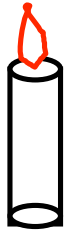


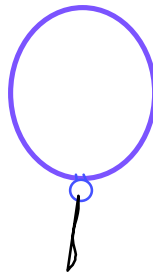
# 11. Phasenübergänge

## 11.1 Phasen

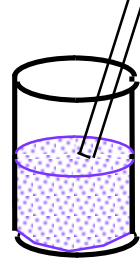
Feuer



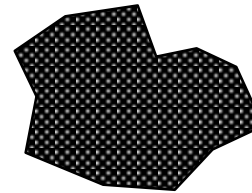
Luft



Wasser



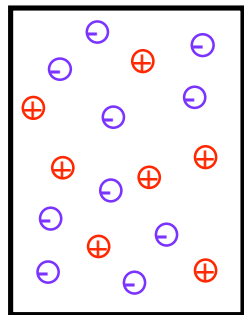
Erde



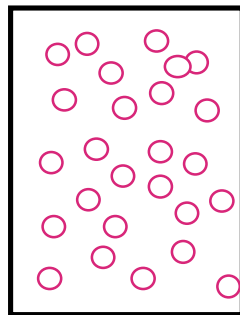
Aristoteles, 4. Jht. v. Chr.

Elementare Erscheinungs-  
formen der Materie

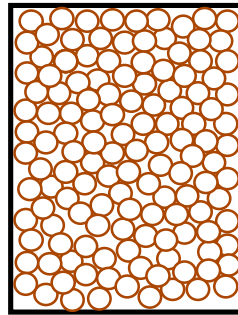
Plasma



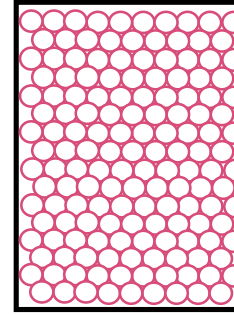
Gas



Flüssigkeit



Kristall



Aggregatzustände der  
Materie



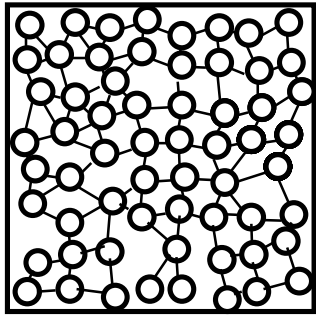
zunehmende Temperatur



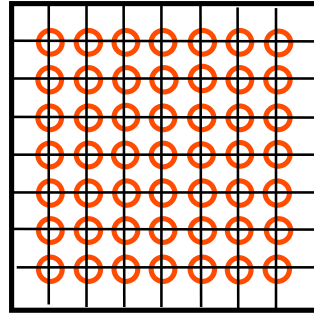
abnehmende Dichte

## 11.2 Unterschiedliche Phasen im festen Zustand

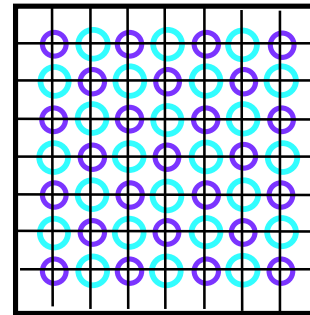
Amorpher  
Festkörper



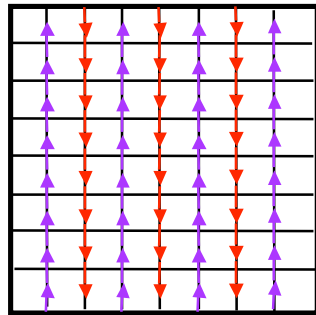
Kristall



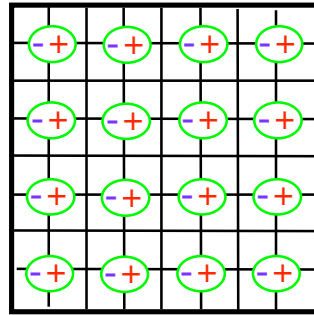
Überstruktur



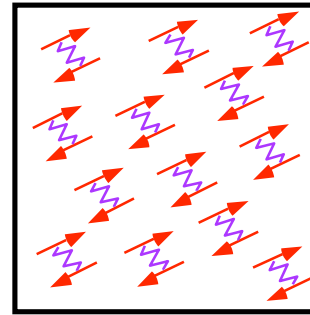
"quinta essentia"



Magnetische  
Ordnung



Elektrische  
Ordnung



Supraleiter

## Ordnungsparameter

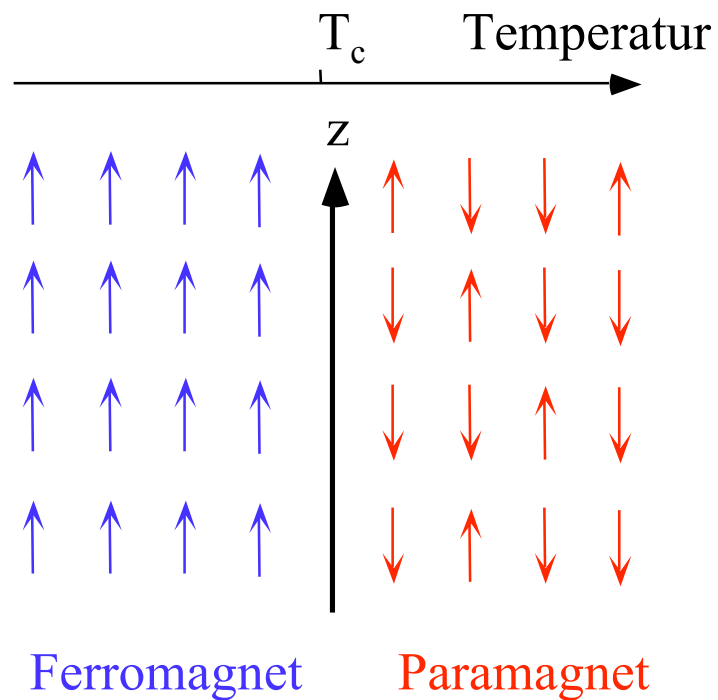
Charakterisierung der Phase durch eine Größe, Ordnungsparameter, die sie eindeutig von allen anderen Phasen unterscheidet

