

1. Einleitung

- 1 1.1 Phasen – Was ist eine Phase?
- 2 1.2 Phasenkoexistenz und Phasenübergänge
- 3 1.3 Kritisches Verhalten
- 4 1.4 Kurzer historischer Überblick
- 5 1.5 Literatur

“The world would indeed be a dull place if there were not distinction among the different phases of matter”

L. Kadanoff

Phasen und Phasenübergänge sind selbstverständliche Teile unseres alltäglichen Lebens, was es schwierig macht Phasen in einem mathematisch-physikalischen Sinn exakt zu definieren.

1.1 Phasen – Was ist eine Phase?

- die Begriffe “Phase” und “Phasenübergänge” werden in so vielen Bereichen (der Physik) verwendet, sodaß es aussichtslos erscheint, eine alle Situationen erfassende, brauchbare Definition zu geben
- Beispiele aus dem täglichen Leben: (i) Schmelzen, (ii) Verdampfen, etc.
- die in der Literatur oft verwendete Definition einer Phase als räumlich homogener Teil eines Systems, der andere thermodynamisch Eigenschaften hat als die anderen Teile und sich zu jedem Zeitpunkt von ihnen unterscheiden läßt, ist hier nicht mehr aufrecht zu erhalten (“räumlich homogen getrennte, reine Phasen”)
- es handelt sich hier um eine vereinfachende, unrealistische Betrachtungsweise, die aber als Gedankenexperiment (oder idealisierte Vorstellung) durchaus hilfreich sein kann
- Frage nach einer genauen und umfassenden Definition von Phasen wird in vielen Lehrbüchern und wissenschaftlichen Publikationen oft nur unbefriedigend beantwortet oder (mehr oder weniger elegant) umgangen
- wenige Autoren stellen sich der heiklen Aufgabe und geben eine präzise mathematische Definition von Phasen und Phasenübergängen, die auf der Existenz verschiedener Stabilitätsbereiche der Entropie Funktion beruht

(a) qualitative Beschreibung von Phasen:

- fest \Leftrightarrow flüssig \Leftrightarrow gasförmig
 - feste Phase kann wiederum in verschiedenen geordneten Phasen auftreten: fcc, bcc, hcp, etc.
- magnetisch \Leftrightarrow nicht magnetisch
 - magnetisch: ferromagnetisch, antiferromagnetisch, ferrimagnetisch, etc.
- normal leitend \Leftrightarrow supraleitend
- flüssig \Leftrightarrow supraflüssig
- ...

betrachtet man [Mehrkomponentensysteme](#), so erhöht sich die Vielfalt der Phasen

Phasen kann man oft anhand ihrer [Symmetrieeigenschaften](#) unterscheiden:
 dies betrifft z.B. eine [geordnete](#) und eine [ungeordnete](#) (flüssigen) Phase
 betrifft aber nicht [zwei ungeordneten Phasen](#) (flüssig vs. gasförmig)

Phasen unterscheiden sich in ihren **thermodynamischen, mechanischen, elektromagnetischen, ... Eigenschaften**

verschiedene Phasen liegen unter **verschiedenen externen Bedingungen** (Druck, Temperatur, Volumen, äußeres Feld, etc.) vor

es muß daher möglich sein,

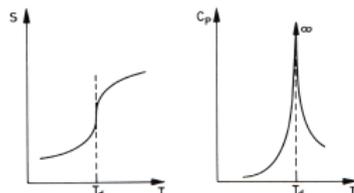
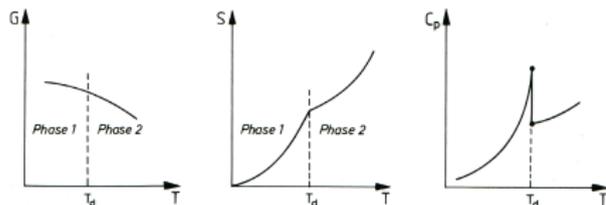
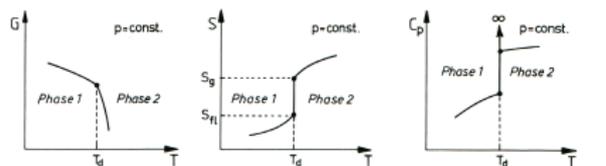
daß Phasen unter speziellen äußeren Parametern gemeinsam vorliegen
(**Phasenkoexistenz**) bzw.

daß ein System von einer Phase in eine andere übergeht (**Phasenübergänge**)

(b) quantitative Beschreibung von Phasen

durch das analytisches Verhalten der thermodynamischen Potentiale:

Phasenübergänge machen sich in den Unstetigkeiten der thermodynamischen Potentiale (oder einer ihrer Ableitungen) bemerkbar



schematische Darstellung eines thermodynamischen Potentials (G) und seiner ersten beiden Ableitungen bei einem **Phasenübergang erster Ordnung** (oben) und bei einem **Phasenübergang zweiter Ordnung** (Mitte), sowie bei einem **kontinuierlichen Phasenübergang** (unten)

1.2 Phasenkoexistenz und Phasenübergänge

Da **Phasenübergänge** existieren, müssen offensichtlich **zwei Phasen unter gleichen externen thermodynamischen Bedingungen (ko-)existieren** \Rightarrow **Phasenkoexistenz**

jede Phase hat ihre **eigene freie Energie**; wenn die freien Energien der konkurrierenden Phasen verschieden sind, **dann ist jene Phase stabil, die den kleineren Wert der freien Energie hat**

Auftreten von Phasenübergängen ist durch ein **singuläres (d.h. nicht-analytisches Verhalten)** der **thermodynamischen Potentiale** charakterisiert (sh. oben)

Klassifizierung von Phasenübergängen:

- **nach Ehrenfest:** ein **Phasenübergang n -ter Ordnung** ist dadurch definiert, daß **mindestens eine der n -ten Ableitungen des thermodynamischen Potentials unstetig** ist, während alle niedrigeren Ableitungen stetig sind
somit:
Phasenübergang **erster Ordnung**, Phasenübergang **zweiter Ordnung**, etc.
- **modernere Definition (M.E. Fisher):**
 - Phasenübergang **erster Ordnung** (“**discontinuous phase transition**”)
 - kontinuierliche Phasenübergänge (“**continuous phase transition**”)

offene Fragen:

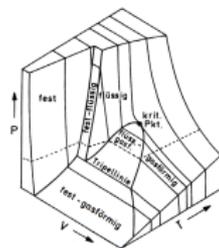
- Zahl der möglichen Phasen in einem System:
keine Antwort möglich
- Bedingungen für Phasenkoexistenz:
⇒ Koexistenzbedingungen (d.h. gleiche Temperatur, gleicher Druck, gleiches chemisches Potential [am Beispiel eines “einfachen Systems”])
- maximale Zahl koexistierender Phasen:
⇒ Phasenregel von Gibbs

Phasendiagramme

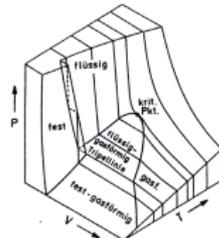
die **Information über die auftretenden Phasen** eines Systems, deren **Stabilitätsbereiche** und deren **Koexistenzlinien** sind in **Phasendiagrammen** zusammengefaßt; graphische Umsetzung der **Zustandsgleichung $f(T, P, V) = 0$**

Beispiel:

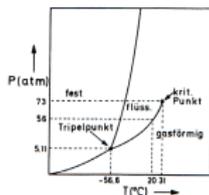
“einfache Substanz”, die in gasförmiger, flüssiger und fester Phase auftritt



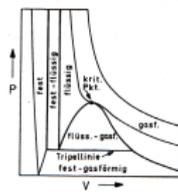
(a)



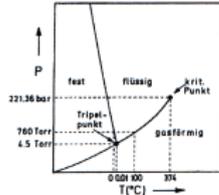
(a)



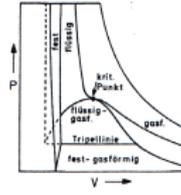
(b)



(c)



(b)



(c)

Phasendiagramm einer 'einfachen'
Flüssigkeit (CO_2)

Phasendiagramm einer 'einfachen'
anomalen Flüssigkeit (H_2O)

Ordnungsparameter

der Begriff eines **Ordnungsparameters** wurde von **L.D. Landau** (~ 1930) eingeführt; er charakterisiert auf eindeutige Weise die konkurrierenden Phasen (“beinhaltet den wesentlichen qualitativen Unterschied der konkurrierenden Phasen”)

- **Beispiele**
 - gasförmig – flüssig: **Dichtedifferenz** der beiden Phasen ($\Delta\rho = |\rho_{\text{fl}} - \rho_{\text{g}}|$)
 - magnetischer Übergang: **Magnetisierung** M
- Ordnungsparameter sind oft **schwer identifizierbar**
- Ordnungsparameter **muß kein Skalar sein** (auch Vektor, oder komplexwertige Wellenfunktion, ...)
- spiegelt oft auch **Symmetrieeigenschaften** der konkurrierenden Phasen wider

1.3 Kritisches Verhalten

Gase galten lange als **nicht kondensierbar (also verflüssigbar)**; vermutlich wurden die Arbeiten (weit) oberhalb des kritischen Punktes ausgeführt

Problem: "Lage" des kritischen Punktes:

- O_2 : $T_c = 154.7 \text{ K}$, $P_c = 50.4 \text{ bar}$
- N_2 : $T_c = 126.2 \text{ K}$, $P_c = 33.8 \text{ bar}$

