blöcken. Wenn, so wie in dem unteren Feld dargestellt, die Temperatur $T = T_c$ ist, dann sind alle Spins in dem dargestellten Ausschnitt in eine Richtung ausgerichtet. Es soll allerdings nicht der Eindruck

vermittelt werden, dass das ganze System vollständig geordnet ist. Es werden nur makroskopische Teile geordnet.

6. Ferromagnetisches System

In diesem Kapitel gebe ich nur einen kurzen Ausblick für die Nachfolgenden Ausarbeitungen hinsichtlich des ferromagnetischen Systems.

Dieses System kann mit dem thermodynamischen System verglichen werden. Die magnetische Induktion $B_0 = \mu_0 H$ kann analog zum Druck p und das magnetische Moment m zum Volumen V betrachtet werden. Eine Besonderheit wird aber bereits im Phasendiagramm (Abbildung 6) deutlich. Nur im Nullfeld und bei $T < T_c$ findet im magnetischen System ein Phasenübergang statt. Dieser Phasenübergang ist von erster Ordnung. Beim Überschreiten der Phasengrenze (in Abbildung mit (a) gekennzeichnet) ändert das magnetische Moment m das Vorzeichen.

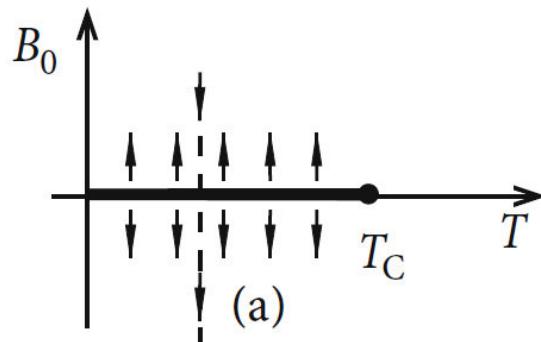


Abb.6:Phasendiagramm des magnetischen Systems

7. Literatur

Nolting (2006): Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik 6. Auflage; Springer

Nolting (2005): Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik 5. Auflage; Springer

König Florian (2010): Seminar zur Theorie der Teilchen und Felder; Kritische Phänomene