

Faseovergangen

Ralf Simons

30-04-2024



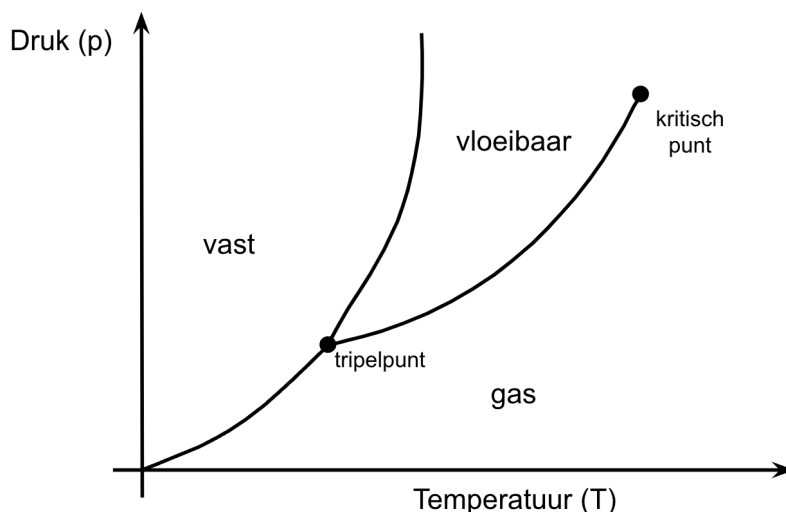
Oude Sterrewacht en Witte Singel (14 februari 2021)

Inhoud

1	Fase en fase diagrammen	3
2	Een beetje thermodynamica ...	7
2.1	Hoofdwetten	7
2.2	Warmtecapaciteit	9
2.3	Gibbs vrije energie	10
3	Classificatie van faseovergangen	13
4	Landau theorie	16
4.1	Spontane symmetriebreking	16
4.2	Ordeparameter	17
4.3	Gibbs vrije energie	18
4.3.1	Faseovergang 2e orde	19
4.3.2	Faseovergang 1e orde	23
5	Faseovergangen in het universum	30
5.1	Vals vacuüm verval	30
5.2	Unificatie van fundamentele krachten	31
6	Samenvatting	33
7	Literatuur	34

1 Fase en fase diagrammen

Een fase is de verschijningsvorm van een stof met homogene chemische en fysische eigenschappen. Heel bekend zijn de aggregatietoestanden: vast, vloeibaar en gasvormig. Een fase diagram is een grafische weergave van de verschillende fasen die in een gegeven materiaal onder verschillende omstandigheden aanwezig zijn. We zien hier een druk-temperatuurdiagram:



In dit fase diagram van aggregatietoestanden zijn twee punten belangrijk:

- Boven het kritisch punt is er geen duidelijke scheiding meer tussen vloeistof- en gasfase.
- Het tripelpunt markeert de unieke combinatie van druk en temperatuur waarbij de drie fasen van de stof in evenwicht zijn.

Een faseovergang is de overgang van de ene fase van een stof naar een andere fase. In het diagram boven behoort elke lijn tussen twee vlakken (fasen) bij een bepaalde faseovergang.

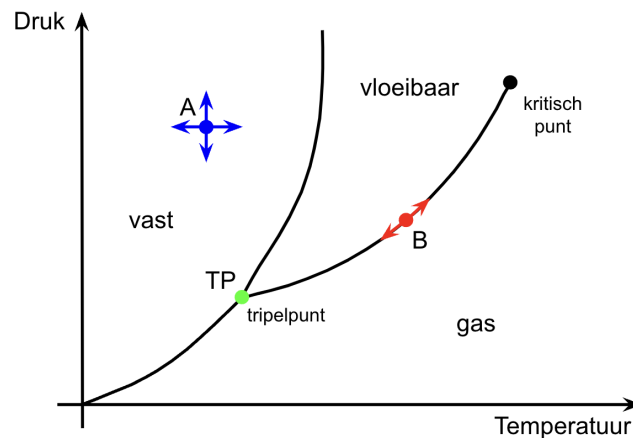
Naast deze faseovergangen tussen de aggregatietoestanden vast, vloeibaar en gasvormig zijn er nog andere overgangen in de natuurkunde bekend. Hier een paar voorbeelden:

- paramagnetisch naar ferromagnetisch
- normaal- naar supergeleidend
- normaal- naar superfluïde

De fasenregel van Gibbs is een principe in de thermodynamica dat de relatie tussen het aantal vrijheidsgraden (n), fasen (f) en componenten (c) van een systeem beschrijft. De regel is genoemd naar de Amerikaanse chemicus Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903), die belangrijke bijdragen heeft geleverd aan de thermodynamica.

$$n = c - f + 2 \quad (1)$$

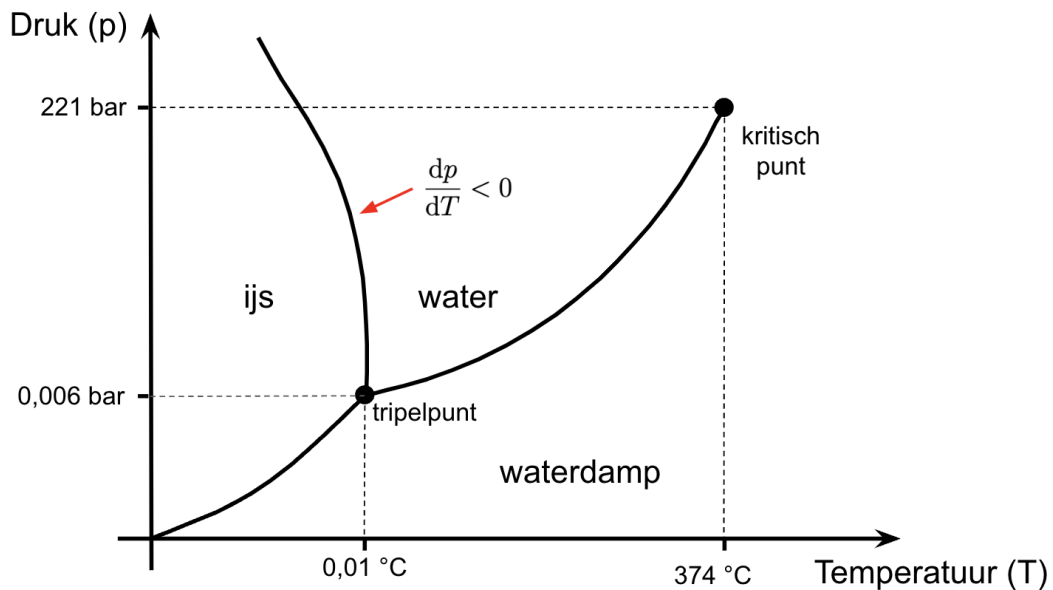
Het volgende diagram illustreert hoe deze regel werkt:



Wij hebben een systeem met alleen één component ($c = 1$). Bij het punt A zitten we in de vaste fase ($f = 1$). We kunnen dan zowel de druk als ook temperatuur onafhankelijk van elkaar veranderen en we blijven in de vaste fase. Dus het aantal vrijheidsgraden is $n = 2$. Daarentegen ligt punt B op de lijn waar twee fasen (vast en gasvormig) naast elkaar bestaan. Willen we op deze lijn blijven dan kunnen we niet meer druk en temperatuur onafhankelijk van elkaar veranderen. Het aantal vrijheidsgraden is gereduceerd tot $n = 1$. Bij het tripelpunt TP komen drie fasen bij elkaar ($f = 3$). Dit gebeurt bij een specifieke druk en een specifieke temperatuur. Daarom is het aantal vrijheidsgraden dan $n = 0$. De volgende tabel geeft dit weer.

Punt	c	f	n
A	1	1	2
B	1	2	1
TP	1	3	0

Het fasediagram van water (H_2O) is onderaan te zien. De druk en temperatuur van het kritisch punt en het tripelpunt worden in dit diagram aangegeven.



De lijnen die twee fasen van elkaar scheiden worden door de Clapeyron-vergelijkingen beschreven. Als voorbeeld geven we hier deze vergelijking weer voor de overgang van water naar ijs:

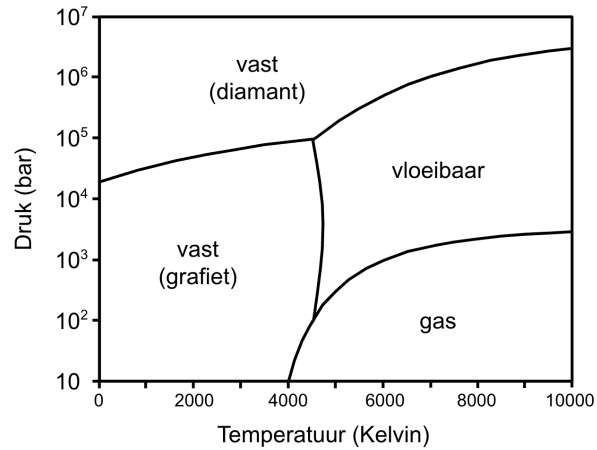
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_{\text{water}} - S_{\text{ijs}}}{V_{\text{water}} - V_{\text{ijs}}} \quad (2)$$

De entropie¹ van water (S_{water}) is groter dan de entropie van ijs (S_{ijs}). (De watermoleculen in ijs tonen een hogere orde dan in water. Een hogere maat van orde komt overeen met een lage entropie.) De teller is dus positief. Maar het volume van water (V_{water}) is kleiner dan dit van ijs (V_{ijs}): Ijs drijft op water. Daarom is de noemer negatief. Dit betekent dat: $dp/dT < 0$ ofwel de coëxistentie-lijn van water en ijs heeft een negatieve stijging². Dit is bijzonder. Bij een gegeven temperatuur kun je door drukverhoging ijs vloeibaar maken. Bij andere stoffen heeft deze lijn een positieve stijging (zie het standaard fasediagram op pagina 3).

¹Het begrip entropie wordt in hoofdstuk 2.1 nog verder toegelicht.

