

5. Systeme mit Wechselwirkung und Phasenübergänge

5.1. Virialentwicklung, van der Waals - Gas

Hamilton - Funktion von N wechselwirkenden Teilchen

$$H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

- klassisches (Maxwell-Boltzmann) Gas mit Wechselwirkung

Zustandssumme (kanonische)

$$Z = \frac{1}{N!} \int \frac{d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^3} \int d^{3N}r \exp \left\{ -\beta H(\{\vec{p}_i\}, \{\vec{r}_i\}) \right\}$$

Jede Impulsintegration liefert

$$\int \frac{dp_x}{2\pi\hbar} e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} = \sqrt{\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}} \equiv \frac{1}{\lambda_T}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \int d^{3N}r \exp \left\{ -\beta \left[\sum_i U(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right] \right\}$$

Exakte Auswertung nur in Spezialfällen möglich (z.B., harmonische Ww). Im Allgemeinen sind Approximation oder numerische Methoden (z.B., Monte-Carlo) nötig.

Genügend verdünnte Gase \rightarrow Virialentwicklung

$$PV = Nk_B T (1 + Bn + Cn^2 + \dots) \quad B, C, \dots - \text{Virialkoeffizienten}$$

Klassisches Gas: $n\lambda_T^3 \ll 1 \Leftrightarrow z = e^{\beta\mu} \ll 1$

Großkanonische Zustandssumme:

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\beta\mu} = 1 + Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots$$

\uparrow kanonische Zustandssumme für N Teilchen

$$Z_N \propto \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N ; \text{ ohne Ww } Z_N = \frac{Z_1^N}{N!} - \text{ Reihe für die exp Funktion}$$

→ Kumulanten-Entwicklung - Entwicklung für $\ln Z_G$

$$\Omega = -k_B T \ln Z_G$$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} x^n}{n}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \ln Z_G &= \left(Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots \right) - \frac{1}{2} \left(Z_1 e^{\beta\mu} + Z_2 e^{2\beta\mu} + \dots \right)^2 + \dots \\ &= \underbrace{Z_1}_{=\tilde{Z}_1} e^{\beta\mu} + \underbrace{\left(Z_2 - \frac{Z_1^2}{2} \right)}_{=\tilde{Z}_2} e^{2\beta\mu} + \dots \end{aligned}$$

$$-\Omega = -k_B T \left[\tilde{Z}_1 e^{\beta\mu} + \tilde{Z}_2 e^{2\beta\mu} + \dots \right]$$

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \tilde{Z}_1 e^{\beta\mu} + 2 \tilde{Z}_2 e^{2\beta\mu} + \dots$$

$$PV = -\Omega = k_B T \left[N - \tilde{Z}_2 e^{2\beta\mu} + \dots \right]$$

$$= k_B T \left[N - \tilde{Z}_2 \frac{N^2}{\tilde{Z}_1^2} + \dots \right] \stackrel{!}{=} k_B T N (1 + Bn + \dots)$$

$$\Rightarrow B = -V \frac{\tilde{Z}_2}{\tilde{Z}_1^2} = -V \left(\frac{Z_2}{Z_1^2} - \frac{1}{2} \right)$$

2. Virialkoeffizient

Klass. Gas mit Paarwechselwirkung

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} \int d^3r e^{-\beta \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

$$\begin{aligned} Z_1 &= \frac{V}{\Lambda^3}; & Z_2 &= \frac{1}{2} \frac{1}{\Lambda^6} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{-\beta V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \\ & & &= \frac{1}{2} \frac{1}{\Lambda^6} V \int d^3r e^{-\beta V(\vec{r})} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow B = -\frac{1}{2} \int d^3r \left[e^{-\beta V(\vec{r})} - 1 \right]$$

anziehende Ww ($V(r) < 0$)
 → $B < 0$
 abstoßende Ww ($V(r) > 0$)
 → $B > 0$

Zur weiteren Auswertung betrachten wir ein Potenzial mit "hard core" Abstossung bei kurzen Abständen und schwacher Anziehung bei größeren Abständen:



$$e^{-\beta V(r)} - 1 \approx \begin{cases} -1 & \text{für } r < 2r_0 \\ -\beta V(r) & \text{für } r > 2r_0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow B \approx \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_0)^3 + \frac{\beta}{2} \int_{|r| > 2r_0} d^3r V(r) \equiv b - \frac{a}{k_B T}$$

$$b = \frac{2\pi}{3} (2r_0)^3; \quad a = -\frac{1}{2} \int_{|r| > 2r_0} d^3r V(r) \quad ; \quad a > 0, b > 0$$

$$PV \approx k_B T N \left(1 + bn - \frac{an}{k_B T} \right) \quad ; \quad n = \frac{N}{V}$$

Hohe T: Abstossung dominiert
Tiefe T: Anziehung dominiert

$$(P + an^2)V = k_B T N (1 + bn)$$

Wir haben angenommen dass $bn \ll 1$

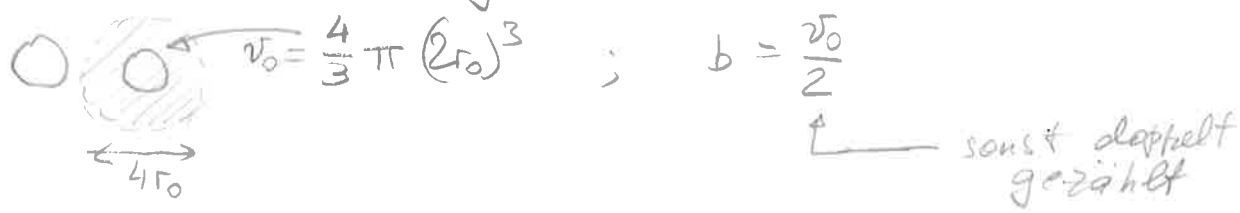
→ man kann ersetzen $1 + bn \rightarrow (1 - bn)^{-1}$

$$\rightarrow \boxed{(P + an^2)(V - bN) = k_B T N} \quad \text{van der Waals - Zustandsgleichung}$$

In der Form ist die Gleichung auch bei größeren Dichten (bn nicht klein) sinnvoll

Ableitung: Störungstheorie in $V(r) |_{r > 2r_0}$ (hier nicht gegeben)

Bedeutung von b : ausgeschlossenes Volumen



Die van der Waals - Zustandsgleichung beschreibt auch den Gas - Flüssigkeit - Phasenübergang

Quantenkorrekturen zum 2. Virialkoeffizient

- zwei Arten:
- i) Austauschkorrekturen - ergeben sich aus den statistischen Korrelationen sogar für freie Teilchen
 - ii) Quantenkorrekturen zur Ww-induzierten Dynamik

Austauschkorrekturen wurden schon oben berechnet

(siehe ideale Fermi- und Bose-Gase)

Noch eine Herleitung mit Hilfe der Kumulanten-Entwicklung:

$$Z_1 = \sum_{p, \sigma} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3}$$

$$Z_2 = \sum' e^{-\beta \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m}}$$

Σ' - Quantenstatistik
 berücksichtigt:
 Vertauschen ($p_1 \sigma_1 \leftrightarrow p_2 \sigma_2$) liefert keinen neuen Zustand

Fermionen: $\sum' \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1 \neq p_2 \sigma_2} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1} \sum_{p_2 \sigma_2} \dots - \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1 = p_2 \sigma_2} \dots$

Bosonen: $\sum' \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1 \neq p_2 \sigma_2} \dots + \sum_{p_1 \sigma_1 = p_2 \sigma_2} \dots = \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1} \sum_{p_2 \sigma_2} \dots + \frac{1}{2} \sum_{p_1 \sigma_1 = p_2 \sigma_2} \dots$

$$\Rightarrow Z_2 = \frac{1}{2} Z_1^2 \pm \frac{1}{2} \sum_{p \neq 0} e^{-\beta \frac{2p^2}{2m}} \quad \text{für Bose-Statistik}$$

$$\Rightarrow \tilde{Z}_2 = Z_2 - \frac{1}{2} Z_1^2 = \pm \frac{2s+1}{2} \sum_p e^{-\beta \frac{2p^2}{2m}} = \frac{1}{2} Z_1 \Big|_{m \rightarrow m/2}$$

$$= \pm \frac{2s+1}{2} \frac{V}{2^{3/2} \lambda_T^3}$$

effektive Anziehung

$$\Rightarrow \left[B_a = -V \frac{\tilde{Z}_2}{Z_1^2} = \mp \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} (2s+1)} \right]$$

für Bose
 für Fermi
 effektive Abstoßung

in Übereinstimmung mit den Ergebnissen im Kapitel 4: $PV = Nk_B T \left[1 \mp \frac{n \lambda_T^3}{(2s+1) 2^{5/2}} \right]$

Diese Korrektur ist von der Ordnung \hbar^3

Quantenkorrektur zur Wu-inderzierten Dynamik:

$$B_q = \frac{\hbar^2 \beta^3}{24m} \int d^3r [\vec{\nabla} V(\vec{r})]^2 e^{-\beta V(\vec{r})} \quad (\text{ohne Herleitung})$$

5.2. Spin-Modelle mit Wechselwirkung

\vec{S}_i ← Gitter-Platz
 ↑ Spin-Operatoren

Heisenberg-Modell:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j - \gamma \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}$$

$$\gamma = g \mu_B$$

$$\rightarrow -J \sum_{\langle ij \rangle} \hat{S}_i \hat{S}_j - \gamma \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{B}$$

← nächste Nachbar-Paare

$J > 0$ - parallele Ausrichtung von Spins begünstigt,
 $J < 0$ - antiparallele

Die wichtigste Ursache für die Wechselwirkung zwischen den Spins: Austausch-Wechselwirkung

- Konsequenz der Coulomb-WW zwischen Elektronen und des Pauli-Prinzips:

2 Fermionen mit Spin $s = 1/2$

Gesamtspin: $\vec{S}_G = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$

Gesamtwellenfunktion (Bahn - mal Spinzustand) muß ungerade sein beim Vertauschen der beiden Teilchen