### Einige Beispiele

Phase	Ordnungsparameter
Flüssigkeit	Dichtedifferenz zum Gas
Kristall	Gittersymmetrie
Überstruktur	Anteil der richtig besetzten Gitterplätze
Ferromagnetische Ordnung	Spontane Magnetisierung
Supraleiter	Energielücke zum normalleitenden Zustand
Supraflüssigkeit	Dichte der suprafluiden Komponente

## 11.3 Existenzbereiche von Phasen

Unter welchen Bedingungen treten welche Phasen in welchen Stoffen auf?



Ising-Modell:

$$S = +1 \quad \uparrow$$

$$S = -1 \quad \downarrow$$

$$E_{ges} = \sum_{i,j} J_{i,j} S_i S_j$$

$$T_c = J / (k_B \tanh(\sqrt{2} - 1))$$

## 11.4 Materialkonstanten kondensierter Materie

Feldgrößen: Druck  $P$ , Temperatur  $T$ , elektrisches Feld  $E$ , magnetisches Feld  $B$ ,  
intensive Größen

Thermodynamisch konjugierte Mengengrößen: Volumen  $V$ , Entropie  $S$ , elektrisches  
Dipolmoment  $m_e$ , magnetisches Dipolmoment  $m_m$ ,  
extensive Größen

Produkt aus Feldgröße und Mengengröße ergibt eine Energie.

Thermodynamisches Potential  $\Phi$ :

$$\Phi = E + V \cdot P + S \cdot T + m_e \cdot E + m_m \cdot B$$

Statische Materialkonstanten:

$$\chi^{(XY)} = \frac{\partial X}{\partial Y}$$

$X$ : Mengengröße

$Y$ : Feldgröße

$\chi$ : verallgemeinerte Suszeptibilität

Intensive Feldgrößen					
Extensive Feldgrößen	X \ Y	T(K)	P (N/m <sup>2</sup> )	E (V/m)	B (Vs/m <sup>2</sup> )
	S ((J/K)	Wärmekapazität $\chi^{(ST)} = \frac{\partial S}{\partial T}$	Piezokalorischer Effekt $\chi^{(SP)} = \frac{\partial S}{\partial P}$	Elektrokalorischer Effekt $\chi^{(SE)} = \frac{\partial S}{\partial E}$	Magnetokalorischer Effekt $\chi^{(SB)} = \frac{\partial S}{\partial B}$
	V (m <sup>3</sup> )	Wärmeausdehnung $\chi^{(VT)} = \frac{\partial V}{\partial T}$	Kompressibilität $\chi^{(VP)} = \frac{\partial V}{\partial P}$	Elektrostriktion $\chi^{(VE)} = \frac{\partial V}{\partial E}$	Magnetostriktion $\chi^{(VB)} = \frac{\partial V}{\partial B}$
	m <sub>e</sub> (Asm)	Pyroelektrischer Effekt $\chi^{(m_e T)} = \frac{\partial m_e}{\partial T}$	Piezoelektrischer Effekt $\chi^{(m_e P)} = \frac{\partial m_e}{\partial P}$	Elektrische Polarisierbarkeit $\chi^{(m_e E)} = \frac{\partial m_e}{\partial E}$	Magneto-elektrischer Effekt $\chi^{(m_e B)} = \frac{\partial m_e}{\partial B}$
	m <sub>m</sub> (Am <sup>2</sup> )	Pyromagnetischer Effekt $\chi^{(m_m T)} = \frac{\partial m_m}{\partial T}$	Piezomagnetischer Effekt $\chi^{(m_m P)} = \frac{\partial m_m}{\partial P}$	Elektro-magnetischer Effekt $\chi^{(m_m E)} = \frac{\partial m_m}{\partial E}$	Magnetisierbarkeit $\chi^{(m_m B)} = \frac{\partial m_m}{\partial B}$

## 11.5 Transportkoeffizienten

Materie nicht im thermodynamischen Gleichgewicht

⇒ Entstehung von Flüssen (Masse, Energie, Impuls, elektr. Ladung, etc.)

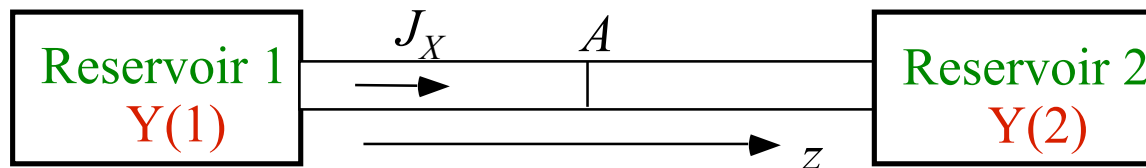
Transportgleichungen:

$$J_X = L_{XY} F_Y$$

$J_X$ : Fluß (Stromdichte) =  $(\partial X / \partial t) / A$

$F_Y$ : treibende Kraft = grad  $Y$

$L_{XY}$ : Transportkoeffizienten

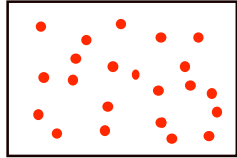


		Treibende Kraft				
		$J_X \backslash F_Y$	grad T (K/m)	grad P (kg/m <sup>2</sup> s <sup>2</sup> )	grad c (m <sup>-4</sup> )	grad U (V/m)
Fluß (Stromdichte)	$J_Q$ (J/m <sup>2</sup> s)	Wärme- leitung	Mechanokal- rischer Effekt	Diffusions- Wärme (Dufour)	Peltier- Effekt	
	$J_m$ (kg/m <sup>2</sup> s)	Thermomech- anischer Effekt	Masse- Transport			
	$J_N$ (m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Soret-Effekt		Diffusion		
	$J_q$ (A/m <sup>2</sup> )				Elektrizitäts- Leitung	