Verflüssigung von O_2 und N_2 erstmals 1850 (!) unter extrem hohen Drücken realisiert (**I. Natterer**)

Entdeckung des **kritischen Punktes** erst **1869** an CO_2 (**T. Andrews**), also erst wenige Jahre vor van der Waals

kritische Daten von CO_2 : $T_c = 31^\circ \text{ C}$, $P_c = 73.7 \text{ bar}$

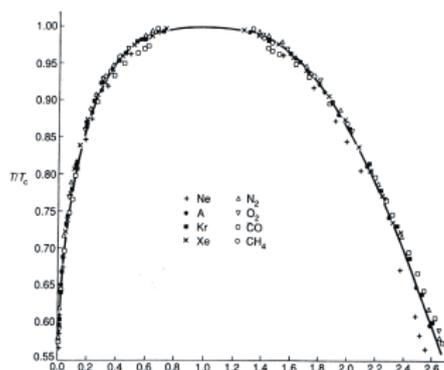
Visualisierung des kritischen Verhaltens: Natterer Röhre

kritische Opaleszenz

spätere theoretische Arbeiten von Smoluchowsky, Einstein, Ornstein, Zernike

1.4 Kurzer historischer Überblick

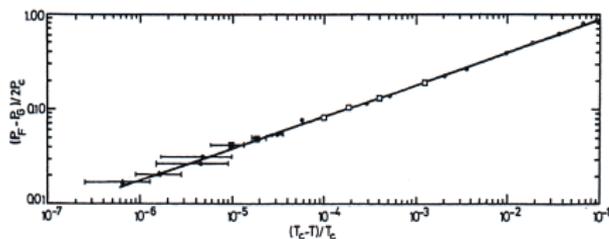
- 1851: I. Natterer – erstmalige Verflüssigung eines Gases
- 1869: T. Andrews – Entdeckung des kritischen Punktes am Beispiel des CO_2
- \sim 1872: van der Waals – erste Theorie, die das kritische Verhalten einer “einfachen Flüssigkeit” belegt
- \sim 1920: E. Ising – stellt sein berühmtes (eindimensionales) Ising Modell auf
- ab 1930 arbeiten Landau und Schüler an phänomenologischen Theorien von Phasenübergängen
- \sim 1940: Guggenheim – Universalität von Phasenübergängen



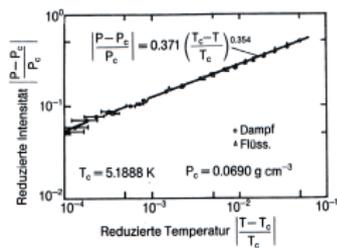
Flüssig-Dampf Koexistenzkurven von acht verschiedenen, 'einfachen' Flüssigkeiten, wobei Temperatur T und Dichte ρ auf die jeweiligen kritischen Temperaturen, T_c , und kritischen Dichten, ρ_c , reduziert wurden. Die durchgezogene Linie entspricht der Funktion $\rho - \rho_c \sim (T_c - T)^{1/3}$.

- ~ 1940: Onsager – analytische Lösung des zwei-dimensionalen Ising Modells, Vorhersage einer logarithmischen Divergenz in der Wärmekapazität
- ~ 1960: Einführung des Begriffs kritischer Exponenten
 - experimentelle Arbeiten von Heller, Benedikt, Jacrot, ...
 - theoretische Arbeiten einer Gruppe am King's College (Domb, Rushbrooke, Fisher, Kadanoff, Widom, ...)
- ~ 1965: Skalenhypothese von B. Widom
- ~ 1970: Arbeiten von Kadanoff, Fisher und Wilson, die schlußendlich zur Renomierungsgruppentheorie führen
- 1983: Nobelpreis K. Wilson

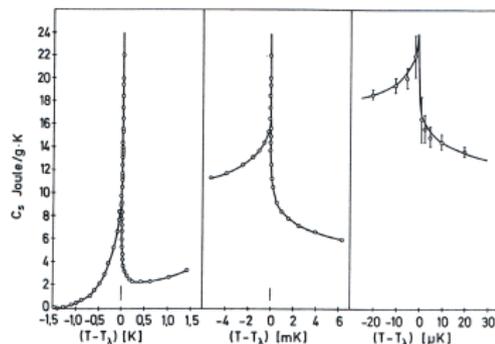
Beispiele, die das Verhalten von physikalischen Größen in der Nähe des kritischen Punktes veranschaulichen



$\varrho_{fl} - \varrho_g$ als Funktion von $(T_c - T)/T_c$ von CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes;



$\varrho_{fl} - \varrho_g$ als Funktion von $(T_c - T)/T_c$ von He in der Nähe des kritische Punktes;



Wärmekapazität von He als Funktion von $T - T_\lambda$ in der Nähe des λ -Überganges;

1.5 Literatur