Gesamtspin	Spinwellenfunktion	Bahnwellenfunktion	Energie-Eigenwert
$S_G = 1$, Triplett	gerade $S_{Gz} = \begin{cases} 1: \uparrow\uparrow\rangle \\ 0: \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle) \\ -1: \downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$	ungerade	E_T
$S_G = 0$, Singulett	ungerade $S_{Gz} = 0: \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	gerade	E_S

Coulomb - Abstossung $\rightarrow E_S \neq E_T$ (*) \rightarrow siehe S. 89a

Für beide Zustände kann man die Energie schreiben

als $E = E_S - \frac{1}{2} (E_S - E_T) S_G(S_G + 1)$

Eigenwert von \vec{S}_G^2

$\vec{S}_G^2 = (\vec{S}_1 + \vec{S}_2)^2 = \vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \underbrace{2s(s+1)}_{3/2} + 2\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

$\Rightarrow \boxed{E = \text{const} - J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}$ mit $J = E_S - E_T$

\rightarrow Heisenberg - Modell

(*) Austauschwechsellwirkung:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) + \psi_a(r_2)\psi_b(r_1)] \chi_S$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\quad \quad \quad] \chi_T$$

Störungstheorie für die Ww $U(r_1 - r_2) = \frac{e^2}{|r_1 - r_2|}$

$$E_S = \int \psi_S^* \hat{U} \psi_S d^3r_1 d^3r_2$$

$$E_T = \int \psi_T^* \hat{U} \psi_T d^3r_1 d^3r_2$$

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r_2$$

= \int Austauschintegral

Typische Grösse: $\gamma \sim eV$

$$\left. \begin{matrix} E_S \\ E_T \end{matrix} \right\} = \int d^3r_1 d^3r_2 |\psi_a(\vec{r}_1)|^2 U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) |\psi_b(\vec{r}_2)|^2 \pm \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) U(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1)$$

- $J > 0$ - parallele Ausrichtung favorisiert
→ Ferromagnetismus
- $J < 0$ - antiparallele Ausrichtung favorisiert
→ Antiferromagnetismus

Verallgemeinerung: XYZ-Modell

$$H_{XYZ} = - \sum_{\langle i,j \rangle} (J_x \hat{s}_i^x \hat{s}_j^x + J_y \hat{s}_i^y \hat{s}_j^y + J_z \hat{s}_i^z \hat{s}_j^z) - \gamma \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{B}$$

Sehr wichtiger Spezialfall:

$$J_x = J_y = 0, \quad J_z = J, \quad \vec{B} \parallel z \quad \text{Ising-Modell}$$

$$H = - J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^z s_j^z - \gamma B \sum_i s_i^z \quad s_i^z = \pm \frac{1}{2}$$

Das einfachste Modell mit der Wechselwirkung

5.3. Eindimensionales Ising-Modell

$$H = - \tilde{J} \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - \tilde{\gamma} B \sum_i \sigma_i ;$$

$$\tilde{J}/k_B T \equiv g \quad ; \quad \tilde{\gamma} B/k_B T \equiv h$$

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \pm 1 \\ \tilde{J} &= \frac{1}{4} J \\ \tilde{\gamma} &= \frac{1}{2} \gamma \end{aligned}$$

Kanonische Zustandssumme:

$$Z_N(T, B) = \sum_{\sigma_1 = \pm 1} \dots \sum_{\sigma_N = \pm 1} e^{-\beta H} ; \quad \beta H = -g \sum_i \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i$$

Periodische Randbedingungen: $\sigma_{N+1} = \sigma_1$
(geschlossene Spinkette = Spins auf einem Ring)

$$\beta H = \sum_{i=1}^N u(\sigma_i, \sigma_{i+1}) ; \quad u(\sigma, \sigma') = -g\sigma\sigma' - \frac{h}{2}(\sigma + \sigma')$$

$$\Rightarrow Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} e^{-u(\sigma_1, \sigma_2)} e^{-u(\sigma_2, \sigma_3)} \dots e^{-u(\sigma_N, \sigma_1)}$$

$$e^{-u(\sigma, \sigma')} = T_{\sigma\sigma'} ; \quad \hat{T} = \begin{pmatrix} e^{g+h} & e^{-g} \\ e^{-g} & e^{g-h} \end{pmatrix} \begin{matrix} \leftarrow \sigma=+1 \\ \leftarrow \sigma=-1 \end{matrix}$$

\hat{T} - Transfermatrix

$$\begin{matrix} \uparrow & \uparrow \\ \sigma'=+1 & \sigma'=-1 \end{matrix}$$

$$Z_N = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} T_{\sigma_1\sigma_2} T_{\sigma_2\sigma_3} \dots T_{\sigma_N\sigma_1} = \text{tr} \hat{T}^N$$

Diagonalisierung von \hat{T} :

$$\hat{T} = U^{-1} \hat{T}' U ; \quad \hat{T}' = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

$$\text{Eigenwerte } \lambda_{1,2}: \det(\hat{T} - \lambda \hat{I}) = 0$$

$$(e^{g+h} - \lambda)(e^{g-h} - \lambda) - e^{-2g} = \lambda^2 - 2\lambda e^g \cosh h + e^{2g} - e^{-2g}$$

$$\Rightarrow \lambda_{1,2} = e^g \cosh h \pm e^g \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}$$

$$Z_N = \text{tr} \hat{T}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N$$

Für $N \rightarrow \infty$ dominiert der größere der Eigenwerte:

$$\lambda_1 > \lambda_2 \rightarrow \lambda_1^N \gg \lambda_2^N$$

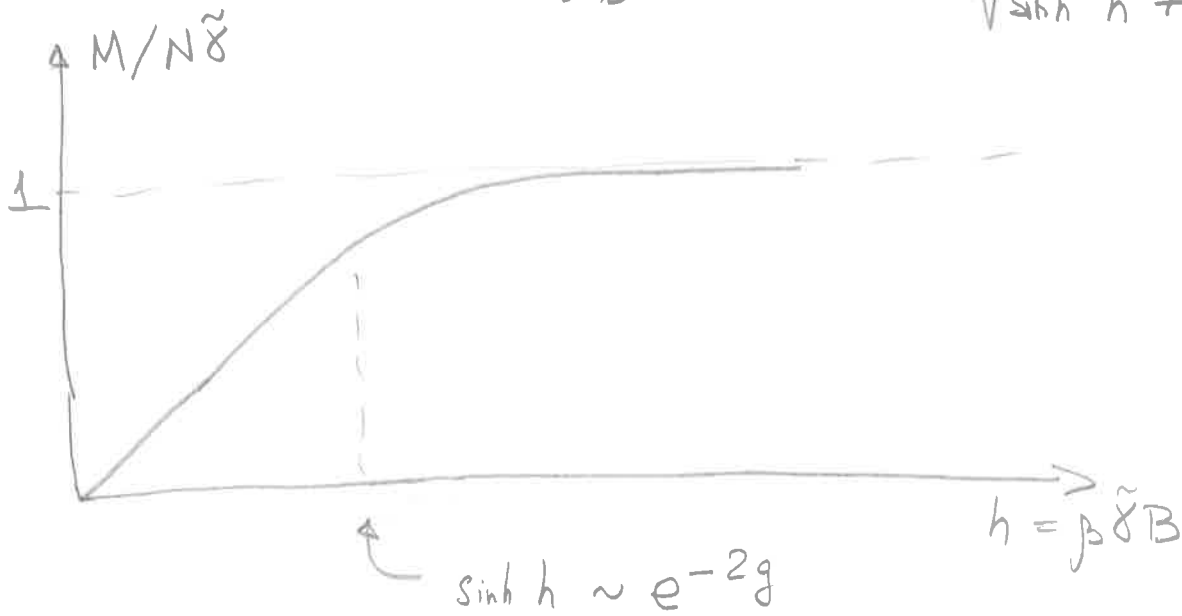
$$\Rightarrow Z_N = \lambda_1^N (1 + O(e^{-\text{const}N})) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda_1^N$$

Freie Energie:

$$F(T, B, N) = -k_B T N \ln \lambda_1$$

Magnetisierung

$$M(T, B, N) = - \frac{\partial F(T, B, N)}{\partial B} = N \tilde{\gamma} \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4g}}}$$



bei tiefen T, $|\tilde{J}| \gg 1$

$$\left\{ \begin{array}{l} h \sim e^{-2g} = e^{-2\beta\tilde{J}}, \quad \tilde{J} > 0 \\ \text{(ferromag. I. M.)} \\ h \sim 2|g| = 2\beta|\tilde{J}|, \quad \tilde{J} < 0 \\ \text{(antiferromag. I sing-M.)} \end{array} \right.$$

Für $T \neq 0$ $\lim_{B \rightarrow 0} M = 0$

- keine spontan geordnete Phase (= keine spontane Symmetriebrechung)
- in 1D Ising-Modell

$T=0$ und dann $B \rightarrow 0$:

- Spontane ferromagnetische Ordnung $\uparrow \uparrow \uparrow$ für $\tilde{J} > 0$
- antiferromagnetische Ordnung $\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$ für $\tilde{J} < 0$ (Neel-Zustand)

Suszeptibilität:

$$\chi(T, B=0, N) = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B=0} = \frac{N \tilde{\gamma}^2}{k_B T} e^{2g} \quad ; \quad g = \frac{\tilde{J}}{k_B T}$$

unten: Ising-Modell und weitere Modelle in $D > 1 \rightarrow$ spontan geordnete Phasen auch bei $T > 0$



$\tilde{y} > 0$ (Ferromag. IM)

tiefe T: χ exponentiell groß: $\chi \propto e^{2\tilde{y}/k_B T}$

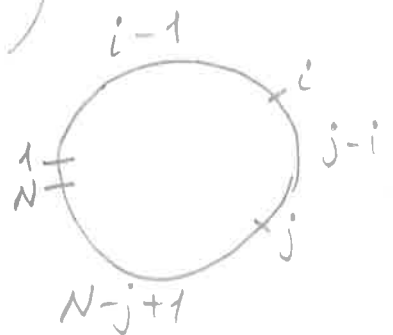
hohe T: $\chi \approx \frac{N\tilde{\gamma}^2}{k_B T}$ Curie-Gesetz

