

IV Phasenübergänge

§1 Ehrenfestklassifikation

Auf Ehrenfest geht eine nützliche Klassifikation der Phasenübergänge zurück. Nach dieser Klassifikation spricht man von

<i>Phasenübergänge</i>	<i>thermische Anomalie</i>
1. Art	Entropiesprung
2. Art	spezifischer Wärmesprung
3. Art	Sprung der Ableitung der spezifischen Wärme

Sie klassifiziert die "Stärke" des Phasenüberganges. Zum Unterschied der "nach oben offenen" Richterskala bei Erdbeben, nehmen die thermischen Effekte bei der Ehrenfestskala ab. Von Bedeutung sind eigentlich nur die Phasenübergänge erster und zweiter Art. Bei Phasenübergängen erster Art beobachtet man eine latente Wärme L . Kühlt man also eine Flüssigkeit ab, so wird bei der Temperatur T_0 , bei der die Erstarrung einsetzt, laufend Wärme frei, und die Temperatur erniedrigt sich nicht weiter bis die gesamte Flüssigkeit erstarrt ist. Thermodynamisch läßt sich dies als Sprung in der Entropie $S(T)$ als Funktion der Temperatur T auffassen, dh. $S(T_0 + 0) - S(T_0 - 0) = L/T_0$.

Beim Phasenübergang zweiter Art tritt keine latente Wärme auf, sondern nur ein Sprung in der spezifischen Wärme C nach diesem Schema. In der Realität beobachtet man eine mehr oder minder ausgeprägte Singularität der spezifischen Wärme in der Nähe der Übergangstemperatur T_0 . Meist ist die Singularität nicht sehr stark ausgeprägt, dh. $C \propto -\ln |(T - T_0)/T_0|$ also von logarithmischer Art. Nur die Supraleiter verhalten sich thermisch so, wie es das obige Schema annimmt. In dieses Schema paßt die Bose-Einstein Kondensation als Phasenübergang dritter Ordnung.

Von Bedeutung ist noch der sogenannte Phasenübergang unendlicher Ordnung, der für zweidimensionale Systeme eine Rolle spielt. Nach dem obigen Schema sollten gar keine kalorischen Effekte auftreten, was auch der Fall ist ...

§2 Molekularfeldnäherung

Eine rigorose Theorie der Phasenübergänge, die auf der statistischen Theorie beruht ist technisch kompliziert. Die wesentlichen Dinge können jedoch mit Hilfe einfacher Methoden analysiert werden. Ausgangspunkt ist die sogenannte Molekularfeldtheorie, die sich an Hand eines einfachen Modells für den Ferromagneten leicht erläutern läßt.

Auf einem Gitter, zur Einfachheit ein Quadratgitter, sind auf jedem Gitterpunkt elementare Magneten oder Spins, die nur zwei Möglichkeiten der Orientierung haben. Man nennt solch ein Modell ein Isingmodell auf einem Quadratgitter. Wechselwirkung zwischen diesen Isingspins bestehen nur zu den nächsten Nachbarn. Da die Wechselwirkung ein Effekt der chemischen Bindung ist, ist die kurze Reichweite der Wechselwirkung keine schlechte Approximation. Die Energie ist somit eine Summe über die individuellen Energien benachbarter Spinpaare, wobei parallelen Spins die Energie $-J$ und antiparallelen Spins die Energie $+J$ gegeben wird:

$$E_{i,j} = -J S_i S_j \quad \text{mit} \quad S_i = \pm 1, S_j = \pm 1.$$

Es gibt also insgesamt vier Möglichkeiten für die beiden benachbarten Spins S_i und S_j , wobei die Parallelstellung von der Energie her begünstigt ist. Hat man zehn Spins, dann gibt es $2^{10} = 1024$ Möglichkeiten, wobei nur zwei total parallel geordnet sind. Je nach der räumlichen Anordnung der Spins muß man die Energie bestimmen und die 1024 Boltzmanngewichte zur Zustandssumme aufsummieren. Dies ließe sich mit einer Rechenmaschine ohne weiteres machen, nur ist bei einem Gitter von zehn der Rand wichtiger als das Innere. Nimmt man eine größere Anzahl von Spins, z.B. 100 Spins, wo der Rand nicht mehr so wichtig ist, dann geht das einfache Summieren nicht mehr. Deshalb hat man

die MONTE-CARLO-Methode ersonnen, die nur "Stichproben" macht, so daß man mit der Summation zu Ende kommen kann . . .

