

Phasenübergänge und kritische Phänomene

Grundbegriffe aus der Theorie der Phasenübergänge

Lars Zeidlewicz

28. November 2005

Zusammenfassung des Seminarvortrags vom 16. November 2005

1 Einleitung

Phasenübergänge treten in einer Vielzahl physikalischer Systeme auf. Neben den bekannten Übergängen zwischen gasförmiger, flüssiger und fester Phase gibt es Phasenübergänge beispielsweise auch bei Ferromagneten. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_C (Curie-Temperatur) zeigen sie paramagnetisches Verhalten. Insofern spricht man von einer ferro- und einer paramagnetischen Phase. Andere Beispiele sind Übergänge zwischen Kristallkonfigurationen in Festkörpern, das Auftreten von Supraleitung und Suprafluidität u. v. m. Die beiden Übergänge zwischen Ferro- und Paramagnet bzw. gasförmig/flüssig bilden die Hauptbeispiele für die allgemeine Betrachtung von Phasenübergängen.

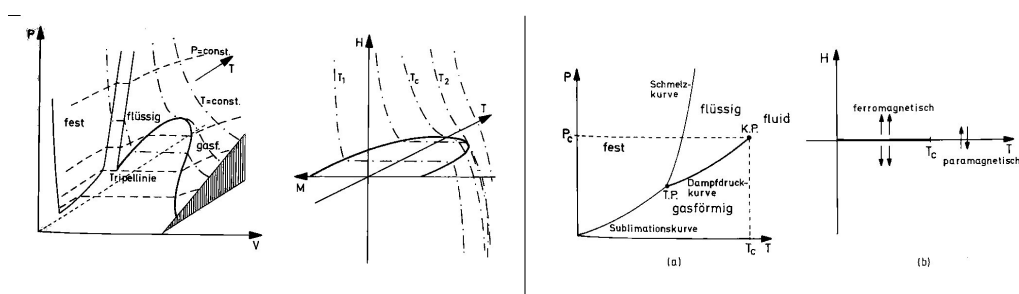


Abb. 1: Links: Dreidimensionale Zustandsdiagramme für ein Einstoffsystem (Druck p , Volumen V , Temperatur T) bzw. einen Ferromagneten (Magnetisierung M , Temperatur T , äußeres Magnetfeld H). Rechts: Projektion auf die PT - bzw. HT -Ebene. Aus [7]

In Abb. 1 erkennt man insbesondere die sogenannten kritischen Punkte als Scheitelpunkte der Koexistenzparabeln. Bei kleinen Temperaturen gibt es die Unterscheidung zwischen gasförmig und flüssig bzw. in der Magnetisierungsrichtung. Oberhalb der kritischen Temperatur macht eine solche Unterscheidung keinen Sinn mehr. Der Phasenübergang, den ein System erfährt, wenn man sich entlang der Koexistenzkurve dem kritischen Punkt nähert und ihn schließlich überquert, ist von besonderem Interesse, da sich das Verhalten am kritischen Punkt durch seine Unabhängigkeit vom speziell gewählten System auszeichnet.

Eine Phase ist durch die in ihr realisierte Symmetrie gekennzeichnet. So ist etwa die paramagnetische Phase charakterisiert durch die Rotationssymmetrie, während in der ferromagnetischen Phase diese Symmetrie durch das Auftreten einer spontanen Magnetisierung gebrochen wird. Für die höher geordnete Tieftemperaturphase wird der sogenannte Ordnungsparameter eingeführt. Für den Ferromagneten ist dies die spontane Magnetisierung, für einen Stoff auf der Dampfdruckkurve der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Gas. Der Ordnungsparameter verschwindet bei Annäherung an den kritischen Punkt und ist in der Hochtemperaturphase null oder gar nicht definiert.

2 Grundlegendes aus der Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die innere Energie U eine Zustandsfunktion ist, d. h. dass dU ein totales Differential bezüglich der natürlichen Variablen V , S und N ist:

$$dU = -pdV + TdS + \mu dN \quad (1)$$

Bei magnetischen Systemen ersetzt man die Volumenarbeit durch die Magnetisierungsarbeit $-\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}$. Aus (1) erhält man mittels Legendre-Transformation die anderen thermodynamischen Potentiale: die Enthalpie H , die freie (Gibbsche) Enthalpie G , die freie Energie F und das großkanonische Potential Ω :

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (2a)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (2b)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (2c)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (2d)$$

Neben den thermodynamischen Potentialen spielen die Response-Funktionen, die die Systemantwort auf eine äußere Einwirkung angeben, eine wichtige Rolle. Hier werden die isochore und isobare Wärmekapazität (C_V bzw. C_p), die Suszeptibilität (χ_T) sowie die Kompressibilität (κ_T) betrachtet; für diese gilt:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (3a)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} \quad \chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T \quad (3b)$$

Lässt man den Diamagnetismus unberücksichtigt, so müssen alle obigen Response-Funktionen positiv sein. Dies wird als Stabilitätsbedingung bezeichnet. Für die Kompressibilität ist diese Bedingung physikalisch sofort einsichtig, da ein negativer Wert bedeuten würde, dass das System auf eine Druckerhöhung mit einer Volumenvergrößerung reagierte. Alle Stabilitätsbedingungen lassen sich aber auch statistisch mechanisch herleiten.

Über die Form der totalen Differentiale (2) lassen sich die zweiten partiellen Ableitungen der thermodynamischen Potentiale F und G in Beziehung zu den Responsefunktionen setzen. Das Ergebnis ist, dass F als Funktion von T konkav und als Funktion von V konvex ist und dass G eine konkave Funktion sowohl von T als auch von p ist.

3 Klassifikation von Phasenübergängen

Verdampft man eine Flüssigkeit, so muss man ihr für den Phasenübergang die latente Wärme $\Delta Q = T\Delta S$ zuführen. Da $S = -(\partial G/\partial T)_{p,N}$ gilt, muss also die freie Enthalpie beim Phasenübergang aufgrund des Entropiesprungs einen Knick machen. Da mit der Entropie die erste Ableitung des thermodynamischen Potentials G einen endlichen Sprung macht, bezeichnet man das Verdampfen einer Flüssigkeit als Phasenübergang erster Ordnung. Die Verallgemeinerung liefert das Ehrenfestsche Klassifikationsschema für Phasenübergänge:

Ein Phasenübergang n -ter Ordnung zeichnet sich dadurch aus, dass das betrachtete thermodynamische Potential (G, F) und seine ersten $(n-1)$ partiellen Ableitungen stetig sind und in wenigstens einer der n -ten partiellen Ableitungen eine Unstetigkeit auftritt.

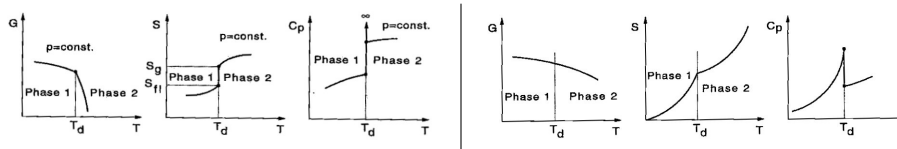


Abb. 2: Links: Phasenübergang erster Ordnung. Rechts: Phasenübergang zweiter Ordnung. Aus [4]

Diese Definition ist in Abb. 2 veranschaulicht. Phasenübergänge mit einer höheren Ordnung als zwei werden praktisch nicht betrachtet, da die Systemänderung bei steigender Ordnung schnell sehr klein wird.

In diesem Zusammenhang lässt sich auch die Metastabilität verstehen, die bei Phasenübergängen erster Ordnung auftreten kann – z. B. ist die Diamant-Konfiguration des Kohlenstoffs bei Umgebungsbedingungen metastabil; die eigentlich stabile Phase ist die Graphit-Konfiguration. Für die zwei Phasen denkt man sich jeweils analytische Funktionen f und g , die das thermodynamische Potential (etwa G) im entsprechenden Bereich beschreiben. Am Phasenübergangspunkt treffen diese beiden Funktionen zusammen, sodass G stetig aber nicht differenzierbar ist. Die Metastabilität kommt durch die Fortsetzung der Funktionen in

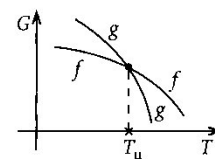


Abb. 3:
Zur Erklärung der Metastabilität. Aus [6]

das jeweils andere Phasengebiet zustande. Dadurch wird ein neuer Zustand möglich, der aber nicht dem Minimum von G entspricht und somit nicht absolut stabil sein kann (vgl. Abb. 3).

Neben den bisher beschriebenen Phasenübergängen treten auch solche auf, bei denen es nicht zuerst zu einem endlichen Sprung in einer Ableitung eines thermodynamischen Potentials kommt sondern sofort zu einer Divergenz. Diese Phasenübergänge werden als kontinuierlich bezeichnet und sind durch die strenge Ehrenfestsche Klassifikation nicht abgedeckt. Aus diesem Grund und, weil Phasenübergänge höherer Ordnung keine Rolle spielen, gelangt man zu folgender moderner Klassifikation von Phasenübergängen:

Ein Phasenübergang erster Ordnung ist (wie im Ehrenfestschen Schema) durch einen Sprung in einer der ersten Ableitungen eines thermodynamischen Potentials charakterisiert. Phasenübergänge zweiter Ordnung bzw. kontinuierliche Phasenübergänge zeichnen sich durch Nichtanalytizitäten (Sprung, Divergenz) in der zweiten Ableitung aus.

Diese Divergenzen treten insbesondere bei Phasenübergängen am kritischen Punkt auf. Die Divergenzen von Korrelationslänge und Kompressibilität führen so auf die sogenannte kritische Opaleszenz, d. h. die Tatsache, dass sich die optischen Eigenschaften in der Nähe des kritischen Punktes sehr stark ändern und dabei große Fluktuationen aufweisen.

4 Modellsysteme

Das erste Modell, das einen Phasenübergang beschreibt, ist das reale Gas-Modell von van der Waals (1873). Dabei wird der unphysikalische Teil der pV -Kurve (positive Steigung, entspricht negativer Kompressibilität) durch die Maxwell-Gerade ersetzt. Durch den stetigen aber nicht differenzierbaren Anschluss dieser Gerade an die restliche Kurve werden die entsprechenden Nichtanalytizitäten eingeführt.

Das Verhalten in der Nähe des kritischen Punktes wird im Rahmen der Landau-Theorie allgemein untersucht. Dabei wird ein Potenzreihenansatz für das thermodynamische Potential gemacht, wobei nach dem Ordnungsparameter, der im kritischen Bereich klein ist, entwickelt wird. Die Ergebnisse dieser (klassischen) Theorie sind auf viele Systeme anwendbar; insbesondere auch auf das vdW-Gas.

Einen allgemeinen quantenmechanischen Ansatz für den Ferromagneten bietet das Heisenbergmodell (1928), in dem eine Wechselwirkung zwischen auf Gitterplätzen lokalisierten Spins beschrieben wird. Der entsprechende Hamiltonoperator lautet:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{m,n} J_{mn} \mathbf{S}_m \cdot \mathbf{S}_n \quad (4)$$

Anzumerken ist die Invarianz des Hamiltonoperators unter Rotationen. H besitzt also die Symmetrie der paramagnetischen Phase. Dennoch sagt das Heisenbergmodell eine ferromagnetische Phase unterhalb einer kritischen Temperatur voraus, bei der diese Symmetrie gebrochen ist.

Eine exakte Lösung des Heisenbergmodells gibt es nicht. Einen einfachen Ansatz stellt die sogenannte Molekularfeldnäherung dar, bei der die Spin-Spin-Wechselwirkung durch die Wechselwirkung der einzelnen Spins mit einem gemittelten Feld ersetzt wird. Es zeigt

sich, dass dieser Ansatz zu analytischen Lösungen führt, die im kritischen Bereich denen der klassischen Landau-Theorie entsprechen. Diese Entsprechung zu einem klassischen Modell liegt letztlich daran, dass es bei der Molekularfeldnäherung zu einer Vernachlässigung der Schwankungen der Spinoperatoren kommt. Bessere Näherungen und insbesondere numerische Rechnungen zeigen jedoch deutlich Abweichungen von den klassischen Vorhersagen. In jedem Fall wird aber ein Phasenübergang zwischen der paramagnetischen und der ferromagnetischen Phase beschrieben.

Eine Vereinfachung gegenüber dem Heisenbergmodell stellt das Ising-Modell (Lenz 1920, Ising 1925) dar, dass nicht mehr den vollen Vektorcharakter des Spins berücksichtigt sondern nur noch zwei Einstellmöglichkeiten. Die exakte Lösung des eindimensionalen Falls zeigt keinen Phasenübergang. Für die Gitterdimensionen $d = 2$ und $d = 3$ treten jedoch Phasenübergänge auf, wobei der Fall $d = 2$ bei verschwindendem äußeren Magnetfeld exakt lösbar ist (Onsager 1944) und die anderen Ergebnisse auf Näherungen beruhen.

5 Kritische Exponenten

Die kritischen Exponenten beschreiben das Verhalten von physikalischen Größen im kritischen Bereich. Dazu führt man eine reduzierte Temperatur $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ ein. Damit werden links- und rechtsseitige kritische Exponenten einer Größe $F(\varepsilon)$ definiert:

$$\varphi = \lim_{\varepsilon \searrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(\varepsilon)} \quad (\text{für } T > T_C) \quad \varphi' = \lim_{\varepsilon \nearrow 0} \frac{\ln |F(\varepsilon)|}{\ln(-\varepsilon)} \quad (\text{für } T < T_C) \quad (5)$$

Da sowohl für eine Größe, die am kritischen Punkt einen endlichen Sprung aufweist, als auch für eine solche, die logarithmisch divergiert, der kritische Exponent nach obiger Definition null ist, führt man hier die Unterscheidung zwischen 0_{Sp} und 0_{log} ein. Es wird folgende abkürzende Schreibweise verwendet: $F(\varepsilon) \sim \varepsilon^\varphi$.

Bei der Definition eines kritischen Exponenten ist der zu wählende Weg genau anzugeben. Soweit nicht anders erwähnt folgt dieser Weg beim realen Gas der Koexistenzkurve II ($T < T_C$) bzw. der kritischen Dichte I ($T > T_C$) – vgl. Abb. 4. Das entspricht beim Magneten der Bedingung $H = 0$ für das äußere Magnetfeld.

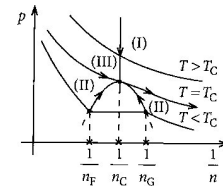


Abb. 4:
Zur Definition der kritischen Exponenten. Aus [6]

Für das Verhalten der Wärmekapazität (C_V beim Gas, C_H beim Magneten) wird der kritische Exponent α eingeführt. Der kritische Exponent β beschreibt das Verhalten des Ordnungsparameters, weshalb eine Definition für den Hochtemperaturbereich nicht nötig ist. Für die Kompressibilität des realen Gases bzw. die Suszeptibilität des Magneten dient der Exponent γ . Die Divergenz der Korrelationslänge wird durch den Exponenten ν beschrieben. Anders als bei den zuvor genannten Exponenten betrachtet man für δ das Verhalten auf der kritischen Isotherme ($T = T_C$, beim Gas Weg III). Zusammenfassend hat man also folgende Abhängigkeiten:

$$\begin{array}{ll}
C_V \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} \\ \varepsilon^{-\alpha} \end{cases} & \text{bzw.} \quad C_H \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\alpha'} \\ \varepsilon^{-\alpha} \end{cases} \\
\Delta\rho \sim (-\varepsilon)^\beta & \text{bzw.} \quad M_S \sim (-\varepsilon)^\beta \\
\kappa_T \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} \\ \varepsilon^{-\gamma} \end{cases} & \text{bzw.} \quad \chi_T \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\gamma'} \\ \varepsilon^{-\gamma} \end{cases} \\
(p - p_C) \sim (\rho - \rho_C)^\delta & \text{bzw.} \quad H \sim M^\delta \\
\xi \sim \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\nu'} \\ \varepsilon^{-\nu} \end{cases} &
\end{array} \tag{6}$$

Experimente zeigen, dass die kritischen Exponenten für sehr verschiedene Systeme (Gase, Magneten, . . .) übereinstimmen. Ferner erhält man für die gestrichenen und ungestrichenen Exponenten innerhalb der Unsicherheit dieselben Werte. Aus den oben vorgestellten Modellen lassen sich ebenfalls die kritischen Exponenten berechnen. Die klassischen Werte, die durch die Landau-Theorie einheitlich bestimmt werden, weichen von den Experimenten etwas ab. So ist etwa γ nicht gleich 1 (vgl. Curie-Weiß-Gesetz) sondern liegt experimentell bestimmt etwa bei 1,3. Das Ising $d = 3$ -Modell und das Heisenbergmodell erzielen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Aufgrund der Beobachtung gelangt man zu einer Universalitätshypothese, die sich im Rahmen der Renormierungstheorie begründen lässt: Die kritischen Exponenten sind unabhängig von speziellen Systemen und werden nur durch globale Eigenschaft wie Dimension und Symmetrie bestimmt.

Diese Universalität hängt mit der Divergenz der Korrelationslänge zusammen. Nähert man sich dem kritischen Punkt, so werden Eigenheiten der speziellen Wechselwirkungen vernachlässigbar. Die Korrelationslänge wird die einzige relevante Längenskala.

Grundlage der Universalitätshypothese und selbst aus der Renormierungstheorie herleitbar ist die sogenannte Skalenhypothese, die besagt, dass die Zustandsgleichungen invariant unter gewissen Skalentransformationen sind. Dadurch müssen die thermodynamischen Größen verallgemeinerte homogene Funktionen sein, d. h. für alle reellen Zahlen λ gilt $f(\lambda^a x, \lambda^b y) = \lambda f(x, y)$. Die Skalenhypothese hat zwei wichtige Konsequenzen: Zum einen sagt sie voraus, dass die gestrichenen Exponenten und die ungestrichenen übereinstimmen – wie durch die Beobachtung nahegelegt. Zum anderen macht sie eine Aussage über bestimmte Ungleichungen zwischen den Exponenten, die sich aus der Thermodynamik herleiten lassen; diese Ungleichungen werden im Rahmen der Skalenhypothese zu exakten Gleichungen, die als Skalengesetze bezeichnet werden.

6 Thermodynamischer Limes

Es zeigt sich, dass Phasenübergänge streng genommen nur im thermodynamischen Limes, d. h. für $N, V \rightarrow \infty$ mit $N/V = n$, auftreten können. Dies lässt sich am Beispiel eines realen Gases veranschaulichen:

Ein reales Gas besitzt ein Wechselwirkungspotential mit einem abstoßenden Kern, dem man einen gewissen Radius (Reichweite) zuweisen kann. In der einfachsten Vorstellung ist

dies der Kugelradius der Gasteilchen. Dann ist einsichtig, dass die kanonische Zustandssumme ab einer gewissen Mindestzahl an Teilchen N^* im Volumen V verschwinden muss. Damit ist aber die großkanonische Zustandssumme eine endliche Reihe in der Fugizität:

$$\Xi(z, T, V) = \sum_{N=0}^{N^*} Z(T, V, N) z^N \quad (7)$$

Wie in der bisherigen Betrachtung deutlich geworden ist, sind Phasenübergänge immer mit Nichtanalytizitäten im thermodynamischen Potential verknüpft. In diesem Fall gewinnt man das großkanonische Potential Ω durch Logarithmusbildung aus Ξ . Als endliche Reihe ist Ξ überall analytisch. Damit bleiben als einzige Möglichkeit für Phasenübergänge die Nullstellen von Ξ , die zu Singularitäten in Ω führen würden. Da nun Z positiv definit ist, kann Ξ als Funktion von z keine reellen positiven Nullstellen haben. Dadurch ist für dieses endliche System ein Phasenübergang ausgeschlossen.

In der komplexen z -Ebene hat Ξ genau N^* Nullstellen, die entweder auf der negativen reellen Achse liegen oder aber paarweise komplex konjugiert mit nichtverschwindendem Imaginärteil sind. Die zweite Aussage folgt aus der Bedingung, dass Ξ für $z \in \mathbb{R}$ reell sein soll. Im thermodynamischen Limes gilt $N^* \rightarrow \infty$ und damit kann die Nullstellenmenge nichtdiskret werden und insbesondere Häufungspunkte auf der positiven reellen Achse besitzen. Diese Häufungspunkte bieten jetzt offenbar Anlass für Phasenübergänge. Die positive reelle Achse ist in analytische Gebiete (die Phasengebiete) aufgeteilt, die durch die Häufungspunkte der Nullstellenmenge getrennt sind.

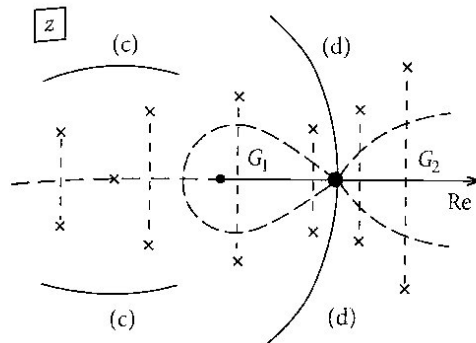


Abb. 5: Verteilung der Ξ -Nullstellen in der komplexen z -Ebene nach Durchführung des thermodynamischen Limes. Nichtdiskrete Teilmengen der Nullstellenmenge sind jetzt möglich (c, d) und insbesondere Häufungspunkte, die die analytischen Gebiete (G_1 , G_2) voneinander trennen. Der Schnitt der positiven reellen Achse mit einem dieser Gebiete liefert den Bereich einer Phase. Aus [6]

Literatur

- [1] M. E. Fisher: *The Theory of Equilibrium Critical Phenomena*, Rep. Prog. Phys. 30 (1967) 615
- [2] M. E. Fisher: *Scaling, Universality and Renormalization Group Theory*, in: *Critical Phenomena*, Lect. Stellenbosch 1982, Ed.: F. J. W. Hahne, Springer Lecture Notes in Physics 186, 1983.
- [3] W. Gebhard, U. Krey: *Phasenübergänge und kritische Phänomene*, Kap. 1.1, Vieweg, 1980.
- [4] W. Greiner et. al.: *Theoretische Physik Band 9: Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Harri Deutsch, Thun, ²1993.
- [5] W. Nolting: *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, Springer, Berlin ⁵2002.
- [6] W. Nolting: *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*, Springer, Berlin ⁵2004.
- [7] F. Schwabl: *Statistische Mechanik*, Springer, Berlin ²2004.
- [8] H. E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Kap. 1-3, Oxford University Press, Oxford 1971.
- [9] W. Weidlich: *Thermodynamik und statistische Mechanik*, Kap. 14, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1976.