## 11.6 Flüssigkeiten

Gas



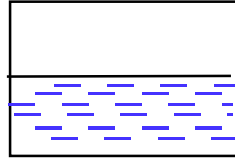
$$E = 0$$

$$\eta = 10^{-5} \text{ kg/(ms)}$$

$$K \approx 1 / \text{bar}$$

$$\tau \approx 10^{-10} \text{ s}$$

Flüssigkeit



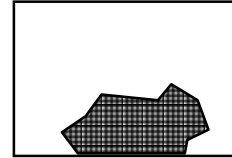
$$E \approx 0$$

$$\eta = 10^{-3} \text{ kg/(ms)}$$

$$K \approx 10^{-9} / \text{bar}$$

$$\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$$

Festkörper



$$E = 10^{11} \text{ N/m}^2$$

$$\eta \rightarrow \infty$$

$$K \approx 10^{-10} / \text{bar}$$

$$\tau \rightarrow \infty (T=0)$$

Atomare Wechselwirkung (Lennard-Jones-Potential):

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

└─ Anziehender Term (Coulomb-WW)

└─ Abstoßender Term (Pauli-Prinzip)

## Beschreibung der Nahordnung durch Korrelationsfunktionen

$$g(r, t) = g_s(r, t) + g_p(r, t)$$

Paarkorrelationsfunktion

Selbstkorrelationsfunktion

Energie:

$$E = \frac{f}{2} N k_B T + \frac{N^2}{2V} \int_V U(r) g_p(r) 4\pi r^2 dr$$

Potentielle Energie

Kinetische Energie

Suszeptibilität:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} N k_B + \frac{N^2}{2V} \int_V U(r) \left( \frac{\partial g_p}{\partial T} \right) 4\pi r^2 dr$$

## Transportkoeffizienten

dynamische Vorgänge  $\leftrightarrow$

Zeitabhängigkeit der Korrelationsfunktion

Brown'sche Bewegung der Atome

Selbstkorrelationsfunktion  $g_s(r,t)$

$$g_s(r,t) = \frac{1}{\frac{N}{V} (4\pi \cdot D \cdot t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4D \cdot t}\right)$$

Mittleres Abstandsquadrat:

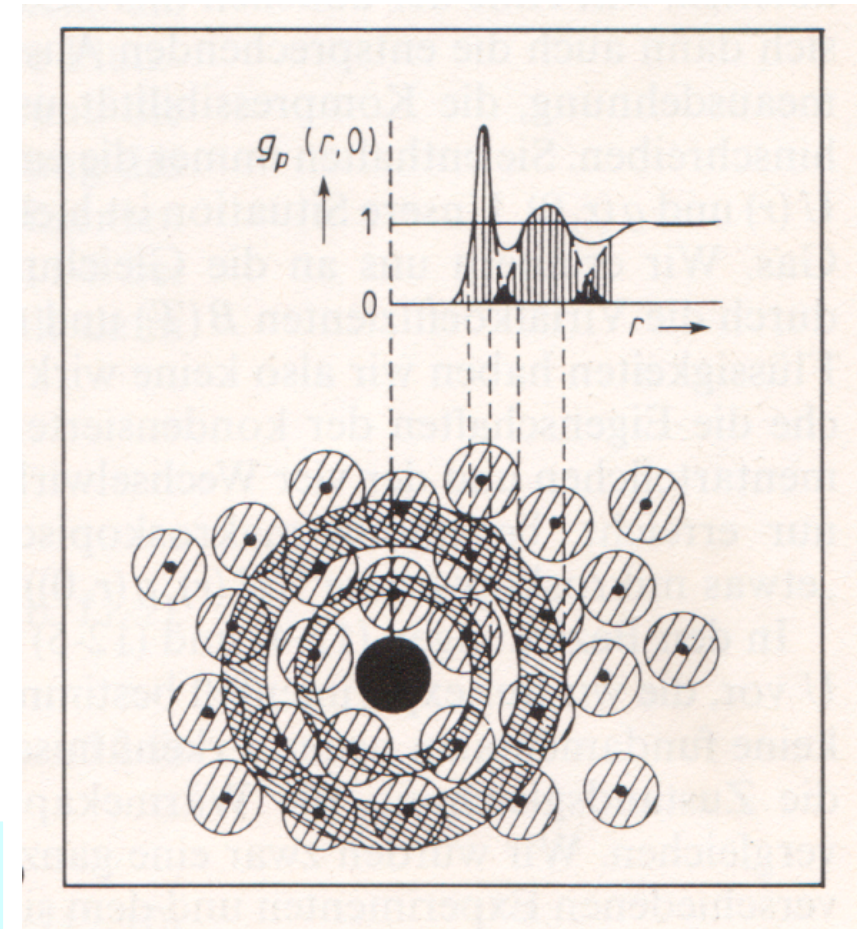
$$\langle r^2 \rangle = \frac{N}{V} \int_0^\infty r^2 g_s(r,t) 4\pi r^2 dr$$

$$\langle r^2 \rangle = 6D \cdot t$$

Diffusionskoeffizient  $D$ :

$$D = \frac{1}{6} v^2 \cdot L$$

## Paarkorrelationsfunktion einer Flüssigkeit und Nahordnung



Platzwechselfrequenz  $\nu$

Energieschwelle  $\Delta \varepsilon$

Sprungweite  $L$

## 11.7 Wärmekapazität

Konstantes Volumen  $dV=0$ :