Man betrachtet nun einen Spin S_0 auf den ein äußeres Magnetfeld H wirkt, und rechnet die Wirkung der vier benachbarten Spins hinzu, so daß man ein effektives Feld H_{eff} erhält:

$$H_{eff} = H + J(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)/g\mu_B . \quad (*)$$

Das magnetische Moment $\mu_B = e\hbar/mc$ ergibt multipliziert mit dem g -Faktor die Energie des atomaren Spins S_0 im Magnetfeld H

$$E_{magn} = -g\mu_B S_0 H .$$

Die Größenordnung des Bohrschen Momentes ist etwa $\mu_B \propto 10^{-10} 10^{-27}/10^{-27} 10^{10} = 10^{-20}$ in cgs-Einheiten, so daß man ein Feld der Stärke $H = 10^4 = 1$ Tesla benötigt, um in die Größenordnung von $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16}$ zu kommen, was einer thermischen Energie von 1°K entsprechen würde. Für einen elektronischen Spin hätte man $g = 2$ und $S = 1/2$, dh. diese Faktoren ändern nichts an dieser groben Abschätzung. Man wird weiter unten sehen, daß J etwa die Größe der magnetischen Ordnungstemperatur angibt. Ist also ein Material bei Zimmertemperatur noch magnetisch, dann ist J/k_B mindestens 300° oder in Magnetfeldstärken ausgedrückt J/μ_B mindestens 300 Tesla groß. Diese riesigen Felder können also nicht von den magnetischen Momenten erzeugt werden, denn das Magnetfeld eines magnetischen Momentes μ_B im Abstand von 1\AA ist $10^{-20}/(10^{-8})^3 = 10^4$, also nur 1 Tesla. Soviel zu den Größenordnungen der Energien beim Magnetismus.

Um mit den Gl. (*) für das effektive Magnetfeld H_{eff} etwas anfangen zu können, setzt man den Mittelwert der Magnetisierung \bar{S}_i ein

$$\bar{H}_{eff} = H + J(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3 + \bar{S}_4)/g\mu_B = H + Jz\bar{S}/g\mu_B . \quad (**)$$

Dabei ist berücksichtigt worden, daß die Mittelwerte für alle Spins gleich sind, so daß mit der Anzahl der Nachbarn in der Formel für die gemittelte effektive Feldstärke \bar{H}_{eff} multipliziert werden muß. Für das Quadratgitter ist die Anzahl der nächsten Nachbarn $z = 4$.

Der Mittelwert der Magnetisierung[#] läßt sich leicht ausrechnen, wenn man das Magnetfeld kennt

$$\bar{S} = S \tanh\left(\frac{g\mu_B S H}{k_B T}\right) . \quad (+)$$

Ersetzt man nun das Magnetfeld H durch das effektive Feld \bar{H}_{eff} dann bekommt eine Gleichung für die Magnetisierung \bar{S}

$$\bar{S} = S \tanh\left(\frac{g\mu_B S H + Jz S \bar{S}}{k_B T}\right) , \quad (++)$$

die \bar{S} als Funktion der Temperatur T und des Magnetfeldes H bestimmt.

Diese Gleichung entspringt der Forderung nach einem konsistenten Wert für \bar{S} . Am einfachsten denkt man sich für ihre Lösung ein Iterationsverfahren. Man rät einen Wert $\bar{S}^{(0)}$ für \bar{S} , den man in (++) einsetzt, um einen neuen Wert $\bar{S}^{(1)}$ zu berechnen. Dann setzt man $\bar{S}^{(1)}$ ein und bekommt $\bar{S}^{(2)}$, usw. usf. . .

[#] Die Energie für den Spin in Magnetfeldrichtung ist $E_\uparrow = -g\mu_B S H$ und in Gegenrichtung $E_\downarrow = +g\mu_B S H$, so daß die Wahrscheinlichkeiten, daß der Spin in Richtung des Magnetfeldes zeigt $p_\uparrow \propto \exp(-E_\uparrow/k_B T)$ und entsprechend in Gegenrichtung $p_\downarrow \propto \exp(-E_\downarrow/k_B T)$ ist. Für den Mittelwert des Spins ist $\bar{S} = S(p_\uparrow - p_\downarrow)$, woraus sich

$$\bar{S} = S \frac{\exp(-E_\uparrow/k_B T) - \exp(-E_\downarrow/k_B T)}{\exp(-E_\uparrow/k_B T) + \exp(-E_\downarrow/k_B T)}$$

und damit die Formel (+) ergibt.

Man sieht sofort, daß für verschwindendes Magnetfeld $\bar{S} = 0$ eine Lösung der Gleichung (++) sein wird. Man sieht auch, daß man für große Temperaturen $k_B T \gg JzS$ und kleine Magnetfelder H mit $\tanh(x) = x - x^3/3 + \dots$ die Gleichung (++) linearisieren kann, weil das Argument x klein ist

$$\bar{S} = S \left(\frac{g\mu_B S H + Jz S \bar{S}}{k_B T} \right) = S \frac{g\mu_B S H}{k_B T} + \bar{S} \frac{T_c}{T},$$

wobei die Austauschkopplung J in eine Temperatur umgerechnet worden ist, dh. $Jz S^2 = k_B T_c$. Löst man nach \bar{S} auf, dann erhält man die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Momentes $g\mu_B \bar{S}$

$$g\mu_B \bar{S} = \frac{(g\mu_B S)^2}{k_B(T - T_c)} H = \chi(T) H$$

und damit die magnetische Suszeptibilität χ . Diese Suszeptibilität divergiert bei $T = T_c$. Für kleinere Temperaturen $T \leq T_c$ kann man offensichtlich die Gleichung (++) nicht linearisieren.

Mit dem weiter oben vorgeschlagenen Iterationsverfahren sucht man z.B. für $T_c/T = 1,5$ eine Lösung für diese Gleichung $x = \tanh(1,5 \cdot x)$, wobei $x = \bar{S}/S$ ist. Beginnt man mit $x_0 = 0.1$ dann erhält man:

$$0,1000 \rightarrow 0,1489 \rightarrow 0,2197 \rightarrow 0,3118 \rightarrow 0,4440 \rightarrow 0,5823 \rightarrow 0,7031 \rightarrow 0,7836 \rightarrow \\ 0,8260 \rightarrow 0,8452 \rightarrow 0,8532 \rightarrow 0,8564 \rightarrow 0,8577 \rightarrow 0,8582 \rightarrow 0,8584 \rightarrow \underline{0,8585} \dots$$

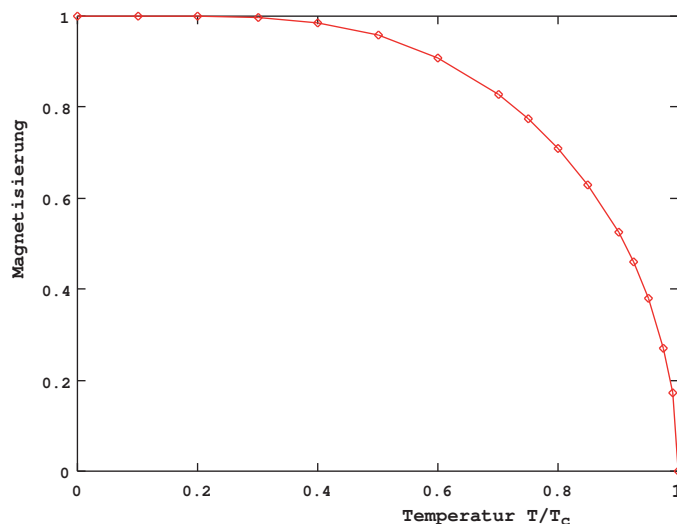
Man sieht also, daß man ein von Null verschiedenes \bar{S} bekommt, obwohl kein Magnetfeld wirkt. Insbesondere zeigt diese Iteration, daß für $T = 2T_c/3$ ein stabiler Wert für $\bar{S} = 0,8585 S$ erreicht wird. Nimmt man hingegen eine größere Temperatur als T_c , z.B. $T = 1,5 T_c$, dann strebt \bar{S} gegen Null:

$$0,1000 \rightarrow 0,0666 \rightarrow 0,0444 \rightarrow 0,0300 \rightarrow 0,0200 \rightarrow \dots \rightarrow \underline{0,0000}$$

Ohne Numerik kann man die Gleichung (++) in der Nähe von T_c untersuchen, indem man den kubischen Term von $\tanh(x)$ mit einbezieht. Man erhält mit $x = \bar{S}/S$

$$x = x \frac{T_c}{T} - \frac{x^3}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \rightarrow \begin{cases} x = \pm(T/T_c) \sqrt{3(T_c - T)/T_c}, & \text{wenn } T < T_c \\ x = 0, & \text{für alle } T \end{cases}$$

Aus den numerischen Iterationen wird man vermuten, daß $x = 0$ nur für $T > T_c$ eine stabile Lösung sein kann. Bleibt also festzustellen, daß die Molekularfeldgleichung (++) Lösungen für die Magnetisierung $g\mu_B \bar{S}$ bei Temperaturen unterhalb von T_c zuläßt, die von Null verschieden sind, obwohl kein externes Feld H vorhanden ist. Damit hat man ein einfaches Modell für den Ferromagnetismus.



\bar{S}/S als Funktion von T/T_c für $H = 0$ numerisch berechnet.

MAPLE: > for t from 0.1 by 0.1 to 0.9 do fsolve(tanh(x/t)/x - 1, x = 0.5) od;

§3 Freie Energie in Molekularfeldnäherung

Die Näherung des Molekularfeldes im vorherigen Abschnittes mag zwar plausibel erscheinen, wie sie sich formal in die Thermodynamik einordnet, muß noch klargestellt werden. Ausgangspunkt ist die freie Energie \mathcal{F}

$$\mathcal{F} = \mathcal{E} - T\mathcal{S} \quad \text{mit} \quad \mathcal{E} = \sum_i p_i E_i \quad \text{und} \quad \mathcal{S} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$$

Minimalisiert man die freie Energie unter der Nebenbedingung $\sum_i p_i = 1$, dann erhält man für die Wahrscheinlichkeiten $p_i = \exp(-E_i/k_B T)/Z$, wobei die Zustandssumme $Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ ist. Für die freie Energie erhält man damit $\mathcal{F} = -k_B T \ln Z$, wie wir in den vorherigen Abschnitten gesehen hatten.

Die Näherung besteht darin, vereinfachte Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeiten p_i zu finden. Die Annahme ist, daß es nur zwei Wahrscheinlichkeiten p_\uparrow und p_\downarrow zu bestimmen gibt, um eine brauchbare Näherung für die freie Energie zu bekommen. Die beiden Wahrscheinlichkeiten beziehen sich auf die parallele bzw. antiparallele Lage jedes Spins zum Magnetfeld, so daß

$$\begin{aligned} \bar{S} &= S(p_\uparrow - p_\downarrow) \\ S &= S(p_\uparrow + p_\downarrow) . \end{aligned}$$

Damit lassen sich die Wahrscheinlichkeiten durch den Mittelwert der Spinvariablen \bar{S} ausdrücken:

$$p_\uparrow = \frac{S + \bar{S}}{2S} \quad \text{und} \quad p_\downarrow = \frac{S - \bar{S}}{2S} .$$

Die freie Energie pro Spin, wobei N ihre Anzahl ist, läßt sich dann durch den etwas umständlichen Ausdruck angeben:

$$\frac{\mathcal{F}}{N} = -\frac{Jz\bar{S}^2}{2} - g\mu_B H \bar{S} + k_B T \left\{ \frac{S + \bar{S}}{2S} \ln \left(\frac{S + \bar{S}}{2S} \right) + \frac{S - \bar{S}}{2S} \ln \left(\frac{S - \bar{S}}{2S} \right) \right\} . \quad (*)$$

Der Mittelwert \bar{S} wird nun so bestimmt, daß \mathcal{F} minimalisiert wird, dh. die erste Ableitung von \mathcal{F} bezüglich \bar{S} muß verschwinden

$$\frac{1}{N} \frac{d\mathcal{F}}{d\bar{S}} = -Jz\bar{S} - g\mu_B H + \frac{k_B T}{2S} \ln \left(\frac{S + \bar{S}}{S - \bar{S}} \right) = 0 .$$

Löst man nach \bar{S} auf, dann erhält man die Molekularfeldgleichung des vorherigen Abschnittes mit $H_{eff} = Jz\bar{S} + g\mu_B H$

$$\frac{S + \bar{S}}{S - \bar{S}} = e^{-2S H_{eff}/k_B T} \quad \rightarrow \quad \bar{S} = S \frac{1 - e^{-2S H_{eff}/k_B T}}{1 + e^{-2S H_{eff}/k_B T}} = S \tanh(S H_{eff}/k_B T) .$$

Anstatt diese Gleichung zu lösen, ist es günstiger den Kurvenverlauf von \mathcal{F}/N nach Gl.(*) zu diskutieren, insbesondere in der Nähe der Übergangstemperatur $T_c = JzS^2/k_B$, wo der Mittelwert von \bar{S} klein sein sollte (vergl. die Formeln und die Figur am Ende des letzten Abschnittes). Zu diesem Zweck braucht man die Potenzreihenentwicklung von \mathcal{F}/N nach $x = \bar{S}/S$. Der Entropieterm läßt sich folgendermaßen entwickeln

$$\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} = -\ln 2 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} + \frac{x^6}{30} + \dots ,$$

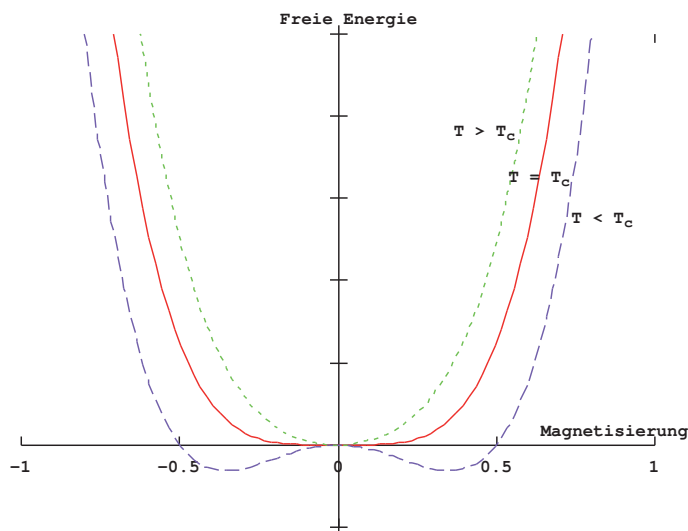
was sofort einzusehen ist, wenn man berücksichtigt, daß man für $x = 0$ den Wert $\ln(1/2)$ hat und die Ableitung einfach zu finden ist:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1+x}{2} \ln \frac{1+x}{2} + \frac{1-x}{2} \ln \frac{1-x}{2} \right) = \frac{1}{2} \ln \frac{1+x}{1-x} = x + \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} + \dots$$

Damit ist Potenzreihenentwicklung von (*)

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} \approx \frac{T - T_c}{2} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^2 + \frac{T}{12} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^4, \quad (**)$$

die viel besser überschaubar als der ursprüngliche Ausdruck ist. In der Skizze findet man die freie Energie $\mathcal{F}/k_B N$ als Funktion von \bar{S} für drei Temperaturen $T > T_c$, $T = T_c$ und $T < T_c$.



$\mathcal{F}/k_B N$ für drei verschiedene Temperaturen $T > T_c$, $T = T_c$ und $T < T_c$ und $H = 0$

Wie vorher muß man das Minimum der freien Energie (**) bestimmen

$$0 = (T - T_c) \frac{\bar{S}}{S} + \frac{T}{3} \left(\frac{\bar{S}}{S}\right)^3 \rightarrow \begin{cases} \bar{S}/S = \pm \sqrt{3(T_c - T)/T}, & \text{wenn } T < T_c \\ \bar{S}/S = 0, & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

und erhält Formeln wie am Ende des letzten Abschnittes. Da man das Minimum der freien Energie finden muß, ist die Auswahl der Lösungen eindeutig (siehe Skizze!). Außerdem kann man jetzt ohne weitere Schwierigkeiten die freie Energie ausrechnen, wenn man die eben berechneten Werte für \bar{S}/S einsetzt:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} = \frac{\sqrt{3}(T - T_c)^2}{T} \begin{cases} 1 & \text{wenn } T < T_c \\ 0 & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

Damit kann man die spezifische Wärme als zweite Ableitung nach der Temperatur berechnen. Wenn man die Formel $\mathcal{C} = -T \partial^2 \mathcal{F} / \partial T^2$ verwendet, kann man die Temperatur T im Nenner der obigen Formel konstant und gleich T_c setzen. Man erhält einen Sprung in der spezifischen Wärme

$$\frac{\mathcal{C}}{N} = 2\sqrt{3}k_B \begin{cases} 1 & \text{wenn } T < T_c \\ 0 & \text{wenn } T > T_c \end{cases}$$

Experimentell sieht man bei Magneten immer eine leichte Singularität in der spezifischen Wärme. Da für $T > T_c$ das magnetische System schon anfängt sich zu ordnen, ist die spezifische Wärme nicht wirklich Null für $T > T_c$. Diese Vorordnung zum Ferromagneten hatte man schon im vorherigen Abschnitt bemerkt, die magnetische Suszeptibilität wurde ∞ wenn man sich der kritischen Temperatur T_c nähert. Die Molekularfeldapproximation ist also nur eine recht grobe Näherung ...