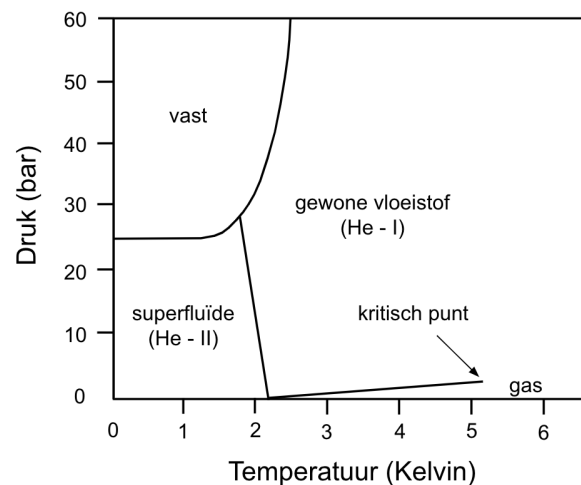
²Voor drukken boven 10 kbar (niet te zien in het diagram bovenaan) is het wel zo dat dp/dT weer positief wordt. Op de exoplaneet Gliese 436b kun je ondanks een oppervlakte-temperatuur van 439 °C schaatsen. De druk is wel groter dan 200 kbar.

Naast faseovergangen tussen vast, vloeibaar en gasvormig zoals bij water zijn er ook stoffen waar je een overgang kunt hebben tussen verschillende vaste aggregatietoestanden. Een voorbeeld hiervoor is koolstof. De twee vaste fasen zijn grafiet en diamant:



Op planeten zoals Jupiter en Saturnus regent het diamanten. In hoge lagen wordt door blikseminslagen uit methaan (CH_4) eerst atomaire koolstof, die dan in grafiet wordt gebonden. Bij het neerdalen wordt de druk zo groot dat het grafiet in diamant verandert. Een animatie van dit proces is hier te zien: <https://www.youtube.com/watch?v=xitkmOZYr1U>

Het is ook mogelijk dat je twee fluïde fasen hebt. Helium (^4He) heeft een gewone vloeibare fase (He - I) en een superfluïde fase (He - II). De superfluïde fase wordt gekenmerkt dat de stroperigheid (viscositeit) helemaal verdwijnt. Dit gebeurt bij een temperatuur van 2,174 Kelvin (het lambdapunt).

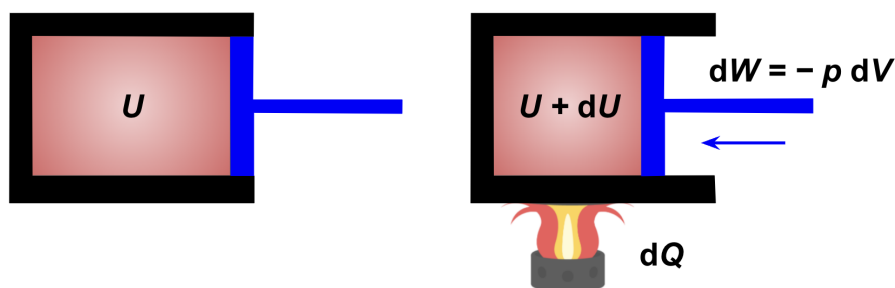


2 Een beetje thermodynamica ...

Faseovergangen zijn belangrijke processen in de thermodynamica. Om ze goed te kunnen begrijpen is het daarom belangrijk dat hier een paar belangrijke wetten en definities van deze theorie behandeld worden. Het zijn de eerste en tweede hoofdwet van de thermodynamica, de definitie van de warmtecapaciteit en de Gibbs vrije energie.

2.1 Hoofdwetten

Een systeem heeft de inwendige energie U . Het is de som van alle vormen van energie die in het systeem aanwezig zijn, zoals de bindingsenergie en bewegingsenergie van de moleculen. We kunnen deze interne energie bv. verhogen door de toevoer van warmte (dQ) en/of arbeid aan het systeem te verrichten (dW). Voor de arbeid dW kunnen we ook schrijven: $dW = -p dV$. Hierbij is p de druk en dV is de verandering van het volume. Wanneer het volume kleiner wordt ($dV < 0$), dan is dW positief. Bij een positieve dW wordt arbeid aan het systeem verricht. (Bij een negatieve dW verricht het systeem arbeid aan de omgeving.)



De wiskundige formulering van de eerste wet van de thermodynamica is als volgt:

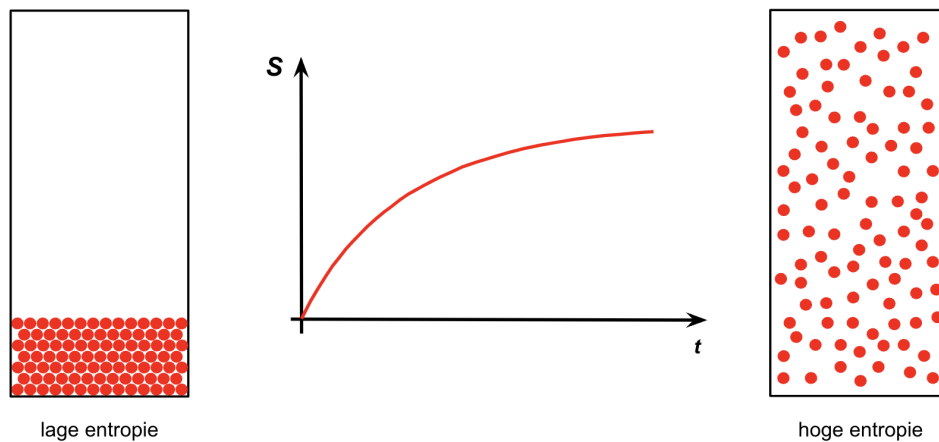
$$dU = dQ + dW = dQ - p dV \quad (3)$$

In de literatuur wordt het "d" bij de warmte Q en arbeid W vaak vervangen door een δ . De redenen hiervoor is dat warmte en arbeid geen toestandsgröotheden zijn. Zij hangen af van het gevolgde traject tussen begin- en eindtoestand. Deze wegafhankelijkheden heffen elkaar op, zodat U wel een toestandsgröothed is.

De eerste hoofdwet suggereert dat je zomaar de ene energievorm in een andere energievorm kunt omzetten. Maar dit is niet waar. Het is

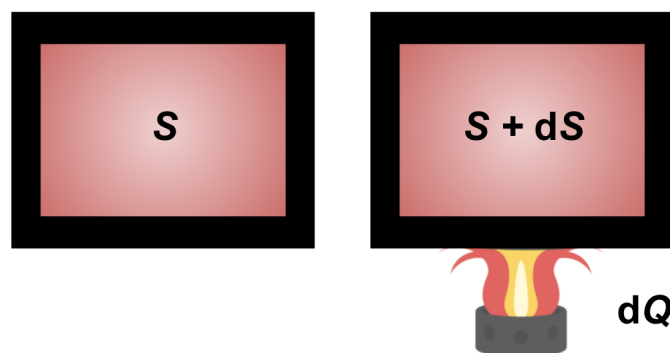
namelijk heel eenvoudig arbeid volledig in warmte om te zetten (dit proces heet dissipatie), maar niet andersom.

Het is mogelijk deze onvolledigheid in de thermodynamische theorie weg te nemen door een nieuwe toestandsfunctie in te voeren: de entropie S . Entropie is een maat voor de wanorde in een systeem. De tweede wet van de thermodynamica stelt dat in natuurlijke processen, waarin energie wordt omgezet van de ene vorm naar de andere, de totale entropie van het systeem en zijn omgeving altijd toeneemt. Met andere woorden, systemen hebben de neiging om naar een toestand van hogere wanorde te evolueren.



Voeg je aan een systeem de warmte dQ toe dan geldt voor de toename van de entropie dS bij een temperatuur T :

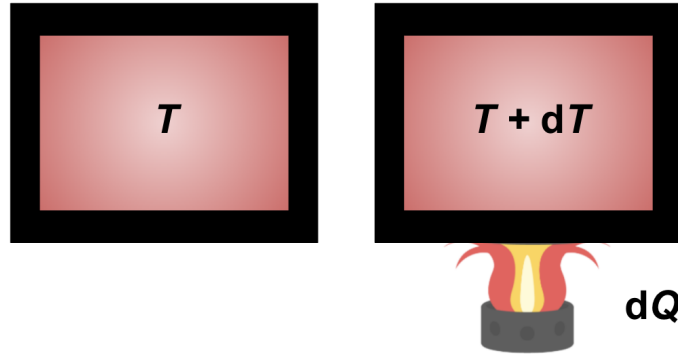
$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (4)$$



Het isgelijktteken in vergelijking [4] geldt alleen dan wanneer het een geïdealiseerd reversibel proces is. Voor een irreversibel proces is de toename van de entropie dS groter dan dQ/T .

2.2 Warmtecapaciteit

De warmtecapaciteit van een voorwerp is in de thermodynamica het vermogen van dat voorwerp om energie in de vorm van warmte op te slaan. Voert men warmte dQ aan een systeem toe, dan zal daardoor meestal³ de temperatuur van T naar $T + dT$ stijgen.



De definitie van warmtecapaciteit C is:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (5)$$

Voor een reversibel proces is $dQ = TdS$ (zie vergelijking [4]). Daarom kunnen we dan schrijven:

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (6)$$

De warmtecapaciteit is verschillend voor een meting bij een constante druk p en een meting bij een constant volume V . Om dit aan te geven wordt een subscript toegevoegd: C_p en C_V

Een aanwijzing voor het optreden van een faseovergang is een piek in de warmtecapaciteit bij het doorlopen van een temperatuurtraject bij constante warmtetoevoer.

³We gaan in hoofdstuk 3 zien dat bij faseovergangen van de 1e orde de temperatuur bij toevoer van warmte niet stijgt. We spreken dan van latente warmte. De warmtecapaciteit wordt dan in feite oneindig.

2.3 Gibbs vrije energie

Wanneer je een bakje met ijsklontjes uit de vriezer halt, dan gaat het ijs smelten. Je kunt je afvragen hoe je kunt bepalen of een faseovergang spontaan gaat gebeuren. Met behulp van de thermodynamische toestandsfunctie Gibbs vrije energie (G) kan deze vraag eenvoudig beantwoord worden⁴.

De definitie van de Gibbs vrije energie G is als volgt:

$$G = U - T S + p V \quad (7)$$

Hierbij is U de inwendige energie, T is de temperatuur, S is de entropie, p is de druk en V is het volume.

Voor een kleine verandering dG geldt dan:

$$\begin{aligned} dG &= dU - d(T S) + d(p V) \\ &= dU - T dS - S dT + V dp + p dV \end{aligned}$$

De eerste hoofdwet van de thermodynamica is: $dU = T dS - p dV$
Daarom kunnen we schrijven:

$$\begin{aligned} dG &= T dS - p dV - T dS - S dT + V dp + p dV \\ &= -S dT + V dp \end{aligned} \quad (8)$$

In de thermodynamica heb je een hele familie van toestandsfuncties. Het zijn de inwendige energie U die we al van de eerste hoofdwet kennen. Dan zijn er nog de enthalpie H , de Helmholtz vrije energie F (soms ook met A afgekort) en de al genoemde Gibbs vrije energie G .

Waarom zijn deze toestandsfuncties interessant?

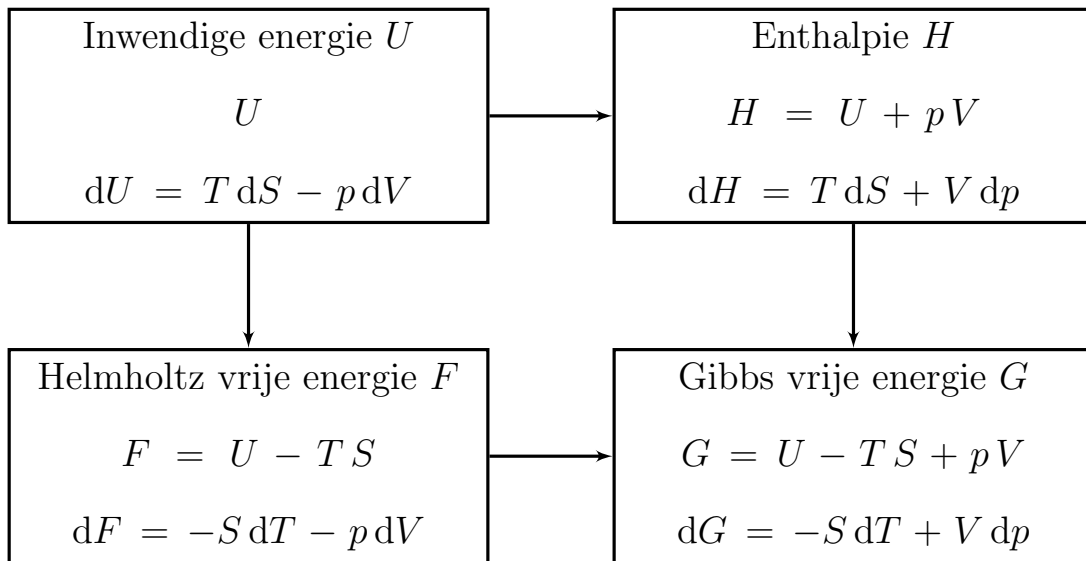
- Enthalpie H : Het enthalpieverschil tussen twee toestanden bij constante druk is gelijk aan de totale opgenomen of afgestane hoeveelheid warmte.
- Helmholtz vrije energie F : We kijken naar een systeem dat via een omkeerbaar proces bij constante temperatuur van een toestand met hoge energie naar een toestand met lage energie overgaat. Het verschil in de vrije energieën van deze twee toestanden geeft aan welk deel van de energie voor arbeid gebruikt kan worden.

⁴Er worden ook andere namen hiervoor gebruikt zoals Gibbsenergie, Gibbs-functie of vrije enthalpie.

- Gibbs vrije energie G : Ieder thermodynamisch systeem streeft naar het minimum van G . Voor lage temperaturen bepaalt de inwendige energie het minimum van een fase. Voor hoge temperaturen wordt de entropie dominant. Met behulp van deze functie kan de vraag of een proces spontaan zal verlopen eenvoudig beantwoord worden:

Bij een constante druk is een proces spontaan als G afneemt.

Het diagram onderaan laat het verband tussen deze functies zien:



Bij een constante druk p geldt voor de eerste afgeleide van G (zie vergelijking [8]):

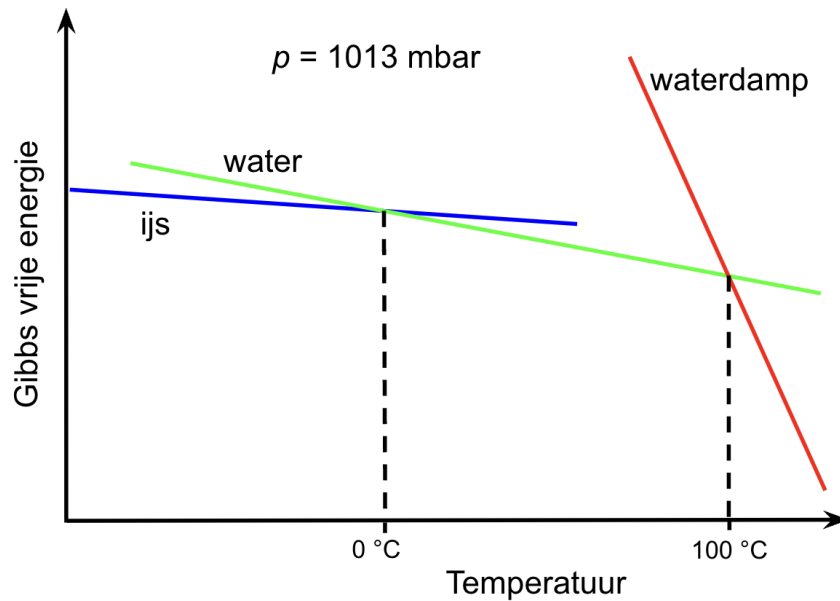
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S < 0 \quad (9)$$

De uitkomst is altijd negatief omdat de entropie S altijd positief is. Kijken we bv. naar water dan is het zo dat de entropie van de gasfase $S_{\text{waterdamp}}$ veel veel groter is dan de entropie van de vloeibare fase S_{water} en deze is weer groter dan die van de vaste fase S_{ijs} .

$$S_{\text{waterdamp}} \gg S_{\text{water}} > S_{\text{ijs}}$$

Wanneer we de Gibbs vrije energieën voor de drie fasen in een diagram weergeven dan zie we dat de lijnen elkaar snijden (zie volgende pagina). De druk is hierbij constant. Deze snijpunten zijn de faseovergangen. Bij kamertemperatuur (ca. 20 °C) is de Gibbsenergie voor de vloeibare fase (water) kleiner is dan die voor de vaste fase (ijs).

Dus de ijsblokjes uit de vriezer gaan spontaan smelten omdat dan de Gibbsenergie afneemt.



In dit diagram zijn de Gibbsenergieën van de vaste, vloeibare en gasvormige fase weergegeven als rechte lijnen. Dit zou betekenen dat de entropie van de fasen onafhankelijk van de temperatuur is. In feite hebben deze lijnen een (lichte) negatieve kromming. Voor de tweede afgeleide van G geldt namelijk (met behulp van vergelijking [6]):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (10)$$

Omdat de warmtecapaciteit C_p en de temperatuur T altijd positief zijn is de tweede afgeleide van G dan altijd negatief.

De verandering van de Gibbsenergie bij de faseovergang wordt gebruikt om faseovergangen te classificeren. Hierover gaat het volgende hoofdstuk.

3 Classificatie van faseovergangen

De Leidse hoogleraar voor theoretische natuurkunde Paul Ehrenfest (1880 - 1933) heeft een classificatie van faseovergangen gedefinieerd⁵: Een faseovergang van de n -de orde heeft de volgende eigenschappen:

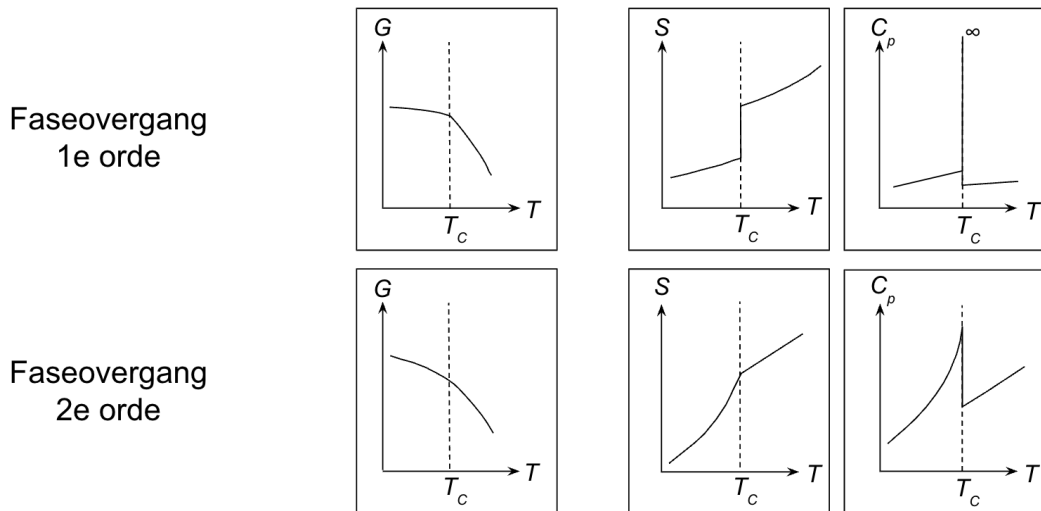
- De eerste $(n-1)$ -afgeleiden van de Gibbsenergie G naar T zijn continu.
- De n -de afgeleide van G naar T is discontinu.

Relevant zijn in feite alleen maar faseovergangen van de 1e en 2e orde. Bij constante druk p geldt (zie vergelijkingen [9] en [10]) voor de entropie S en de warmtecapaciteit C_p :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{en} \quad C_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$$

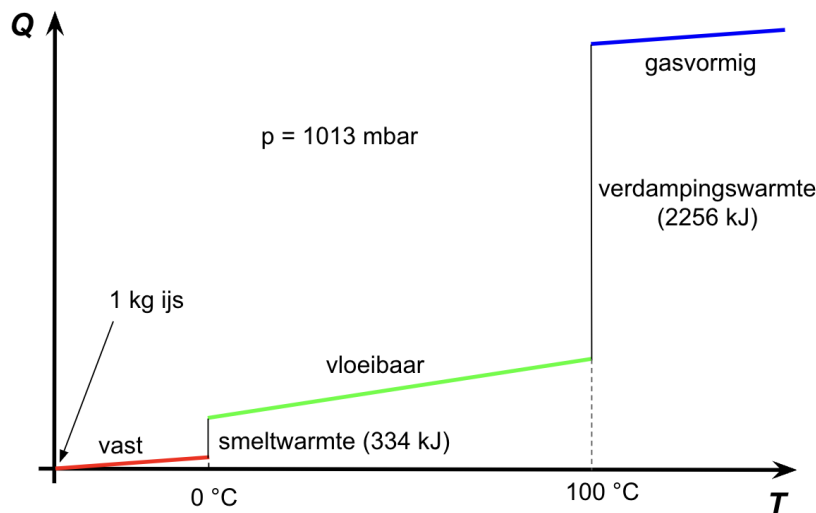
Voor een faseovergang van de 1e orde is G bij de overgangstemperatuur T_c continu, de entropie S is discontinu en de isobare warmtecapaciteit C_p wordt daar zelfs oneindig. Dit betekent dat alhoewel er warmte wordt toegevoerd de temperatuur niet stijgt. We spreken dan van latente (= verborgen) warmte.

Bij een faseovergang van de 2e orde zijn zowel G als ook S bij T_c continu. De warmtecapaciteit C_p is discontinu.



⁵P. Ehrenfest, "Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials." Proc. Royal Acad. Amsterdam 36 (1933), 153-157 (Commun. Kamerlingh Onnes Inst. Leiden, Suppl. 75b).

Bij een faseovergang van de 1e orde blijft dus de temperatuur constant zelfs als er warmte wordt toegevoerd of afgevoerd. De meest bekende voorbeelden hiervoor zijn de overgangen bij water: die van ijs naar vloeibaar water en van water naar waterdamp. Wanneer je bv. 1 kg ijs bij -40° begint op te warmen dan zal eerst de temperatuur van het ijs stijgen tot 0°C . Om dit ene kilogram ijs dan te smelten heb je 334 kJ nodig. Hierbij blijft het ijs-water mengsel bij 0°C . Verdere toevoer van energie warmt het water op tot 100°C . En dan heb je een enorme hoeveelheid energie nodig (2256 kJ) om het water te verdampen. Dit is schematisch weergegeven in het volgende diagram.



Zoals beschreven worden faseovergangen van de 1e orde door latente warmte gekenmerkt. Bij faseovergangen van de 2e orde is dit niet het geval. Tussen faseovergangen van de 1e en 2e orde bestaat nog een ander verschil: Bij een overgang van de 1e orde speelt het proces van nucleatie een belangrijke rol. Hierbij ontstaan nieuwe fasekernen (of "nuclei"). Dit zijn kleine clusters van atomen, moleculen of ionen, die de kiemen vormen van de nieuwe fase. Daarentegen beginnen zich onmiddellijk nieuwe fasen bij continue faseovergangen (tweede orde) te vormen.

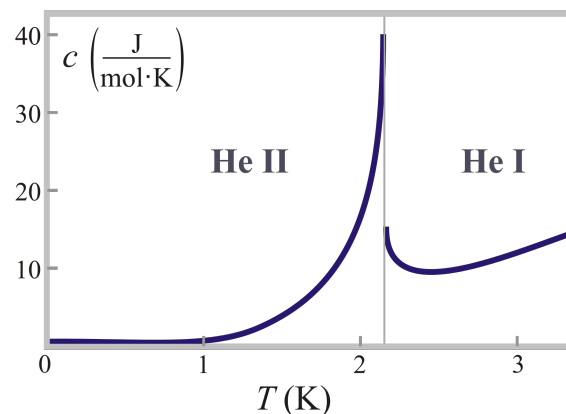
Hier een paar voorbeelden voor 2e orde overgangen:

- Ferromagneet naar paramagnetische fase: Tijdens deze overgang wordt de magnetisatie van het materiaal, dat de ordeparameter⁶ is, tot nul gereduceerd. Een voorbeeld hiervan is de overgang van ferromagnetisch ijzer naar paramagnetisch ijzer bij de Curietemperatuur.

⁶In het hoofdstuk 4 wordt de betekenis van de ordeparameter bij faseovergangen behandeld.

- Supergeleiding: Bij de overgang van een normaal geleidend materiaal naar een supergeleidend materiaal bij de kritische temperatuur wordt de elektrische weerstand van het materiaal tot nul gereduceerd.
- Superfluiditeit: Helium (om precies te zijn ^4He) heeft beneden een temperatuur van 2,174 Kelvin geen stroperigheid (viscositeit) meer (zie ook pagina 6). Dit is de overgang van de normaalfluide naar de superfluide fase. De overgangstemperatuur wordt lambdapunt genoemd.

In 1908 was het Heike Kamerlingh Onnes (1853 - 1926) gelukt om helium vloeibaar te maken. Hij ontdekte de supergeleiding in 1911. Hij was er niet in geslaagd om helium in de vaste fase te brengen. De opvolger van Kamerlingh Onnes was Willem Keesom (1876 - 1956). In 1926 was Keesom succesvol om helium met een druk van ca. 25 bar te bevriezen. Keesom had ook de warmtecapaciteit van helium gemeten (1932) en kwam tot de ontdekking dat er bij ca. 2,2 K iets aan de hand is:



Hij noemde de twee fasen He-I en He-II. De overgang He-I naar He-II ging zonder latente warmte. Deze meting van de warmtecapaciteit van helium bij het lambdapunt was de aanleiding voor Paul Ehrenfest om faseovergangen te classificeren: Naast de al bekende faseovergang met een oneindige warmtecapaciteit door latente warmte was er dus ook nog een andere type faseovergang. Ehrenfest was trouwens de naamgever van "lambdapunt" omdat de vorm van de curve op de griekse letter λ lijkt.

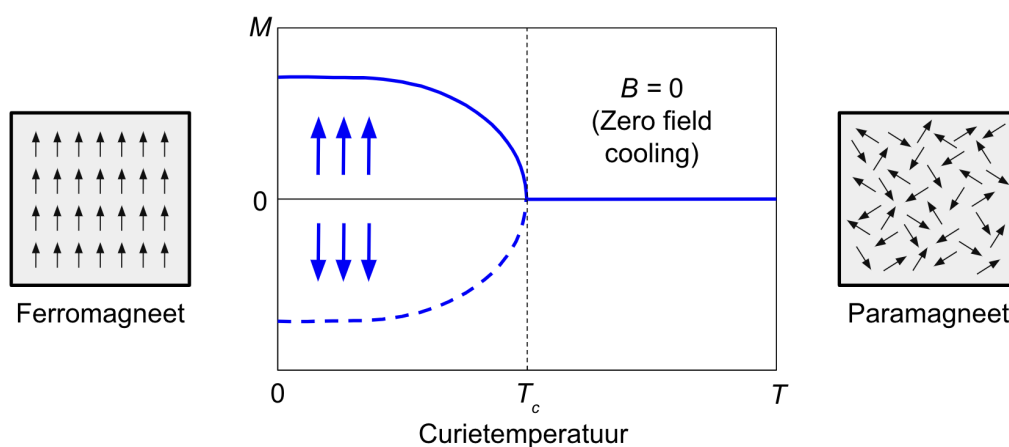
4 Landau theorie

De Landau-theorie van faseovergangen is ontwikkeld door de Sovjet-fysicus Lev Landau (1908 - 1968). Deze theorie biedt een benadering om faseovergangen in gecondenseerde materie te begrijpen en te beschrijven.

4.1 Spontane symmetriebreking

Landau stelde dat faseovergangen gepaard gaan met een spontane breuk in de symmetrie van het systeem. In de buurt van de kritische temperatuur, waar de faseovergang plaatsvindt, neemt de symmetrie van het systeem af en ontstaat er een nieuwe geordende fase met een lagere symmetrie dan de oorspronkelijke fase. Voor deze symmetriereductie zijn geen externe krachten nodig. Het gebeurt vanzelf (spontaan) zodra de overgangstemperatuur bereikt wordt.

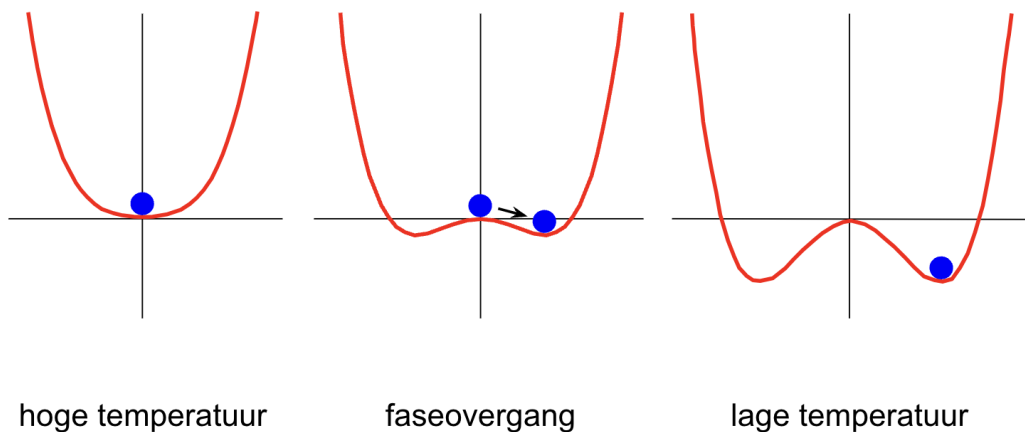
Een goed voorbeeld is de afkoeling van een paramagnetisch materiaal dat bij de Curietemperatuur ferromagnetisch wordt (bv. ijzer). De rotatiesymmetrie van de paramagneet wordt bij de overgang naar de ferromagnetische fase gebroken: Bij een paramagneet wijzen de magnetische momenten in verschillende richtingen. De totale magnetisatie M (de optelsom van alle magnetische momenten) in een paramagneet is daarom nul⁷. Daarentegen zijn bij een ferromagneet deze momenten uitgelijnd. Voor de ferromagneet is $M \neq 0$. Er zijn zoals in het diagram aangegeven twee mogelijkheden voor de magnetische momenten: ze wijzen of alle naar boven of alle naar beneden. Energetisch gezien is het geen verschil.



⁷Dit geldt alleen voor het geval dat er geen extern magnetisch veld B is.

Deze symmetriebreking van para- naar ferromagneet kun je ook als volgt verduidelijken:

We hebben een thermodynamisch potentiaal dat voor hoge temperaturen de vorm van een parabool heeft (linker plaatje). Voor lagere temperaturen ontstaan twee lokale minima (plaatje in het midden). Een balletje symboliseert de toestand van het magnetisch materiaal. Het gaat bij het potentiaal op het linker plaatje gewoon in het (globale) minimum liggen. Bij de verandering naar lagere temperaturen zou het balletje wel in het midden kunnen blijven liggen, maar dit is een instabiele situatie. Het rolt of naar het linker of naar het rechter minimum. Alhoewel het potentiaal symmetrisch is forceert het een asymmetrisch resultaat: De symmetrie wordt spontaan gebroken.



4.2 Ordeparameter

Landau introduceerde het concept van een ordeparameter, die een maat is voor de ordening in het systeem. Ordeparameters fungeren als indicatoren voor de symmetriebreking. Ze zijn niet-nul in de nieuwe geordende fase en nul in de oorspronkelijke fase, waar de symmetrie ongebroken is.

Voor de overgang paramagneet naar ferromagneet is de magnetisatie M (de optelsom van alle magnetische momenten) de ordeparameter. Zoals boven al aangegeven: Voor de paramagneet is $M = 0$ en voor de ferromagneet is $M \neq 0$.

Bij de faseovergangen van gasvormig naar vloeibaar en van vloeibaar naar vast is de ordeparameter het verschil in dichtheden van de twee betreffende fasen.

4.3 Gibbs vrije energie

Landau beschreef de Gibbs vrije energie van het systeem in termen van een ordeparameter. Hij stelde een expansie voor van de Gibbsenergie in machten van de ordeparameter ϕ . We gaan hier alleen naar systemen kijken die de volgende symmetrie hebben: $G(T, \phi) = G(T, -\phi)$. Denk bv. aan de ferromagneet: De energie is hetzelfde wanneer alle spins naar boven of alle spins naar beneden staan.

Dan vinden we in de expansietermen van $G(T, \phi)$ alleen even machten van ϕ :

$$G(T, \phi) = G_*(T) + A(T) \cdot \phi^2 + B(T) \cdot \phi^4 + C(T) \cdot \phi^6 + \dots \quad (11)$$

$G_*(T)$ is de Gibbsenergie van het systeem zonder faseovergang. De factoren $A(T), B(T), C(T)$ etc. heten Landau-coëfficiënten.

We zijn met name geïnteresseerd hoe zich de Gibbsenergie gedraagt in de buurt van de kritische temperatuur, dus voor kleine waarden van ϕ . Dan zijn alleen de eerste termen van de expansie relevant (tot ϕ^4 voor faseovergangen van de 2e orde en tot ϕ^6 voor 1e orde overgangen).

Deze benadering van Landau heeft overeenkomsten met de Taylorreeks uit de wiskunde:

$$f(x) = f(0) + \frac{f'(0)}{1!} x + \frac{f''(0)}{2!} x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!} x^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$$

$f(x)$ kun je voor kleine waarden van x benaderen door alleen de eerste termen te berekenen (bv. tot x^2).

We gaan nu eerst naar faseovergangen van de 2e orde kijken. Deze zijn in de Landau theorie een stuk makkelijker dan de faseovergangen van de 1e orde.

4.3.1 Faseovergang 2e orde

Het doel van Landau was om de faseovergangen zo goed mogelijk met een formule voor de Gibbsenergie te beschrijven. Voor een overgang van de 2e orde is het voldoende om alleen met termen tot de macht ϕ^4 rekening te houden:

$$G(T, \phi) = G_*(T) + A(T) \cdot \phi^2 + B(T) \cdot \phi^4 \quad (12)$$

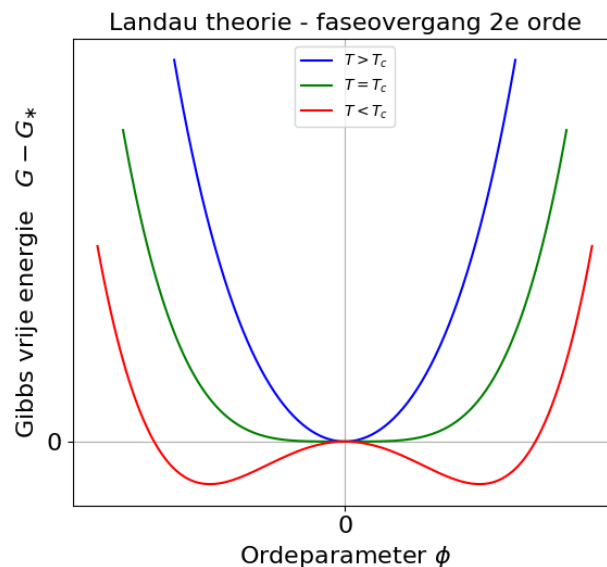
De coëfficiënt $B(T)$ van de hoogste macht (ϕ^4) moet positief zijn. Anders zouden we de minimale energie van het systeem bij een oneindige ordeparameter vinden. In de buurt van de overgangstemperatuur T_c nemen we aan dat $B(T) = b$ constant en zoals gezegd positief is.

Voor de hoog-temperatuur fase is de coëfficiënt $A(T)$ positief en voor de laag-temperatuur fase negatief. De eenvoudigste aanname is dat $A(T)$ zich gedraagt als $A(T) \approx a \cdot (T - T_c)$. Hierbij is a een constante positieve waarde.

Samenvattend kunnen we voor de Gibbsenergie schrijven:

$$G(T, \phi) = G_*(T) + a \cdot (T - T_c) \cdot \phi^2 + b \cdot \phi^4 \quad (13)$$

Het volgende diagram geeft de Gibbs vrije energie weer voor drie temperaturen ($T > T_c$, $T = T_c$ en $T < T_c$):



Om de minima in de Gibbs vrije energie te vinden moet de eerste afgeleide van G nul zijn en de tweede afgeleide positief:

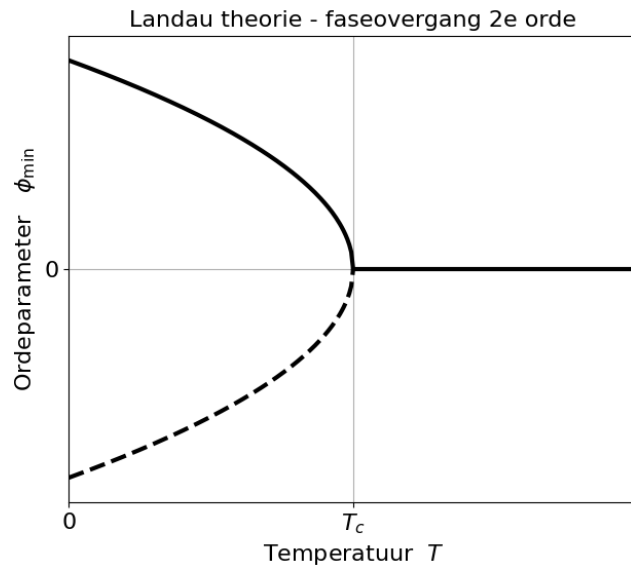
$$\frac{\partial G}{\partial \phi} = 2a(T - T_c)\phi + 4b\phi^3 = 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} = 2a(T - T_c) + 12b\phi^2 > 0$$

Dit levert het volgende resultaat op voor de ordeparameter ϕ_{\min} waar G minimaal wordt:

$$\phi_{\min} = \begin{cases} 0 & \text{voor } T \geq T_c \\ \pm \sqrt{-\frac{a}{2b} \cdot (T - T_c)} & \text{voor } T < T_c \end{cases} \quad (14)$$

Dit resultaat wordt hier grafisch weergegeven:



De ordeparameter ϕ_{\min} is continu bij de overgangstemperatuur T_c . Duidelijk is de overeenstemming met de metingen van de magnetisatie van een para/ferromagneet te zien (zie pagina 17). Het is een 2e orde overgang.

In het kader van de Landau-theorie voor faseovergangen van de 2e orde gaan we nu de entropie en de warmtecapaciteit berekenen.

Voor de entropie bij constante druk p geldt (zie vergelijking [9]):

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

De Gibbsenergie (zie vergelijking [13]) wordt minimaal bij de ordeparameter ϕ_{\min} :

$$G(T, \phi_{\min}) = G_*(T) + a \cdot (T - T_c) \cdot \phi_{\min}^2 + b \cdot \phi_{\min}^4 \quad (15)$$

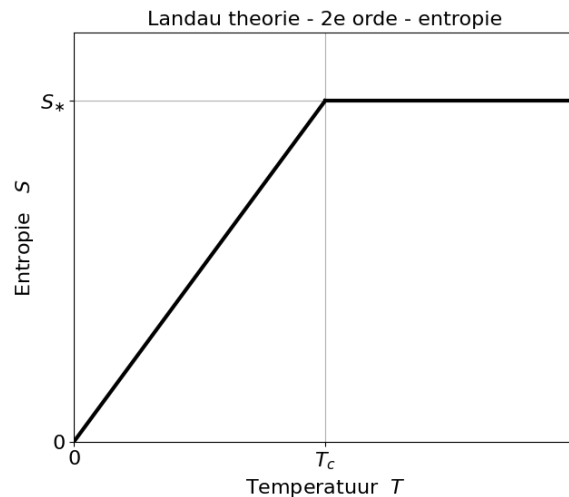
Daarom wordt de entropie S :

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \underbrace{\left(\frac{\partial G_*}{\partial T} \right)_p}_{S_*} - \frac{\partial}{\partial T} \left(a \cdot (T - T_c) \cdot \phi_{\min}^2 + b \cdot \phi_{\min}^4 \right) \\ &= S_* - a \cdot \phi_{\min}^2 \end{aligned}$$

S_* is de entropie van het system wanneer er helemaal geen faseovergang zou zijn⁸. Met het resultaat voor ϕ_{\min} (zie vergelijking [14]) levert dit voor de entropie:

$$S = \begin{cases} S_* & \text{voor } T \geq T_c \\ S_* + \frac{a^2}{2b} \cdot (T - T_c) & \text{voor } T < T_c \end{cases} \quad (16)$$

Dit resultaat wordt onderaan in een diagram weergegeven. Heel belangrijk is dat de entropie bij de overgangstemperatuur T_c continu is.



⁸ S_* kan van de temperatuur afhangen. Maar hier wordt voor de eenvoudigheid aangenomen dat S_* constant is.

Voor de warmtecapaciteit bij constante druk p geldt (zie vergelijking [10]):

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

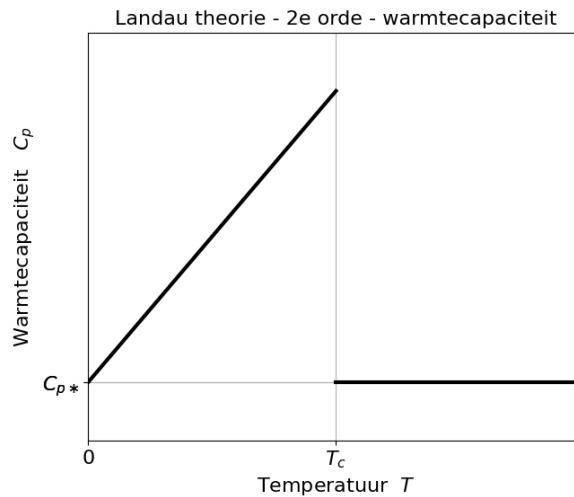
We definiëren de warmtecapaciteit C_{p^*} als volgt:

$$C_{p^*} = T \left(\frac{\partial S_*}{\partial T} \right)_p$$

De warmtecapaciteit C_p voor een faseovergang van de 2e orde is dan:

$$C_p = \begin{cases} C_{p^*} & \text{voor } T > T_c \\ C_{p^*} + \frac{a^2}{2b} \cdot T & \text{voor } T < T_c \end{cases} \quad (17)$$

De warmtecapaciteit C_p is discontinu bij de overgangstemperatuur T_c . Dit is in overeenstemming met de classificatie van Ehrenfest dat bij een faseovergang van de 2e orde de tweede afgeleide van de Gibbsenergie discontinu is.



4.3.2 Faseovergang 1e orde

We zien hier de termen van de Gibbs vrije energie voor een faseovergang van de 1e orde in de Landau theorie. Hierbij is $G_*(T)$ weer de Gibbsenergie van het systeem zonder faseovergang.

$$G(T, \phi) = G_*(T) + A(T) \cdot \phi^2 + B(T) \cdot \phi^4 + C(T) \cdot \phi^6 \quad (18)$$

De Landau-coëfficiënt $B(T)$ is negatief. Om zeker te zijn dat de Gibbsenergie positief is voor grote waarden van de ordeparameter is de term met ϕ^6 nodig. Voor de coëfficiënt $A(T)$ schrijven we: $A(T) = a \cdot (T - T_0)$. Hierbij is T_0 niet de overgangstemperatuur van de faseovergang. Wat de betekenis van T_0 is wordt later duidelijk.

Samenvattend kunnen we voor de Gibbs vrije energie schrijven (met $a, b, c > 0$):

$$G(T, \phi) = G_*(T) + a \cdot (T - T_0) \cdot \phi^2 - b \cdot \phi^4 + c \cdot \phi^6 \quad (19)$$

De overgangstemperatuur T_c wordt bepaald door de twee volgende eisen ($G - G_*$ is nul en heeft een minimum):

$$\begin{aligned} G - G_* &= a \cdot (T - T_0) \cdot \phi^2 - b \cdot \phi^4 + c \cdot \phi^6 = 0 \\ \frac{\partial G}{\partial \phi} &= 2 a (T - T_0) \phi - 4 b \phi^3 + 6 c \phi^5 = 0 \end{aligned}$$

Dit levert het volgende resultaat voor de overgangstemperatuur T_c :

$$T_c = T_0 + \frac{b^2}{4 a c} \quad (20)$$

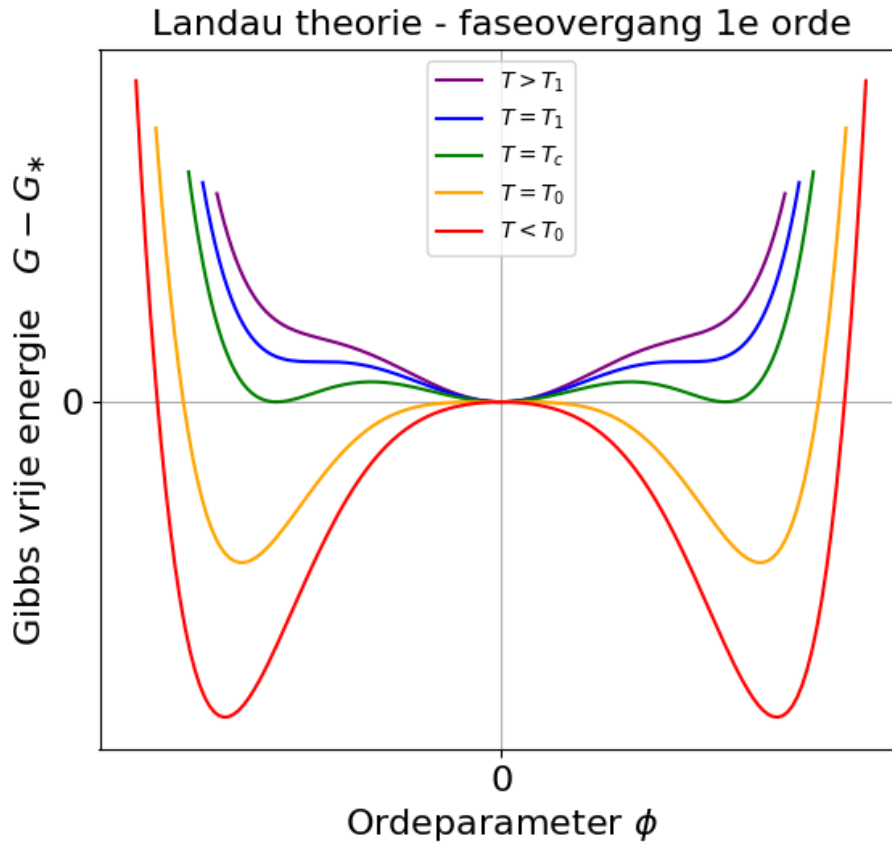
In het onderzoek van een 1e orde overgang gaat nog een andere temperatuur T_1 een belangrijke rol spelen. Bij deze temperatuur vinden we twee zadelpunten in de Gibbsenergie (ofwel de eerste en tweede afgeleide zijn nul):

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \phi} &= 2 a (T - T_0) \phi - 4 b \phi^3 + 6 c \phi^5 = 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} &= 2 a (T - T_0) - 12 b \phi^2 + 30 c \phi^4 = 0 \end{aligned}$$

De zadelpunten liggen bij $\phi^2 = \frac{b}{3c}$ en de temperatuur T_1 is:

$$T_1 = T_0 + \frac{b^2}{3ac} \quad (21)$$

Het volgende diagram laat de Gibbsenergie zien voor de temperaturen T_0 , T_c en T_1 en voor temperaturen onder T_0 en boven T_1 :



- **$T > T_1$**
Voor temperaturen boven T_1 is er alleen maar één minimum van de Gibbsenergie bij $\phi_{\min} = 0$.
- **$T = T_1$**
Voor de temperatuur T_1 hebben we nog steeds alleen één minimum bij $\phi_{\min} = 0$ en we vinden zadelpunten in G bij $\phi = \pm \sqrt{\frac{b}{3c}}$.
- **$T_c < T < T_1$**
In het gebied tussen de faseovergangstemperatuur T_c en de temperatuur T_1 zijn er naast het globale minimum bij $\phi_{\min} = 0$ ook

nog lokale minima bij:

$$\phi = \pm \sqrt{\frac{b}{3c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{b^2} (T - T_0)} \right)}$$

- **$T = T_c$**

De overgangstemperatuur T_c wordt gekenmerkt door drie minima die dezelfde Gibbsenergie hebben, namelijk $G - G_* = 0$. Je spreekt dan van ontaarde toestanden. De ordeparameters van deze minima zijn:

$$\phi_{\min} = 0 \quad \text{en} \quad \phi_{\min} = \pm \sqrt{\frac{b}{2c}}$$

- **$T_0 < T < T_c$**

Tussen de temperaturen T_0 en T_c is het minimum bij $\phi = 0$ alleen nog een lokaal minimum. De globale minima liggen bij:

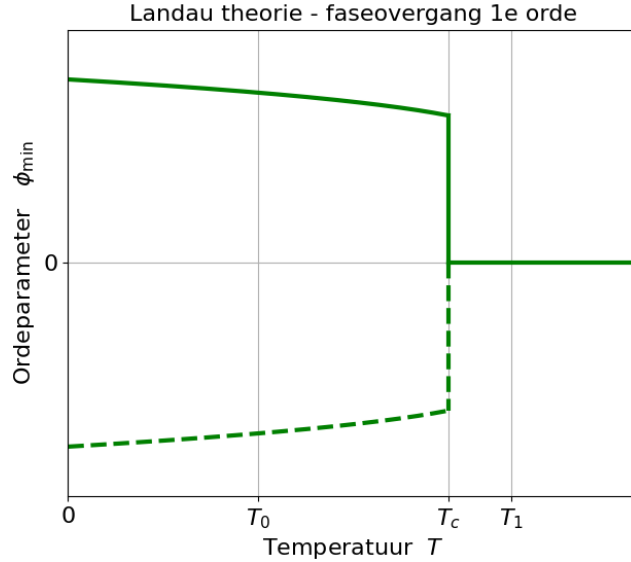
$$\phi_{\min} = \pm \sqrt{\frac{b}{3c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{b^2} (T - T_0)} \right)} \quad (22)$$

- **$T \leq T_0$**

Voor temperaturen kleiner of gelijk aan T_0 vinden we bij $\phi = 0$ geen (lokaal) minimum meer. Het is nu een lokaal maximum. De globale minima liggen weer bij:

$$\phi_{\min} = \pm \sqrt{\frac{b}{3c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{b^2} (T - T_0)} \right)} \quad (23)$$

In het volgende diagram zien we dat de ordeparameter bij de overgangstemperatuur T_c discontinu is. Dit is het kenmerk van een faseovergang van de 1e orde.



We gaan nu de entropie berekenen. Voor de entropie bij constante druk p geldt (zie vergelijking [9]):

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

De Gibbsenergie (zie vergelijking [19]) wordt minimaal bij de ordeparameter ϕ_{\min} :

$$G(T, \phi_{\min}) = G_*(T) + a \cdot (T - T_0) \cdot \phi_{\min}^2 - b \cdot \phi_{\min}^4 + b \cdot \phi_{\min}^6 \quad (25)$$

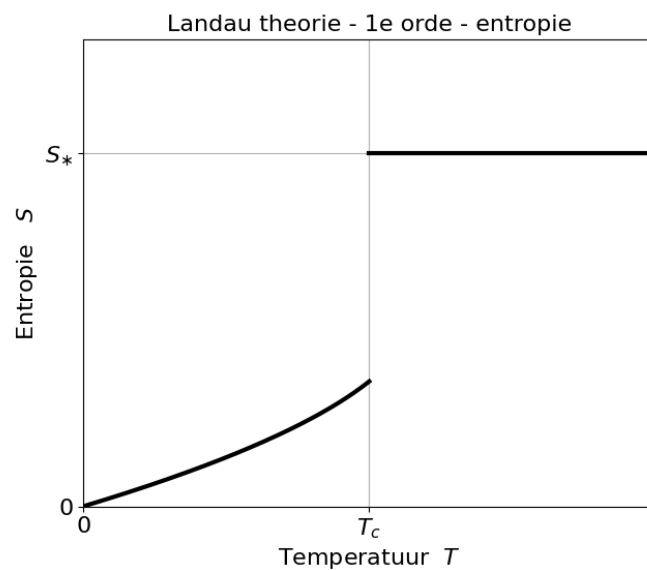
Daarom wordt de entropie S :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = S_* - a \cdot \phi_{\min}^2 \quad \text{met} \quad S_* = - \left(\frac{\partial G_*}{\partial T} \right)_p$$

S_* is de entropie van het system wanneer er helemaal geen faseovergang zou zijn. Met het resultaat voor ϕ_{\min} (zie vergelijkingen [22] en [23]) levert dit voor de entropie:

$$S = \begin{cases} S_* & \text{voor } T > T_c \\ S_* - a \cdot \frac{b}{3c} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{b^2} (T - T_0)} \right) & \text{voor } T < T_c \end{cases} \quad (26)$$

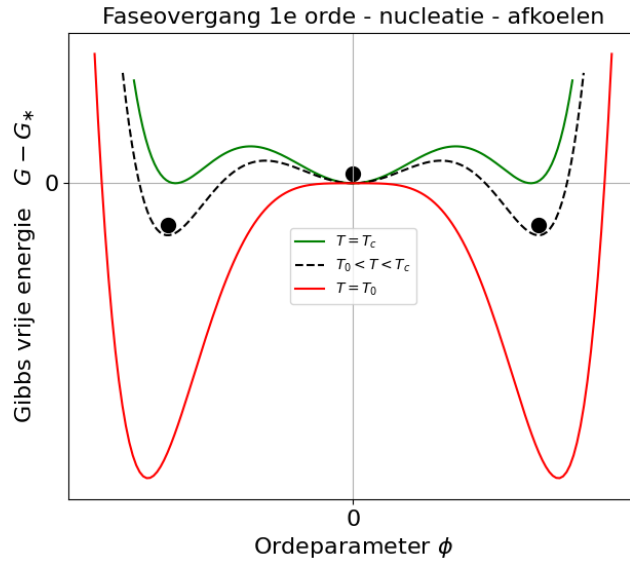
De entropie is bij de overgangstemperatuur T_c discontinu. Dit is in overeenstemming met de classificatie van Ehrenfest dat bij een faseovergang van de 1e orde de eerste afgeleide van de Gibbsenergie discontinu is.



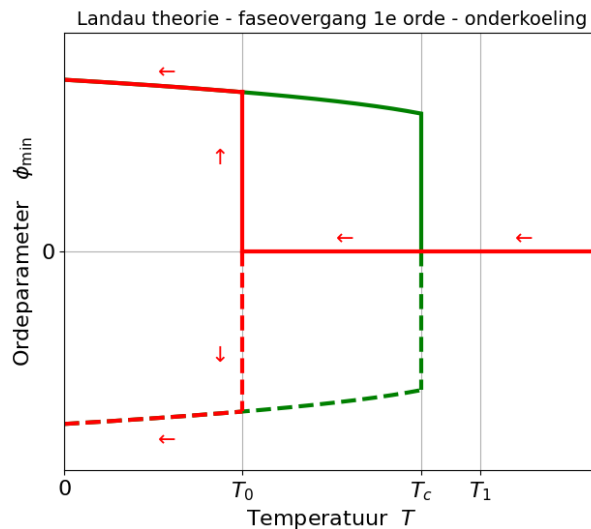
Wat is de betekenis van de temperaturen T_0 en T_1 ?

Je kunt naar de Gibbsenergie kijken alsof het een potentiaal met bergen en dalen is. Een balletje gaat zolang rollen tot het een minimum bereikt heeft. Gaan we beginnen met de temperaturen tussen T_c en T_0 :

Stel het systeem bevindt zich bij de temperatuur T_c in het minimum bij $\phi_{\min} = 0$. Wanneer we nu verder afkoelen (stippellijn) dan zijn er twee minima die lager liggen dan het minimum bij de positie $\phi_{\min} = 0$. Het balletje heeft dan wat extra energie nodig om de kleine heuvel te overbruggen en een van de twee absolute minima te bereiken. Hierbij helpen bij een overgangsproces de nucleatie-kernen zoals beschreven op pagina 14. Heb je die niet dan blijft het balletje bij $\phi_{\min} = 0$ liggen

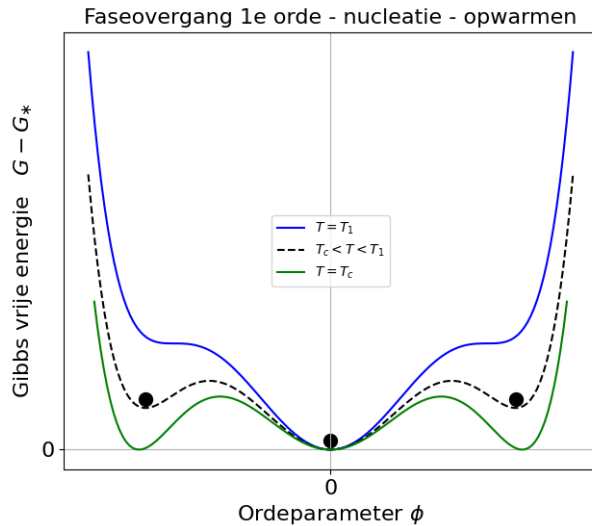


tot de temperatuur T_0 bereikt is. Dan hebben we daar een maximum en het is heel eenvoudig om in een van de twee dalen te rollen. Bij het afkoelen kan het dus gebeuren dat de overgang niet bij T_c plaatsvindt maar bij de lagere temperatuur T_0 . We spreken dan van onderkoeling (of superkoeling). De rode lijn in het volgende diagram geeft deze onderkoeling weer.

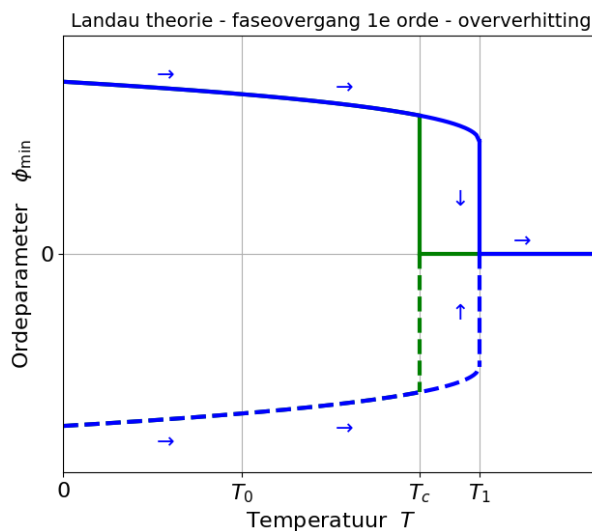


En bij het opwarmen kan het zijn dat we bij T_c nog geen faseovergang zien: Stel dat het systeem zich bij T_c in een van de twee minima bevindt waarvoor $\phi_{\min} \neq 0$ is.

Voor iets hogere temperaturen (stippellijn) gaan deze lokale minima iets omhoog en het absolute minimum ligt dan bij $\phi_{\min} = 0$. Het



balletje heeft dan iets nodig om over de heuvel te komen. Dit zijn dan weer de nucleatie-kernen. Heb jij die niet dan gebeurt er niets tot het bereiken van de temperatuur T_1 . De kromme heeft dan zadelpunten en het balletje gaat dan heel makkelijk naar het absolute minimum bij $\phi_{\min} = 0$. Pas bij de hogere temperatuur T_1 verandert het materiaal dan in de nieuwe fase. Dit noemen we oververhitting of kookvertraging (blauwe lijn).



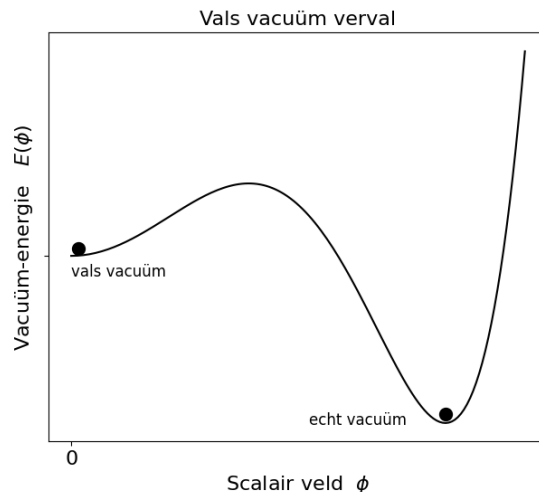
Onderkoeling en oververhitting zijn typisch voor faseovergangen van de 1e orde. Ter illustratie hier twee voorbeelden op YouTube:
https://youtu.be/_9N-Y2CyYhM (superkoeling)
https://youtu.be/P3yKb62NC_k (kookvertraging)

5 Faseovergangen in het universum

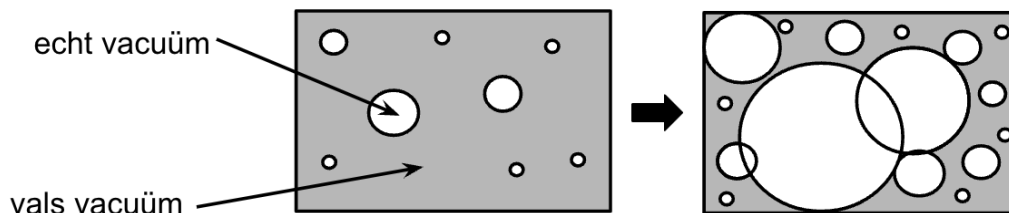
Dit korte hoofdstuk is gewijd aan faseovergangen in de kosmologie.

5.1 Vals vacuüm verval

Bij een vacuüm denken we aan een lege ruimte zonder materie. Volgens de quantummechanica is een vacuüm echter niet leeg, maar bevat vluchtige elektromagnetische golven en deeltjes. De energie van het vacuüm is een onderliggende achtergrondenergie die in het hele heelal in de ruimte voorkomt. Een vals vacuüm is een concept dat betrekking heeft op de stabiliteit van de vacuümtoestand. Het verwijst naar een metastabiele toestand die niet de laagste energietoestand van het systeem is:



Een vals vacuüm kan lange tijd aanhouden, maar is vatbaar voor verval naar het echte vacuüm. De overgang van het valse vacuüm naar het echte vacuüm vereist tunneling door de "energetische heuvel". Hierbij ontstaan bellen met het echte vacuüm. Deze bellen expanderen met bijna de snelheid van het licht. Er komt een grote hoeveelheid energie vrij. Dit proces is in feite een faseovergang van de 1e orde.



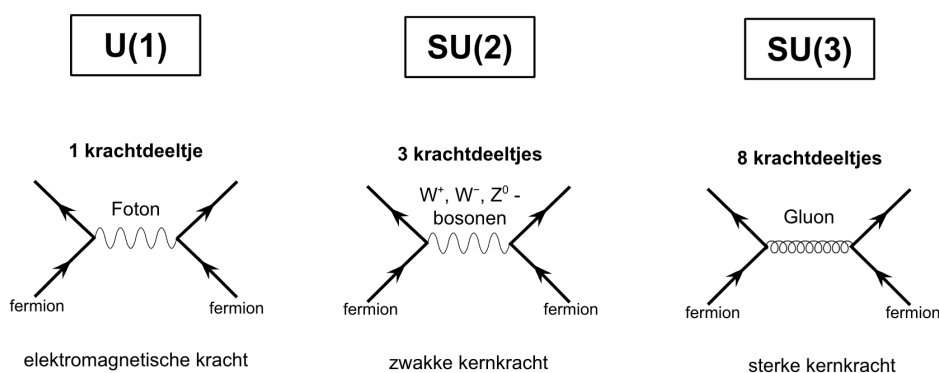
5.2 Unificatie van fundamentele krachten

Symmetriebrekende faseovergangen spelen een belangrijke rol in de kosmologie. Bij het uitdijen en afkoelen onderging het heelal een reeks faseovergangen.

Het huidige universum heeft een temperatuur van ca. 2,7 Kelvin. We kennen vier fundamentele krachten: de elektromagnetische kracht, de zwakke kernkracht, de sterke kernkracht en de gravitatiekracht.

Het is de vraag of alle bekende krachten terug te brengen zijn tot één enkele basiskracht. Men spreekt hier van verenigde theorieën. Elektromagnetische interactie is bijvoorbeeld een unificatie van elektrische en magnetische interactie. Ook de elektromagnetische interactie en de zwakke interactie kunnen op een uniforme manier worden beschreven als de elektrozwakke wisselwerking. In het huidige standaardmodel van de elementaire deeltjesfysica is het tot nu toe niet gelukt om ook de sterke interactie in dit model op te nemen. Een theorie die deze drie fundamentele krachten zou verenigen is de Grand Unified Theory (GUT). Een theorie die alle vier basiskrachten combineert, wordt een wereldformule of Theory of Everything (TOE) genoemd. Naast de nog hypothetische GUT moet deze ook een quantumtheorie van de zwaartekracht bevatten.

Zoals ik in mijn workshops⁹ over symmetrieën heb uitgelegd zijn de elektromagnetische kracht, de zwakke kernkracht, de sterke kernkracht gerelateerd aan symmetriegroepen. Het zijn de groepen $U(1)$, $SU(2)$ en $SU(3)$:

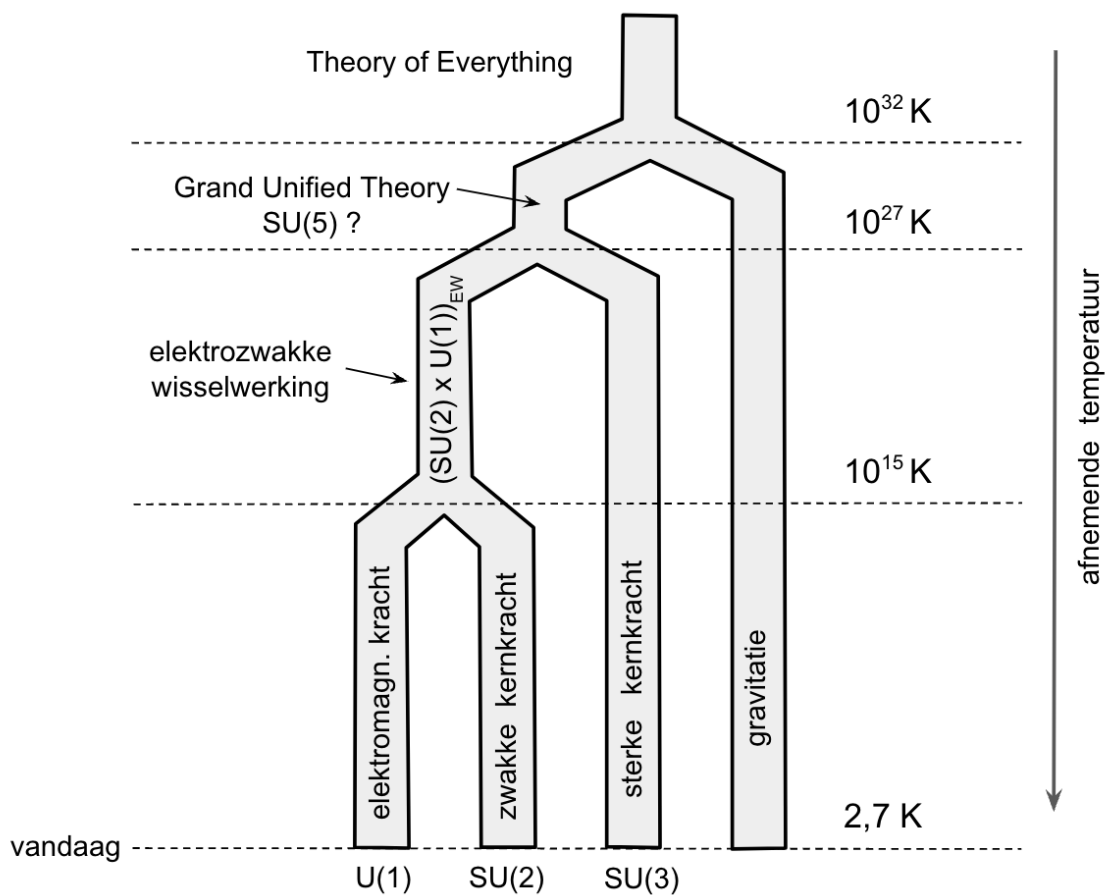


Het uitgangspunt van de unificatie is dat de bekende symmetrieën van de elementaire deeltjes het resultaat zijn van een grotere (en tot nu

⁹De syllabi van deze workshops (01-06-2023 en 15-06-2023) zijn te vinden op de website van de LWSK: <https://lwsk.nl/archief/workshops-archief/>.

toe onbekende) symmetriegroep. Telkens wanneer een faseovergang plaatsvindt, gaat een deel van deze symmetrie verloren, waardoor de symmetriegroep verandert. De symmetriegroep van de elektrozwakke wisselwerking is $(SU(2) \times U(1))_{EW}$. Het subscript "EW" staat voor het Engelse "electroweak". Maar wat zou de symmetriegroep zijn, wanneer je de elektrozwakke wisselwerking en de sterke kernkracht zou verenigen? Een mogelijke kandidaat is de groep $SU(5)$ (Georgi–Glashow model).

Het volgende diagram geeft een overzicht hoe de fundamentele krachten (mogelijk) uit een basiskracht zijn ontstaan. De temperaturen van deze symmetriebrekende faseovergangen zijn ook aangegeven:



6 Samenvatting

Een korte samenvatting van deze syllabus:

- Faseovergangen van de 1e orde zijn gekenmerkt door latente warmte: Tijdens een dergelijke transitie absorbeert of geeft een systeem een doorgans grote hoeveelheid energie af. Bij dit proces blijft de temperatuur constant. Het systeem bevindt zich in een "gemengd-faseregime" waarin sommige delen van het systeem de transitie hebben voltooid en andere niet. Een faseovergang van de 1e orde gebeurt niet altijd bij een en dezelfde overgangstemperatuur: Onderkoeling en oververhitting zijn typische kenmerken van een 1e orde overgang.

De entropie laat bij een 1e orde overgang een discontinuïteit zien en de warmtecapaciteit divergeert.

Voorbeelden voor een faseovergang van de 1e orde zijn het bevriezen en verdampen van water. Ook het vals vacuüm verval valt in deze categorie.

- Faseovergangen van de 2e orde worden ook wel "continue faseovergangen" genoemd: De entropie laat bij de transitie geen discontinuïteit zien. Daarentegen zien we dan wel een sprong bij de warmtecapaciteit. Maar deze divergeert niet bij de overgang. Dit betekent dat er geen latente warmte bij een 2e orde faseovergang betrokken is.

Voorbeelden voor een faseovergang van de 2e orde zijn de transitie van ferro- en paramagneet, de overgang van normaal- naar supergeleiding en die van normaalvloeide naar supervloeide.

- De Landau theorie is een model om faseovergangen macroscopisch te beschrijven. Hierbij wordt de Gibbsenergie in afhankelijkheid van een ordeparameter onderzocht. Volgens Landau speelt spontane symmetriebreking bij faseovergangen een belangrijke rol.
- Faseovergangen in het vroege universum zorgden (waarschijnlijk) voor een opsplitsing van een basiskracht in de nu bekende wisselwerkingen (elektromagnetische, zwakke, sterke en gravitatiekracht).

7 Literatuur

P. Atkins:

The Laws of Thermodynamics: A very short introduction,
Oxford University Press, 2010

S. Stuart: playlist on YouTube about **Phase Equilibria**:

<https://www.youtube.com/watch?v=1EBaMrymyNA&list=PLrUDBH2CfIym6loTFQt1HtLthJIIt-TcmB>

W. Gebhardt, U. Krey:

Phasenübergänge und kritische Phänomene, Vieweg-Verlag, 1980

W. Dietrich:

Theorie der Phasenübergänge

https://theorie.physik.uni-konstanz.de/dieterich/skripte/Theorie-der-Phasenubergange_Skript.pdf

P. Bovenkamp:

Phasenübergänge im frühen Universum

<https://www.uni-muenster.de/Physik.TP/archive/fileadmin/lehre/teilchen/ws1112/Phasenubergange.pdf>

Extra links over Landau theorie:

https://en.wikipedia.org/wiki/Landau_theory

<https://de.wikipedia.org/wiki/Landau-Theorie>

Faseovergangen in het (vroeg) universum:

https://en.wikipedia.org/wiki/Cosmological_phase_transition

https://www.ctc.cam.ac.uk/outreach/origins/cosmic_structures_one.php

<https://www.gauss-centre.eu/results/astrophysics/gravitational-waves-from-early-universe-phase-transitions>