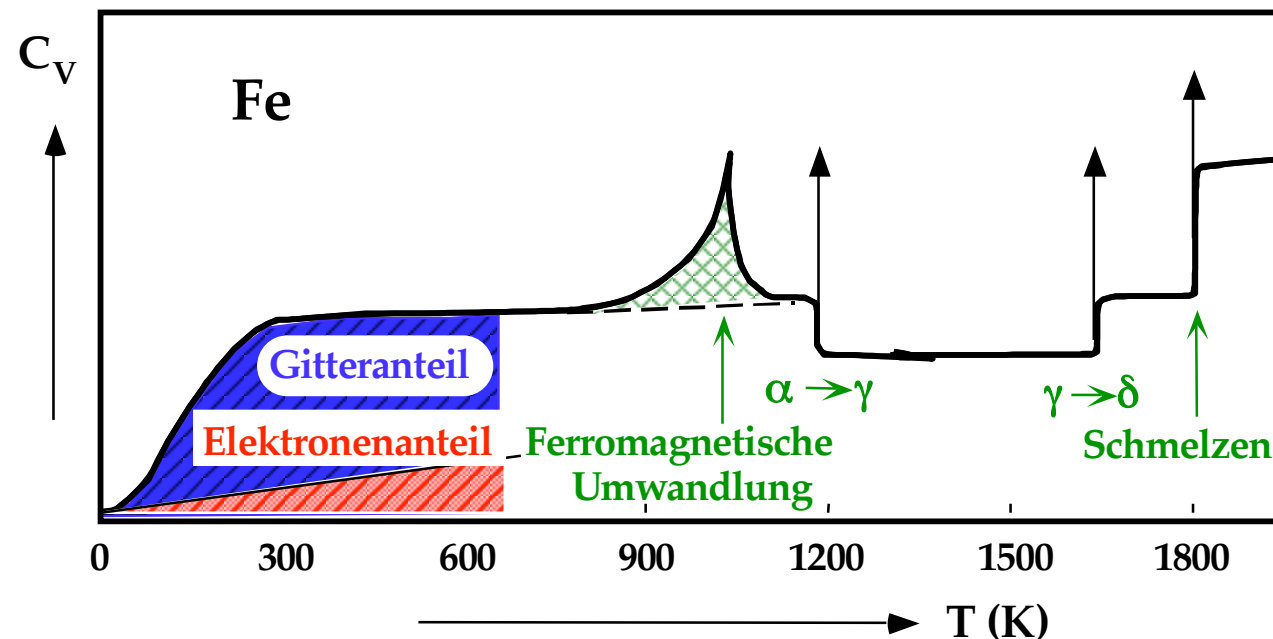
$$C_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V$$

Experiment: konstanter Druck  $dP=0$ : Umrechnung

$$C_P = C_V + 9\alpha_p^2 VT / \kappa_T$$

Verschiedene Beiträge:

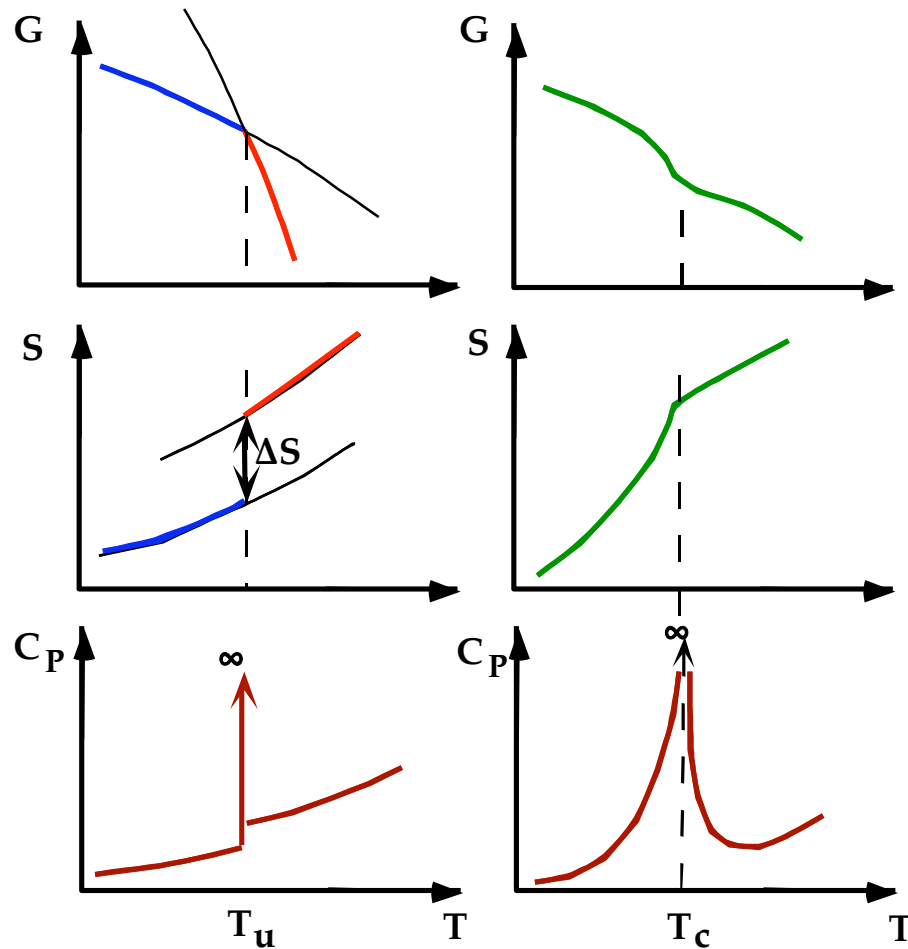
$$C^{\text{ges}} = C^{\text{G}} + C^{\text{E}} + C^{\text{P}} = \underbrace{\left( \frac{\partial E^{\text{G}}}{\partial T} \right)}_{\text{Phononen}} + \underbrace{\left( \frac{\partial E^{\text{E}}}{\partial T} \right)}_{\text{Elektronen}} + \underbrace{\left( \frac{\partial E^{\text{P}}}{\partial T} \right)}_{\text{kooperativer Anteil}}$$



Spezifische Wärme  
von Eisen

## 11.8 Änderungen der spezifischen Wärme bei Umwandlungen

Kooperative Anteile treten bei Phasenübergängen auf.



