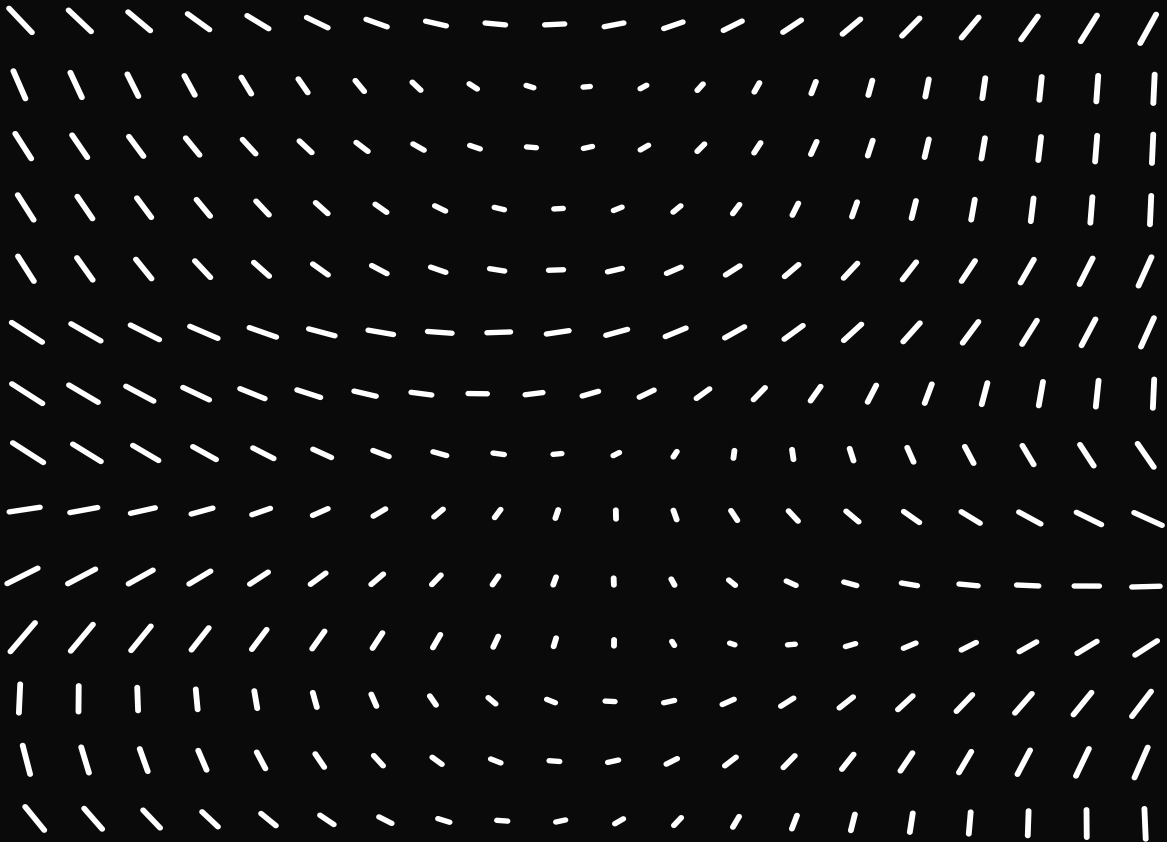


Statistische Physik Theo Fb

Th. Schwetz-Mangold (KIT SS2021)

VO 12: Klassifizierung von Phasenübergängen Ideales Spinsystem



Phasenübergänge

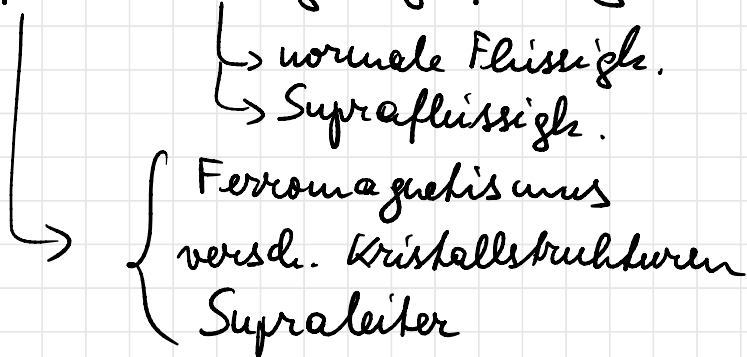
Systeme mit Wechselwirkungen

zwischen d. Teilchen $\leftrightarrow$ "ideale" Syst.
ohne WW

- $\rightarrow$ allg. Klassifizierung
- $\rightarrow$ Spinsysteme - Ferromagnetismus
- $\rightarrow$ Van der Waals Gas

Klassifizierung von Phasenübergängen

Bsp.: fest - flüssig - gasförmig - Plasma



Bose-Einstein Kondensation

WS: gegeben $T, P: \mu(T, P)$

bzw. freie Enthalpie $G = N\mu(T, P)$

Phase mit kleinsten μ (od. G) entspricht dem Gleichgewichtszustand

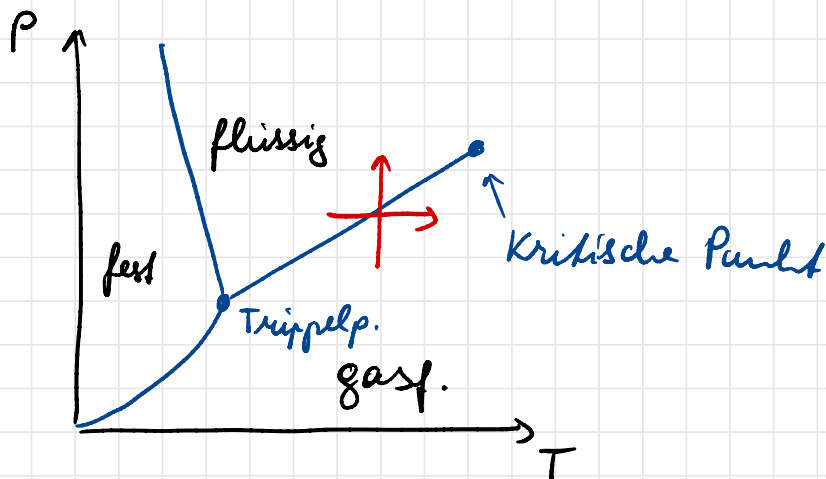
(reale Syst.: metastabile Zustände)

Phasen A und B:

$$\mu(P, T) = \min[\mu_A(P, T), \mu_B(P, T)]$$

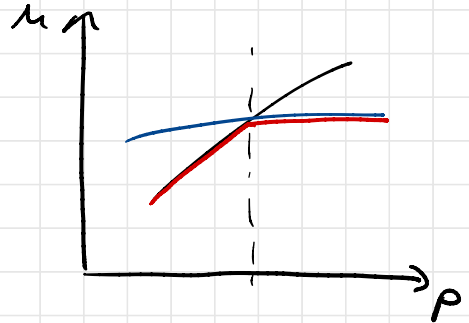
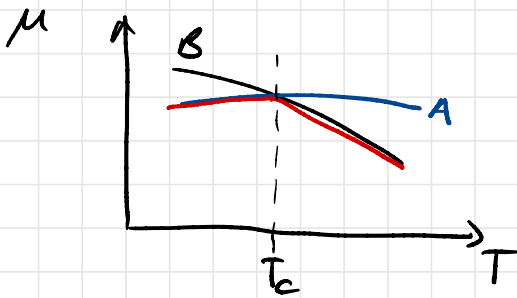
Phasenübergang bei $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$

Linie im P - T Diagramm $P = P(T)$



betr. Phasenübergang bei konstantem
 T oder P - i. A. sind Ableitungen
 nicht stetig am Übergang

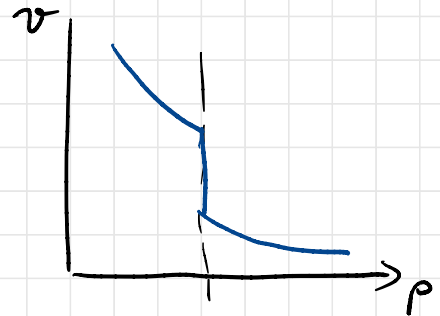
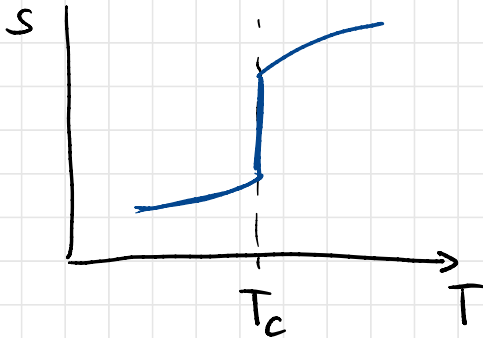
$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_P \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial P}\right)_T$$



$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \Delta S \neq 0$$

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$

$$\Rightarrow \Delta v \neq 0$$



$\Rightarrow$ Phasenübergang 1. Ordnung

am kritischen Punkt: $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T}\right)_p$

aber $\left(\frac{\partial^2 \mu_A}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_B}{\partial T^2}\right)_p$

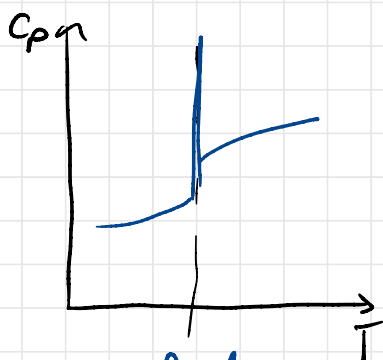
$\Rightarrow$ Übergang 2. Ordnung

allg.: Übergang n-ter Ordnung: (Ehrenfest)

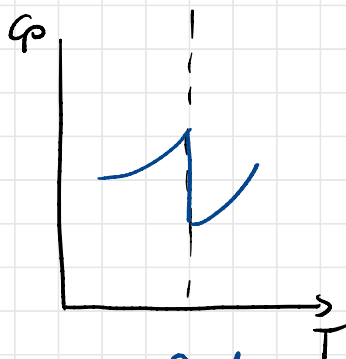
$\left(\frac{\partial^n \mu}{\partial T^n}\right)$ ist unstetig und

$\left(\frac{\partial^m \mu}{\partial T^m}\right)$ stetig für $m < n$

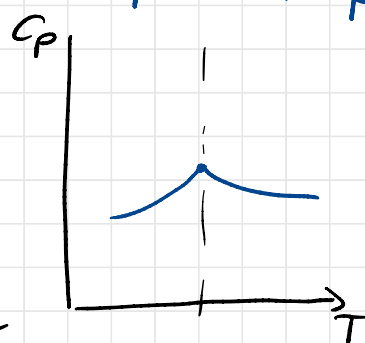
Bsp.: spezifische Wärme: $c_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p$



1. Ordnung



2. Ordnung



3. Ordnung

„moderne“ Klassifizierung:

wählt einen Ordnungsparameter Ψ

z.B.: $\rightarrow$ Volumen (fest-flüssig)

$\rightarrow$ Magnetisierung (Ferro-/Paramagn.)

$\rightarrow$ Anz. d. kondensierten Atome
(Bose-Einst. Kondensierung)

wenn Ψ am Phasenübergang

$\left\{ \begin{array}{ll} \text{unstetig:} & 1. \text{ Ordnung} \\ \text{stetig:} & 2. \text{ Ordnung} \end{array} \right.$

Mikroskopische Beschreibung von Phasenüberg.

Hamiltonoperator $H(V, N) \rightarrow E_r(V, N)$

$$\Rightarrow Z(T, V, N) = \sum_r \exp(-\beta E_r(V, N))$$

$$\Rightarrow F = -kT \ln Z \Rightarrow G = N\mu(P, T)$$

$\Rightarrow$ Phasenüberg.

Ableitung von μ unstetig $\Rightarrow$

Abl. auch von z unstetig

(höhere Abl. singulär!)

aber $e^{-\beta E_n}$ ist analyt. Funktion $\rightarrow$
beliebig oft differenzierbar für $T > 0$

$\Rightarrow$ Abl. von z kann nur für
unendliche Summe divergieren

Bsp: $\cdot) \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$ diverg. für $q \rightarrow 1$

$\cdot) \text{ Bose-Gas: } g = \frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{e=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu e}}{e^{\frac{3}{2}e}}$

$\frac{\partial S}{\partial T} \propto \frac{\partial S}{\partial \beta} \propto \sum_{e=1}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu e}}{e^{\frac{3}{2}e}} \rightarrow \text{diverg. für } |\mu| \rightarrow 0$

Formal: Phasenübergang nur für
unendliche Systeme

$N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, g = \frac{N}{V} = \text{const.}$

" thermodyn.
limit "

in endlichen Systemen: Unstetigkeiten
ausgeschnitten / abgerundet
 $\Rightarrow$ für $N \sim 10^{24}$ irrelevant!

Para-, Ferromagnetismus

- > ideales Spinsyst. (Paramagn.)
- > WW zw. Spins $\rightarrow$ Ferromagn. (Weissches Modell) $\rightarrow$ Phasenüberg., spontane Symmetriebrechung

Ideales Spinsystem

Teilchen Masse m , Ladung q , Spin $\vec{S}$

$\Rightarrow$ magnet. Moment $\vec{\mu} = \mu \vec{S}$

$$\mu = g \frac{q \hbar}{2mc}$$

$$\vec{\mu} = -2 \mu_B \vec{S}$$

Bsp. Elektron: $q = -e$, $g \approx 2$ $\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e c}$

Boltzschs Magneton

hier $\mu / \mu_B \neq$ chem. Potential!

äußeres Magnetfeld $\vec{B}$: $\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

sei $\vec{B} \parallel z$ -Richt. $\Rightarrow S_z = \pm \frac{1}{2}$

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = 2\mu_B B S_z = \pm \mu_B B$$

System aus N Elektronen $\downarrow S_{z_i} = \pm \frac{1}{2}$

Mikrozust.: $r = (S_{z_1}, S_{z_2}, \dots, S_{z_N})$

„ideal“: keine Wechselwirkung zw. Spins

$$H = - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = 2\mu_B \sum_i \hat{S}_i \cdot \vec{B}$$

$$E_r(B, N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N 2\mu_B B S_{z_i}$$

$$Z(T, B, N) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{S_{z_1}} \dots \sum_{S_{z_N}} e^{-\beta \varepsilon_1} \dots e^{-\beta \varepsilon_N}$$

$$= \left(\sum_{S_z = \pm \frac{1}{2}} e^{-2\mu_B B S_z} \right)^N = z_1(T, B)^N$$

kein Faktor $\frac{1}{N!}$ weil Elektronen auf Gitter lokalisiert

ein-Teilchen Zustandssumme:

$$Z_1(T, B) = \sum_{S_z = \pm \frac{1}{2}} e^{-2\mu_B B S_z} = 2 \cosh(\beta \mu_B B)$$

Wahrscheinlichk. für parallel (+), antiparallel (-)
Einstellung eines Spins:

$$P_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \Rightarrow P_{\pm} = \frac{e^{\mp \beta \mu_B B}}{2 \cosh(\beta \mu_B B)}$$

$\Rightarrow$ mittlere magn. Moment eines Teilchens

$$\begin{aligned} \underline{\bar{\mu}} &= -2\mu_B \bar{S}_z = -2\mu_B \left(\underset{\downarrow \frac{1}{2}}{S_+ P_+} + \underset{\downarrow -\frac{1}{2}}{S_- P_-} \right) = \mu_B (P_- - P_+) \\ &= \underline{\mu_B \tanh(\beta \mu_B B)} \end{aligned}$$

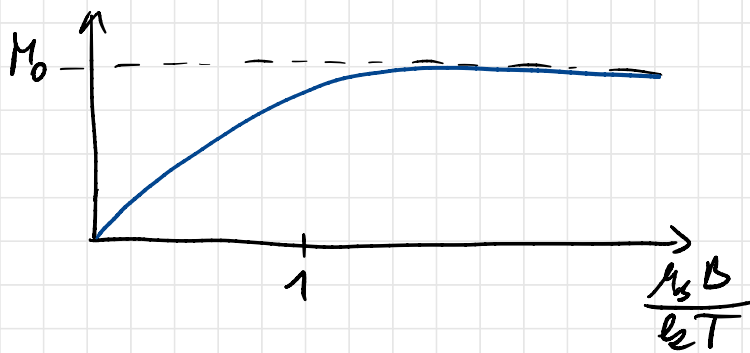
verallgem. Kraft zu B:

$$X_B = - \frac{\partial E_k}{\partial B} = - \sum_{i=1}^N 2\mu_B B \bar{S}_z = N \bar{\mu} = VM$$

$\Rightarrow$ Magnetisierung:

$$M \equiv \frac{N}{V} \bar{\mu} = \frac{\text{magn. Mom.}}{\text{Volumen}}, \quad \boxed{M_0 = g \mu_B}$$

$$\Rightarrow \underline{M = g \bar{\mu} = M_0 \tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right) = M(B, T)}$$



M_0 ...
maximale
Magnetisierung

für $\frac{\mu_B B}{kT} \ll 1$: $\tanh y \approx y$ für $y \ll 1$

$$\Rightarrow M \approx M_0 \frac{\mu_B B}{kT} \propto B \dots$$

"paramagnetisch" ($M \rightarrow 0$ für $B \rightarrow 0$)

magn. Suszeptibilität:

$$\chi_m = \frac{\partial M}{\partial B}$$

$$\Rightarrow \chi_m \approx \frac{M_0 \mu_B}{kT} \propto \frac{1}{T} \quad \text{für } T \gg T_m \equiv \frac{\mu_B B}{k}$$

Curie-Gesetz

Energie: $E = \overline{E_x} = 2 N \mu_B B \overline{S_z} = -N \mu_B B$
 $= -VMB = E(T, B)$

für geg. T, B : Gleichgewichtszustand:

$$F(T, B) = E - TS = -VMB - TS \rightarrow \text{minimal}$$

(für V, N konstant)

$\Rightarrow -VMB$: M möglichst groß $\Rightarrow$
 Spins parallel ausrichten

$-TS$: S möglichst groß $\Rightarrow$
 Spins zufällig

$\Rightarrow$ bei großem B : erster Term dominiert
 — " — T : zweiter — " —