T=0 : wesentliche Singularität
 \iff Diskussion der Phasenübergänge
 unten

Korrelationsfunktion

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{\sigma_i\}} \sigma_i \sigma_j e^{-\beta H(\{\sigma_i\})} =$$

$$= \frac{1}{Z_N} \text{tr} \left(\hat{T}^{i-1} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{j-i} \hat{\sigma}_z \hat{T}^{N-j+1} \right)$$



$$\hat{T} |l\rangle = \lambda_l |l\rangle, \quad l=1,2$$

Eigenvektoren

$$\rightarrow \hat{T} = \sum_{l=1,2} |l\rangle \lambda_l \langle l|$$

$$\implies \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \sum_{e, e'} |\langle e | \hat{\sigma}_z | e' \rangle|^2 \frac{\lambda_e^{N+i-j} \lambda_{e'}^{j-i}}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sum_{e'=1,2} |\langle 1 | \hat{\sigma}_z | e' \rangle|^2 \left(\frac{\lambda_{e'}}{\lambda_1} \right)^{j-i}$$

Wir beschränken uns im weiteren auf den Fall $B=0$

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} e^g & e^{-g} \\ e^{-g} & e^g \end{pmatrix}$$

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 = 2 \cosh g, \quad \lambda_2 = 2 \sinh g$$

$$\langle 1 | \hat{\sigma}_z | 1 \rangle = 0, \quad \langle 1 | \hat{\sigma}_z | 2 \rangle = 1$$

$$\Rightarrow \langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{|j-i|} = (\tanh g)^{|j-i|}$$

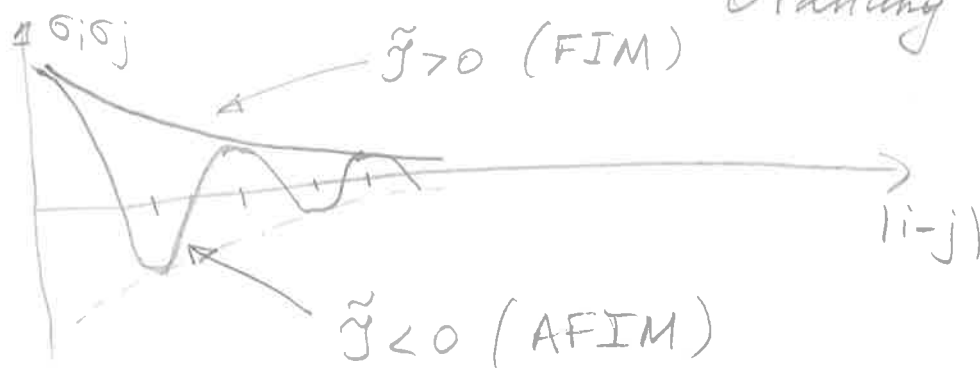
$$g = \frac{\tilde{J}}{k_B T}$$

$$= e^{-|j-i|/\xi} (-1)^{(j-i)} \tilde{J}/|\tilde{J}|$$

ξ - Korrelationslänge,

$$\xi^{-1} = \ln \frac{\lambda_1}{|\lambda_2|} = \ln \coth \frac{|\tilde{J}|}{k_B T}$$

$T \neq 0$: $\xi < \infty$ - keine langreichweitige Ordnung



tiefe T:
 $k_B T \ll |\tilde{J}|$: $\coth \frac{|\tilde{J}|}{k_B T} \approx 1 + 2e^{-2|\tilde{J}|/k_B T}$

$$\Rightarrow \xi \approx \frac{1}{2} e^{2|\tilde{J}|/k_B T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$$

Entropie und Wärmekapazität

Berechnen für $B=0$ ($h=0$)

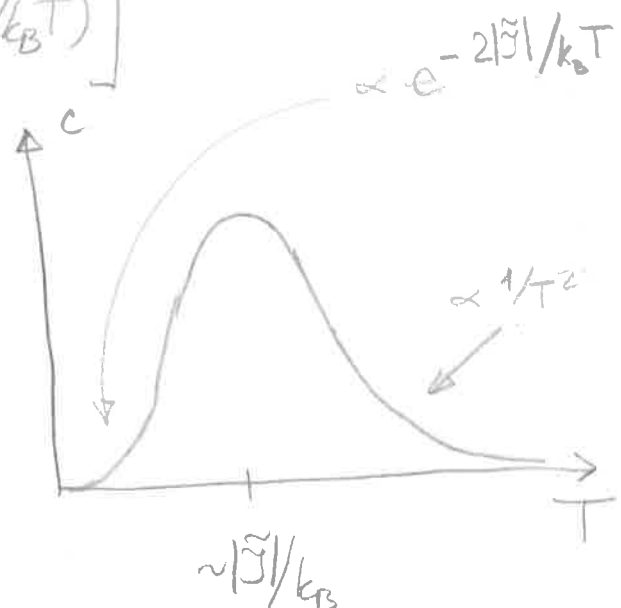
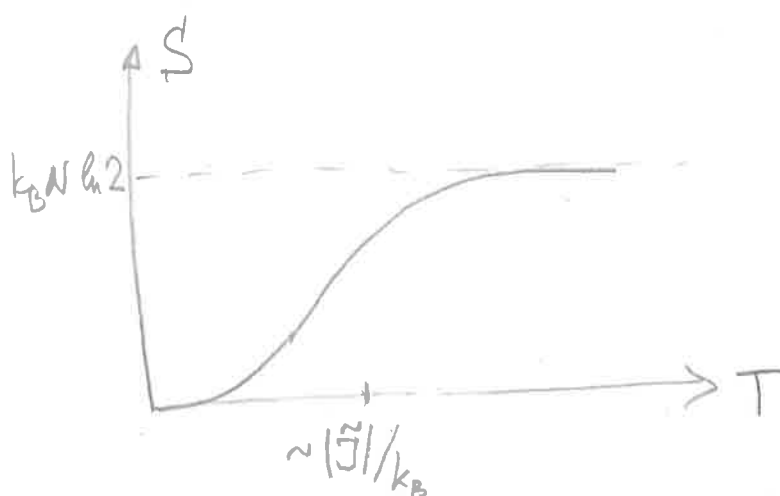
$$F(T, B=0, N) = -k_B T N \ln(e^g + e^{-g})$$

$$= -k_B T N \ln\left(2 \cosh \frac{\tilde{J}}{k_B T}\right)$$

$g = \tilde{J}/k_B T$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B N \left[\ln\left(2 \cosh \frac{\tilde{J}}{k_B T}\right) - \frac{\tilde{J}}{k_B T} \tanh \frac{\tilde{J}}{k_B T} \right]$$

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = k_B N \left[\frac{\tilde{J}}{k_B T} \frac{1}{\cosh(\tilde{J}/k_B T)} \right]^2$$



$$C \approx k_B N \cdot \left(\frac{\tilde{J}}{k_B T}\right)^2 \cdot \begin{cases} e^{-2|\tilde{J}|/k_B T}, & k_B T \ll |\tilde{J}| \\ 1, & k_B T \gg |\tilde{J}| \end{cases}$$

5.4. Molekularfeld ("mean field") - Näherung, spontane Symmetrie - Brechung, Phasenübergang

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \gamma B \sum_i \sigma_i$$

$\sigma_i = \pm 1$ Ising-Modell

[Heisenberg-Modell mit $S=1/2$ - identisch; mit $S>1/2$ - sehr ähnlich]

[$\tilde{J} \rightarrow J$; $\tilde{\gamma} \rightarrow \gamma$]

n.N.-Paare auf einem Gitter in d Dimensionen

externes Magnetfeld (eigentlich \tilde{H} in der Sinne des makrosk. El.-magnetismus)

$J > 0$
FIM

MF - Näherung!

$$\sigma_i \sigma_j = \sigma_i \langle \sigma_j \rangle + \sigma_j \langle \sigma_i \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$$

$$+ \underbrace{(\sigma_i - \langle \sigma_i \rangle)(\sigma_j - \langle \sigma_j \rangle)}_{\text{wird vernachlässigt}}$$

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma_j \rangle = \langle \sigma \rangle$$

$$\rightarrow \hat{H}_{MF} = - \sum_i (Yz \langle \sigma \rangle + \gamma B) \sigma_i - \underbrace{\frac{z}{2} N Y \langle \sigma \rangle^2}_{\text{const}}$$

z - Zahl der nächsten Nachbarn

const

Jeder Spin sieht ein "Molekularfeld" erzeugt durch das äußere Feld und alle anderen Spins:

$$\boxed{\gamma B_{\text{eff}} = \gamma B + Yz \langle \sigma \rangle}$$

↑ mittleres Feld;
mag selbstkonsistent bestimmt werden

("selbstkonsistentes Feld")

\hat{H}_{MF} - Ham-Op von freien Spins im Magnetfeld B_{eff}

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} = e^{-\beta \frac{z}{2} N Y \langle \sigma \rangle^2} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\sum_i \beta \gamma B_{\text{eff}} \sigma_i}$$

$$= e^{-\beta \frac{z}{2} N Y \langle \sigma \rangle^2} \cdot 2^N \cosh^N(\beta \gamma B_{\text{eff}})$$

Freie Energie:

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln(2 \cosh \beta \gamma B_{\text{eff}}) + \frac{z}{2} N Y \langle \sigma \rangle^2$$

Magnetisierung $M = N \gamma \tanh \beta \gamma B_{\text{eff}}$

Mittelwert von σ_i : $\langle \sigma \rangle = \frac{M}{N\gamma}$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \beta \gamma B_{\text{eff}}$$

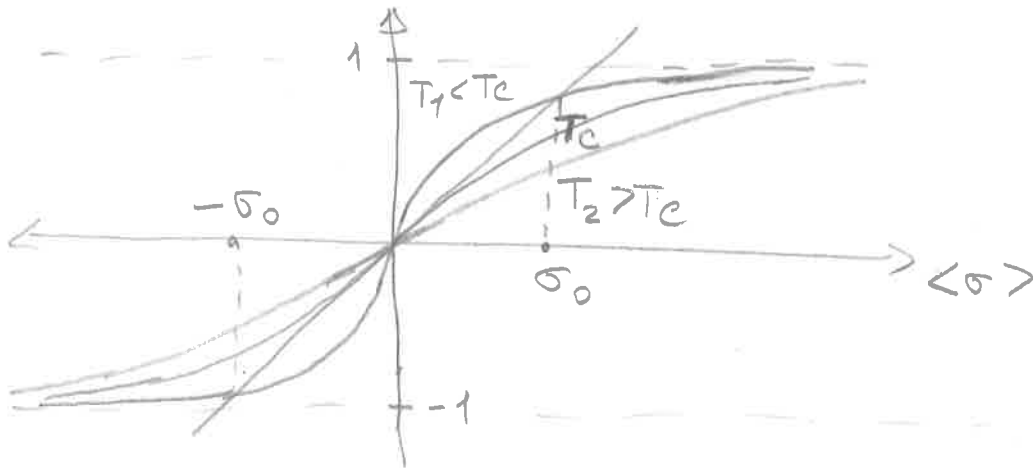
→ Selbstkonsistenzgleichung für $\langle \sigma \rangle$:

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \beta \gamma \left(B + \frac{\gamma z}{\gamma} \langle \sigma \rangle \right)$$

Graphische Lösung

$$B=0 \rightarrow \tanh(\beta \gamma z \langle \sigma \rangle) = \langle \sigma \rangle$$

$$\beta = 1/k_B T$$



$T > T_c$ - nur eine Lösung $\langle \sigma \rangle = 0$

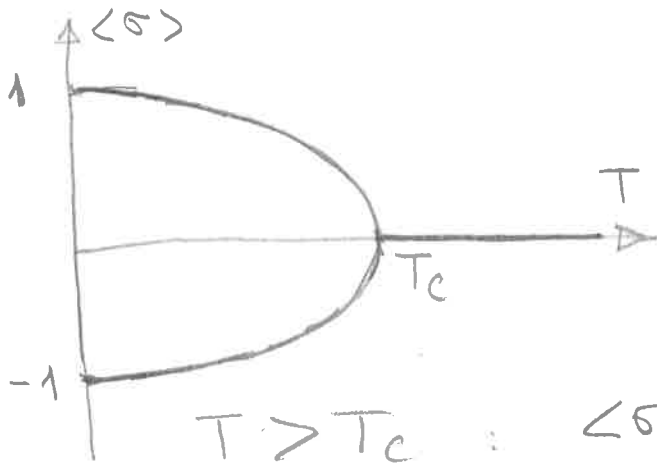
$T < T_c$ - 3 Lösungen $\langle \sigma \rangle = 0, \langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$

Dabei sind nur $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$ stabile Lösungen, dagegen ist $\langle \sigma \rangle = 0$ instabil (siehe unten)

Kritische Temperatur T_c :

$\langle \sigma \rangle$ - Tangente zu $\tanh(\beta \gamma z \langle \sigma \rangle)$

$$\rightarrow \beta \gamma z = 1 \rightarrow \boxed{T_c = \frac{z \gamma}{k_B}}$$



$T > T_c : \langle \sigma \rangle = 0$ ungeordnete Phase (paramagnetische)

T_c - Phasenübergang

$T < T_c : \langle \sigma \rangle \neq 0$ geordnete Phase (ferromagnetische)

↳ spontane Magnetisierung

$$M = N \langle \sigma \rangle$$

Spontane Symmetriebrechung:

\hat{H} besitzt die Symmetrie $\sigma_i \rightarrow -\sigma_i$ (bei $B=0$)
(für Heisenberg-Modell: Rotationssymmetrie)

Der Zustand mit der spontanen Magnetisierung besitzt aber diese Symmetrie nicht

$\langle \sigma \rangle$ - Ordnungsparameter

Kritisches Verhalten:

- $T < T_c$, $\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$, $B = 0$

Wir entwickeln die Gleichung

$$\tanh\left(\frac{Jz}{k_B T} \langle \sigma \rangle\right) = \langle \sigma \rangle$$

$$\hookrightarrow \tanh\left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle\right) = \langle \sigma \rangle$$

$$\langle \sigma \rangle = \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 \langle \sigma \rangle^3 + \dots$$

$$\Rightarrow \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \langle \sigma \rangle \approx \frac{1}{3} \langle \sigma \rangle^3$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \sigma \rangle \approx \left[3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \propto (T_c - T)^{1/2}}$$

• $T = T_c$, $B \neq 0$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left(\langle \sigma \rangle + \frac{\gamma B}{k_B T_c} \right)$$

$$= \langle \sigma \rangle + \frac{\gamma B}{k_B T_c} - \frac{1}{3} \left(\langle \sigma \rangle + \frac{\gamma B}{k_B T_c} \right)^3 + \dots$$

$$\Rightarrow \langle \sigma \rangle^3 \approx 3 \frac{\gamma B}{k_B T_c}$$

$$\Rightarrow \boxed{\langle \sigma \rangle \propto B^{1/3}}$$

• $T > T_c$, $\frac{T - T_c}{T_c} \ll 1$, $B \rightarrow 0$

$$\langle \sigma \rangle = \tanh \left(\frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle + \frac{\gamma B}{k_B T} \right)$$

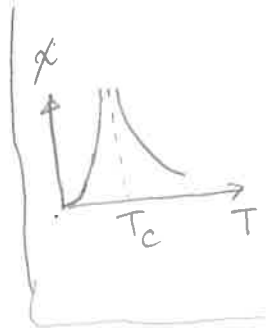
$$= \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle + \frac{\gamma B}{k_B T} - \dots$$

$$\Rightarrow \langle \sigma \rangle \approx \frac{\gamma}{k_B (T - T_c)} B$$

$$\Rightarrow M = N \gamma \langle \sigma \rangle = \frac{N \gamma^2}{k_B (T - T_c)} B$$

→ Magnetische Suszeptibilität

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial B} \right|_{B \rightarrow 0} = \frac{N \mu^2}{k_B (T - T_c)} \propto \frac{1}{T - T_c}$$



Dasselbe Skalungsverhalten

Curie-Weiss-Gesetz

von $\chi = \partial M / \partial B |_{B \rightarrow 0}$ für $T \rightarrow T_c - 0$

• Wärmekapazität — s. 103 unten

Alle Größen zeigen ein singuläres Verhalten am kritischen Punkt.

Potenzgesetze, kritische Exponenten.

Notationen: Magnetische Größen und Thermodynamik

\vec{B} — magnetische Induktion

\vec{M} — Magnetisierung (mag. Dipolmoment pro Volumen \leftrightarrow Ströme der gebundenen Ladungen)

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$$

\vec{H} — externes Feld
 \vec{B} — gemittelt. mikrost. Feld

$$dU_{\text{Feld}} = \int d^3r \frac{\vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{H} \cdot d\vec{B}}{4\pi}$$

Energie des el/mag Feldes

vom magn. System geleistete Arbeit

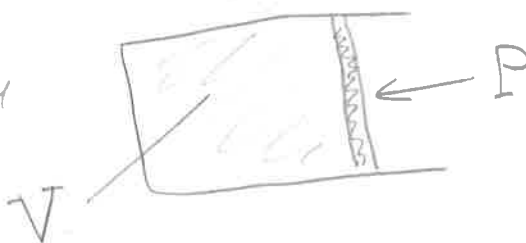
$$\delta W = -dU_{\text{Feld}}$$

$\vec{H} = \text{const}$
(externes Feld)

$$\delta W = -\vec{H} d\vec{M}$$

extensive Größen

Analog zu



$$\delta W = P dV$$

mechanische Arbeit

intensive Größen

Thermodynamische Potentiale:

Innere Energie	$U = U(S, V)$ $dU = TdS - PdV$	$U = U(S, \vec{M})$ $dU = TdS + \vec{H}d\vec{M}$
(Helmholtz'sche) Freie Energie	$F(T, V) = U - TS$ $dF = -SdT - PdV$	$F(T, \vec{M}) = U - TS$ $dF = -SdT + \vec{H}d\vec{M}$
Enthalpie	$H(S, P) = U + PV$ $dH = TdS + VdP$	$H(S, \vec{H}) = U - \vec{H}\vec{M}$ $dH = TdS - \vec{M}d\vec{H}$
Gibbs'sche freie Energie ≡ freie Enthalpie	$G(T, P) = U + PV - TS$ $= H - TS = F + PV$ $dG = -SdT + VdP$	$G(T, \vec{H}) = U - \vec{H}\vec{M} - TS$ $= H - TS = F - \vec{H}\vec{M}$ $dG = -SdT - \vec{M}d\vec{H}$

Zurück zur MF-Näherung des Ising-Modells.

Was wir als B bezeichnet haben, war das externe Magnetfeld $\rightarrow \vec{H}$ in der Sinne des makrosc. El/magnetismus

Das thermodyn. Potential, das wir berechnet haben (und F bezeichnet) wurde bei festem T und \vec{H} berechnet $\rightarrow G(T, \vec{H})$

$$G(T, H) = -Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh \beta (\gamma H + zJ \langle \sigma \rangle) \right\} + \frac{z}{2} N J \langle \sigma \rangle^2 \quad \boxed{T_c = \frac{zJ}{k_B}}$$

wobei $\langle \sigma \rangle = \langle \sigma \rangle (T, H)$ ist die Lösung der Gleichung $\langle \sigma \rangle = \tanh \beta (\gamma H + zJ \langle \sigma \rangle)$

Aus dieser Gleichung $\rightarrow \cosh \beta (\gamma H + zJ \langle \sigma \rangle) = \frac{1}{\sqrt{1 - \langle \sigma \rangle^2}}$

$$\rightarrow \boxed{G(T, H) = Nk_B T \left[-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln (1 - \langle \sigma \rangle^2) \right] + \frac{N}{2} k_B T_c \langle \sigma \rangle^2}$$

Freie Energie

$$F(T, M) = G(T, H) + MH \quad ; \quad M = N\langle\sigma\rangle$$

$$H = H(M)$$

Um H zu eliminieren,

wir lösen die Selbstkonsistenzgleichung nach H:

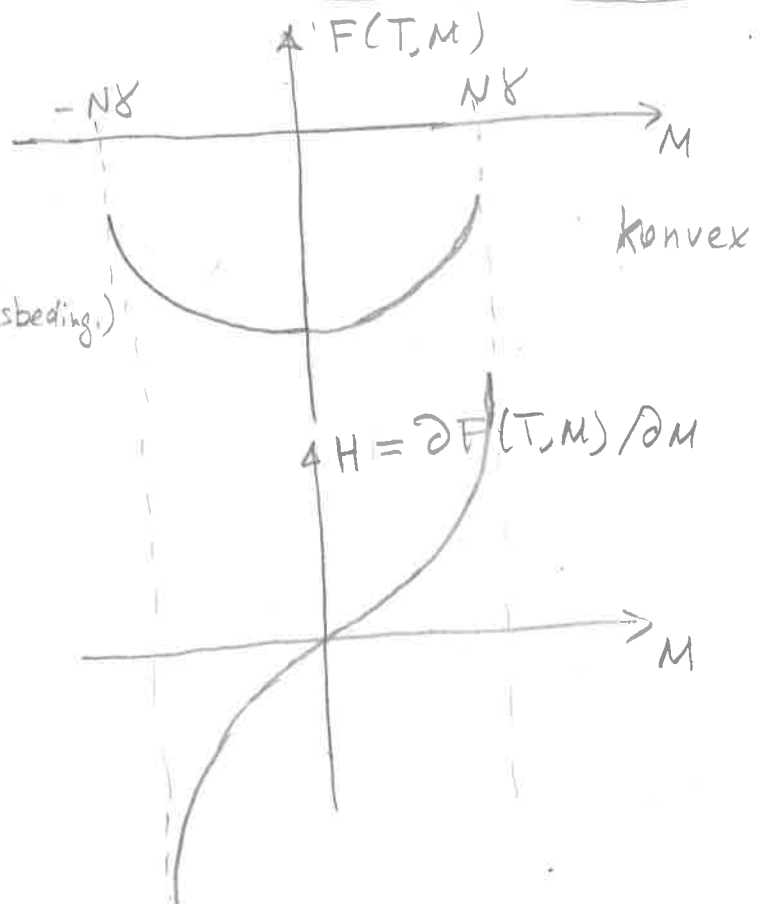
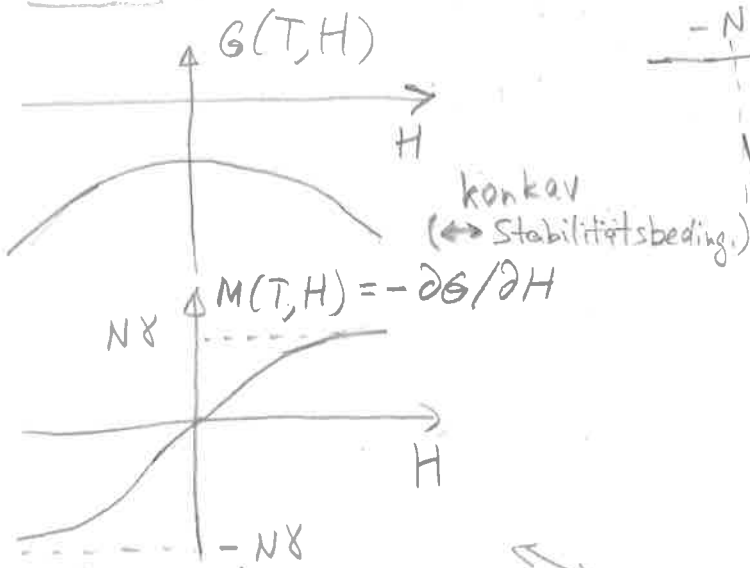
$$\langle\sigma\rangle = \tanh \beta(\gamma H + zJ\langle\sigma\rangle)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \beta\gamma H &= \text{Ar} \tanh \langle\sigma\rangle - \beta zJ\langle\sigma\rangle \\ &= \frac{1}{2} \ln \frac{1+\langle\sigma\rangle}{1-\langle\sigma\rangle} - \frac{T_c}{T} \langle\sigma\rangle \end{aligned}$$

$$\rightarrow \left[F(T, M) = Nk_B T \left[-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1-\langle\sigma\rangle^2) + \frac{1}{2} \langle\sigma\rangle \ln \frac{1+\langle\sigma\rangle}{1-\langle\sigma\rangle} \right] - \frac{1}{2} Nk_B T_c \langle\sigma\rangle^2 \right]$$

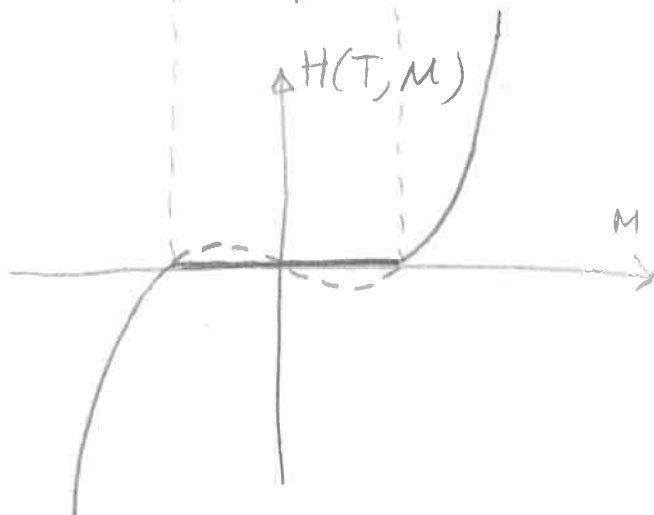
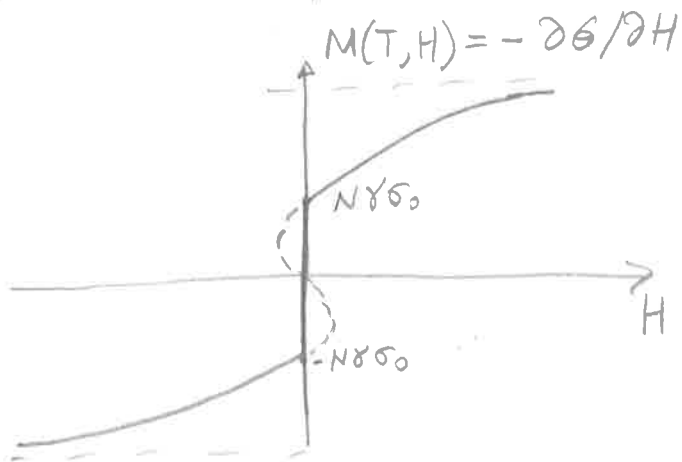
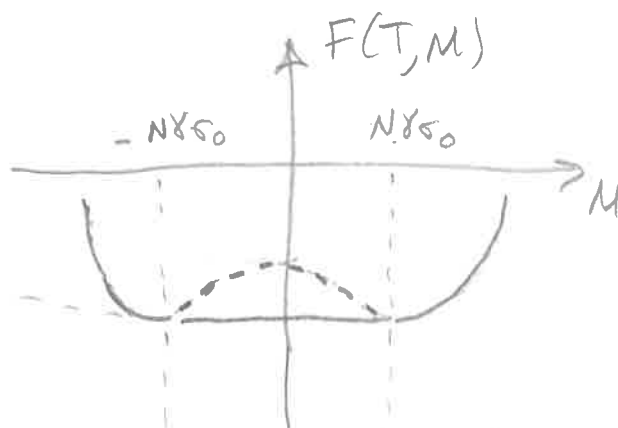
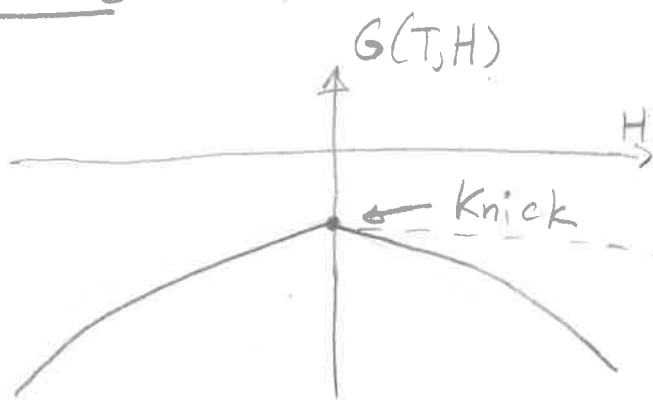
mit $M = N\langle\sigma\rangle$

$T > T_c$



derselben Graph

$T < T_c$



Thermodyn. Stabilität $\rightarrow F(M)$ muss konvex sein
 ----- Bereich - thermodynamisch instabile Zweige von $M(H)$

\rightarrow nicht-analytisches Verhalten von thermodyn. Größen

Wärmekapazität

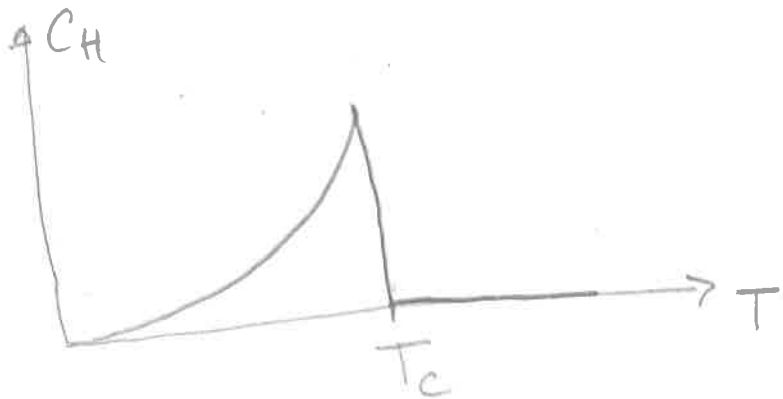
$$C_H = -T \left(\frac{\partial^2 G(T, H)}{\partial T^2} \right)_H$$

$H \rightarrow 0$:

$$G(T, 0) = \begin{cases} Nk_B T (-\ln 2) & , T > T_c \\ Nk_B T (-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1 - \sigma_0^2(T)) + \frac{N}{2} k_B T_c \sigma_0^2(T) & , T < T_c \end{cases}$$

$$\boxed{\sigma_0^2 \approx 3 \frac{T_c - T}{T_c}} \rightarrow \approx Nk_B T (-\ln 2) - \frac{3}{4} Nk_B (T - T_c)^2, \quad T \rightarrow T_c - 0$$

$$\Rightarrow C_H = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \approx \frac{3}{2} N k_B, & T \rightarrow T_c - 0 \end{cases}$$



$\partial G / \partial T$ stetig
 $\partial^2 G / \partial T^2$ unstetig \rightarrow Phasenübergang 2. Ordnung

Bragg-Williams - Näherung

Alternative Herleitung der MF - Näherung

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - \gamma H \sum_i \sigma_i$$

$$\langle \sigma_i \rangle = \langle \sigma \rangle$$

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle \approx \langle \sigma \rangle^2 \quad \text{BW (= MF)}$$

$$\rightarrow E_{\text{BW}} = -\frac{1}{2} N z J \langle \sigma \rangle^2 - \gamma H N \langle \sigma \rangle$$

Zustandssumme

$$Z_{\text{BW}}(T, H) = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta E_{\text{BW}}} = \sum_{\langle \sigma \rangle} \sum_{\substack{\{\sigma_i\} \\ \text{mit gegebenem} \\ \langle \sigma \rangle}} e^{-\beta E_{\text{BW}}(\langle \sigma \rangle)}$$

$$\sum_{\substack{\{\sigma_i\} \\ \text{mit gegebenem} \\ \langle \sigma \rangle}} = \frac{N!}{(N_+)! (N-N_+)!} = \frac{N!}{\left[\frac{1}{2} N (1 + \langle \sigma \rangle)\right]! \left[\frac{1}{2} N (1 - \langle \sigma \rangle)\right]!}$$

\uparrow Anzahl von $\sigma_i = -1$
 \uparrow $\sigma_i = +1$

$$\ln \sum_{\{\sigma_i\} \leftrightarrow \langle \sigma \rangle} 1 \simeq N \ln N - \frac{1}{2} N (1 + \langle \sigma \rangle) \ln \frac{N}{2} (1 + \langle \sigma \rangle) - \frac{1}{2} N (1 - \langle \sigma \rangle) \ln \frac{N}{2} (1 - \langle \sigma \rangle) \equiv \ln A_{\langle \sigma \rangle}$$

Wenn wir in Z_{BW} nur den Beitrag mit gegebenem $\langle \sigma \rangle$ behalten, bekommen wir die folgende Variationsfunktion als Kandidat in die freie Enthalpie G :

$$\mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle) = -k_B T \ln \sum_{\{\sigma_i\} \leftrightarrow \langle \sigma \rangle} e^{-\beta E_{BW}(\langle \sigma \rangle)}$$

$$= E_{BW}(\langle \sigma \rangle) - k_B T \ln A_{\langle \sigma \rangle}$$

$$\frac{1}{N} \mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle) = -\frac{1}{2} z J \langle \sigma \rangle^2 - \gamma H \langle \sigma \rangle - k_B T \ln 2 + \frac{1}{2} k_B T \ln (1 - \langle \sigma \rangle^2) + \frac{1}{2} k_B T \langle \sigma \rangle \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle}$$

Der führende Beitrag zu $Z \iff$ Minimum von \mathcal{F} bezüglich $\langle \sigma \rangle$

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \langle \sigma \rangle} = 0 \rightarrow \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} = 2\beta (\gamma H + z J \langle \sigma \rangle)$$

$$\Leftrightarrow \langle \sigma \rangle = \tanh \beta (\gamma H + z J \langle \sigma \rangle)$$

Dieselbe MF-Gleichung, bestimmt $\langle \sigma \rangle_0(T, H)$

$$\mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle_0(T, H)) = G(T, H) \text{ wie oben aus der MF-Näherung erhalten}$$

$$\mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle_0) + MH = F(T, M) \quad \text{--- " ---}$$

(mit $M = N \gamma \langle \sigma \rangle_0$)

$\mathcal{F}(T, H, \langle \sigma \rangle)$ wurde aber für beliebiges $\langle \sigma \rangle$, nicht nur für $\langle \sigma \rangle_0$ definiert

Verallgemeinerung \rightarrow das Freie-Energie-Funktional von Landau

5.5. Landau - Theorie der Phasenübergänge

[Landau, 1937 ; Ginzburg, Landau, 1950]

Landau - Theorie — phänomenologische Theorie
(- Ginzburg-) von Phasenübergängen und kritischen Phänomenen, konstruiert für die Nähe des Phasenübergangs

Ausgangspunkt: Wahl einer geeigneten Größe — Ordnungsparameter $\Phi(\vec{r})$

(eigentlich Ordnungsparameterdichte) \leftarrow kann Skalar Vektor ... sein

$\Phi(\vec{r})$ — Ordnungsparameterdichte gemittelt über mikroskopische Längenskalen ("coarse grained")

Beispiel: lokale Magnetisierung $\vec{m}(\vec{r})$



Die Summe in der Zustandssumme wird entsprechend aufgespalten:

$$Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \int D\Phi(\vec{r}) \left\{ \text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\Phi(\vec{r})} \right\}$$

$$\text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\Phi(\vec{r})} = \underbrace{e^{S\{\Phi(\vec{r})\}/k_B}}_{\text{Zahl der Zustände mit } \Phi(\vec{r})} \cdot e^{-\beta E\{\Phi(\vec{r}), h(\vec{r})\}} =$$

$$= e^{-\beta \mathcal{F}\{\Phi(\vec{r}), h(\vec{r})\}}$$

bei festem $\Phi(\vec{r})$
↑
Energie
↑
das Feld konjugiertes zu $\Phi(\vec{r})$
[z.B. p -Magnetisierung $\rightarrow h$ -Magnetfeld
Meistens $h(\vec{r}) = h = \text{const}$]

"Freie - Energie - Funktional" ("Landau - Funktional")

$$Z = \int D\phi(\vec{r}) e^{-\beta \mathcal{F}\{\phi(\vec{r}), h(\vec{r})\}}$$

Für $h = \text{const}$ (\vec{r} -unabhängig) ist das $= e^{-\beta G(T, h)}$

\mathcal{F} ist nicht die thermodyn. Energie F sondern ein Funktional des lokalen Ordnungsparameter!

freie Enthalpie

Z.B., für magnetische Übergänge

$$F = F(T, M), \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}\{T, m(\vec{r}), H\} \longrightarrow G(T, H)$$

Summierung von $e^{-\beta \mathcal{F}}$ über $\{m(\vec{r})\}$

Landau-Theorie ist phänomenologisch:

\mathcal{F} ist konstruiert auf der Basis von allgemeinen Überlegungen:

- Symmetrien
 - a) räumliche Rotation und Translationen
 - b) interne Symmetrien im Ordnungsparameterraum (z.B. Ising: $\phi \rightarrow -\phi$; Heisenberg: Rotationen von $\vec{\phi}$)

• Lokalität: $\mathcal{F}(\{\phi(\vec{r}), h(\vec{r})\}) =$
 $= \int d^d r f(\phi(\vec{r}), \vec{\nabla} \phi(\vec{r}), \dots; h(\vec{r}))$

↑
freie-Energiedichte-Funktional.
Ist eine Funktion von $\phi(\vec{r})$ und einer endlichen Zahl von Ableitungen

- Die Theorie wird nur in der Nähe des Phasenübergangs konstruiert $\rightarrow \phi(\vec{r})$ ist klein $\rightarrow f$ kann durch eine Entwicklung in ϕ (und Ableitungen) ausgedrückt werden

$$\rightarrow \mathcal{F} = \int d^d r \left[\frac{1}{2} t \phi^2(\vec{r}) + b \phi^4(\vec{r}) + c \phi^6(\vec{r}) + \dots \right. \\ \left. + \frac{K}{2} |\vec{\nabla} \phi(\vec{r})|^2 + \frac{\tilde{K}}{2} |\nabla^2 \phi(\vec{r})|^2 + \dots \right. \\ \left. - h(\vec{r}) \phi(\vec{r}) \right]$$

Bemerkungen:

- Terme $\propto \phi^3, \phi^5, \dots$ sind für das Ising- (oder Heisenberg-) Modell aufgrund der Symmetrie verboten
- f_N - beschreibt die Eigenschaften der ungeordneten Phase, hat mit dem Phasenübergang nichts zu tun \rightarrow wird ignoriert

• Minimum von $\mathcal{F} \rightarrow \begin{cases} \phi = 0, & T > T_c \\ \phi \neq 0, & T < T_c \end{cases}$

$$t = a(T - T_c) + O((T - T_c)^2), \quad a > 0$$

$$b = b_0 + O(T - T_c) \quad b_0 > 0$$

$$K = K_0 + O(T - T_c) \quad K_0 > 0$$

Leuten
 $b_0 \rightarrow b$
 $K_0 \rightarrow K$

$$\mathcal{F} = \int d^d r \left[\frac{1}{2} t \phi^2(r) + b \phi^4(r) + \frac{1}{2} K [\vec{\nabla} \phi(r)]^2 - h \phi(\vec{r}) \right]$$

$$t = a(T - T_c); \quad a, b, K > 0 \text{ - Konstanten}$$

Molekularfeld - Näherung

$$Z = \int D\phi e^{-\beta F\{\phi(\vec{r}); T, h\}}$$

Ginzberg - Landau
(Funktionalintegral)

↓ Sattelpunktnäherung

$$Z(h, T) \simeq e^{-\beta F_{\min}(T, h)} ; F_{\min}(T, h) = \min_{\phi} F(\phi, T, H)$$

Das Minimum findet bei einem homogenen $\phi(\vec{r}) = \phi$ statt

⇒ man soll nach einem Minimum von

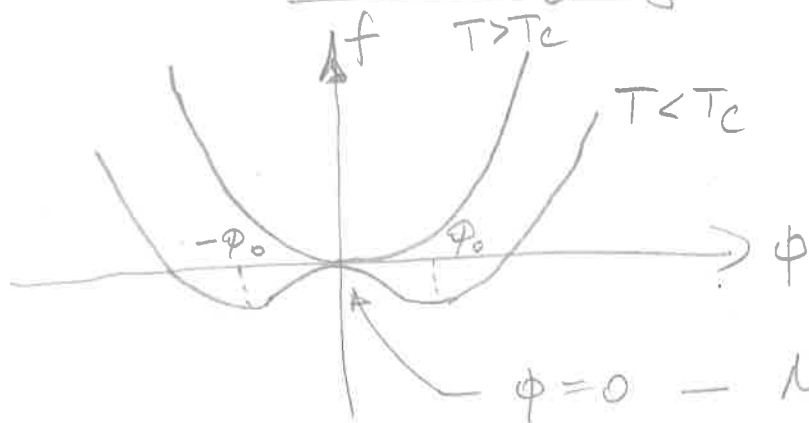
$$\frac{1}{V} F(\phi, T, H) = f(\phi, T, H) = \frac{t}{2} \phi^2 + b\phi^4 - h\phi \quad \text{suchen.}$$

← const →

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_{\phi=\phi_0} = 0 \quad t\phi_0 + 4b\phi_0^3 - h = 0 ; t = a(T - T_c)$$

$$h=0 : \phi_0 = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \pm \sqrt{\frac{|t|}{4b}} = \pm \sqrt{\frac{a}{4b}(T_c - T)} & , T < T_c \end{cases}$$

Phasenübergang bei $T = T_c$



$\phi = 0$ — Maximum (kein Minimum) bei $T < T_c$

• Ordnungsparameter

$$\phi_0 \propto (T_c - T)^\beta$$

in der geordneten Phase mit den MF kritischen Exponenten

Landau-Theorie

$$\beta = 1/2$$

• $T = T_c : t = 0$

$4b\phi_0^3 - h = 0$

$\Rightarrow \left[\phi_0 = \left(\frac{h}{4b} \right)^{1/3} \propto h^{1/3} \right]$

mit dem Wert des krit. Exponenten $\delta = 3$ in der Landau-Theorie

• (Mag.) Suszeptibilität

$\chi \propto \left. \frac{\partial \phi_0}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1}{t + 12b\phi_0^2} =$

$= \begin{cases} 1/t = \frac{1}{a(T-T_c)}, & T > T_c \\ -1/2t = \frac{1}{2a(T_c-T)}, & T < T_c \end{cases}$

$t\phi_0 + 4b\phi_0^3 - h = 0$

$\Rightarrow (t + 12b\phi_0^2) \cdot \frac{\partial \phi_0}{\partial h} = 1$

$\phi_0^2 = \begin{cases} 0, & t > 0 \\ t/4b, & t < 0 \end{cases}$

$\left[\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma} \right]$ mit $\gamma = 1$ in Landau-Theorie

• Wärmekapazität

$G(T, h) = -k_B T \ln Z \simeq F_{\min}(T, h)$

$\Rightarrow G(T, h=0) \simeq F(\phi_0, T, h=0) = G_N + V \left(\frac{t}{2} \phi_0^2 + b\phi_0^4 \right)$

$= \begin{cases} G_N, & T > T_c \\ G_N - \frac{Vt^2}{16b} = G_N - \frac{Va^2}{16b} (T_c - T)^2, & T < T_c \end{cases}$

$C_n \Big|_{h=0} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \begin{cases} C_N, & T > T_c \\ C_N + \frac{Va^2}{8b} T, & T < T_c \end{cases} \left| \begin{array}{l} \text{Diskontinuität} \\ \text{von } C_n \\ \text{bei } T = T_c \end{array} \right.$

Im Allgemeinen $\left[C \propto |T - T_c|^{-\alpha} \right]$; in Landau-Theorie $\alpha = 0$

5.6. Korrelationen und Fluktuationen

Minimum von F in einem inhomogenen Feld $h(\vec{r})$

$$F = \int d^3r f ; \quad f = \frac{t}{2} \phi(\vec{r})^2 + b \phi(\vec{r})^4 + \frac{K}{2} (\nabla \phi(\vec{r}))^2 - h(\vec{r}) \phi(\vec{r})$$

Minimum von $F \leftrightarrow$ Euler-Lagrange - Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} - \vec{\nabla} \frac{\partial f}{\partial (\vec{\nabla} \phi)} = 0$$

$$t \phi(\vec{r}) + 4b \phi^3(\vec{r}) = K \vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) + h(\vec{r})$$

Linearisierung $\phi(\vec{r}) = \phi_0 + \delta\phi(\vec{r})$
(für ein schwaches Feld)

$$\phi_0 = \begin{cases} 0, & t > 0 \\ \pm \sqrt{\frac{|t|}{4b}}, & t < 0 \end{cases}$$

$$(t + 12b\phi_0^2) \delta\phi(\vec{r}) = K \vec{\nabla}^2 \delta\phi(\vec{r}) + h(\vec{r})$$

Fourier-Transformation: $\delta\phi(\vec{r}) = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} e^{i\vec{q}\vec{r}} \delta\phi_{\vec{q}}$

$$\rightarrow (t + 12b\phi_0^2 + Kq^2) \delta\phi_{\vec{q}} = h_{\vec{q}}$$

Suszeptibilität $\chi_{\vec{q}} = \frac{\partial \phi_{\vec{q}}}{\partial h_{\vec{q}}} = \frac{1}{t + 12b\phi_0^2 + Kq^2} =$

$$= \begin{cases} \frac{1}{a(T - T_c) + Kq^2}, & T > T_c \\ \frac{1}{2a(T_c - T) + Kq^2}, & T < T_c \end{cases} = \frac{\chi_0}{1 + \xi^2 q^2} = \frac{1}{K} \frac{1}{q^2 + \xi^{-2}}$$

Ornstein-Zernike

$$\chi_0 = \begin{cases} \frac{1}{a(T - T_c)}, & T > T_c \\ \frac{1}{2a(T_c - T)}, & T < T_c \end{cases}$$

(wurde schon oben berechnet)

$$\xi = \begin{cases} \sqrt{\frac{K}{a(T - T_c)}}, & T > T_c \\ \sqrt{\frac{K}{2a(T_c - T)}}, & T < T_c \end{cases}$$

Korrelationslänge

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\nu}$$

$\nu = 1/2$ in der Landau-Theorie

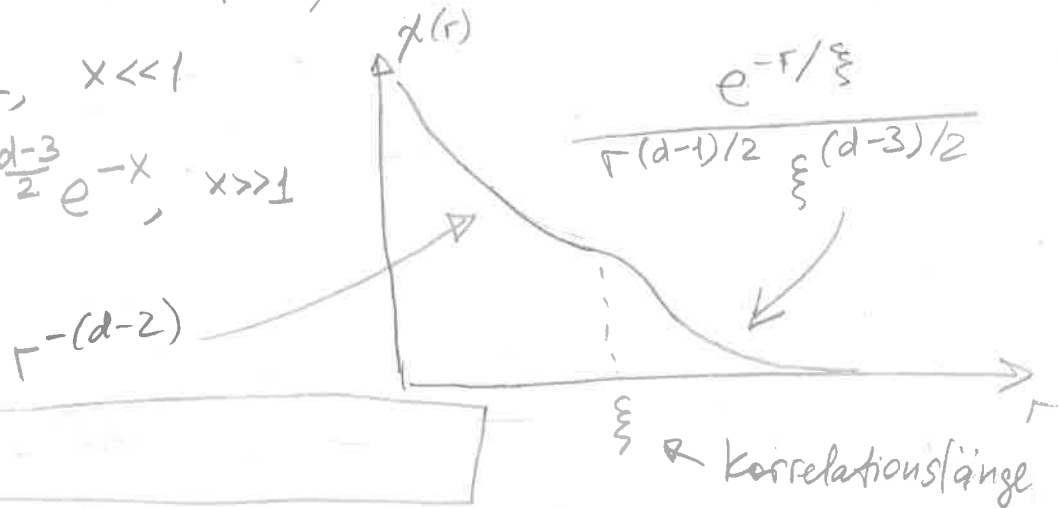
Fourier Transformation $q \rightarrow r$:

$$\delta\phi_q = \chi_q h_q \rightarrow \delta\phi(r) = \int d^d r' \chi(r - r') h(r')$$

$$\chi(r) = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \frac{1}{K} \frac{1}{q^2 + \xi^{-2}} = \frac{1}{K} r^{2-d} Y\left(\frac{r}{\xi}\right)$$

$$Y(x) \sim \begin{cases} 1, & x \ll 1 \\ x^{\frac{d-3}{2}} e^{-x}, & x \gg 1 \end{cases}$$

$$h(r) = \lambda \delta(r) \rightarrow \delta\phi(r) = \lambda \chi(r)$$



Unten: thermische Fluktuationen werden auch durch ξ charakterisiert

Am kritischen Punkt $\xi = \infty \rightarrow \chi(r) \sim r^{-(d-2)}$
 $\chi(q) \sim 1/q^2$

Allgemeine Form: $\chi(q) \sim q^{-(2-\eta)}, \chi(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}$
 Landau-Theorie: $\eta = 0$

Korrelationsfunktion

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \phi(\vec{r}) \phi(\vec{r}') \rangle - \langle \phi(\vec{r}) \rangle \langle \phi(\vec{r}') \rangle \equiv G''(\vec{r} - \vec{r}') \equiv \langle \delta\phi(\vec{r}) \delta\phi(\vec{r}') \rangle$$

Zusammenhang zwischen G und χ :

$$\langle \phi(r) \rangle = \frac{1}{Z} \int D\phi \phi(r) e^{-\beta \mathcal{F}} = \rho_0$$

$$\mathcal{F} = \int d^d r \left\{ \frac{t}{2} \phi^2(r) + b \phi^4(r) + \frac{k}{2} [\nabla \phi(r)]^2 - h(r) \phi(r) \right\}$$

genauere Form wird jetzt keine Rolle spielen \rightarrow der Zusammenhang ist sehr allgemein

$$Z = \int D\phi e^{-\beta \mathcal{F}}$$

$$\rho_0 = \frac{1}{\beta Z} \frac{\delta Z}{\delta h(r)} = \frac{1}{\beta} \frac{\delta \ln Z}{\delta h(r)}$$

Variationsableitung: $A\{\eta(r)\}$ - Funktional

$$\rightarrow \frac{\delta A}{\delta \eta(r)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{A\{\eta(r) + \epsilon \delta(r-r')\} - A\{\eta(r)\}}{\epsilon}$$

$$\chi(r, r') = \frac{\delta \langle \phi(r) \rangle}{\delta h(r')} = \frac{1}{\beta} \frac{\delta^2 \ln Z}{\delta h(r) \delta h(r')} =$$

Suszeptibilität

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\delta}{\delta h(r)} \left(\frac{1}{Z} \frac{\delta Z}{\delta h(r')} \right) = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z}{\delta h(r) \delta h(r')} - \frac{1}{Z^2} \frac{\delta Z}{\delta h(r)} \cdot \frac{\delta Z}{\delta h(r')} \right]$$

$$= \beta \left[Z^{-1} \int D\phi \phi(r) \phi(r') e^{-\beta \mathcal{F}} - Z^{-1} \int D\phi \phi(r) e^{-\beta \mathcal{F}} \cdot Z^{-1} \int D\phi \phi(r') e^{-\beta \mathcal{F}} \right]$$

$$= \beta [\langle \phi(r) \phi(r') \rangle - \langle \phi(r) \rangle \langle \phi(r') \rangle] = \beta G(\vec{r}, \vec{r}')$$

$$\boxed{\chi(r, r') = \beta G(\vec{r}, \vec{r}')} \quad \text{Spezialfall des Fluktuation-Dissipations-Theorems}$$

$\chi(\vec{r}-\vec{r}')$ wurde oben berechnet $\rightarrow G(\vec{r}-\vec{r}') = \frac{1}{\beta} \chi(\vec{r}-\vec{r}')$
 Übung: direkte Berechnung von $G(\vec{r}, \vec{r}')$ [Gauss'sche Integration]

Gültigkeitsbereich der MF-Näherung: Ginzburg-Kriterium

$T < T_c$; Korrelationslänge $\xi(T)$

Wir betrachten Fluktuationen des Ordnungsparameters gemittelt über das Volumen mit der Abmessung $\xi(T)$:

$$\delta\phi_{\xi} = \frac{1}{V_{\xi}} \int_{V_{\xi}} \delta\phi(r) d^d r$$

Berechnen $\langle \delta\phi_{\xi}^2 \rangle$ in der MF-Näherung:

$$\begin{aligned} \langle \delta\phi_{\xi}^2 \rangle &= \frac{1}{V_{\xi}^2} \int d^d r d^d r' \underbrace{\langle \delta\phi(r) \delta\phi(r') \rangle}_{G(r-r')} \sim \\ &\sim \frac{1}{V_{\xi}} \int_{V_{\xi}} d^d r G(r) \sim \frac{1}{V_{\xi}} G(q=0) \sim \rho_0 \end{aligned}$$

$G(r)$ exponentiell abfällt für $r > \xi \Rightarrow$ man kann bis ∞ integrieren

$$G(r) \sim \begin{cases} \frac{1}{\beta K} r^{2-d}, & r < \xi \\ \dots e^{-r/\xi}, & r > \xi \end{cases}$$

$$\Rightarrow G(q=0) = \int d^d r G(r) \sim \frac{\xi^2}{\beta K}$$

$$\rho_0 \sim \frac{\xi^{2-d}}{\beta K}$$

Vergleichen die Fluktuationen mit dem Mittelwert:

-115-

$$\frac{\langle \delta \phi_{\xi}^2 \rangle}{\langle \Phi \rangle^2} \sim \frac{\xi^{2-d} / \beta K}{|t|/b} \sim$$

$$|t| = a |T - T_c|$$

$$\xi \sim \sqrt{\frac{K}{a |T - T_c|}}$$

$$= \sqrt{K/|t|}$$

$$\sim \frac{|t|^{\frac{d}{2}-2} b}{K^{d/2} \beta} = \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{\frac{d}{2}-2} \cdot \frac{(a T_c)^{\frac{d}{2}-2} b \cdot k_B T_c}{K^{d/2}} \rightarrow$$

dimensionlose
const

$$T \rightarrow T_c \rightarrow \begin{cases} 0, & d > 4 \\ \infty, & d < 4 \end{cases}$$

- \Rightarrow
- In $d > 4$ ist die MF - Theorie eine richtige Theorie des Übergangs
 - In $d < 4$ werden die Fluktuationen wichtig in der Nähe von T_c ; die MF - Theorie reicht nicht aus (bricht zusammen)

für $\left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| < \left[\left(\frac{a T_c}{K} \right)^{d/2} \frac{k_B b}{a^2 T_c} \right]^{\frac{2}{4-d}} \equiv \tau_G$ Ginzburg-Kriterium

- Bei konventionellen Supraleitern ist τ_G extrem klein ($\sim (k_B T_c / E_F)^4 \sim 10^{-16}$)
- \Rightarrow MF - Näherung ist OK im Wesentlichen überall
- Bei hoch- T_c Supraleitern kann τ_G viel größer sein ($\sim 10^{-4}$) \rightarrow Fluktuationen können beobachtet werden
- Magnetische Übergänge: Fluktuationen sind in der Regel immer wichtig

kein Übergang

- 116 -

(keine geordnete Phase)

bei $0 < T < 1$

Phasenübergang

bei $T > 0$, MF-Theorie bricht zusammen

MF

d

Ising [diskrete Symmetrie (Z_2)]

untere kritische Dimension

obere kritische Dimension

kein Übergang

bei $T > 0$

MF

Heisenberg (kontinuierliche Symmetrie)

untere krit. Dimension 2: Mermin-Wagner-Theorem

5.7. Skalierungsverhalten (Scaling)

MF-Theory: $\frac{G}{V} = \min_{\phi} \left[\frac{t}{2} \phi^2 + b\phi^4 - h\phi \right] \sim \begin{cases} -\frac{t^2}{b}, & h=0, t < 0 \\ -\frac{h^{4/3}}{b^{1/3}}, & h \neq 0, t=0 \end{cases}$

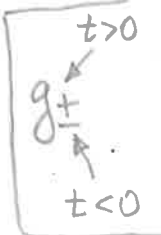
$\rightarrow \frac{1}{V} G(t, h) = t^2 g_{-} \left(\frac{h}{|t|^{\Delta}} \right), \Delta = 3/2; t < 0$

$g_{-}(x) \sim \begin{cases} -\frac{1}{b}, & x \rightarrow 0 \\ -\frac{1}{b^{1/3}} x^{4/3}, & x \rightarrow \infty \end{cases}$

Skalenhypothese (Widom, 1966)

$\frac{1}{V} G(t, h) = |t|^{2-\alpha} g_{\pm} \left(\frac{h}{|t|^{\Delta}} \right)$

mit zwei universellen Exponenten α, Δ



(MF-Theorie: $\alpha=0, \Delta=3/2$)

(α -Wärmekapazität-Exponent)

Äquivalent: $G(t, h) = s^{\alpha-2} G(st, s^{\Delta} h)$

→ kritische Exponenten

• Ordnungsparameter

$$\langle \phi \rangle = - \frac{1}{V} \frac{\partial G}{\partial h} = |t|^{2-\alpha-\Delta} g_{\pm}'\left(\frac{h}{|t|^{\Delta}}\right)$$

$$g'_{\pm}(x)|_{x \rightarrow 0} = \text{const} \Rightarrow \langle \phi \rangle_{h=0} \sim |t|^{2-\alpha-\Delta} \stackrel{!}{=} |t|^{\beta} \quad (t < 0)$$

$$\boxed{\beta = 2 - \alpha - \Delta}$$

$$x \rightarrow \infty : g_{\pm}(x) \sim x^{\frac{2-\alpha}{\Delta}} \Rightarrow g'_{\pm}(x) \sim x^{\frac{2-\alpha-\Delta}{\Delta}}$$

$$\Rightarrow \langle \phi \rangle_{t=0} \sim h^{\frac{2-\alpha-\Delta}{\Delta}} \stackrel{!}{=} h^{1/\delta}$$

$$\boxed{\delta = \frac{\Delta}{2-\alpha-\Delta} = \frac{\Delta}{\beta}}$$

• Wärmekapazität

$$C_{\text{sing}} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \sim |t|^{-\alpha} \tilde{g}_{\pm}\left(\frac{h}{|t|^{\Delta}}\right); \quad \begin{aligned} \tilde{g}(x) &= \dots \\ \tilde{g}(x \rightarrow 0) &= \text{const} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_{\text{sing}} \sim |t|^{-\alpha}}$$

• Suszeptibilität

$$\chi(t, h) = \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial h} \sim |t|^{2-\alpha-2\Delta} g_{\pm}''\left(\frac{h}{|t|^{\Delta}}\right)$$

$$\chi(t, 0) \sim |t|^{2-\alpha-2\Delta} \stackrel{!}{=} |t|^{-\gamma} \quad \xrightarrow{h \rightarrow 0} \text{const}$$

$$\boxed{\gamma = 2\Delta + \alpha - 2}$$

Weitere Skalensrelationen für γ (Korr. Länge $\xi \sim |t|^{-\nu}$) und η (Korrel. funktion $G(r) \sim r^{-(d-2+\eta)}$ bei $t=h=0$)

$$\boxed{\gamma = \nu(2-\eta) \quad 2-\alpha = \nu d} \quad \boxed{G(r, t, h) \sim r^{-(d-2+\eta)} g_{G, \pm}(r|t|^{\nu}, h/|t|^{\Delta})}$$

Alle Exponenten werden durch zwei (α, Δ) ausgedrückt!

Universalitätsklassen:

- * Dimensionalität
- * Symmetrie des Ordnungsparameters

Renormierungsgruppenmethode (RG):

Wilson 1971

	α	β	γ	δ	ν	η
MF	0	1/2	1	3	1/2	0
Ising 3D (Gas-Flüss., FM, AFM)	0.11	0.32	1.24	4.6	0.63	0.04

5.8. Zweite Quantisierung

5.9. Bose-Gas mit schwacher Wechselwirkung:
Suprafluidität