1. Ordnung

2. Ordnung

Freie Enthalpie:

$$G = H - TS = E - PV - TS$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -V;$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P =$$

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

## 11.9 Klassifizierung der Phasenübergänge

Klassifizierung nach Phasenübergängen 1. und 2. Art und höherer Ordnung

### Beispiele:

1. Art	2. Art
Kristallisation	Ferroelektrizität
Kondensation	Ferromagnetismus
Sublimation	Supraleitung
Martensitische Umwandlung	Superfluidität
Ordnung-Unordnung ( $A_3B$ )	Ordnung-Unordnung (AB)
Bildung von Domänen (Ferroelektrika, Ferromagnete, Flußgitter in Supraleitern 2. Art	Umwandlungen am kritischen Punkt

## 11.10 Phasenübergänge 1. Art

Charakterisierung durch: Keimbildung  
Latente Wärme  
Hysterese Effekte

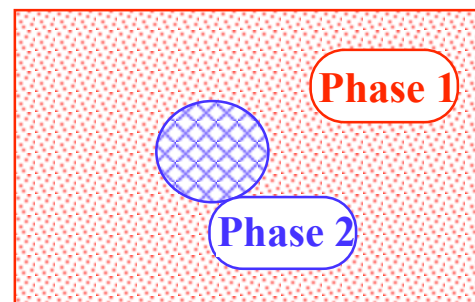
Keimbildung:

Bildung von Clustern der  
Tochterphase **2** in der  
Mutterphase **1**

→ Energiegewinn

Aufbau einer Grenzfläche

→ Energieaufwand



Bei der Übergangstemperatur stehen beide Phasen miteinander im Gleichgewicht

$$T = T_E \rightarrow G^1(P_E, T_E) = G^2(P_E, T_E)$$

Entwicklung der freien Enthalpie um  $T_E$ :

$$G^1(P_E, T_E) + dP \frac{\partial G^1}{\partial P} + dT \frac{\partial G^1}{\partial T} \dots\dots\dots = G^2(P_E, T_E) + dP \frac{\partial G^2}{\partial P} + dT \frac{\partial G^2}{\partial T} \dots\dots\dots$$

Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{\partial G^1}{\partial T} - \frac{\partial G^2}{\partial T}}{\frac{\partial G^1}{\partial P} - \frac{\partial G^2}{\partial P}} = \frac{S^1 - S^2}{V^1 - V^2}$$

Entropiesprung,  
Volumensprung

beide Phasen besitzen unterschiedliche  
Eigenschaften am Übergangspunkt  $(P_E, T_E)$

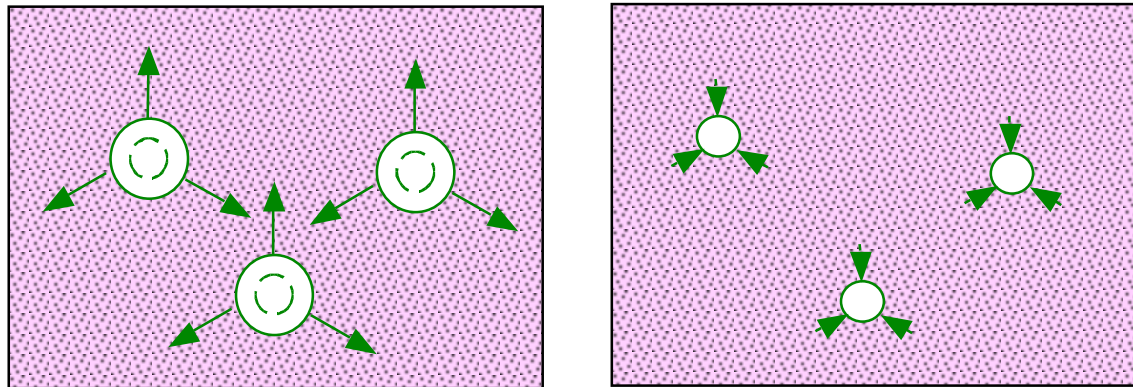


## Phasenübergänge 1. Ordnung

- Sprünge in den extensiven Größen am Phasenübergang
- Behinderung des Anwachsens der Fluktuationen
- Existenz einer Aktivierungsschwelle für die Keimbildung
- Unterkühlung - Überhitzung

### Beispiel: Verdampfen einer Flüssigkeit

$V_{\text{Dampf}} \gg V_{\text{Flüssigkeit}}$ ,  $\Delta V \neq 0$ , Verdampfungswärme



### Phasenübergänge 1. Ordnung:

Schmelzen eines Festkörpers

Kristallisation einer Schmelze

Strukturelle Umwandlungen in Festkörpern

Aufbau einer Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Phasen erfordert Energie:

- Existenz einer Aktivierungsschwelle zur Keimbildung
- Kompensation durch Erniedrigung der freien Enthalpie

Energiebilanz während der Keimbildung:

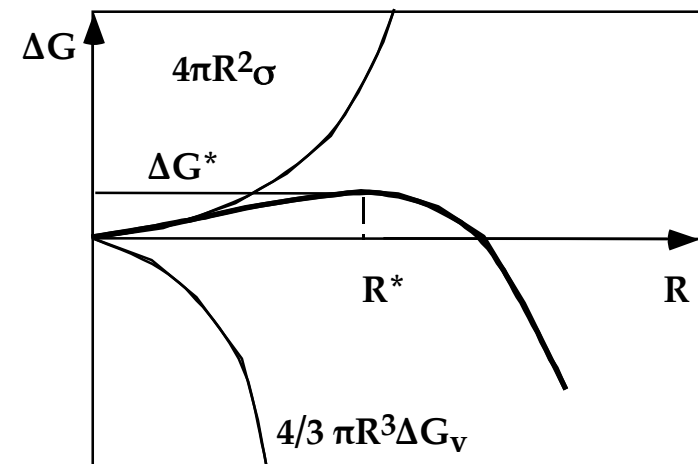
$$\Delta G = \underbrace{\frac{4\pi}{3} R^3 \cdot \Delta G_V}_{\text{Volumenterm}} - \underbrace{4\pi R^2 \cdot \sigma}_{\text{Grenzflächenterm}}$$

$\Delta G_V = G_2 - G_1 < 0$  ( $T < T_E$ ): **Enthalpiegewinn**  
 $\sigma > 0$ : **Energieaufwand durch Grenzfläche**

Energieschwelle  $\Delta G^*$  zur Aktivierung  
wachstumsfähiger Keime:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma^3}{4\Delta G_V}$$

Volumen- und Grenzflächenterm  
haben unterschiedliche Abhängigkeit  
vom Keimradius  $\Rightarrow \Delta G$  durchläuft  
ein Maximum bei der  
Energieschwelle  $\Delta G^*$  und beim  
kritischen Keimradius  $R^*$ !



## Reaktionskinetik, Phasengleichgewicht flüssig-fest

Zufuhr der Schmelzenthalpie kontrolliert das Schmelzen einer Substanz:

Geschwindigkeiten der Teilreaktionen:  $R^M$ : Schmelzen,  $R^F$ : Erstarren

$$R^M = N^S \cdot A^M \cdot G^M \cdot \nu^S \cdot \exp(-Q^M/RT)$$

$$R^F = N^L \cdot A^F \cdot G^F \cdot \nu^L \cdot \exp(-Q^F/RT)$$

$N^{L,S}$ : Anzahl der an der Reaktion beteiligten Atome

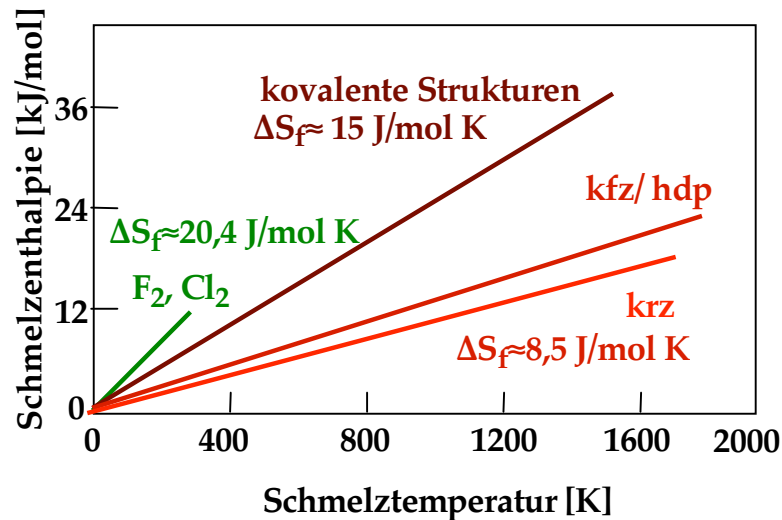
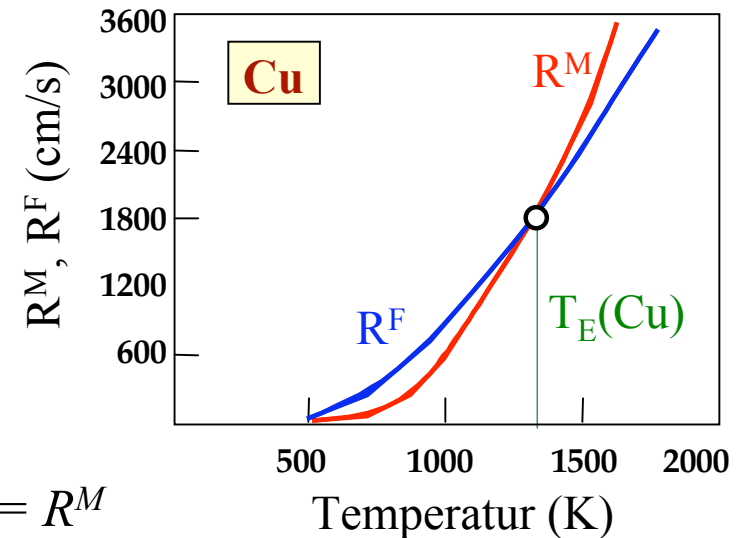
$A^{M,F}$ : Akkomodationskoeffizienten

$G^{M,F}$ : Geometriefaktoren

$\nu^{S,L}$ : Schwingungsfrequenzen

$Q^{M,F}$ : Aktivierungsenergien

$R$ : Gaskonstante



$$\Delta H_f = \Delta S_f \cdot T_E$$

$$T = T_E: R^F = R^M$$

Ebene Grenzfläche:

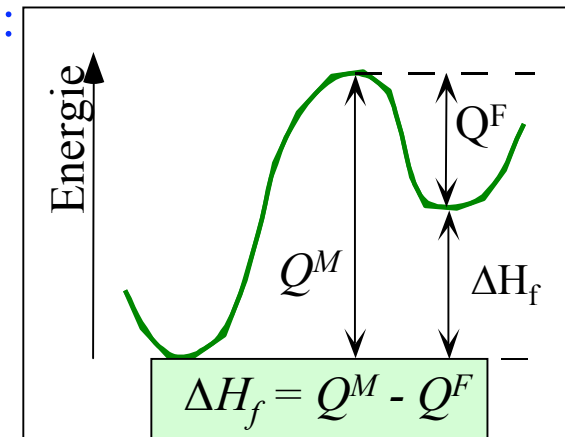
$$G^M = G^F$$

Metalle:

$$N^S \approx N^L$$

$$\nu^S \approx \nu^L$$

$$\frac{\Delta H_f}{RT_E} \approx \ln \frac{A^M}{A^F}$$



## 11.11 Phasenübergänge 2. Art

$$T = T_c \implies \Delta S = 0, \Delta V = 0$$

$T_c$ : kritische Temperatur

Beide Phasen besitzen gleiche Eigenschaften am kritischen Punkt.

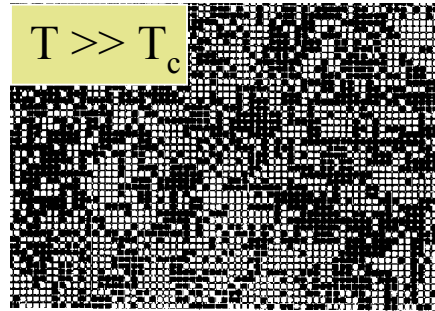
- Erste Ableitung der freien Enthalpie zeigt keinen Sprung bei  $T_c$ , sondern verläuft stetig.
- Extensive Größen beider Phasen am kritischen Punkt werden gleich
- Keine Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen
- Keine Aktivierungsschwelle zur Keimbildung
- Keine latente Wärme

Fluktuationen des Ordnungsparameters werden bei Annäherung an die kritische Temperatur sehr groß;

Schwankungen durch Brown'sche Wärmebewegung der Atome (Moleküle)

$T \rightarrow T_c$ : Zunahme der Reichweite und Abnahme der Relaxationszeiten der Fluktuationen, dies gilt bei Annäherung an den kritischen Punkt von hohen und tiefen Temperaturen.

# Kritische Fluktuationen



Reduzierte Temperatur:  
Korrelationslänge:  
Lebensdauer:

$$T_r = |T - T_c|/T_c$$

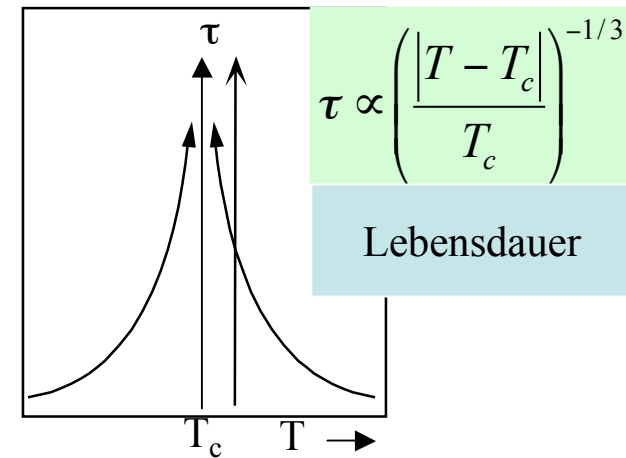
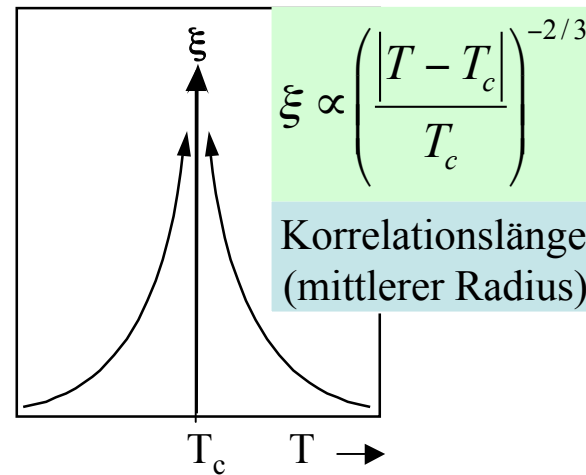
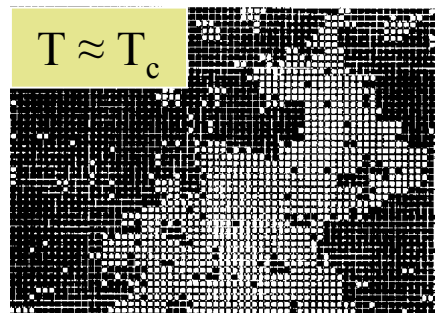
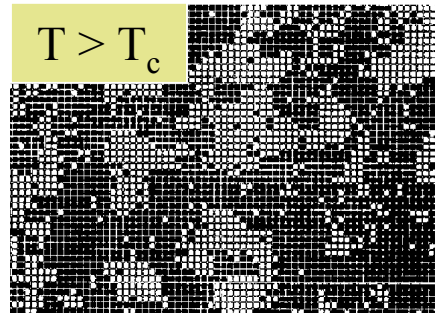
$$\xi$$

$$\tau$$

$$10^{-5} - 10^{-2}$$

$$(1000 - 10) \text{ nm}$$

$$(10^{-10} - 10^{-11}) \text{ s}$$



Helle Quadrate: Spin oben  
Dunkle Quadrate: Spin unten

## Kritische Exponenten

Gleichbeschaffenheit beider Phasen am kritischen Punkt

Verhalten thermodynamischer Eigenschaften bei  $T_c$ :

$$A(Y) = A_o \left| \frac{Y - Y_c}{Y_c} \right|^z$$

$A$ : Eigenschaft  
 $Y$ : Feldgröße (T,P,B,E)  
 $Y_c$ : kritischer Wert der Feldgröße  
 $z$ : kritischer Exponent

$z > 0$ :  $A \rightarrow 0$  für  $Y \rightarrow Y_c$

$z < 0$ :  $A \rightarrow \infty$  für  $Y \rightarrow Y_c$

$z = 0$ : logarithmische Divergenz

Deutung durch Renormierungstheorie

Nobelpreis 1982: K. G. Wilson

Gültigkeitsbereich:

$$10^{-5} < T_r < 10^{-2}$$

Atomabstand  $\ll$  Korrelationslänge  
 $\ll$  Probenabmessungen

Experiment:

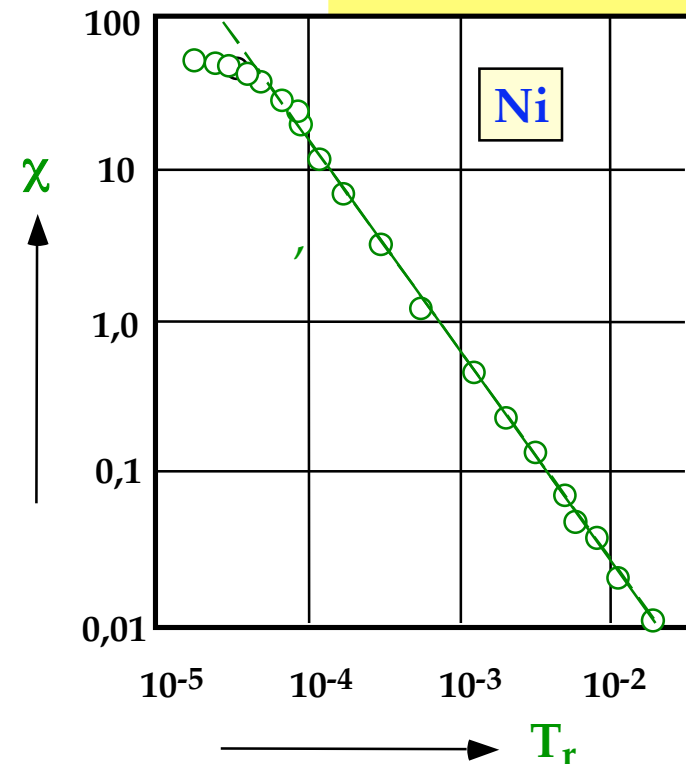
$T \geq T_c$ :

$$\chi \approx (T - T_c)^{-1,41}$$

$$\gamma = -1,41$$

Theorie:

$$\gamma = -1,39$$



## Universalität von Phasenübergängen 2. Ordnung

Symmetrie des Ordnungsparameters:

Anzahl  $n$  seiner wechselwirkenden Komponenten,  $n$ : “Spindimension”

$n = 1$ : Ising Modell

$n = 2$ : XY - Modell

$n = 3$ : Heisenberg - Modell

Bedingung: kurzreichweitige Kräfte

Wechselwirkungsenergie  $< k_B T$

Reichweite  $\ll$  Korrelationslänge

Universalität: Gleiche kritische Exponenten für unterschiedliche Phasenübergänge

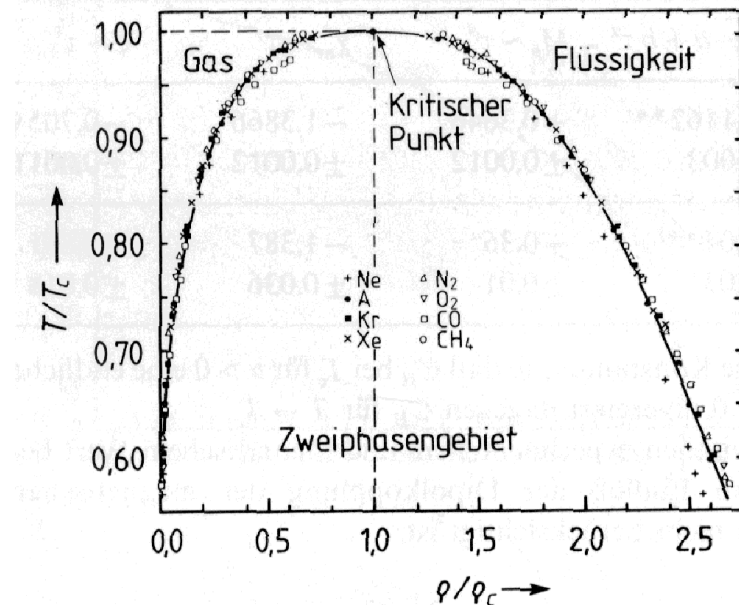
Beispiele:

$z < 0$ : Kompressibilität eines Flüssigkeits-Gas-Systems,  $T_c$ : kritischer Punkt

Magnetische Suszeptibilität eines Ferromagneten,  $T_c$ : Curie-Temperatur

$z > 0$ : Energielücke für Cooper-Paare in supraflüssigem  $^3\text{He}$ ,  $T_c$ : Lambda-Punkt

Untergittermagnetisierung des antiferromagnetischen NiO,  $T_c$ : Néel-Temperatur



Allein die geometrischen Eigenschaften der Fluktuationen bestimmen die makroskopischen Eigenschaften der Materie in der Nähe kritischer Punkte, unabhängig von der Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen!