

Susanne Reffert

Statistische Thermodynamik II

Institut für theoretische Physik - Universität Bern

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	5
1	Quantengase	7
1.1	Grundlagen der Quantenstatistik	8
1.1.1	Austauschsymmetrie	8
1.1.2	Bosonen und Fermionen	9
1.1.3	Statistik	10
1.1.4	Beispiele	14
1.2	Verdünntes Quantengas	15
1.3	Ideale Bosegase	17
1.3.1	Ideale Bosegase mit Spin 0 und fester Teilchenzahl	17
1.3.2	Das Photonengas	22
1.3.3	Das Phononengas	26
1.4	Ideales Fermigas	29
2	Phasenübergänge	37
2.1	Einführung und erste Beispiele	37
2.2	Theoretische Grundlagen	40
2.2.1	Die Korrelationsfunktion	41
2.2.2	Klassifizierung der Phasenübergänge	42
2.2.3	Kritische Exponenten und Universalität	45

2.3	<i>Modelle</i>	48
2.3.1	<i>Das Spin-1/2 Ising-Modell</i>	49
2.3.2	<i>Das Spin-1 Ising-Modell</i>	55
2.3.3	<i>Das Potts-Modell mit q Zuständen</i>	56
2.3.4	<i>Das Heisenberg- und das X-Y-Modell</i>	57
2.3.5	<i>Kritische Exponenten verschiedener Modelle</i>	58
2.4	<i>Die Transfermatrix-Methode</i>	58
2.4.1	<i>Die Transfermatrix</i>	59
2.4.2	<i>Die freie Energie</i>	60
2.4.3	<i>Die Korrelationsfunktion</i>	61
2.5	<i>Spontane Symmetriebrechung</i>	63
2.6	<i>Phasenübergänge von Flüssigkeiten</i>	66
2.6.1	<i>Der Phasenübergang im van der Waals-Gas</i>	68
2.7	<i>Die Molekularfeldnäherung</i>	70
2.7.1	<i>Die Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell</i>	71
2.7.2	<i>Die kritischen Exponenten der Molekularfeldnäherung</i>	73
2.7.3	<i>Landau-Theorie</i>	75
2.7.4	<i>Gültigkeit der Molekularfeldnäherung</i>	78
2.8	<i>Einführung in die Renormierungsgruppentheorie</i>	80
2.8.1	<i>Kadanoffs Blockspin-Methode</i>	81
2.8.2	<i>Die Renormierungsgruppentransformation</i>	84
2.8.3	<i>Renormierungsgruppenflüsse, Fixpunkte und Universalität</i>	86

Einleitung

Die Vorlesung *Statistische Thermodynamik II* wird im 5. Semester des Bachelorstudiums Major Physik an der Universität Bern angeboten und schliesst thematisch an die Vorlesung *Statistische Thermodynamik I* an. Die dort erarbeiteten Grundsätze der statistischen Physik, insbesondere die Berechnung der verschiedenen Zustandssummen und die verschiedenen daraus ableitbaren thermodynamischen Grössen werden im ersten Teil der Vorlesung auf die Quantengase (ideales Bose- und ideales Fermi-Gas) angewendet. Im Gegensatz zur semiklassischen Beschreibung, welche wir in der *Statistischen Thermodynamik I* angewendet haben, kommt hier die Quantennatur der Teilchen voll zum tragen und äussert sich in Effekten wie der Bose-Einstein Kondensation welche kein klassisches Analog haben. Die Theorie der Quantengase hat vielseitige Anwendungen, welche von der Beschreibung der Suprafluidität hin bis zur Beschreibung von Neutronensternen reichen.

Der zweite Teil der Vorlesung widmet sich dem Studium von Phasenübergängen oder sogenannten kritischen Phänomenen. Phasenübergänge sind Teil unserer täglichen Erfahrung und bilden einen sehr interessanten und praktisch relevanten Themenkreis. Wir werden verschiedene theoretische Modelle betrachten welche Phasenübergänge aufweisen. Das Phänomen der Universalität erlaubt es uns insbesondere, das theoretisch einfachste Modell in seiner Äquivalenzklasse zum theoretischen Studium herbeizuziehen. Als Standardbeispiel dient uns der Ferromagnet, insbesondere das Spin- $1/2$ Ising-Modell. In niedrigen Dimensionen ist dieses Modell einfach genug, um eine exakte Lösung zuzulassen. Wir betrachten einerseits die direkte Berechnung der Zustandssumme des eindimensionalen Ising-Modells, aber auch die Berechnung mittels der allgemeiner anwendbaren Transfermatrix-Methode. Des weiteren diskutieren wir Näherungsmethoden, nämlich die Molekularfeldtheorie und die Landau-Theorie. Schliesslich werden wir auch die Grundzüge der Renormierungsgruppentheorie kennenlernen, eines der wichtigsten Konzepte der modernen theoretischen Physik.

Danksagung. Ich möchte mich bei meinen Tutoren zu diesem Kurs, Monika Hager (HS'17), Manes Hornung und Laetitia Laub (HS'18) für das Korrekturlesen dieses Skriptes bedanken, ebenso bei allen Studierenden, welche mich auf weitere Tippfehler aufmerksam gemacht haben. Lesern, welchen verbleibende Fehler in diesem Text auffallen, möchte ich bitten, mir diese mitzuteilen (sreffert@itp.unibe.ch).

1 Quantengase

In diesem ersten Teil der Vorlesung werden wir die bisherige semi-klassische Behandlung der Gase verlassen und uns mit Gasen unter Bedingungen befassen, in welchen Quanteneffekte eine zentrale Rolle spielen. Dazu rufen wir uns die *thermische Wellenlänge* λ aus der Vorlesung *Statistische Thermodynamik I* in Erinnerung:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2\pi mk_B T}}. \quad (1.1)$$

Dies ist die quantenmechanische Wellenlänge eines Teilchens mit der kinetischen Energie $\mathbf{p}^2/2m = \pi k_B T$. Das klassische Bild von Teilchen als Kugeln mit wohldefinierten Flugbahnen macht Sinn für

$$\lambda \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \ll \text{typischer Teilchenabstand} = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}. \quad (1.2)$$

Diese Forderung ist für niedrige Temperatur oder hohe Dichten verletzt. In diesen Regimes muss also die volle Quantennatur der Teilchen berücksichtigt werden.

Wir werden zunächst wiederum ideale Gase, also Gase aus nicht wechselwirkenden Teilchen betrachten. Wie wir in der Vorlesung *Statistische Thermodynamik I* gesehen haben, kann man den Hamiltonoperator des idealen, einatomigen Gases aus N nichtrelativistischen Teilchen mit Masse m als Summe von N Einteilchen-Hamiltonoperatoren ausdrücken:

$$H(V, N) = \sum_{\nu=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\nu} + U(\mathbf{r}_{\nu}) \right) = \sum_{\nu=1}^N h(\nu), \quad (1.3)$$

wobei Δ_{ν} der Laplaceoperator ist, $\mathbf{r}_{\nu}$ der Ortsoperator für das ν -te Teilchen. ν im Argument von $h(\nu)$ steht kollektiv für Ortskoordinaten, Spin und Impulsoperatoren des ν -ten Teilchens. Das Potenzial $U(\mathbf{r}_{\nu})$ ist das Kastenpotenzial, es beschränkt die Teilchen auf das Volumen V . Der Einfachheit halber gehen wir wiederum von einem kubischen Potenzialtopf mit $V = L^3$ aus, was die diskreten Impulse

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3), \quad p_i = \frac{\pi\hbar}{L} n_i = \Delta p n_i, \quad n_i = 1, 2, \dots \quad (1.4)$$

nach sich zieht. Betrachtet man stattdessen relativistische Teilchen, so müssen wir statt $\varepsilon_p = p^2/2m$ in (1.3) die **allgemeine Energie-Impulsrelation**

$$\varepsilon_p = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \approx \begin{cases} mc^2 + \frac{p^2}{2m} & \text{nichtrelativistisch} \\ cp & \text{hochrelativistisch} \end{cases} \quad (1.5)$$

verwenden, wobei im nichtrelativistischen Fall die Konstante mc^2 weggelassen werden kann.

Bei Teilchen mit Spin muss zur vollständigen Angabe des Zustandes auch dieser angegeben werden. Für ein Teilchen mit Spin s wird der Spinzustand üblicherweise durch die Spinkomponente in z -Richtung s_z gegeben,

$$s_z = -s, -s+1, \dots, s-1, s. \quad (1.6)$$

Die Wellenfunktion eines Teilchens mit Quantenzahlen $a = (\mathbf{p}, s_z)$ ist ein Produkt aus der Ortswellenfunktion $\varphi_{\mathbf{p}}$ und der Spinfunktion χ_{s_z} :

$$\psi_a = \varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \chi_{s_z} \quad (1.7)$$

und löst die Gleichung

$$h(v) \psi_a(v) = \varepsilon_a \psi_a(v). \quad (1.8)$$

1.1 Grundlagen der Quantenstatistik

Wie bereits in der Vorlesung *Statistische Thermodynamik I* angetönt wurde, verhalten sich Teilchen mit ganzzahligem Spin anders unter Vertauschung verschiedener Teilchen des Systems als Teilchen mit halbzahligem Spin. Wir werden sehen, dass dieser Unterschied zu einem qualitativ sehr unterschiedlichen Verhalten von Bosonengasen und Fermionengasen führt. Der wesentliche Quanteneffekt in einem idealen Quantengas kommt von der Austauschsymmetrie der Vielteilchenzustände.

1.1.1 Austauschsymmetrie

Als erstes betrachten wir ein System aus $N = 2$ Teilchen mit Wellenfunktionen ψ_a und ψ_b . Jede Linearkombination der Form

$$\Psi(1,2) = \alpha \psi_a(1) \psi_b(2) + \beta \psi_a(2) \psi_b(1) \quad (1.9)$$

ist eine Eigenfunktion von H :

$$H(1,2) \Psi(1,2) = (h(1) + h(2)) \Psi(1,2) = (\varepsilon_a + \varepsilon_b) \Psi(1,2). \quad (1.10)$$

Der Vertauschungsoperator P_{12} wirkt auf beliebige Wellenfunktionen als

$$P_{12}\Psi(1,2) = \Psi(2,1), \quad (1.11)$$

d.h. es gilt $P_{12}^2 = 1$. Er kommutiert mit dem Hamiltonoperator H ,

$$[H, P_{12}] = 0, \quad (1.12)$$

was bedeutet, dass man simultane Eigenfunktionen von H und P_{12} finden kann. Die Eigenwertgleichung von P_{12} lautet

$$P_{12}\Psi_\lambda(1,2) = \lambda\Psi_\lambda(1,2). \quad (1.13)$$

Wendet man nochmals P_{12} auf diese Gleichung an, so findet man, dass $\lambda = \pm 1$. Die Eigenfunktion $\Psi_\lambda(1,2)$ wird für $\lambda = 1$ **symmetrisch** und für $\lambda = -1$ **antisymmetrisch** genannt. Wir wählen die Eigenfunktion (1.9) von H so, dass sie eine simultane Eigenfunktion von P_{12} ist:

$$\Psi_\pm(1,2) = C(\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)), \quad (1.14)$$

wobei C eine Normierungskonstante ist.

Die Symmetrieforderung unter der Austauschsymmetrie gilt für beliebige Teilchenzahl. Nur Vielteilchenwellenfunktionen, welche

$$\begin{aligned} P_{\nu\mu}\Psi_\pm(1,\dots,\nu,\dots,\mu,\dots,N) &= \Psi_\pm(1,\dots,\mu,\dots,\nu,\dots,N) \\ &= \pm\Psi_\pm(1,\dots,\nu,\dots,\mu,\dots,N) \end{aligned} \quad (1.15)$$

erfüllen sind zulässig. Eine solche Wellenfunktion wird **total symmetrisch** bzw. **total antisymmetrisch** genannt.

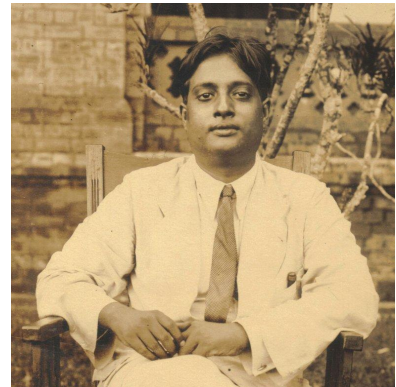


Abbildung 1.1: Satyendra Nath Bose (1894 – 1974), indischer theoretischer Physiker

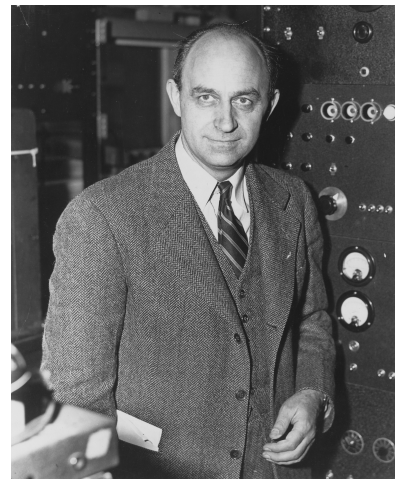


Abbildung 1.2: Enrico Fermi (1901 – 1954), italienischer Kernphysiker, Nobelpreis 1938

1.1.2 Bosonen und Fermionen

Aus dem Experiment wissen wir, dass je nach Spin eines Teilchens seine Wellenfunktion entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist:

- **Bosonen** (benannt nach Satyendra Nath Bose) sind Teilchen mit ganzzahligem Spin. Ihre Wellenfunktionen sind *symmetrisch* beim Austausch zweier beliebiger Teilchen.

Beispiele: Photon (Spin 1), Higgs-Boson (Spin 0), ^4He -Atom (Spin 0), Phonon (Spin 0), Magnon (Spin 0), Graviton (Spin 2)

- **Fermionen** (benannt nach Enrico Fermi) sind Teilchen mit halbzahligem Spin. Ihre Wellenfunktionen sind *antisymmetrisch* beim Austausch zweier beliebiger Teilchen.

Beispiele: Elektron (Spin 1/2), Quark (Spin 1/2), Proton (Spin 1/2), Neutron (Spin 1/2), ^3He -Atom (Spin 1/2)



Abbildung 1.3: Wolfgang Pauli (1900 - 1958), österreichischer theoretischer Physiker, Nobelpreis 1945

Aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion folgt direkt das **Pauli-Prinzip** für Fermionen: sind die Teilchen in den Koordinaten ν und μ im selben Einteilchenzustand, so ist

$$\Psi_-(1, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots, N) = \Psi_-(1, \dots, \nu, \dots, \mu, \dots, N). \quad (1.16)$$

Aus der Austauschsymmetrie folgt hingegen

$$\Psi_-(1, \dots, \mu, \dots, \nu, \dots, N) = -\Psi_-(1, \dots, \nu, \dots, \mu, \dots, N), \quad (1.17)$$

also $\Psi_- \equiv 0$.

Im Gegensatz zu Fermionen können beliebig viele Bosonen im gleichen Einteilchenzustand sein.

Die Einschränkung auf total symmetrische bzw. antisymmetrische Wellenfunktionen führt zur **Ununterscheidbarkeit** der Teilchen, da man in einem solchen System wegen der Austauschsymmetrie nicht sagen kann, welches Teilchen in welchem Einteilchenzustand ist. Während es für klassische Systeme das Konzept gleichartiger Teilchen gibt, ist die Ununterscheidbarkeit ein Quantenkonzept.

1.1.3 Statistik

Mit der Statistik bezeichnen wir die Abzählung der möglichen Zustände des Systems, welche uns die Berechnung der Zustandssumme erlaubt.

In der *Statistischen Thermodynamik I* hatten wir bei unseren semiklassischen Betrachtungen die korrigierte Maxwell-Boltzmann-Statistik angewendet, welche bei höheren Temperaturen, wo Quanteneffekte keine grosse Rolle spielen, für alle Teilchen gilt. Die **Bose-Einstein-Statistik** (kurz: Bose-Statistik) gilt hingegen für Bosonen bei jeder Temperatur, desgleichen gilt die **Fermi-Dirac-Statistik** (kurz: Fermi-Statistik) für Fermionen bei jeder Temperatur.

Dank der Impulsquantisierung können wir die Einteilchenzustände in eine abzählbare Reihenfolge bringen, beginnend mit dem niedrigsten Impuls,

$$(\mathbf{p}_1, s_{z,1}), (\mathbf{p}_2, s_{z,2}), (\mathbf{p}_3, s_{z,3}), \dots \quad (1.18)$$

Wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen können wir nur angeben, wie viele Teilchen sich im jeweiligen Einteilchenzustand befinden. Der Mikrozustand r des Quantengases wird daher durch die Angabe der Anzahl Teilchen in jedem Einteilchenzustand beschrieben:

$$r = (n_{\mathbf{p}_1}^{s_{z,1}}, n_{\mathbf{p}_2}^{s_{z,2}}, n_{\mathbf{p}_3}^{s_{z,3}}, \dots) = \{n_{\mathbf{p}}^{s_z}\}. \quad (1.19)$$

Diese **Besetzungszahlen** $n_{\mathbf{p}}^{s_z}$ können die folgenden Werte annehmen:

$$n_{\mathbf{p}}^{s_z} = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \dots & \text{Bosonen} \\ 0 \text{ oder } 1 & \text{Fermionen.} \end{cases} \quad (1.20)$$

Die Energie des Mikrozustandes r ist

$$E_r = \sum_{s_z, \mathbf{p}} \epsilon_{\mathbf{p}}^{s_z} n_{\mathbf{p}}^{s_z}. \quad (1.21)$$

Im folgenden nehmen wir an, dass die Einteilchenenergie nur vom Betrag des Impulses abhängt, also $\epsilon_{\mathbf{p}}^{s_z} = \epsilon_p$. Die Gesamtteilchenzahl für den Mikrozustand (1.19) ist

$$N_r = \sum_{s_z, \mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^{s_z}. \quad (1.22)$$

Für gewisse Quantengase kann man die Teilchenzahl experimentell festlegen, z.B. für ein gewöhnliches Gas. Für andere Fälle, wie z.B. einem Gas von Photonen in einem Plasma, ist dies nicht möglich.

Bei vorgegebener Teilchenzahl gibt es zwei Möglichkeiten der statistischen Beschreibung:

- Man beschränkt sich auf Mikrozustände mit $N_r = N$ und berechnet die *kanonische Zustandssumme*:

$$r = (r', N_r), \quad N_r = N, \quad E_{r'} = E_{r'}(V, N), \quad (1.23)$$

$$Z(T, V, N) = \sum_{r'} e^{-\beta E_{r'}(V, N)}. \quad (1.24)$$

- Man lässt die Teilchenzahl N_r zunächst noch offen und berechnet die *grosskanonische Zustandssumme*, wobei μ so zu wählen ist, dass der Mittelwert von N_r gleich N ist:

$$Y(T, V, \mu) = \sum_r e^{-\beta(E_r(V, N_r) - \mu N_r)}, \quad N = \overline{N_r}. \quad (1.25)$$

Im Falle von Quantengasen, bei welchen die Teilchenzahl nicht vorgegeben ist, kommt N nicht im Hamiltonoperator vor. Die Energieeigenwerte sind von N unabhängig, $E_r(V, N) = E_r(V)$. Somit verschwindet die zu diesem äusseren Parameter gehörige verallgemeinerte Kraft:

$$\mu = \frac{\partial \overline{E_r(V)}}{\partial N} \equiv 0 \quad \text{Teilchenzahl nicht vorgegeben.} \quad (1.26)$$

In diesem Fall stimmen die kanonische und die grosskanonische Zustandssumme überein:

$$Z(T, V) = \sum_r e^{-\beta E_r(V)} = Y(T, V, \mu = 0). \quad (1.27)$$

Im folgenden werden wir alle Quantengase mit Y behandeln und gegebenenfalls $\mu = 0$ setzen.

Wir haben nun alle Voraussetzungen, um die Zustandssumme eines Quantengases zu berechnen. Die mikroskopischen Eigenschaften gehen über die Einteilchenenergien und den Spin in die Summe ein, wobei der Spin einerseits die Besetzungszahlen beeinflusst, und andererseits bei der Summation der Zustände eine Rolle spielt.

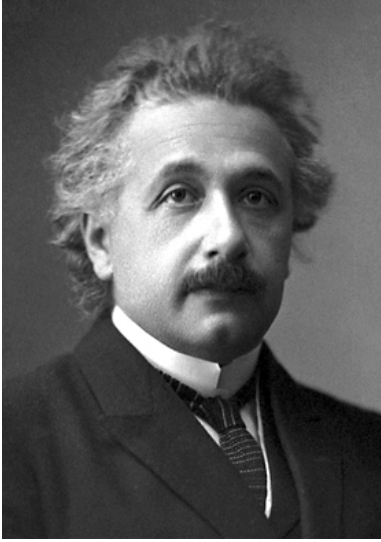


Abbildung 1.4: Albert Einstein (1879 - 1955), deutscher theoretischer Physiker, Nobelpreis 1921

Bose-Einstein-Statistik

Zunächst werten wir die grosskanonische Zustandssumme für ein System aus Bosonen mit Spin 0 aus. In diesem Fall ist der Mikrozustand r durch

$$r = (n_{\mathbf{p}_1}, n_{\mathbf{p}_2}, n_{\mathbf{p}_3}, \dots) = \{n_{\mathbf{p}}\} \quad (1.28)$$

gegeben. Für Y erhalten wir

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_r e^{-\beta(E_r(V, N_r) - \mu N_r)} \\ &= \sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu)n_{p_1}} \cdot \sum_{n_{\mathbf{p}_2}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{p_2} - \mu)n_{p_2}} \cdot \dots \\ &= \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu))} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_{p_2} - \mu))} \cdot \dots \\ &= \prod_{\mathbf{p}} \frac{1}{1 - \exp(-\beta(\varepsilon_p - \mu))}. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Nun berechnen wir die mittlere Besetzungszahl für einen bestimmten diskreten Impulswert $\mathbf{p}_i$:

$$\begin{aligned} \overline{n_{\mathbf{p}_i}} &= \sum_r P_r n_{\mathbf{p}_i} = \frac{1}{Y} \sum_r n_{\mathbf{p}_i} e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} \\ &= \frac{1}{Y} \sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{\mathbf{p}_i}=0}^{\infty} \dots n_{\mathbf{p}_i} e^{-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)n_{p_i}} \cdot \dots \\ &= \frac{1}{Y} \sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} \dots \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{n_{\mathbf{p}_i}=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)n_{p_i}} \right) \dots \\ &= \frac{1}{Y} \sum_{n_{\mathbf{p}_1}=0}^{\infty} \dots \left(\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \frac{1}{1 - \exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)]} \right) \dots \\ &= \frac{\exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)]}{1 - \exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)]} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)] - 1}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Falls die Einteilchenenergie von der Richtung des Impulses oder dem Spin abhängt (z.B. für $s = 1$), muss in der obigen Formel ε_p durch $\varepsilon_p^{s_z}$ ersetzt werden. Aus

$$\log Y(T, V, \mu) = - \sum_{\mathbf{p}} \log(1 - e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}) \quad (1.31)$$

folgen die Energie und Teilchenzahl, wobei zu beachten ist, dass der Summenindex $\mathbf{p}$ ist und nicht p , da über alle Komponenten summiert werden muss:

$$E(T, V, \mu) = - \frac{\partial \log Y}{\partial \beta} + \mu N = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_p \overline{n_p}, \quad (1.32)$$

$$N(T, V, \mu) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = \sum_{\mathbf{p}} \overline{n_p}. \quad (1.33)$$

Für $s \neq 0$ muss zusätzlich die Summe über s_z ausgewertet werden. Das chemische Potenzial kann wieder als Normierungskonstante der mittleren Besetzungszahl aufgefasst werden, μ ist also bei Systemen mit fester Teilchenzahl so zu wählen, dass $N(T, V, \mu) = N$. Durch Auflösen von $N(T, V, \mu)$ nach μ und Einsetzen in $E = E(T, V, \mu)$ erhalten wir die kalorische Zustandsgleichung. Die thermische Zustandsgleichung $P = P(T, V, N)$ erhalten wir durch Einsetzen von μ in $P(T, V, N)$.

Fermi-Dirac-Statistik

Wir werten wieder die grosskanonische Zustandssumme aus, dieses Mal für ein System aus Fermionen mit Spin $1/2$. In diesem Fall ist der Mikrozustand r durch

$$r = (n_{\mathbf{p}_1}^\uparrow, n_{\mathbf{p}_1}^\downarrow, n_{\mathbf{p}_2}^\uparrow, n_{\mathbf{p}_2}^\downarrow, n_{\mathbf{p}_3}^\uparrow, n_{\mathbf{p}_3}^\downarrow, \dots) = \{n_{\mathbf{p}}^{s_z}\} \quad (1.34)$$

gegeben, wobei $\uparrow, \downarrow$ für $s_z = \pm 1/2$ stehen. Für Y erhalten wir

$$\begin{aligned} Y(T, V, \mu) &= \sum_{n_{\mathbf{p}_1}^\uparrow=0}^1 \sum_{n_{\mathbf{p}_1}^\downarrow=0}^1 \dots e^{-\beta(\varepsilon_{p_1}-\mu)n_{\mathbf{p}_1}^\uparrow} e^{-\beta(\varepsilon_{p_1}-\mu)n_{\mathbf{p}_1}^\downarrow} \dots \\ &= (1 + \exp[-\beta(\varepsilon_{p_1} - \mu)])^2 (1 + \exp[-\beta(\varepsilon_{p_2} - \mu)])^2 \dots \\ &= \prod_{\mathbf{p}} (1 + \exp[-\beta(\varepsilon_p - \mu)])^2. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Nun berechnen wir die mittlere Besetzungszahl, wobei wir einen bestimmten diskreten Impulswert $\mathbf{p}_i$ und $s_z = 1/2$ herausgreifen:

$$\begin{aligned} \overline{n_{\mathbf{p}_i}^\uparrow} &= \frac{1}{Y} \sum_r n_{\mathbf{p}_i}^\uparrow e^{-\beta(E_r - \mu N_r)} = \frac{1}{Y} \dots \sum_{n_{\mathbf{p}_1}^\uparrow=0}^1 n_{\mathbf{p}_i}^\uparrow e^{-\beta(\varepsilon_{p_i}-\mu)n_{\mathbf{p}_i}^\uparrow} \dots \\ &= \frac{1}{Y} \dots e^{-\beta(\varepsilon_{p_i}-\mu)} \dots = \frac{\exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)]}{1 + \exp[-\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)]} \\ &= \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_{p_i} - \mu)] + 1}. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Hier kann gegebenenfalls ε_p durch $\varepsilon_p^{s_z}$ ersetzt werden. Wenn die Einteilchenenergien wie angenommen nur vom Betrag des Impulses abhängen, so gilt $\overline{n_{\mathbf{p}}^{s_z}} = \overline{n_p}$. Das Ergebnis in Gl. (1.36) unterscheidet sich von demjenigen für Bosonen (1.30) durch ein Vorzeichen im Nenner, welches zu entscheidenden Unterschieden im Verhalten der jeweiligen Systeme führt. Aus

$$\log Y(T, V, \mu) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \log (1 + e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)}) \quad (1.37)$$

folgen wiederum die Energie und Teilchenzahl:

$$E(T, V, \mu) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_p \overline{n_p}, \quad N(T, V, \mu) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \overline{n_p}. \quad (1.38)$$

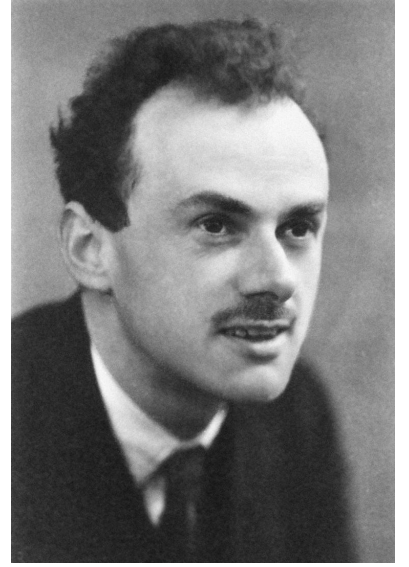


Abbildung 1.5: Paul Dirac (1902 - 1984), britischer theoretischer Physiker, Nobelpreis 1933

Das chemische Potenzial kann wieder als Normierungskonstante der mittleren Besetzungszahl aufgefasst werden, und die kalorische und thermische Zustandsgleichung folgen wieder durch Elimination von μ .

1.1.4 Beispiele

Der Anwendungsbereich der Theorie der Quantengase geht weit über den Bereich gewöhnlicher Gase hinaus und umfasst alle Systeme, in denen es Anregungen mit einem bestimmten Spin gibt, welche durch einen Impuls $\mathbf{p}$ und eine Energie ε_p charakterisiert sind. Beispiele solcher Systeme sind:

- *Photonen im Strahlungshohlraum.* Photonen sind die Quanten des elektromagnetischen Feldes, sie sind Bosonen mit Spin 1. Ihre statistische Behandlung als ideales Bosegas führt zum Planck'schen Strahlungsgesetz und zum Stefan-Boltzmann-Gesetz.
- *Phononen im Kristall.* Die Auslenkungen der Gitteratome um ihre Ruhelage führen zu Wellen im Kristall. Die quantisierten Anregungen dieser Wellen heissen Phononen. Phononen sind Bosonen mit Spin 1. Bei tiefen Temperaturen können wir einen festen Körper als Volumen ansehen, welches ein Gas von nicht miteinander wechselwirkenden Phononen enthält. Wir können ihren Beitrag zur spezifischen Wärme bei niedrigen Temperaturen mittels der statistischen Mechanik berechnen.
- *Magnonen im Ferromagneten.* Auslenkungen von Gitterspins aus ihrer ausgerichteten Lage führen ebenfalls zu Wellen. Die Quanten dieser Spinwellen heissen Magnonen, sie sind ebenfalls Bosonen mit Spin 0.
- *Flüssiges Helium 4.* ^4He -Atome sind Bosonen. Flüssiges Helium kann man in grober Näherung auch durch ein ideales Quantengas beschreiben. Der Phasenübergang zur Supraflüssigkeit kann durch die Bose-Einstein-Statistik verstanden werden.
- *Elektronen im Metall.* In einem Metall kann sich jeweils ein Elektron pro Atom näherungsweise frei bewegen. Das resultierende Elektronengas lässt sich mit den Methoden der statistischen Mechanik als Quantengas beschreiben.
- *Elektronen in einem weissen Zwerg.* Weisse Zwerge sind sehr dichte Sterne, welche im weissen Spektrum strahlen und deren Masse etwa vergleichbar der Sonnenmasse ist. Der Mechanismus, welcher ihren gravitativen Kollaps verhindert, nämlich der Fermidruck, kann durch die statistische Beschreibung seiner Elektronen als sehr kaltes Elektronengas erklärt werden.

- *Flüssiges Helium 3.* ^3He -Atome sind Fermionen. Flüssiges Helium kann man in grober Näherung auch durch ein ideales Quantengas beschreiben, wobei sich die Unterschiede zu flüssigem Helium 4 durch die fermionische Natur von Helium 3 erklären lassen.
- *Neutronen in Neutronensternen.* Ähnlich dem Mechanismus, der den Gravitationskollaps von weissen Zwergen verhindert, wird im Fall des Neutronensterns der Kollaps durch die fermionische Natur der Neutronen selbst verhindert, welche wiederum als Quantengas bei niedriger Temperatur beschrieben werden können.

Einige dieser Beispiele werden wir im folgenden explizit behandeln.

1.2 Verdünntes Quantengas

Bevor wir uns mit expliziten Beispielen für Bose- und Fermigase auseinandersetzen, studieren wir zunächst für ein verdünntes, ideales Gas die quantenmechanischen Korrekturen, welche sich gegenüber der klassischen Behandlung ergeben. Wir betrachten ein Gas von nichtrelativistischen Teilchen mit Einteilchenenergien $\varepsilon_p = p^2/2m$. Für

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \quad (1.39)$$

können wir die Unterschiede zwischen Fermi- und Bosestatistik näherungsweise vernachlässigen:

$$\bar{n}_p = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_p - \mu)] \pm 1} \approx \text{const.} \cdot e^{-\beta\varepsilon_p}, \quad (1.40)$$

wobei wir $\exp(\beta\mu)$ als "const." geschrieben haben, da es von p unabhängig ist. Das Ergebnis entspricht der Maxwellverteilung für das ideale klassische Gas. Für kleine Quantenkorrekturen gilt näherungsweise das klassische Resultat $\exp(\beta\mu) = \lambda^3/v$, somit wird Gl. (1.39) zu

$$\lambda^3 \ll v. \quad (1.41)$$

Bei gegebenem T ist λ fest, d.h. die obige Bedingung ist dann für ein hinreichend *verdünntes* Gas erfüllt.

Wir wollen nun die *führende* quantenmechanische Korrektur zum klassischen idealen Gas bestimmen. Wir können die Ausdrücke für $\log(Y)$ in Gl. (1.31) und (1.37) in Potenzen von $\exp(\beta\mu)$ entwickeln und erhalten

$$\log Y(T, V, \mu) = (2s + 1) \sum_p \left(e^{-\beta(\varepsilon_p - \mu)} \pm \frac{1}{2} e^{-2\beta(\varepsilon_p - \mu)} + \dots \right), \quad (1.42)$$

wobei das obere Vorzeichen für das Bosegas mit $s = 0$ gilt und das untere für das Fermigas mit $s = 1/2$. Wir betrachten wieder das

kubische Volumen $V = L^3$. Wie in Gl. (1.4) besprochen haben wir diskrete Impulse $p_i = \Delta p n_i$, $n_i = 1, 2, \dots$. Im makroskopischen Volumen sind die Abstände Δp sehr klein gegenüber den mittleren Impulsen,

$$\Delta p \ll \bar{p}. \quad (1.43)$$

Wie wir bereits in der *Statistischen Thermodynamik I* gesehen haben, können wir daher die Summe über $\mathbf{p}$ durch Integrale ersetzen,

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \dots \quad (1.44)$$

Zunächst werten wir den führenden Term in Gl. (1.42) aus:

$$\begin{aligned} \log Y(T, V, \mu) &= (2s+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} e^{\beta\mu} \\ &= (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} \quad (0. \text{ Ordnung}). \end{aligned} \quad (1.45)$$

In der nullten Ordnung reproduzieren wir das ideale Gasgesetz:

$$N(T, V, \mu) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} e^{\beta\mu} = \log Y(T, V, \mu) = \frac{PV}{k_B T}. \quad (1.46)$$

Zudem folgt

$$e^{\beta\mu} = \frac{1}{2s+1} \frac{\lambda^3}{v} \quad (0. \text{ Ordnung}). \quad (1.47)$$

Daraus ersehen wir, dass die Entwicklung Gl. (1.42) eine Entwicklung nach Potenzen von λ^3/v ist, welche für hinreichend kleine Dichten (v gross) oder hohe Temperaturen (λ klein) gültig ist. Im Grenzfall $\lambda^3/v \rightarrow 0$ ist $\mu \rightarrow -\infty$.

Als nächstes werten wir den Korrekturterm in Gl. (1.42) aus. Verglichen mit der nullten Ordnung haben wir hier einen zusätzlichen Faktor von zwei im Exponenten, was bei der Integration zu einem Faktor $2^{-3/2}$ führt:

$$\log Y(T, V, \mu) = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta\mu} \pm 2^{-5/2} e^{2\beta\mu} \right) \quad (1. \text{ Ordnung}). \quad (1.48)$$

Die höheren Terme vernachlässigen wir hier. Wir finden in erster Ordnung

$$N(T, V, \mu) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial \mu} = (2s+1) \frac{V}{\lambda^3} \left(e^{\beta\mu} \pm 2^{-3/2} e^{2\beta\mu} \right) \quad (1.49)$$

und damit

$$\log Y(T, V, \mu) = N \mp \frac{2s+1}{2^{5/2}} \frac{V}{\lambda^3} e^{2\beta\mu}. \quad (1.50)$$

Da der zweite Term auf der rechten Seite bereits erster Ordnung ist, reicht es $\exp(\beta\mu)$ in nullter Ordnung in ihn einzusetzen:

$$\log Y(T, V, \mu) = N \mp \frac{1}{2s+1} 2^{-5/2} \frac{\lambda^3}{V} N^2. \quad (1.51)$$

Nun können wir die Zustandsgleichung mittels $\log Y = PV/k_B T$ in der folgenden Form aufschreiben:

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + \frac{B_{QM}(T)}{v} \quad \text{verdünntes Quantengas,} \quad (1.52)$$

wobei der **quantenmechanische Virialkoeffizient** durch

$$B_{QM}(T) = \begin{cases} -\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} & \text{Bosegas} \quad (s = 0) \\ +\frac{\lambda^3}{2^{7/2}} & \text{Fermigas} \quad (s = 1/2) \end{cases} \quad (1.53)$$

gegeben ist. Für die Energie erhalten wir

$$E = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}Nk_B T \left(1 + \frac{B_{QM}(T)}{v} \right). \quad (1.54)$$

1.3 Ideale Bosegase

Im Folgenden betrachten wir einige konkrete Beispiele eines idealen Bosegases, wobei wir den Fall eines Gases von Bosonen mit Spin 0 und fester Teilchenzahl mit dem eines Gases von Bosonen mit Spin 1 und unbestimmter Teilchenzahl kontrastieren.

1.3.1 Ideale Bosegase mit Spin 0 und fester Teilchenzahl

Wir betrachten zunächst ein ideales Gas von nichtrelativistischen Bosonen mit Spin 0 und der Masse m . Dieses Gas kann als einfachstes Modell für flüssiges ^4He dienen. Laut Gl. (1.5) haben die Einteilchenzustände mit Impuls $\mathbf{p}$ die Energie $\varepsilon_p = p^2/(2m)$. Insbesondere ist die Energie des niedrigsten Einteilchenzustands gleich 0. Die mittlere Besetzungszahl ist in Gl. (1.30) gegeben,

$$\bar{n}_p = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_p - \mu)] - 1}, \quad (1.55)$$

die thermodynamische Energie in (1.32) und die Gesamtteilchenzahl in (1.33).

Im folgenden berechnen wir die mittlere Teilchenzahl $N = \sum \bar{n}_p$. Wir werden wiederum die Summe über die diskreten Impulse als Integral ausführen, siehe Gl. (1.44). Wir sehen jedoch, dass die Besetzungszahl für $\varepsilon_p - \mu \rightarrow 0$ divergiert. Für $\mu > 0$ wird die mittlere Besetzungszahl bei $\varepsilon_p = \mu$ singulär, was zu einer divergenten Gesamtteilchenzahl führen würde. Daher muss

$$-\infty < \mu \leq \varepsilon_0 = 0 \quad (1.56)$$

sein, also kleiner gleich der Energie des niedrigsten Einteilchenzustands sein.

Wir können nun $\overline{n_p}$ nach Potenzen von $\exp(-\beta(\epsilon_p - \mu)) < 1$ entwickeln. Dabei müssen wir jedoch beachten, dass Gl. (1.55) für $p = 0$ und $\mu = 0$ divergiert. Daher werden wir im Folgenden die Terme für $p = 0$ abspalten und getrennt behandeln, und nur den Rest der Summe durch ein Integral ersetzen:

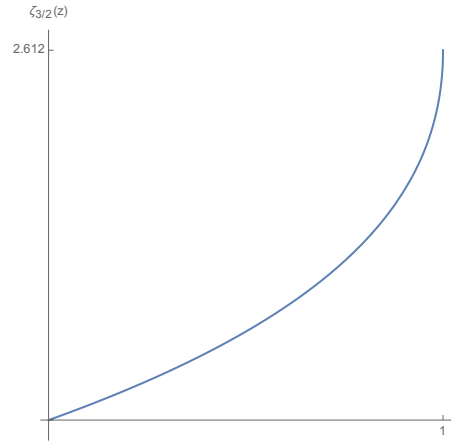
$$\begin{aligned}
 N(T, V, \mu) &= \overline{n_0} + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \overline{n_p} = \frac{z}{1-z} + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \frac{\exp[-\beta(\epsilon_p - \mu)]}{1 - \exp[-\beta(\epsilon_p - \mu)]} \\
 &= \frac{z}{1-z} + \sum_{\mathbf{p} \neq 0} \sum_{l=1}^{\infty} (\exp[-\beta(\epsilon_p - \mu)])^l \\
 &= \frac{z}{1-z} + \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2 l}{2mk_B T}\right) \\
 &= \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{3/2}} = \frac{z}{1-z} + \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z),
 \end{aligned} \tag{1.57}$$

wobei wir $z = \exp(\beta\mu)$ eingeführt haben und die thermische Wellenlänge λ in Gl. (1.1) gegeben ist. Im Schritt zur letzten Zeile wurden die Substitutionen $p^2 l \rightarrow p'^2$ und $d^3p \rightarrow d^3p' / l^{3/2}$ durchgeführt. Im letzten Schritt haben wir die **verallgemeinerte Riemannsche Zetafunktion** eingeführt:

$$g_v(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^v}. \tag{1.58}$$

Für reelle Werte von z zwischen $0 \Leftrightarrow \mu = -\infty$ und $1 \Leftrightarrow \mu = 0$ ist $g_{3/2}(z)$ eine beschränkte, positive, monoton wachsende Funktion, siehe Abbildung 1.6. Für $\mu \leq 0$ gilt $z \leq 1$. Wir betrachten nun den

Abbildung 1.6: $g_{3/2}(z)$ für z zwischen 0 und 1.



nichtdivergenten Teil von Gl. (1.57),

$$N = \frac{V}{\lambda^3} g_{3/2}(z) \Leftrightarrow \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z). \tag{1.59}$$

$g_{3/2}$ nimmt seinen Maximalwert für $z = 1 \Leftrightarrow \mu = 0$ an, welchen wir als kritischen Wert λ_c definieren:

$$\frac{\lambda_c^3}{v} = g_{3/2}(1) = \zeta(3/2), \quad (1.60)$$

wobei sich hier die verallgemeinerte Zetafunktion auf die *Riemannsche Zetafunktion* reduziert. Die folgenden Werte von $\zeta(\nu)$ werden von Interesse für uns sein:

$$g_\nu(1) = \zeta(\nu) := \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^\nu} \approx \begin{cases} \infty & \nu = 1/2 \\ 2.6124 & \nu = 3/2 \\ 1.3415 & \nu = 5/2. \end{cases} \quad (1.61)$$

Aus Gl. (1.60) folgt die zu λ_c gehörende Temperatur:

$$k_B T_c = \frac{2\pi}{[\zeta(3/2)]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{mv^{2/3}}. \quad (1.62)$$

Aus Gl. (1.60) ersehen wir, dass für $T \sim T_c$ die quantenmechanische Wellenlänge eines thermisch angeregten Teilchens gleich dem mittleren Teilchenabstand ist. Für flüssiges ^4He mit $v = 46 \text{ \AA}^3$ ergibt sich $T_c = 3.13 \text{ K}$.

Bei gegebenem $v = V/N$ und T bestimmt Gl. (1.57) z bzw. das chemische Potenzial $\mu = \mu(T, v)$. Wir können diese Gleichung nicht analytisch nach μ auflösen, sie kann jedoch mit graphischen, resp. numerischen Methoden gelöst werden. Für $T \rightarrow \infty$ geht $\mu \rightarrow -\infty$ und steigt bei abnehmender Temperatur bis $\mu = 0$ an, siehe Abbildung 1.7.

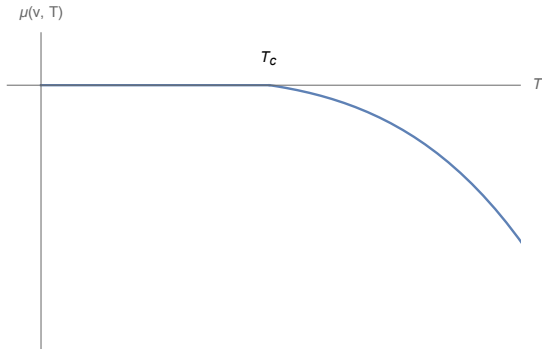


Abbildung 1.7: Chemisches Potenzial des idealen Bosegases ($v = \text{const.}$)

Für $\mu > 0$ hat Gl. (1.57) keine Lösung. Bei vorgegebener Dichte folgt aus Gl. (1.57)

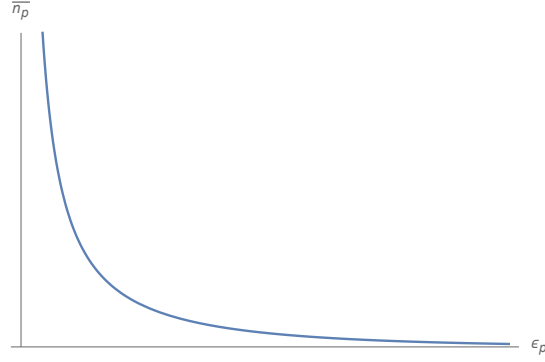
$$\mu \xrightarrow{T \rightarrow T_c^+} 0^-, \quad (1.63)$$

somit wird die mittlere Besetzungszahl des niedrigsten Niveaus mit $\varepsilon_0 = 0$ beliebig gross:

$$N_0 = \bar{n}_0 \xrightarrow{\mu \rightarrow 0^-} \infty. \quad (1.64)$$

Wir betrachten die Besetzungszahlen für $T \leq T_c$ getrennt:

Abbildung 1.8: Besetzungszahlen des idealen Bosegases für $T < T_c$.



$T < T_c$: Die Besetzungszahl $\bar{n}_p$ für $T < T_c$ ergibt sich aus Gl. (1.55) für $\mu = 0$ und ist in Abbildung 1.8 skizziert.

$T > T_c$: Für $T > T_c$ ist $\bar{n}_0 = \mathcal{O}(1)$ und kann in Gl. (1.57) weggelassen werden kann.

Wir gehen nun wieder zum *thermodynamischen Limes*,

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad v = \frac{V}{N} = \text{const.}, \quad (1.65)$$

was wegen der grossen Teilchenzahl eines makroskopischen Systems ($N \approx 10^{24}$) Sinn macht. Wir finden hier

$$z = \begin{cases} 1 & T \leq T_c \\ \text{die Nullstelle von } g_{3/2}(z) = \lambda^3/v & T \geq T_c. \end{cases} \quad (1.66)$$

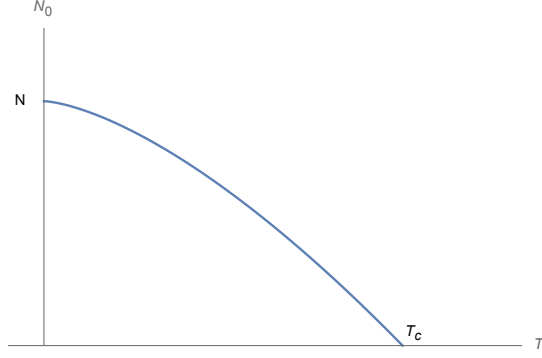
Wir setzen nun $\mu = 0$ in (1.57) ein ($T \leq T_c$):

$$\begin{aligned} N &= N_0 + \frac{V}{\lambda^3} \zeta(3/2) = N_0 + \frac{\lambda_c^3}{\lambda^3} \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2) = N_0 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{V}{\lambda_c^3} \zeta(3/2) \\ &= N_0 + N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (1.67)$$

Damit folgt die Temperaturabhängigkeit:

$$\frac{N_0}{N} = \begin{cases} 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} & T \leq T_c \\ \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \approx 0 & T > T_c, \end{cases} \quad (1.68)$$

siehe auch Abbildung 1.9. Wir sehen, dass sich für $T < T_c$ ein endlicher Bruchteil aller Atome im Grundzustand mit $p = 0$ befindet, wir nennen diese Teilchen *kondensiert*. Der Grundzustand bildet eine eigene Phase und der Übergang in den Grundzustand zeigt die Eigenschaften einer Kondensation. Für $T = 0$ ist $N_0 = N$, dies ist der quantenmechanische Grundzustand des Systems. Für $T > T_c$ haben wir hingegen kein Kondensat. Das beschriebene Phänomen ist die

Abbildung 1.9: Anzahl N_0 kondensierter Teilchen im Bosegas als Funktion von T .


sogenannte **Bose-Einstein-Kondensation** (Einstein 1924). Ebenso wie beim Übergang gasförmig-flüssig tragen die kondensierten Teilchen nicht mehr zum Gasdruck bei. Das ideale Bosegas zeigt somit einen Phasenübergang bei der **Übergangstemperatur** T_c , bei welcher sich das Verhalten des Systems qualitativ ändert.

Man geht davon aus, dass auch der Phasenübergang zur Supraflüssigkeit von ^4He , welcher bei $T = 2.18 \text{ K}$ stattfindet, eine Art Bose-Einstein-Kondensation ist. Die Unterschiede zum hier behandelten idealen Fall ergeben sich durch die vorhandenen intermolekularen Kräfte.

Wir berechnen nun die Energie des idealen Bosegases:

$$\begin{aligned} E(T, V, \mu) &= \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \int d^3p \frac{p^2}{2m} \exp\left(-\frac{p^2 l}{2mk_B T}\right) \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \sum_{l=1}^{\infty} e^{\beta\mu l} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial l}\right) \int d^3p \exp\left(-\frac{p^2 l}{2mk_B T}\right) \\ &= \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu l}}{l^{5/2}} = \frac{3}{2} k_B T \frac{V}{\lambda^3} g_{5/2}(z). \end{aligned} \quad (1.69)$$

Dies gilt auch für $T < T_c$, wo der Zusatzterm $N_0 \varepsilon_0$ wegen $\varepsilon_0 = 0$ verschwindet. Das Kondensat trägt somit nicht zur inneren Energie des Systems bei.

Als nächstes berechnen wir die spezifische Wärme c_V . Wir beginnen mit dem Fall $T \leq T_c$, also $z = 1$, $\mu = 0$:

$$\frac{c_V(T)}{k_B} = \frac{1}{Nk_B} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (1.70)$$

Der Anteil nichtkondensierter Teilchen ist $(T/T_c)^{3/2}$. Sie liefern einen Beitrag der Grösse $\mathcal{O}(k_B)$ zur spezifischen Wärme, während die kondensierten Teilchen wiederum nicht beitragen.

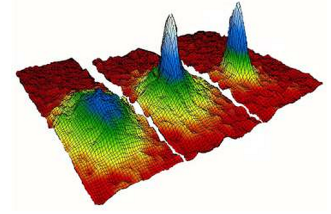


Abbildung 1.10: Impulsverteilung eines realen ultrakalten Gases in einer Atomfalle. Links: Kondensation hat noch nicht stattgefunden, die Teilchen sind nach der Bosestatistik verteilt. Mitte: Überbesetzung des Grundzustands, ein Teil der Teilchen ist noch nach Bosestatistik verteilt. Rechts: Die meisten Teilchen sind kondensiert und befinden sich im Grundzustand. Quelle: Uni Münster

Nun betrachten wir den Fall $T > T_c$ und erhalten aus Gl. (1.69)

$$\frac{c_V(T)}{k_B} = \frac{1}{Nk_B} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) + \frac{3}{2} \frac{v}{\lambda^3} T g'_{5/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v. \quad (1.71)$$

Hier müssen wir die partielle Ableitung $\partial z / \partial T$ auswerten. Wir benutzen hierfür wieder die Gleichung (1.69) für $T > T_c$,

$$1 = \frac{v}{\lambda^3} g_{3/2}(z). \quad (1.72)$$

Wir leiten diese Gleichung nun nach T ab,

$$0 = \frac{3}{2T} g_{3/2}(z) + g'_{3/2}(z) \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_v. \quad (1.73)$$

Wir setzen die resultierende Ableitung nun in Gl. (1.71) ein,

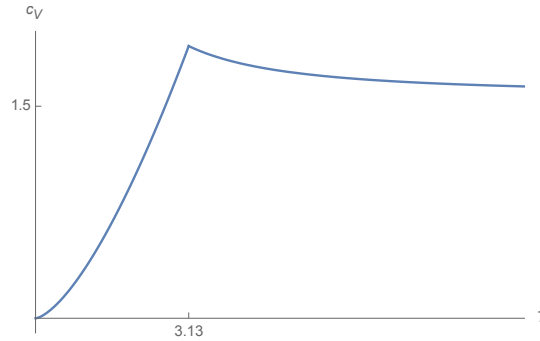
$$\frac{c_V(T)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g'_{5/2}(z)}{g'_{3/2}(z)} = \frac{15}{4} \frac{g_{5/2}(z)}{g_{3/2}(z)} - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)}, \quad (1.74)$$

wobei wir $zg'_v(z) = g_{v-1}(z)$ verwendet haben. Aus Gl. (1.70) und (1.74) folgt derselbe Wert für $T = T_c$:

$$\frac{c_V(T)}{k_B} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \approx 1.925, \quad T = T_c^\pm. \quad (1.75)$$

Die spezifische Wärme ist somit stetig bei $T = T_c$, hat aber einen Knick, siehe Abbildung 1.11.

Abbildung 1.11: Spezifische Wärme des Bosegases als Funktion von T .



1.3.2 Das Photonengas

Als nächstes Beispiel behandeln wir das Photonengas, welches im Gegensatz zum letzten Beispiel hochrelativistisch ist, aus Bosonen mit Spin 1 besteht und keine feste Teilchenzahl aufweist.

Jeder Körper mit $T \neq 0$ emittiert und absorbiert elektromagnetische Strahlung. Ein **schwarzer Körper** ist eine idealisierte thermische Strahlungsquelle, welche einfallende elektromagnetische Strahlung

vollkommen absorbiert. Die von ihm emittierte Strahlung hängt nur von der Temperatur des Körpers ab. Ein schwarzer Körper lässt sich durch einen evakuierten geschlossenen Hohlraum realisieren. Bei vorgegebener Wandtemperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Hohlraumstrahlung und den Wänden ein.

Die Hamiltonfunktion des freien elektromagnetischen Feldes kann als Summe von Hamiltonfunktionen unabhängiger harmonischer Oszillatoren mit bestimmter Frequenz dargestellt werden. Das entspricht der Tatsache, dass man ein Strahlungsfeld als lineare Überlagerung von ebenen Wellen verschiedener Frequenzen beschreiben kann. Aufgrund der Quantenmechanik sind nur diskrete Energieeigenwerte möglich,

$$e_j = \hbar\omega(k) \left(n_{\vec{k}}^m + \frac{1}{2} \right), \quad j = (\vec{k}, m), \quad (1.76)$$

wobei $\vec{k}$ der Wellenvektor ist und $m = 1, 2$ für die verschiedenen Polarisationsrichtungen der Welle steht. Weiterhin ist $\omega = ck$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet und $n_{\vec{k}}^m = 0, 1, 2, \dots$. Ein Mikrozustand r des Hohlraums wird durch die Angabe der Schwingungsquantenzahlen $n_j = n_{\vec{k}}^m$ definiert:

$$r = (n_1, n_2, n_3, \dots) = \{ n_{\vec{k}}^m \}. \quad (1.77)$$

Da die Eigenschwingungen, also die stehenden Wellen im Hohlraum, voneinander unabhängig sind, ist die Energie des Mikrozustands gleich

$$E_r(V) = \sum_{j=0}^{\infty} e_j = \sum_{m, \vec{k}} \hbar\omega(k) \left(n_{\vec{k}}^m + \frac{1}{2} \right) = E_0 + \sum_{m, \vec{k}} \varepsilon_k n_{\vec{k}}^m, \quad (1.78)$$

mit $\varepsilon_k = \hbar\omega(k)$ der Energie eines Schwingungsquantums der elektromagnetischen Welle, also eines **Photons**. Das Photon ist ein masseloses Teilchen mit Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und Spin 1. Die beiden Polarisationsmöglichkeiten der elektromagnetischen Welle entsprechen den Spinprojektionen $\pm\hbar$ in Richtung von $\vec{k}$. Da sich das Photon mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, hat sein Spin nur zwei Einstellmöglichkeiten. Der Mikrozustand r wird also durch die Abzählung der bei jeder Frequenz vorhandenen Photonen beschrieben.

Bis auf die Nullpunktenergie E_0 entspricht (1.78) dem idealen Quantengas. Man spricht von einem Photonengas. Da in jedem Schwingungszustand beliebig viele Photonen auftreten können und diese ununterscheidbar sind, gehorchen sie der Bose–Einstein–Statistik. Da die Photonen nicht untereinander wechselwirken, bilden sie sogar ein ideales Photonengas.

Im kubischen Volumen $V = L^3$ führen die periodischen Randbedingungen für die stehende Welle dazu, dass die k -Werte ein Vielfaches von $\Delta k = 2\pi/L$ sind. Daraus folgt $\varepsilon_k = \hbar ck \propto V^{-1/3}$.

Für die Auswertung der Zustandssumme können wir im makroskopischen System wie gewohnt die Summe über $\vec{k}$ durch ein Integral ersetzen (wir gehen davon aus, dass der Integrand nur von k abhängt):

$$\sum_{m=1}^2 \sum_{\vec{k}} \dots = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_x}{\Delta k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_y}{\Delta k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk_z}{\Delta k} \dots = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \dots \quad (1.79)$$

Die Anzahl Photonen im Strahlungshohlraum steht nicht fest,

$$N_\gamma = \sum_{m, \vec{k}} n_{\vec{k}}^m \neq \text{const.} \quad (1.80)$$

Die mittlere Photonenzahl $\overline{N_\gamma}$ ist eine Funktion der Temperatur. Da der Hamiltonoperator und die Energieeigenwerte nicht von N_γ abhängen, verschwindet wie bereits angedeutet das chemische Potenzial:

$$\mu = \frac{\partial \overline{E_r(V)}}{\partial N_\gamma} = 0. \quad (1.81)$$

Dadurch wird die mittlere Besetzungszahl zu

$$\overline{n_{\vec{k}}^m} = \overline{n_k} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_k} - 1}. \quad (1.82)$$

Die Nullpunktenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega(k) \quad (1.83)$$

ist unendlich, da die Anzahl Schwingungsmoden nicht begrenzt ist. Um ein physikalisch sinnvolles Resultat zu erhalten, betrachten wir deshalb nur die tatsächlich messbare Energiedifferenz

$$E'(T, V) = \overline{E_r} - E_0 = E(T, V) - E(0, V) = \sum_{m, \vec{k}} \epsilon_k \overline{n_k}. \quad (1.84)$$

Wir wollen nun die Energiedifferenz konkret berechnen:

$$\begin{aligned} E'(T, V) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} = \frac{V}{\pi^2 \beta^4 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} \\ &= \frac{\pi^2 V (k_B T)^4}{15 \hbar^3 c^3}. \end{aligned} \quad (1.85)$$

Hier sind wir einerseits zu Polarkoordinaten übergegangen und haben die Substitution $x = \beta \hbar c k$ ausgeführt. Das resultierende Integral lässt sich durch Umformen zu einer geometrischen Reihe exakt auswerten. Mit der **Stefan-Boltzmann-Konstante**

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \quad (1.86)$$



Abbildung 1.12: Josef Stefan (1835–1893), slovenischer Mathematiker und Physiker

erhalten wir

$$E'(T, V) = \frac{4\sigma}{c} VT^4. \quad (1.87)$$

Für die Wärmekapazität des Strahlungshohlraums folgt damit

$$C_V = \frac{16\sigma}{c} VT^3. \quad (1.88)$$

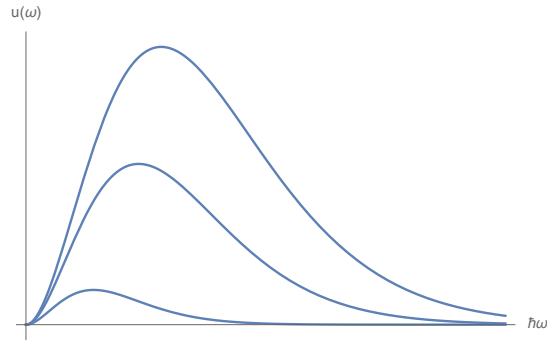
Die spezifische Wärme ist für $T \rightarrow \infty$ nicht beschränkt, da auch die Zahl der Photonen im Hohlraum nicht beschränkt ist. Man kann die Energie (1.85) auch als Integral über die Frequenzen ω schreiben,

$$\frac{E'(T, V)}{V} = \int_0^\infty d\omega u(\omega), \quad (1.89)$$

wobei $u(\omega)$ die spektrale Verteilung der Energiedichte ist:

$$u(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}. \quad (1.90)$$

Dies ist die **Planck'sche Strahlungsverteilung**, welche die Strahlungsverteilung eines schwarzen Körpers beschreibt, siehe Abbildung 1.14.



Hätte unser Strahlungshohlraum ein kleines Loch, so hätte die daraus entweichende Strahlung die Verteilung $u(\omega)$. Das Maximum der Planck'schen Verteilung erhält man aus

$$\frac{du(\omega)}{d\omega} = 0 \implies \beta\hbar\omega = 3 \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\right). \quad (1.91)$$

Die numerische Lösung dieser Gleichung ergibt

$$\hbar\omega_{max} \approx 2.82 k_B T. \quad (1.92)$$

Diese Relation, das **Wien'sche Verschiebungsgesetz**, gibt an, wie sich das Maximum der Verteilung mit der Temperatur verschiebt. Man kann $u(\omega)$ experimentell verifizieren, indem man die Strahlung misst, welche aus einer kleinen Öffnung aus dem Hohlraum entweicht. Die Strahlung entweicht mit der Geschwindigkeit c , so dass der

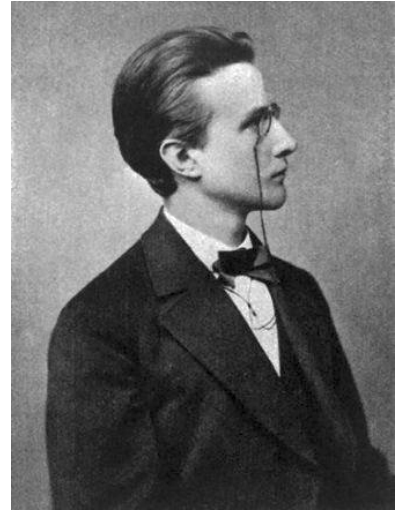


Abbildung 1.13: Max Planck (1858 - 1947), deutscher theoretischer Physiker, Nobelpreis 1918

Abbildung 1.14: Planck'sche Strahlungsverteilung für verschiedene Temperaturen, wobei höhere Maxima zu höheren Temperaturen gehören.

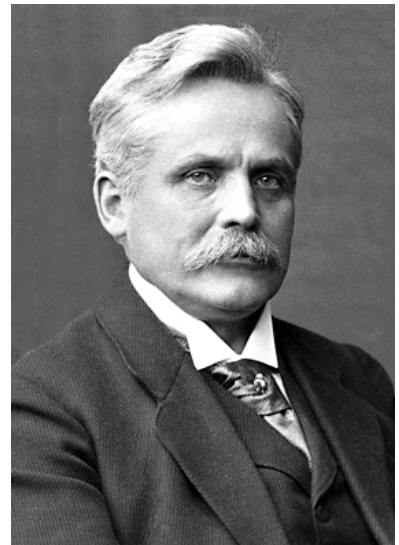


Abbildung 1.15: Wilhelm Wien (1864 - 1928), deutscher theoretischer Physiker, Nobelpreis 1911

Gesamtbetrag der ausgestrahlten Energie pro Sekunde und pro Flächeneinheit der Öffnung (Energiestromdichte)

$$\frac{cE'}{V} = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}} \quad (1.93)$$

ist. Wir integrieren über den Beitrag der tatsächlich austretenden Photonen,

$$I(T) = \frac{cE'}{V} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^1 d(\cos \theta) \cos \theta = \frac{cE'}{4V} = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{60 \hbar^3 c^2} = \sigma T^4. \quad (1.94)$$

Das ist das **Stefan–Boltzmann–Gesetz**.

Aus $\varepsilon_k \propto V^{-1/3}$ folgt schliesslich der Strahlungsdruck und somit die Zustandsgleichung für das ideale Photonengas,

$$P = \frac{\overline{\partial E'_r(V)}}{\partial V} = \frac{E'}{3V}. \quad (1.95)$$

Die Theorie des Photonengases erlaubt es uns unter anderem, durch Messung des Strahlungsspektrums der Sonne oder eines Sterns die Oberflächentemperatur zu bestimmen. Auch die kosmische Hintergrundstrahlung entspricht einer Hohlraumstrahlung mit Temperatur 2.73 K.

1.3.3 Das Phononengas



Abbildung 1.16: Peter Debye (1884 - 1966), niederländischer Physiker und theoretischer Chemiker, Nobelpreis (Chemie) 1936

Im folgenden betrachten wir die Gleichgewichtseigenschaften eines Festkörpers. Die Quanten des Feldes der Schallwellen im Festkörper nennt man Phononen. Ihre Beschreibung ist der Beschreibung der Photonen im Strahlungshohlraum sehr ähnlich: man kann die Hamiltonfunktion eines festen Körpers, der aus Atomen in einem Kristallgitter besteht, durch eine Summe von Termen approximieren, von denen jeder einen harmonischen Oszillator darstellt, der einer der *Hauptschwingungen* des Gitters entspricht (**Debye-Modell**). Jeder Hauptschwingung entspricht einer Schallwelle.

Im Unterschied zum vorherigen Beispiel hat ein Festkörper nur endlich viele Hauptschwingungen, was z.B. zu einer endlichen Nullpunktsenergie führt, aber auch zu einer maximalen Frequenz. Die Beschreibung des Festkörpers durch ein Phononengas gilt auch nicht für alle Temperaturen, da sich die Gitterstruktur ab einer gewissen Temperatur auflöst (der Festkörper schmilzt).

Für jeden Wellenvektor $\vec{k}$ haben wir im Festkörper drei Polarisationen, welche einer *longitudinalen* und zwei *transversalen* Wellen entsprechen. Da in einem Festkörper aus N Atomen jedes Atom in drei Richtungen ausgelenkt werden kann, hat das System $3N$ Freiheitsgrade und damit genau $3N$ Eigenschwingungen. Wir gehen vom

kubischen Volumen $V = L^3$ aus. Die Abstände der k -Werte sind wieder $\Delta k = 2\pi/L$. Zur Vereinfachung der Abzählung der Eigenmoden machen wir die Approximationen

$$\omega = \omega(k) \approx c_s k, \quad c_s = c_l \approx c_t, \quad (1.96)$$

d.h. wir nehmen an, dass die Schallgeschwindigkeit von der Frequenz unabhängig ist und dass longitudinale und transversale Wellen die gleiche Geschwindigkeit haben. Zudem werden wir annehmen, dass alle $\vec{k}$ -Richtungen gleichberechtigt sind.

Wie zuvor sind die folgenden diskreten Energieeigenwerte möglich:

$$e_j = \hbar\omega(k) \left(n_{\vec{k}}^m + \frac{1}{2} \right), \quad j = (\vec{k}, m), \quad (1.97)$$

wobei $m = 1, 2, 3$ für die verschiedenen Polarisationsrichtungen der Welle steht, $j = 1, 2, \dots, 3N$ und $n_{\vec{k}}^m = 0, 1, 2, \dots$.

Ein Mikrozustand r des Festkörpers wird wiederum durch die Angabe der Schwingungsquantenzahlen $n_j = n_{\vec{k}}^m$ definiert:

$$r = (n_1, n_2, n_3, \dots) = \{ n_{\vec{k}}^m \}. \quad (1.98)$$

Da die Eigenschwingungen voneinander unabhängig sind, ist die Energie des Mikrozustands gleich

$$E_r(V) = \sum_{j=0}^{3N} e_j = \sum_{m, \vec{k}} \hbar\omega(k) \left(n_{\vec{k}}^m + \frac{1}{2} \right) = E_0(V) + \sum_{m, \vec{k}} \varepsilon_k n_{\vec{k}}^m, \quad (1.99)$$

mit $\varepsilon_k = \hbar\omega(k)$ der Energie eines Schwingungsquants, also eines **Phonons**. Dem Phonon kann der Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und der Spin 1 zugeordnet werden, wobei die drei Polarisationsmöglichkeiten der Welle den drei Spinprojektionen mit $s_z = 1, 0, -1$ entsprechen.

Wie bereits im Falle der Photonen ist die Teilchenzahl N_{ph} nicht konstant, was wiederum zu $\mu = 0$ führt.

Wir möchten nun wieder die Energie im makroskopischen System berechnen,

$$E(T, V) = \overline{E_r} = E_0(V) + \sum_{m, \vec{k}} \varepsilon_k \overline{n_{\vec{k}}^m}. \quad (1.100)$$

Zunächst können wir aus der Anzahl möglicher Eigenschwingungen die maximal mögliche Frequenz berechnen:

$$\begin{aligned} 3N &= \sum_m \sum_{\vec{k}} 1 = \sum_m \int \frac{d^3k}{(\Delta k)^3} = \frac{3V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_{max}} 4\pi k^2 dk \\ &= \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \omega^2 = \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega_D^3, \end{aligned} \quad (1.101)$$

mit der **Debye-Frequenz**

$$\omega_D = c_s k_{max} = c_s \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (1.102)$$

Darauf basierend können wir bei der Auswertung der Zustandssumme schreiben:

$$\sum_m \sum_{\vec{k}} \dots = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 \dots = 3N \int_0^\infty d\omega z_D(\omega) \dots, \quad (1.103)$$

wobei $z_D(\omega)$ die Zustandsdichte der Moden pro Frequenzintervall ist. Im **Debye-Modell** ist sie durch

$$z_D(\omega) = \begin{cases} \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} & \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \quad (1.104)$$

gegeben. Für die Energie erhalten wir nun

$$\begin{aligned} E(T, V) &= E_0(V) + 3N \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{\omega_D^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \\ &= E_0(V) + \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (1.105)$$

wobei wir für die Ausführung des Integrals die dimensionslosen Grössen $x = \beta\hbar\omega$ und $x_D = T_D/T$ eingeführt haben mit der **Debye-Temperatur**

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}. \quad (1.106)$$

Wir entwickeln den Integranden für $x_D \ll 1$:

$$\begin{aligned} E(T, V) &= E_0(V) + \frac{9Nk_B T}{(x_D)^3} \int_0^{x_D} x^3 \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} + \dots \right) \\ &= E_0(V) + 3Nk_B T \left(1 - \frac{3}{8} \frac{T_D}{T} + \frac{1}{20} \frac{T_D^2}{T^2} + \dots \right). \end{aligned} \quad (1.107)$$

Daraus folgt die Wärmekapazität im Debye-Modell für hohe Temperaturen:

$$C_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} = 3Nk_B \left(1 - \frac{1}{20} \frac{T_D^2}{T^2} \right) \quad T \gg T_D. \quad (1.108)$$

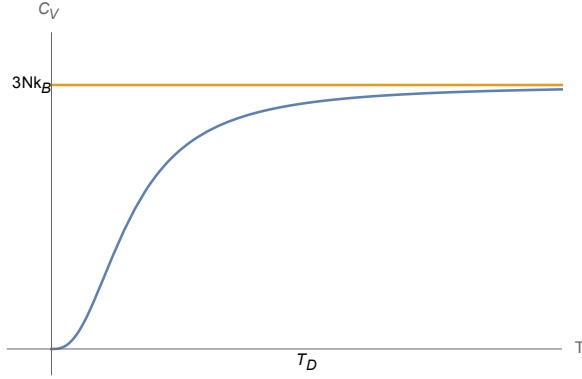
Für hohe Temperaturen nähert sich C_V dem klassischen Grenzfall $C_V = 3Nk_B$ an.

Für $x_D \gg 1$ kann die obere Integrationsgrenze in (1.105) unendlich gesetzt und das Integral wie in Gl. (1.85) ausgewertet werden:

$$E(T, V) = E_0(V) + \frac{3\pi^4}{5} \frac{N(k_B T)^4}{(\hbar\omega_D)^3}, \quad T \ll T_D. \quad (1.109)$$

Daraus folgt die Wärmekapazität im Debye-Modell für tiefe Temperaturen:

$$C_V = \frac{\partial E(T, V)}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \frac{T^3}{T_D^3} \quad T \ll T_D. \quad (1.110)$$


 Abbildung 1.17: Gitteranteil der spezifischen Wärme als Funktion von T .

Für tiefe Temperaturen sind alle Moden mit $\hbar\omega \lesssim k_B T$ angeregt. Die Anzahl dieser Moden geht wie $\int d^3k \sim \omega^3 \sim T^3$. Der Übergang vom T^3 -Verhalten, welches wiederum den 3. Hauptsatz der Thermodynamik bestätigt, zum klassischen Grenzfall erfolgt bei Temperaturen im Bereich T_D , siehe Abbildung 1.17.

Im Prinzip lässt sich ω_D über die Schallgeschwindigkeit mit mikroskopischen Grössen verknüpfen, doch in der Praxis wird T_D als Parameter betrachtet, welcher an experimentelle Ergebnisse angepasst wird. Während für Photonen beliebig grosse Schwingungsquantenzahlen n_k möglich sind, löst sich der Kristall bei zu grosser Anregung auf. Für Gitterwellen gilt die Harmonizität der Gitterwellen nur näherungsweise. Jedes Gittermodell des Festkörpers bricht bei T nahe der Schmelztemperatur des Materials zusammen.

1.4 Ideales Fermigas

Wir wenden uns nun schliesslich der Fermistatistik zu und betrachten in diesem Kapitel ein ideales Gas aus nichtrelativistischen Fermionen mit Spin $1/2$ und der Masse m . Laut Gl. (1.5) haben die Einteilchenzustände mit Impuls $\mathbf{p}$ die Energie $\varepsilon_p = p^2/(2m)$. Die mittlere Besetzungszahl ist nach Gl. (1.36)

$$\overline{n(\varepsilon_p)} = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_p - \mu)] + 1}. \quad (1.111)$$

Wie gewohnt ersetzen wir in unseren Rechnungen die Summe über die diskreten Impulse im kubischen, makroskopischen Volumen durch ein Integral,

$$\sum_{s_z, \vec{k}} \dots = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \dots \quad (1.112)$$

Wie gehabt erhalten wir die Energie $E(T, V, N)$ durch Elimination von μ aus Gl. (1.38), und daraus die anderen thermodynamischen

Größen. Im obigen Integral gehen wir zur Variablen $\varepsilon = \varepsilon_p = p^2/2m$ über,

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3k \dots = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty d\varepsilon 4\pi\sqrt{2m\varepsilon} m \dots = N \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \dots \quad (1.113)$$

Hier haben wir die Zustandsdichte

$$z(\varepsilon) = \text{const.} \cdot \frac{V}{N} \sqrt{\varepsilon} \quad (1.114)$$

eingeführt, welche die Anzahl Einteilchenzustände pro Energieintervall angibt und

$$1 = \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \overline{n(\varepsilon)} \quad (1.115)$$

erfüllt. Die Konstante enthält numerische Faktoren und die Masse m . Durch ε und die Zustandsdichte ausgedrückt hat die mittlere Energie pro Teilchen die Form

$$\frac{E}{N} = \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \varepsilon \overline{n(\varepsilon)}. \quad (1.116)$$

Das chemische Potenzial μ , welches über $\overline{n(\varepsilon)}$ von T und über $z(\varepsilon)$ von v abhängt, wird durch Gl. (1.115) bestimmt.

Für $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) ist die Exponentialfunktion in Gl. (1.111) entweder gleich null oder gleich unendlich, je nachdem ob das Vorzeichen von $\varepsilon_p - \mu$ positiv oder negativ ist. Das bedeutet, dass im Bereich $\varepsilon \geq 0$ für $T \rightarrow 0$ die mittlere Besetzungszahl eine Stufenfunktion (auch Heaviside- oder Thetafunktion genannt) ist:

$$\overline{n(\varepsilon)} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \Theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{für } \varepsilon < \mu(0, v) \\ 0 & \text{für } \varepsilon > \mu(0, v). \end{cases} \quad (1.117)$$

Die Bedeutung dieser Formel ist die folgende: wegen des Pauliprinzipes können keine zwei Teilchen denselben Einteilchenzustand besetzen. Für $T = 0$ ist das System im tiefsten Energiezustand und die Teilchen füllen alle tief liegenden Niveaus von unten her auf bis zu einer endlichen Energie ε_F . Sie entspricht dem Wert von μ bei $T = 0$ und wird als **Fermienergie** bezeichnet:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \mu(0, v). \quad (1.118)$$

Die Besetzungszahlen für $T = 0$ sind in schwarz in Abbildung 1.18 skizziert. Man spricht vom **Fermisee**, in dem alle Niveaus unterhalb von ε_F besetzt sind. Im Impulsraum sind alle Einteilchenzustände mit $|\vec{p}| \leq p_F$ besetzt, d.h. eine Kugel mit Radius p_F , die sogenannte **Fermikugel**. Für feste Teilchenzahl ist p_F die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Niveaus.

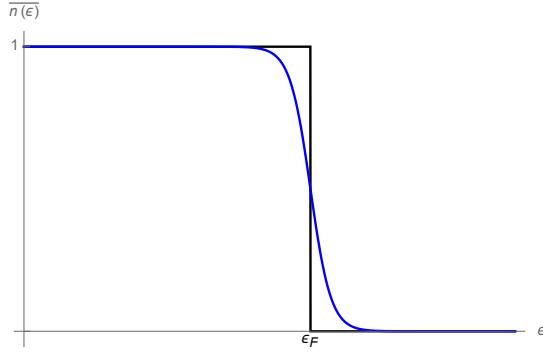


Abbildung 1.18: Besetzungszahlen im Fermigas für $T = 0$ (schwarz) und $T \ll T_F$ (blau)

Wir können den **Fermiimpuls** p_F aus der Bedingung berechnen, dass in den Zuständen mit $|\vec{p}| \leq p_F$ genau N Teilchen Platz haben:

$$N = \sum_{s_z = \pm 1/2} \sum_{|\vec{p}| \leq p_F} 1 = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{|\vec{p}| \leq p_F} d^3p = \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3. \quad (1.119)$$

Das ergibt

$$p_F = \left(3\pi^2\right)^{1/3} \frac{\hbar}{v^{1/3}}, \quad \varepsilon_F = \left(3\pi^2\right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2mv^{2/3}}. \quad (1.120)$$

Die dazugehörige **Fermitemperatur** ist definiert als

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B}. \quad (1.121)$$

Im folgenden behandeln wir den Fall $T \ll T_F$, welcher niedriger Temperatur und hoher Dichte entspricht. Man spricht in diesem Bereich vom *stark entarteten Fall*, da die Teilchen hier die Tendenz haben, in die niedrigst möglichen Energieniveaus überzugehen. Hier unterscheidet sich das System am stärksten vom klassischen Fall.

Betrachtet man das ideale Fermigas als Modell für die Leitungselektronen im Metall, so gilt

$$T \ll T_F \sim 10^5 \text{ K}. \quad (1.122)$$

Für $T \ll T_F$ erfolgt der Übergang von $\bar{n} = 1$ zu $\bar{n} = 0$ in einem Bereich der Grösse $k_B T$, die Fermikante ist *aufgeweicht*, siehe Abb. 1.18 in blau. Auch μ hängt von T ab, für $T \ll T_F$ ist jedoch $\mu \approx \varepsilon_F$.

Im folgenden berechnen wir die Energie und die spezifische Wärme des idealen Fermigases bei niedrigen Temperaturen mittels der sogenannten **Sommerfeldtechnik**. Dazu teilen wir die Integrale (1.115) und (1.116) in zwei Teile auf,

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon) = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \eta(\varepsilon), \quad (1.123)$$



Abbildung 1.19: Arnold Sommerfeld (1868 - 1951), deutscher Mathematiker und theoretischer Physiker

wo wir die Differenz zwischen der mittleren Besetzungszahl bei endlicher Temperatur und der Thetafunktion eingeführt haben,

$$\eta(x) = \overline{n(\varepsilon)} - \Theta(\mu - \varepsilon) = \frac{1}{e^x + 1} - \Theta(-x), \quad x = \beta(\varepsilon - \mu). \quad (1.124)$$

Für $T \ll T_F$ ist η nur in einem sehr kleinen Bereich um μ herum ungleich null. Die auftretenden Funktionen $f(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ oder $\sim \varepsilon^{3/2}$ verändern sich in diesem Bereich nur schwach und können daher entwickelt werden,

$$f(\varepsilon) = f(\mu) + f'(\mu)(\varepsilon - \mu) + \frac{1}{2}f''(\mu)(\varepsilon - \mu)^2 + \dots \quad (1.125)$$

Wir setzen diese Entwicklung in Gl. (1.126) ein und gehen zur dimensionslosen Variablen $x = \beta(\varepsilon - \mu)$ über:

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \overline{n(\varepsilon)} = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{1}{\beta} \int_{-\beta\mu}^\infty dx \left(f(\mu) + f'(\mu) \frac{x}{\beta} + \dots \right) \eta(\varepsilon). \quad (1.126)$$

Wegen $\beta\mu \gg 1$ können wir die untere Grenze des Integrals durch $-\infty$ ersetzen, da die Beiträge in diesem Bereich exponentiell klein sind. Da η ungerade ist, $\eta(-x) = -\eta(x)$, verschwindet das Integral über die geraden Potenzen von x . Somit

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \overline{n(\varepsilon)} = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{f'(\mu)}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty dx x \eta(\varepsilon) + \mathcal{O}(T^4). \quad (1.127)$$

Im folgenden vernachlässigen wir die höheren Terme. Unter Verwendung von $\eta(-x) = -\eta(x)$ ist

$$\int_{-\infty}^\infty dx x \eta(\varepsilon) = 2 \int_0^\infty dx x \eta(\varepsilon) = 2 \int_0^\infty dx \frac{x}{e^x + 1} = \frac{\pi^2}{6}, \quad (1.128)$$

und wir erhalten

$$\int_0^\infty d\varepsilon f(\varepsilon) \overline{n(\varepsilon)} = \int_0^\mu d\varepsilon f(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} f'(\mu) \quad (T \ll T_F). \quad (1.129)$$

Wir können nun die Integrale (1.115) und (1.116) auswerten:

$$1 = \int_0^\mu d\varepsilon z(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} z'(\mu) \quad (1.130)$$

$$\frac{E}{N} = \int_0^\infty d\varepsilon z(\varepsilon) \varepsilon + \frac{\pi^2}{6\beta^2} (\mu z'(\mu) + z(\mu)). \quad (1.131)$$

Wir schreiben

$$\int_0^\mu d\varepsilon z(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon z(\varepsilon) + \int_{\varepsilon_F}^\mu d\varepsilon z(\varepsilon) = 1 + (\mu - \varepsilon_F) z(\tilde{\varepsilon}), \quad (1.132)$$

wobei der Wert 1 für das erste Integral aus Gl. (1.130) für $T = 0$ folgt. Für das zweite Integral wurde der Mittelwertsatz benutzt, $\tilde{\varepsilon}$

ist irgendein Wert zwischen μ und ε_F . Wenn wir dieses Ergebnis in Gl. (1.130) einsetzen, sehen wir, dass

$$\mu = \varepsilon_F + \mathcal{O}(T^2), \quad (T \ll T_F). \quad (1.133)$$

Damit können wir in den Korrekturtermen der obigen Integrale die Näherungen

$$\mu \approx \varepsilon_F, \quad \tilde{\varepsilon} \approx \varepsilon_F \quad (1.134)$$

verwenden. Die Korrekturen zu diesen Näherungen sind $\mathcal{O}(T^4)$, welche wir nicht berücksichtigen. Insgesamt erhalten wir

$$\mu - \varepsilon_F = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{z'(\varepsilon_F)}{z(\varepsilon_F)} = -\frac{\pi^2}{6\beta^2} \frac{1}{2\varepsilon_F} \quad (1.135)$$

unter Benutzung von Gl. (1.114). Für $T \ll T_F$ ergibt sich also

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (1.136)$$

Die gesamte Temperaturabhängigkeit von μ ist in Abbildung 1.20

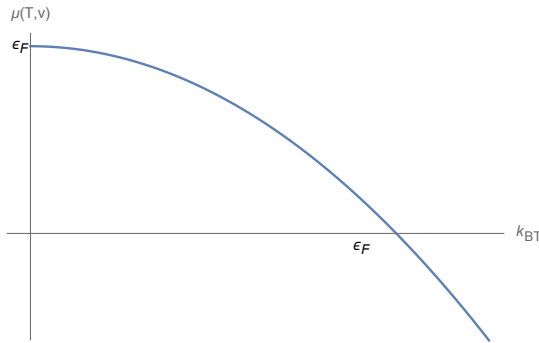


Abbildung 1.20: Chemisches Potenzial des idealen Fermigases als Funktion von T ($v = \text{const.}$)

gegeben.

Die Auswertung der Energie in Gl. (1.131) geht analog zur vorhergehenden Diskussion, wobei wir wieder die Näherungen 1.134 verwenden:

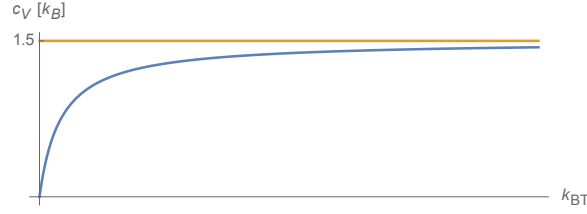
$$\frac{E}{N} = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F) \varepsilon_F z(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} (\varepsilon_F z'(\varepsilon_F) + z(\varepsilon_F)) \quad (1.137)$$

$$\stackrel{1.135}{=} E_0 + \frac{\pi^2}{6} N \frac{z(\varepsilon_F)}{\beta^2} = E_0 + \frac{\pi^2}{6} N (k_B T)^2 z(\varepsilon_F), \quad (1.138)$$

wobei wir die Grundzustandsenergie

$$E_0 = N \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) \quad (1.139)$$

eingeführt haben. Damit können wir die spezifische Wärme für

Abbildung 1.21: Spezifische Wärme des idealen Fermigases als Funktion von T 

$T \ll T_F$ berechnen:

$$c_V(T) = \frac{1}{N} \frac{\partial E(T, V, N)}{\partial T} = \frac{\pi^2}{3} N k_B^2 T z(\epsilon_F). \quad (1.140)$$

Wir sehen, dass c_V linear mit der Temperatur wächst. Für die Zustandsdichte (1.114) schreiben wir $z(\epsilon) = A\epsilon^{1/2}$ und setzen dies in Gl. (1.115) für $T = 0$ ein:

$$1 = \int_0^\infty d\epsilon z(\epsilon) = A \int_0^\infty d\epsilon \sqrt{\epsilon} = \frac{2}{3} A \epsilon_F^{3/2} = \frac{2}{3} z(\epsilon_F) \epsilon_F, \quad (1.141)$$

und somit

$$z(\epsilon) = \frac{3}{2\epsilon_F} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_F}} \quad \text{und} \quad z(\epsilon_F) = \frac{3}{2\epsilon_F}. \quad (1.142)$$

In Gl. (1.137) und (1.140) eingesetzt erhalten wir schliesslich

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F}, \quad (1.143)$$

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F}. \quad (1.144)$$

Da $T \ll T_F$ ist, kann nur ein Bruchteil $\mathcal{O}(k_B T / \epsilon_F)$ der Teilchen thermisch angeregt werden. Jedes dieser angeregten Teilchen erhält im Mittel die Energie $\mathcal{O}(k_B T)$. Für hohe Temperaturen muss jedoch wieder der klassische Wert $c_V = 3k_B/2$ erreicht werden. Die spezifische Wärme für alle Temperaturen ist in Abbildung 1.21 gezeigt.

Leitungselektronen im Metall. Das Ergebnis (1.144) lässt sich für Leitungselektronen im Metall experimentell überprüfen, indem man c_V misst. Dabei muss man bedenken, dass sowohl die Gitterschwingungen als auch die Elektronen zur spezifischen Wärme beitragen, deshalb passt man eine Kurve der Form

$$c_V = \alpha T^3 + \gamma T \quad (1.145)$$

an das gemessene Resultat an (Zweiparameterfit). Dies ergibt experimentelle Werte für α und γ . Aus γ kann man nun die Fermienergie bestimmen, oder die Zustandsdichte an der Fermikante.

Fermidruck. Der Druck des nichtrelativistischen Fermigas ist durch

$$P(T, V, N) = \frac{2E(T, V, N)}{3V} = \frac{2E_0(V, N)}{3V} + \frac{\pi^2}{6} \frac{N(k_B T)^2}{V \varepsilon_F} \quad (1.146)$$

gegeben. Mit Gl. (1.142) erhalten wir für die Grundzustandsenergie (1.139)

$$E_0 = N \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon \varepsilon z(\varepsilon) = N \frac{3}{5} \varepsilon_F. \quad (1.147)$$

Diese endliche Grundzustandsenergie führt dazu, dass im Gegensatz zum idealen klassischen Gas oder zum idealen Bosegas der Druck für $T \rightarrow 0$ nicht gegen null geht, sondern gegen den endlichen Wert

$$P_{\text{Fermi}} = P(0, V, N) = \frac{2N}{3V} \varepsilon_F = \frac{(3\pi^2)^{3/2}}{5} \frac{\hbar^2}{m v^{5/3}}. \quad (1.148)$$

Dieser **Fermidruck** ist der Grund für die relative Inkompressibilität von gewöhnlicher Materie. Er spielt auch eine wichtige Rolle bei gewissen Sternleichgewichten, z.B. bei weissen Zwergen und Neutronensternen, da er dem gravitativen Kollaps dieser Sterne entgegenwirkt.

Weisse Zwerge. Weisse Zwerge sind sehr kompakte Sterne mit sehr hoher Dichte, welche hauptsächlich aus Helium bestehen und im weissen Bereich des Spektrums strahlen. Während ihre Masse im Bereich der Sonnenmasse liegt ($M_S \approx 10^{33} \text{ g}$), liegt ihre Dichte bei etwa 10^7 g/cm^3 , was etwa 10^7 mal der Dichte unserer Sonne entspricht. Ihre Mittelpunktstemperatur liegt bei ca. 10^7 K , d.h. sie bestehen aus vollkommen ionisierten Elektronen und Heliumkernen. Wir betrachten daher die Elektronen als ideales Fermigas mit etwa 10^{30} Elektronen pro Kubikzentimeter. Die Fermienergie dieses Gases ist

$$\varepsilon_F \approx \frac{\hbar^2}{2m v^{2/3}} \approx 20 \text{ MeV}. \quad (1.149)$$

Die Fermitemperatur ist daher

$$T_F \approx 10^{11} \text{ K}. \quad (1.150)$$

Da $T_F \gg T$ ist, verhält sich das Elektronengas im weissen Zwerg ähnlich wie ein ideales Fermigas bei $T = 0$. Wir können daher das ideale Fermigas aus N Elektronen bei $T = 0$ als idealisiertes Modell für den weissen Zwerg benutzen. Der resultierende Fermidruck verhindert den gravitativen Kollaps. Wegen der hohen Dichte müssen allerdings relativistische Effekte berücksichtigt werden, d.h. die relativistische Energie-Impulsrelation muss als Basis für die Berechnungen dienen.

Quellennachweis

Dieser Teil folgt grossteils [Fli10], siehe aber auch [Hua64] und [AH88].

Literatur

- [Fli10] T. Fliessbach. *Statistische Physik*. Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag (Springer), 2010. ISBN: 978-3-8274-2527-0.
- [Hua64] K. Huang. *Statistische Mechanik II*. Hochschultaschenbücher. Wien/Mannheim/Zürich: Bibliographisches Institut, 1964.
- [AH88] G. Adam und O. Hittmair. *Wärmetheorie*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 1988. ISBN: 3-528-23311-7.

2 Phasenübergänge

In diesem zweiten Teil der Vorlesung *Statistische Thermodynamik II* beschäftigen wir uns mit Phasenübergängen und kritischen Phänomenen. Phasenübergänge sind sowohl von alltäglicher als auch technologischer Bedeutung für uns und ihr Verständnis ist eine wichtige Aufgabe der statistischen Physik.

Nach einer allgemeinen Einführung diskutieren wir die theoretischen Grundlagen, verschiedene Modelle und die Grundlagen der Molekularfeldnäherung und der Renormierungsgruppentheorie.

2.1 Einführung und erste Beispiele

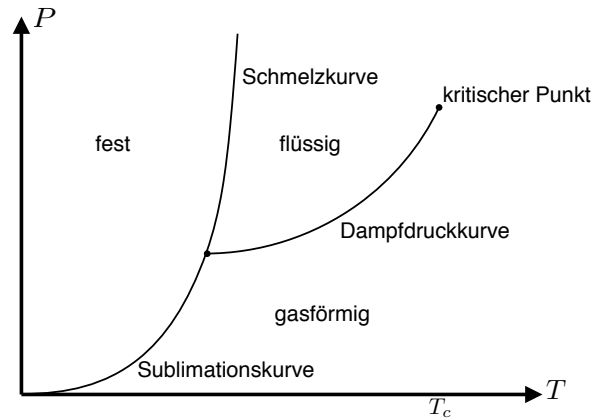
Aus dem Alltag sind wir mit verschiedenen Phasen der Materie vertraut, insbesondere der festen, flüssigen und gasförmigen Phase von Wasser. Aber auch die Übergänge von Paramagnet zu Ferromagnet, Graphit-Diamant, Normalleiter zu Supraleiter oder Flüssigkeit zu Supraflüssigkeit sind allgemein bekannt. Es gibt jedoch auch noch eine Reihe weiterer Phasenübergänge zwischen verschiedenen Materieformen, mit denen wir weniger vertraut sind. In Tabelle 2.1 ist eine Auswahl von Phasenübergängen gesammelt.

Übergang	Beispiel	Ordnungsparameter
Flüssig/gasförmig	H_2O	Dichteunterschied
Ferromagnetisch	Fe	Magnetisierung
Antiferromagnetisch	MnO	Untergittermagnetisierung
Ferrimagnetisch	Fe_3O_4	Untergittermagnetisierung
Strukturmodifikation	$\alpha/\beta\text{-Sn}$, Graphit/Diamant	Atom-Verschiebung
Ferroelektrisch	BaTiO_3	Elektrische Polarisierung
Ordnung/Unordnung	CuZn	Atomkonzentration im Untergitter
Phasentrennung	$\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{16}$	Unterschied in der Konzentration
Supraflüssig	flüssiges ^4He	Wellenfunktion des Kondensats
Supraleitend	Al, Nb_3Sn	Grundzustandswellenfunktion
Flüssigkristall	verschiedene	verschiedene

Tabelle 2.1: Beispiele verschiedener Phasenübergänge

Beim Phasenübergang ändern sich im Allgemeinen die Eigenschaften eines Materials drastisch. Dies geschieht thermodynamisch gesprochen wenn eines der thermodynamischen Potentiale (z.B. die freie Energie) oder eine seiner Ableitungen eine Singularität aufweist.

Abbildung 2.1: Phasendiagramm eines typischen Stoffes



Betrachten wir das Phasendiagramm eines typischen Stoffes, siehe Abbildung 2.1. Je nach Temperatur und Druck existiert z.B. Wasser als Festkörper, Flüssigkeit oder Gas. Die Linien im Phasendiagramm trennen Regionen in welchen der jeweilige Zustand stabil ist. Das Überqueren einer Linie entspricht einem **diskreten** Phasenübergang, bei welchem ein Sprung in der Dichte und eine latente Wärme auftreten: beim Abkühlen durch ein infinitesimal kleines Temperaturintervall um die Übergangstemperatur wird eine endliche Wärmemenge an die Umgebung abgegeben, wobei sich die Struktur des Materials radikal verändert. Dies ist ein **Phasenübergang erster Ordnung**. Ein alltägliches Beispiel ist das Gefrieren von Wasser zu Eis, ein Übergang von ungeordneten, frei beweglichen Molekülen zum geordneten Kristallgitter.

Die gasförmige und flüssige Phase sind hingegen durch die Dampfdruckkurve getrennt, welche bei jedem Stoff in einem **kritischen Punkt** endet. Bei steigender Temperatur verringert sich der Dichteunterschied $\rho_{fl} - \rho_g$ zwischen den beiden Phasen kontinuierlich bis er am kritischen Punkt verschwindet. Dies impliziert, dass es möglich ist, auf **kontinuierliche** Weise von einer Phase zur anderen überzugehen, und zwar entlang einer Kurve, welche um den kritischen Punkt herumführt. Dieser Dichteunterschied, welcher unterhalb der kritischen Temperatur einen endlichen Wert annimmt ist der sogenannte **Ordnungsparameter** des Phasenübergangs flüssig/gasförmig. Während der kritische Punkt im Phasendiagramm harmlos wirkt, ist dies nicht der Fall, wenn man z.B. die spezifische Wärme entlang der kritischen Isochore $\rho = \rho_c$ betrachtet: sie divergiert bei der kritischen Temperatur T_c , siehe Abbildung 2.2. Während

sich die Materialeigenschaften selbst bei einem kontinuierlichen Phasenübergang nicht sprunghaft ändern, ändert sich mindestens eine ihrer Ableitungen auf unstetige Weise.

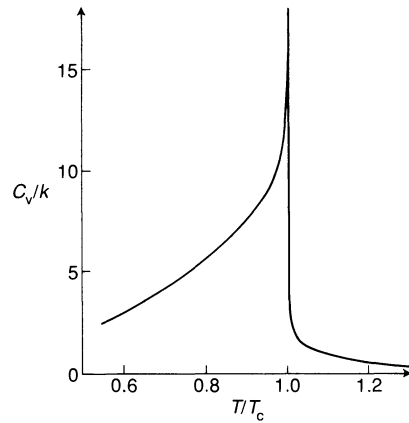


Abbildung 2.2: Spezifische Wärme von Argon bei konstantem Volumen bei $\rho = \rho_c$. Reproduziert aus [Yeo92].

Magnetische Phasenübergänge verhalten sich analog zum eben besprochenen Übergang flüssig/gasförmig: auch hier haben wir eine Kurve, welche Phasenübergängen erster Ordnung entspricht, welche in einem kritischen Punkt endet, siehe Abbildung 2.3. Oberhalb der

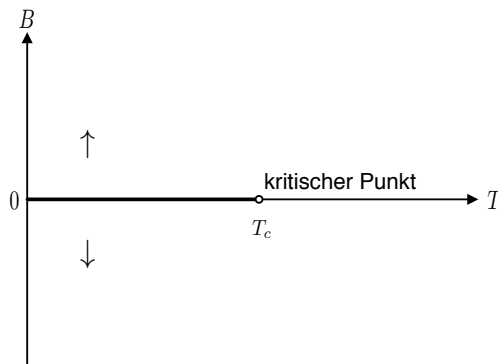


Abbildung 2.3: Phasendiagramm eines einfachen Ferromagneten

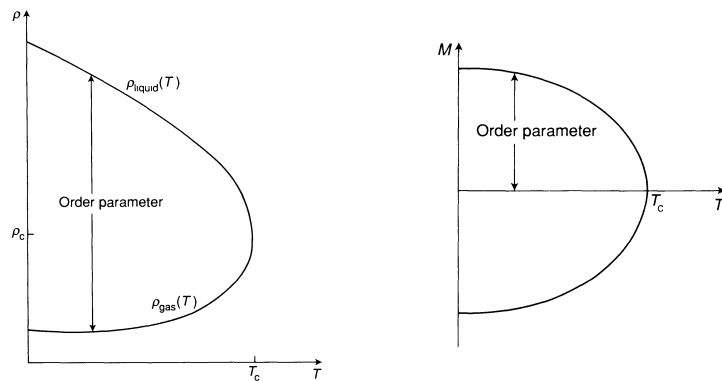
kritischen Temperatur T_c ist Eisen paramagnetisch, d.h. es zeigt ohne angelegtes äusseres Feld keine Magnetisierung. Bei $T < T_c$ ist es auch ohne äusseres Feld magnetisiert. Bei steigender Temperatur und $B = 0$ verringert sich die Magnetisierung kontinuierlich, bis sie bei $T = T_c$ und allen darüber liegenden Temperaturen verschwindet.¹ Wird die Phasengrenze bei $T < T_c$ überschritten, ändert sich die Magnetisierung sprunghaft. Bei $T > T_c$ ist es hingegen möglich kontinuierlich von einem Zustand positiver Magnetisierung zu einem Zustand negativer Magnetisierung überzugehen. Obschon die Magnetisierung stetig ist, ändern sich ihre Ableitungen sprunghaft, so ist die magnetische Suszeptibilität $\chi_m = (\partial M / \partial B)_T$ unstetig und

¹ Im folgenden werden wir die Notation B für das angelegte magnetische Feld verwenden. In der Literatur wird statt dessen oft die Bezeichnung H benutzt.

divergiert bei T_c . Der Ordnungsparameter des Übergangs Ferromagnet/Paramagnet ist die Magnetisierung.

Obschon es viele sehr unterschiedliche Phasen der Materie gibt, lassen sich Phasenübergänge in sehr verschiedenen Systemen ähnlich beschreiben. So lässt sich im Allgemeinen ein Ordnungsparameter identifizieren, welcher in der geordneten Phase einen endlichen Wert annimmt und in der Hochtemperaturphase verschwindet. Die Ordnungsparameter der Phasenübergänge flüssig/gas und ferromagnetisch/paramagnetisch sind in Abbildung 2.4 gegeben. Es gibt jedoch kein allgemeines Rezept zur Auffindung des Ordnungsparameters, jedes physikalische System muss gesondert betrachtet werden. In Tabelle 2.1 ist der zum jeweiligen Übergang gehörende Ordnungsparameter angegeben.

Abbildung 2.4: Dichte entlang der Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit und Magnetisierung ohne äusseres Feld beim Ferromagneten. Reproduziert aus [Yeo92].



2.2 Theoretische Grundlagen

Um Phasenübergänge besser verstehen zu können, müssen wir uns auf die mikroskopischen Eigenschaften der Materie und deren statistische Beschreibung berufen. Im Falle des Ferromagnetismus können wir z.B. ein einfaches zwei-dimensionales Modell betrachten. Beim **Ising-Modell** auf dem quadratischen Gitter befindet sich an jedem Gitterpunkt i eine (Spin-)Variable, welche die Werte $s_i = \pm 1$ annehmen kann. Jeder Spin wechselwirkt mit seinen direkten Gitternachbarn (nearest neighbor) durch eine **Austauschwechselwirkung** J , welche die parallele Einstellung benachbarter Spins bevorzugt:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i, \quad (2.1)$$

wobei die Notation $\langle ij \rangle$ die Summe über die direkten Nachbarn j jedes Gitterpunktes i des Gitters bezeichnet. Das zweidimensionale



Abbildung 2.5: Ernst Ising (1900 - 1998), deutscher Mathematiker und Physiker

Ising-Modell ist exakt lösbar und hat ein Phasendiagramm wie dasjenige in Abbildung 2.3.

Im Allgemeinen ist es von Vorteil, den Ordnungsparameter so zu wählen, dass er auf dem atomaren Niveau wohldefiniert ist. Im Falle des Ferromagneten wählen wir deswegen als Ordnungsparameter den Wert der Spinvariable s_i auf dem Gitterpunkt i , welcher mit der makroskopischen Magnetisierung über

$$M = \sum_i \langle s_i \rangle \quad (2.2)$$

in Verbindung steht.

2.2.1 Die Korrelationsfunktion

Die **Korrelationsfunktion** ist ein wichtiges Hilfsmittel zur qualitativen Beschreibung der mikroskopischen Vorgänge. Wir betrachten als Beispiel die Spin-Spin-Korrelationsfunktion, welche die Korrelation zwischen der Fluktuation der Spins an den Gitterpunkten i und j bestimmt:

$$\Gamma(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \langle (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \rangle, \quad (2.3)$$

wobei $\vec{r}_i$ der Ortsvektor des Gitterpunktes i ist und $\langle \dots \rangle$ den Ensemblemittelwert bezeichnet. Falls das System translationsinvariant ist, so ist $\langle s_i \rangle = \langle s_j \rangle$ und die Korrelationsfunktion hängt nur vom Abstand $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ ab:

$$\Gamma(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \Gamma_{ij} = \langle s_i s_j \rangle - \langle s \rangle^2. \quad (2.4)$$

Wenn wir nicht in der Nähe des kritischen Punktes sind, werden die Spins für $r \rightarrow \infty$ unkorreliert und die Korrelationsfunktion geht für $r \rightarrow \infty$ gegen Null. Das ist sowohl oberhalb als auch unterhalb des kritischen Punktes der Fall, wobei im letzteren Fall $\langle s \rangle \neq 0$. Die Korrelationen gehen mit dem Abstand der Spins exponentiell gegen Null,

$$\Gamma(\vec{r}) \sim r^{-\tau} e^{-r/\xi}, \quad (2.5)$$

wobei τ eine numerische Konstante ist. Die obige Gleichung definiert die **Korrelationslänge** ξ , wobei wir annehmen, dass ξ von der Richtung von $\vec{r}$ unabhängig ist. Diese Annahme ist für grosses r in der Nähe des kritischen Punktes gerechtfertigt. Die Korrelationslänge ist die Längenskala, bis zu welcher man ein makroskopisches System verkleinern kann, ohne dass sich sein qualitatives Verhalten ändert. Sie ist von Systemzustand abhängig.

Am kritischen Punkt zeigt das System Ordnung auf grossen Längenskalen (Fernordnung, long-range order). Die Korrelationslänge wird unendlich und Gleichung 2.5 verliert ihre Bedeutung. Aufgrund

von Experimenten und exakt lösbarer Modelle wissen wir, dass sich die Korrelationsfunktion hier wie

$$\Gamma(\vec{r}) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad (2.6)$$

verhält, wobei d die Dimension des Systems ist und η eine systemabhängige Konstante, das erste Beispiel eines sogenannten *kritischen Exponenten* das wir antreffen.

In einem magnetischen System kann der erste Hauptsatz der Thermodynamik wie folgt ausgedrückt werden:

$$dE = TdS - MdB, \quad (2.7)$$

wobei die Magnetisierung eine partielle Ableitung der freien Energie ist:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_T. \quad (2.8)$$

Vom letzteren Zusammenhang kann man sich leicht mittels der kanonischen Zustandssumme überzeugen. Die Spin-Spin-Korrelationsfunktion kann mit der (isothermen) Suszeptibilität in Verbindung gebracht werden:

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = \beta \sum_{ij} \Gamma_{ij}, \quad (2.9)$$

wobei wieder von der kanonischen Zustandssumme Gebrauch gemacht wurde. In einem translationsinvarianten System gilt

$$\sum_{ij} \Gamma_{ij} = N \sum_i \Gamma_{i0} \sim N \int \Gamma(r) r^{d-1} dr, \quad (2.10)$$

wo wir die Summe durch ein Integral ersetzt haben, was in der Nähe des kritischen Punktes gerechtfertigt ist, da dort die Gitterstruktur unwichtig ist. Wir erhalten daher

$$\chi_m \sim \beta N \int \Gamma(r) r^{d-1} dr. \quad (2.11)$$

Die magnetische Suszeptibilität divergiert bei der kritischen Temperatur. Daher muss $\Gamma(r)$ eine genug lange Reichweite haben, damit auch die rechte Seite der Gleichung 2.11 divergiert. D.h. η kann höchstens den Wert 2 annehmen.

2.2.2 Klassifizierung der Phasenübergänge

Ein Phasenübergang wird durch eine Singularität in einem thermodynamischen Potenzial wie z.B. der freien Energie signalisiert. Falls ein endlicher unstetiger Sprung in einer oder mehrerer der ersten Ableitungen des thermodynamischen Potenzials auftritt, so spricht man von einem Phasenübergang **erster Ordnung**.

Im Falle eines magnetischen Systems ist die freie Energie das relevante thermodynamische Potenzial, wobei die Unstetigkeit in der Magnetisierung zeigt, dass es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt. Für eine Flüssigkeit ist die freie Enthalpie $G = F + PV$ relevant und es treten Unstetigkeiten im Volumen und der Entropie beim Überqueren der Dampfdruckkurve auf. Ein Sprung in der Entropie zeigt, dass der Übergang eine latente Wärme hat.

Sind die ersten Ableitungen stetig, die zweiten Ableitungen aber unstetig oder unendlich, so spricht man von einem **kontinuierlichen** Phasenübergang oder einem Phasenübergang **höherer Ordnung**. Diese Art Phasenübergang wird durch eine divergente Suszeptibilität, eine unendliche Korrelationslänge und einen Abfall der Korrelationen der einem Potenzgesetz folgt (vergl. Gl. 2.5) charakterisiert.

Es ist nützlich, das Verhalten der thermodynamischen Variablen in der Nähe des kritischen Punktes genauer zu studieren und ihr Verhalten bei Phasenübergängen erster und höherer Ordnung zu vergleichen. Als Beispiel betrachten wir wiederum den einfachen Ferromagneten mit dem Phasendiagramm welches in Abb. 2.3 und nochmals in Abb. 2.6 (a) gegeben ist. Wir betrachten jeweils die freie Energie (Abb. 2.6 (b)), die Magnetisierung (Abb. 2.6 (c)) und die Suszeptibilität (Abb. 2.6 (d)) in Abhängigkeit vom äusseren Magnetfeld entlang den in Abb. 2.6 (a) eingezeichneten Wegen 1 ($T < T_c$), 2 ($T = T_c$) und 3 ($T > T_c$). Wir sehen, dass die freie Energie F konvex und symmetrisch bezüglich $B = 0$ ist. Für $T < T_c$ bildet sich eine Spitze bei $B = 0$. Dies ist das Anzeichen für einen Phasenübergang erster Ordnung, was deutlich im Verhalten der Magnetisierung widerspiegelt wird. Während sich M für $T > T_c$ stetig ändert, erscheint für $T < T_c$ ein Sprung bei $B = 0$. Bei $T = T_c$ ist die Magnetisierung stetig in $B = 0$, weist aber eine unendliche Steigung auf. Nach einer weiteren Ableitung erhalten wir die Suszeptibilität χ_m , welche bei $T = T_c$ divergiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und der Suszeptibilität sind in Abb. 2.6 (e) und (f) für die Wege 4 ($B > 0$), 5 ($B = 0$) und 6 ($B < 0$) gegeben, wobei Weg 5 der Linie der Phasenkoexistenz folgt, während die Wege 4 und 6 keinen Phasenübergang aufweisen. Wir sehen, dass die Magnetisierung für $B \neq 0$ mit fallender Temperatur stetig anwächst bis alle Spins bei $T = 0$ parallel zum Magnetfeld ausgerichtet sind. Für $B = 0$ gibt es hingegen keine ausgezeichnete Richtung. Verschiedene Regionen sind bei einer endlichen Korrelationslänge zufällig magnetisiert und die Gesamtmagnetisierung ist für $T > T_c$ gleich null. Bei $T = T_c$ wird die Korrelationslänge unendlich, was dazu führt, dass eine Region korrelierter Spins dominiert und die Magnetisierung einen endlichen Wert annimmt, welche bis $T = 0$

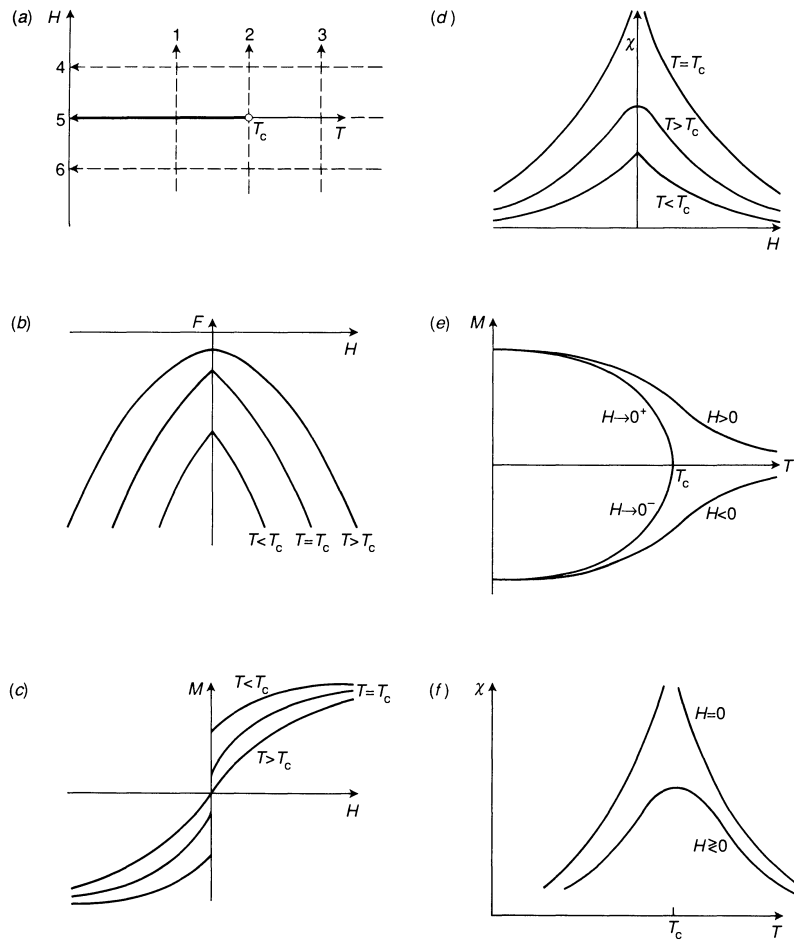


Abbildung 2.6: (a) Phasendiagramm des einfachen Ferromagneten. (b) Abhängigkeit der freien Energie vom äusseren Magnetfeld. (c) Abhängigkeit der Magnetisierung vom äusseren Magnetfeld. (d) Abhängigkeit der Suszeptibilität vom äusseren Magnetfeld. (e) Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung. (f) Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Reproduziert aus [Yeo92] (Beachte: H bezeichnet hier das Magnetfeld (für uns B).)

zu ihrem Maximalwert ansteigt. Die zwei Kurven für positive und negative Magnetisierung haben dieselbe freie Energie.

Schliesslich sehen wir, dass die Suszeptibilität für $B = 0$ bei $T = T_c$ divergiert, ein Anzeichen für einen kritischen Punkt.

2.2.3 Kritische Exponenten und Universalität

Wir haben argumentiert, dass ein kritischer Punkt z.B. durch Divergenzen in der spezifischen Wärme oder der Suszeptibilität angezeigt wird. Ein detailliertes Verständnis dieser Divergenzen und des singulären Verhaltens anderer thermodynamischer Funktionen in der Umgebung des kritischen Punktes ist für die Theorie der kritischen Phänomene von Bedeutung. Zu diesem Zweck führen wir verschiedene kritische Exponenten ein. Zunächst definieren wir die relative Temperatur

$$t = (T - T_c)/T_c, \quad (2.12)$$

welche die Abweichung von der kritischen Temperatur angibt. Für $|t| \rightarrow 0$ zeigen thermodynamische Grössen oft ein Potenzverhalten, welches durch einen Exponenten bestimmt ist. Der zu einer Funktion $F(t)$ gehörende **kritische Exponent** ist durch

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\log |F(t)|}{\log |t|} \quad (2.13)$$

gegeben. Eine äquivalente Schreibweise ist

$$F(t) \sim |t|^\lambda \quad (t \rightarrow 0), \quad (2.14)$$

sie gibt das asymptotische Verhalten der Funktion $F(t)$ für $t \rightarrow 0$ an. Noch allgemeiner erwarten wir eine Reihenentwicklung der Form

$$F(t) = A |t|^\lambda (1 + bt^{\lambda_1} + \dots), \quad \lambda_1 > 0. \quad (2.15)$$

Im Beispiel des Ferromagneten können wir die Magnetisierung ohne äusseres Feld plausibel durch eine Kurve der Form

$$M \sim (-t)^\beta \quad (2.16)$$

beschreiben, mit $\beta \sim 1/2$ wegen der Ähnlichkeit mit einer Parabel (siehe Abb. 2.6 (e)). Wir haben gesehen, dass die Suszeptibilität bei $B = 0$ und $T = T_c$ divergiert, auch die spezifische Wärme zeigt bei $B = 0$ ein ähnliches Verhalten. Deshalb können wir schreiben

$$\chi_m \sim |t|^{-\gamma}, \quad C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \sim |t|^{-\alpha}, \quad (2.17)$$

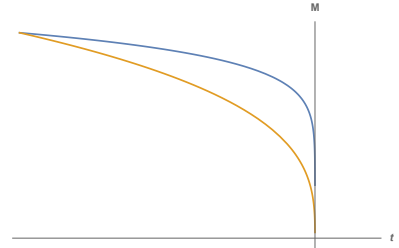


Abbildung 2.7: Magnetisierung ohne äusseres Feld $M \sim (-t)^\beta$. Blau: $\gamma = 1/8$ (2d Ising), gelb: $\gamma = 0.33$ (3d Ising)

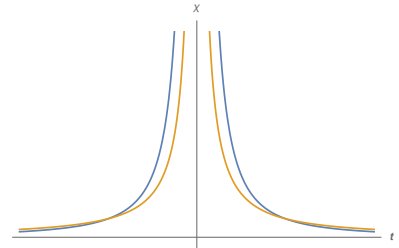


Abbildung 2.8: Suszeptibilität ohne äusseres Feld $\chi_m \sim |t|^{-\gamma}$. Blau: $\beta = 7/4$ (2d Ising), gelb: $\beta = 1.24$ (3d Ising)

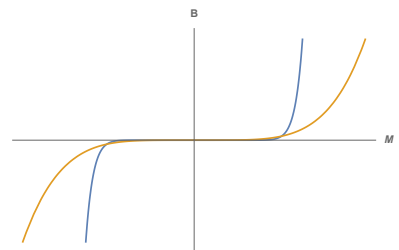


Abbildung 2.9: Kritische Isotherme $B \sim |M|^\delta \text{sign}(M)$. Blau: $\beta = 15$ (2d Ising), gelb: $\beta = 4.8$ (3d Ising)

wobei α und γ positive Zahlen sind. Ein vierter Exponent, δ , dient der Beschreibung des Verhaltens der kritischen Isotherme in der Umgebung des kritischen Punktes bei $B = 0$,

$$B \sim |M|^\delta \text{sign}(M) \quad (T = T_c). \quad (2.18)$$

Die bisher eingeführten kritischen Exponenten sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Zusätzlich erscheinen dort η und ν , welche zur Korrelationsfunktion (Eq. 2.6) und der Korrelationslänge gehören.

Tabelle 2.2: Definitionen der gängigsten kritischen Exponenten im magnetischen System

spezifische Wärme ($B = 0$)	$C_B \sim t ^{-\alpha}$
Magnetisierung ($B = 0$)	$M \sim (-t)^\beta$
isotherme Suszeptibilität ($B = 0$)	$\chi_m \sim t ^{-\gamma}$
kritische Isotherme ($t = 0$)	$B \sim M ^\delta \text{sign}(M)$
Korrelationslänge	$\xi \sim t ^{-\nu}$
Paar-Korrelationsfunktion bei T_c	$\Gamma(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

In Tabelle 2.3 sind die analogen kritischen Exponenten einer Flüssigkeit zusammengestellt. Dabei haben wir die bisher unbegründete

Tabelle 2.3: Definitionen der gängigsten kritischen Exponenten für eine Flüssigkeit

spezifische Wärme ($V = \text{const}$)	$C_V \sim t ^{-\alpha}$
Dichteunterschied Flüssigkeit/Gas	$(\rho_{fl} - \rho_g) \sim (-t)^\beta$
isotherme Kompressibilität	$\kappa_T \sim t ^{-\gamma}$
kritische Isotherme ($t = 0$)	$P - P_c \sim \rho_{fl} - \rho_g ^\delta \text{sign}(\rho_{fl} - \rho_g)$
Korrelationslänge	$\xi \sim t ^{-\nu}$
Paar-Korrelationsfunktion bei T_c	$\Gamma(\vec{r}) \sim 1/r^{d-2+\eta}$

Annahme gemacht, dass die kritischen Exponenten für $T \rightarrow T_c$ von oben und von unten gleich sind.

Kritische Exponenten sind deshalb von grossem Interesse, da sie im Gegensatz zur kritischen Temperatur T_c welche von der mikroskopischen Natur des Systems abhängt, *universell* sind und nur von einigen wenigen fundamentalen Parametern abhängen. Für Modelle mit kurzreichweitiger Wechselwirkung sind dies die Dimension des Raums d und die Symmetrie des Ordnungsparameters.

Dies wird überzeugend durch Abbildung 2.10 illustriert, welche die Koexistenzkurven von acht verschiedenen Flüssigkeiten in reduzierten Variablen T/T_c und ρ/ρ_c darstellt [Guggenheim, 1945]. In der Umgebung des kritischen Punktes liegen alle Datenpunkte auf derselben Kurve, wobei der Fit den Exponenten $\beta = 1/3$ annimmt.

Der Vergleich der Werte der kritischen Exponenten in unterschiedlichen Systemen mit skalarem Ordnungsparameter ist ein weiterer Test der Universalität. So wurde z.B. im Fall des Magneten MnF_2 $\beta = 0.335(5)$ gemessen, während für die Phasentrennung in der

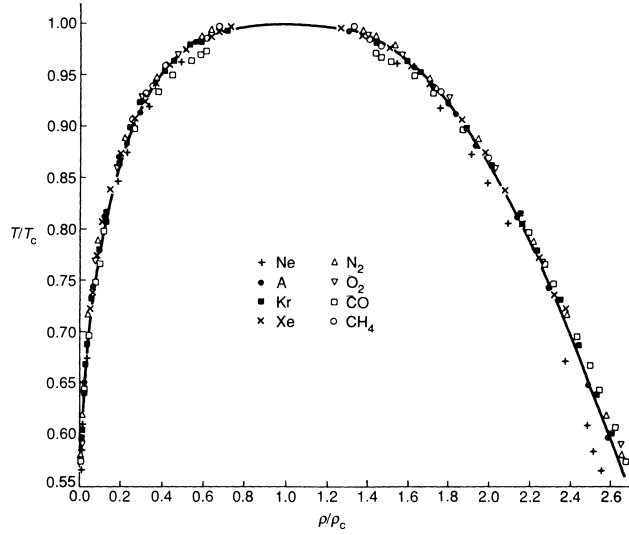


Abbildung 2.10: Koexistenzkurve von acht verschiedenen Flüssigkeiten. Fit benutzt $\beta = 1/3$. Reproduziert aus [Yeo92].

Mischung $\text{CCl}_4 + \text{C}_7\text{F}_{16}$ $\beta = 0.33(2)$ gemessen wurde. Obschon das Ising-Modell in drei Dimensionen nicht exakt gelöst werden kann, wissen wir aus numerischen Abschätzungen, dass $\beta = 0.327$. Ein praktischer Vorteil der Universalität ist, dass wir kritische Phänomene durch das einfachste Modell in derselben Universalitätsklasse beschreiben können. So ist es z.B. wesentlich einfacher, das Ising-Modell zu betrachten als die komplizierte Hamiltonfunktion von Flüssigkeiten. Universalitätsklassen werden oft durch das einfachste Modell der Klasse bezeichnet. Wir werden auf die Universalitätsklassen zurückkommen, nachdem wir verschiedene relevante Modelle eingeführt haben.

Es ist möglich, verschiedene Ungleichungen für die kritischen Exponenten herzuleiten. Ein einfach herzuleitendes Beispiel (nach Rushbrooke) folgt aus der thermodynamischen Relation zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Magnetfeld und bei konstanter Magnetisierung:

$$\chi_m(C_B - C_M) = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2. \quad (2.19)$$

C_M muss grösser oder gleich Null sein, daher

$$C_B \geq T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B^2 / \chi_m. \quad (2.20)$$

Für $t \rightarrow 0^-$ ohne äusseres Magnetfeld und unter Benutzung der kritischen Exponenten in Tabelle 2.2 haben wir

$$C_B \sim |t|^{-\alpha}, \quad \chi_m \sim |t|^{-\gamma}, \quad \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \sim (-t)^{\beta-1}. \quad (2.21)$$

Die Ungleichung (2.20) ist nur erfüllt für

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2. \quad (2.22)$$

Eine andere Ungleichung kann z.B. aus der Konvexität der freien Energie erhalten werden:

$$\alpha + \beta(1 + \delta) \geq 2. \quad (2.23)$$

Weitere Ungleichungen sind

$$\gamma \leq (2 - \eta)\nu, \quad d\nu \geq 2 - \alpha, \quad \gamma \geq \beta(\delta - 1). \quad (2.24)$$

2.3 Modelle

In diesem Kapitel werden wir verschiedene einfache Modelle kennenlernen, welche experimentelle Systeme mit Phasenübergängen beschreiben. Die vorgestellten Modelle sind idealisierte Systeme, welche den Vorteil haben, dass sie zu einem gewissen Mass theoretisch behandelbar sind. Wir sind daher in der Lage, die Details ihres Verhaltens zu verstehen. Das beim Studium dieser Modelle gewonnene Verständnis der zugrunde liegenden Physik kann im Idealfall auch auf reale experimentelle Systeme angewendet werden. Solche Modelle werden oft als *toy models* oder *Laboratorien* bezeichnet, welche uns erste Schritte in Richtung eines qualitativen Verständnisses realer Systeme ermöglichen.

Ist das einfachste Modell verstanden, so kann es weiter verfeinert werden, z.B. durch Einführen von Perturbationen in der Form von komplizierteren Wechselwirkungen, Defekten, oder realistischerer Gitterstrukturen. Oft kann im Vergleich mit experimentellen Daten sogar ein quantitatives Verständnis gewonnen werden.

Die behandelten Modelle haben trotz ihrer Einfachheit eine reichhaltige mathematische Struktur und sind oft nur schwer oder gar nicht exakt lösbar. Trotzdem beschreiben sie die Physik experimenteller Systeme und erlauben uns wichtige Einblicke.

Obschon viele Modelle auch auf andere Systeme anwendbar sind, verwenden wir der Einfachheit halber eine magnetische Beschreibung mittels Spinvariablen. Die Variablen liegen jeweils auf den Gitterpunkten eines regelmässigen Gitters, wobei wir Gitter in einer, zwei und drei Dimensionen betrachten.

Wir haben bereits im Ising-Modell eine *klassische* Hamiltonfunktion benutzt, um die Austauschwechselwirkung der Spins zu beschreiben, obschon das Konzept des Spins quantenmechanischer Natur ist. Dies wird auch für die meisten Modelle, die wir im folgenden kennenlernen werden der Fall sein. Die klassische Behandlung ist möglich, da

der Effekt der kritischen thermischen Fluktuationen bei endlichen Temperaturen den Effekt der Quantenfluktuationen komplett dominiert. Die klassische Bestimmung der Zustandssumme vereinfacht die Berechnungen stark.

2.3.1 Das Spin-1/2 Ising-Modell

Eines der erfolgreichsten und sehr vielseitig anwendbaren Modelle eines wechselwirkenden Systems ist das Spin-1/2 Ising-Modell, welches wir bereits kurz besprochen haben. Auf jedem Gitterpunkt befindet sich eine klassische Spinvariable mit möglichen Werten $s_i = \pm 1$. Die Wechselwirkung der Spins wird durch die Hamiltonfunktion

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_i s_i \quad (2.25)$$

beschrieben. Der erste Term enthält die Wechselwirkung zwischen den Spins und ist deshalb für kooperative Phänomene wie z.B. einen Phasenübergang verantwortlich. J ist die **Austauschenergie**: Für $J > 0$ wird die parallele Ausrichtung benachbarter Spins bevorzugt und für $J < 0$ die antiparallele Ausrichtung. Für $J = 0$ ist Gl. (2.25) die Hamiltonfunktion eines Paramagneten (siehe Statistische Thermodynamik I, Kap. 3.4 *Ideales Spinsystem*). In diesem Fall haben die Spins keinerlei Wechselwirkungen untereinander (deshalb tritt auch kein Phasenübergang auf) und richten sich nur via dem äusseren Magnetfeld B aus.

Das eindimensionale Ising-Modell und zweidimensionale Ising-Modell ohne äusseres Feld sind exakt lösbar; das zweidimensionale Ising-Modell im äusseren Magnetfeld und das dreidimensionale Ising-Modell sind jedoch immer noch nicht gelöst. Ihre Eigenschaften sind jedoch dank numerischer Lösungen bekannt.

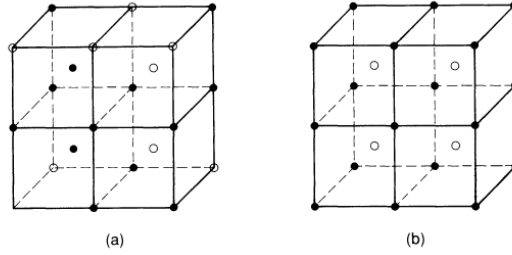
Das Ising-Modell ist ein besonders beliebtes Studienobjekt, da es alle wechselwirkenden Systeme mit zwei Zuständen beschreibt und dementsprechend viele Anwendungen hat.

Übergang Ordnung-Unordnung in binären Legierungen

Messing, bestehend aus gleichen Mengen von Kupfer- und Zink-Atomen, ist ein bekanntes Beispiel einer binären Legierung (Zweistofflegierung). Die Atome befinden sich auf den Gitterpunkten eines kubisch raumzentrierten Gitters. Bei hohen Temperaturen ist jeder Gitterplatz auf zufällige Weise entweder durch ein Kupfer- oder ein Zinkatom besetzt, was der ungeordneten Gitterstruktur entspricht. Unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 733$ K findet ein kontinuierlicher Phasenübergang zu einer geordneten Phase statt,

in welcher jede Atomsorte eines der zwei Untergitter besetzt, siehe Abbildung 2.11.

Abbildung 2.11: Ungeordnete Phase ($T > T_c$) (a) und geordnete Phase ($T < T_c$) (b) in einer binären Legierung mit kubisch raumzentriertem Gitter. Reproduziert aus [Yeo92].



Ein geeigneter Ordnungsparameter für diesen Übergang ist durch die Differenz zwischen der Anzahl Kupfer- und Zinkatome in einem der beiden Untergitter gegeben.

Wir möchten nun eine Hamiltonfunktion aufschreiben, welche die Wechselwirkungen in Messing beschreibt und einen kontinuierlichen Phasenübergang voraussagt. Wir machen daher die folgenden Zuordnungen:

$$\begin{aligned} s_i &= 1 & i \text{ ist durch ein Kupferatom besetzt;} \\ s_i &= -1 & i \text{ ist durch ein Zinkatom besetzt.} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Da die Variable s_i an jedem Gitterpunkt zwei Werte annehmen kann, handelt es sich um eine Spin-1/2 Ising-Variable. Wir definieren die Wechselwirkungen J_{CuCu} , J_{ZnZn} und J_{CuZn} zwischen den verschiedenen Atomsorten und schreiben nun

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{CuCu}} (1 + s_i)(1 + s_j) + \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{ZnZn}} (1 - s_i)(1 - s_j) \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{\langle ij \rangle} J_{\text{CuZn}} [(1 + s_i)(1 - s_j) + (1 - s_i)(1 + s_j)]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dieser Ausdruck ist so gewählt, dass er sich auf J_{CuCu} reduziert, wenn die Gitterpunkte i und j beide durch Kupferatome besetzt sind ($s_i = s_j = 1$), etc. Durch Ausmultiplizieren und Sammeln der Terme kann man die Hamiltonfunktion (2.27) umschreiben als

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \text{const} \cdot \sum_i s_i + \text{const.}, \quad (2.28)$$

wobei $-J = \frac{1}{4}(J_{\text{CuCu}} + J_{\text{ZnZn}} - 2J_{\text{CuZn}})$. Der zweite Term verschwindet, da wir gleich viele Kupfer- und Zinkatome haben und der dritte Term ist unabhängig vom Spin. Wir erhalten also wieder die Hamiltonfunktion des Spin-1/2 Ising-Modells.

Die kritischen Exponenten von Messing sind $\beta = 0.305 \pm 0.005$ und $\gamma = 1.24 \pm 0.015$. Der Vergleich mit den kritischen Exponenten

des 3d Ising-Modells, $\beta \approx 0.33$ und $\gamma \approx 1.24$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Grundzustand und Existenz von Phasenübergängen

Wir möchten uns nun kurz einige Gedanken über die Existenz von Phasenübergängen beim Ising-Modell machen.

Ein allgemeines Argument für die Existenz eines Phasenübergangs ist das **Energie-Entropie-Argument**: wie wir wissen, dominiert der Beitrag der Entropie bei hohen Temperaturen die freie Energie $F = E - TS$. Hier können wir die freie Energie minimieren, indem wir die Entropie maximieren. Bei tiefen Temperaturen ist es hingegen möglich, dass der Beitrag der inneren Energie die freie Energie dominiert, und die freie Energie durch die Minimierung der inneren Energie minimiert wird. Wenn die makroskopischen Zustände, welche wir durch diese zwei Vorgehensweisen erhalten verschieden sind, so können wir schliessen, dass zumindest ein Phasenübergang bei einer dazwischenliegenden Temperatur stattgefunden hat.

Wir betrachten nun das d -dimensionale Ising-Modell bei $T = 0$. Hier ist die freie Energie gleich der inneren Energie.

Wir benutzen die Beobachtung, dass falls die Energie eine Summe über Terme ist, welche von der Spinkonfiguration im Mikrozustand r abhängen,

$$E = \sum_{\lambda} E_{\lambda}, \quad (2.29)$$

dann ist

$$\min_r E \geq \sum_{\lambda} \min_r E_{\lambda}(r), \quad (2.30)$$

wobei mit $\min_r E$ das Minimum von E für alle zulässigen Spinkonfigurationen r gemeint ist. Falls wir eine Konfiguration finden, welche alle Terme in der Hamiltonfunktion einzeln minimiert, so ist diese Konfiguration ein (nicht zwingend eindeutiger) Grundzustand. Jeder Zustand, welcher in Gl. (2.30) Gleichheit erfüllt ist ein Grundzustand.

Im Falle des Ising-Modells mit $J > 0$ wird der Term $-J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j$ für $s_i = s_j$ minimiert. Der Term $-B \sum_i s_i$ wird minimiert für

$$s_i = \begin{cases} +1 & B > 0 \\ -1 & B < 0. \end{cases} \quad (2.31)$$

Dies ergibt die vom äusseren Magnetfeld abhängige Konfiguration im Grundzustand für jede Spinvariable s_i . Die Magnetisierung für $B > 0$ ist positiv, während sie für $B < 0$ negativ ist. Also hat das Phasendiagramm bei $T = 0$ und für $J > 0$ einen Phasenübergang bei $B = 0$. Ohne äusseres Magnetfeld haben die Zustände $s_i = \pm 1$

die gleiche Energie. Der tatsächlich vorliegende Grundzustand hängt daher von den Anfangsbedingungen ab.

Es ist nicht a priori klar, ob Phasenübergänge, welche bei $T = 0$ existieren auch bei $T > 0$ vorhanden sind. Dies hängt von der Dimension des Systems ab. Für $d = 2$ ist die Möglichkeit einer Langstreckenordnung auch bei $T > 0$ gegeben (wobei wir darunter einen Zustand verstehen, in welchem die Freiheitsgrade über weite Distanzen geordnet sind (parallele Spins im ferromagnetischen Zustand)). Bei $T_c > 0$ findet ein Phasenübergang zur ungeordneten, paramagnetischen Phase statt, in welchem Spins, die weit auseinander liegen im Mittel nicht parallel ausgerichtet sind.

Wir können uns auf einfache Weise davon überzeugen, dass für $d = 1$ keine Fernordnung für $T > 0$ existiert. Bei $T = 0$ gibt es zwei mögliche Phasen, den Zustand mit allen Spins nach oben und den Zustand mit allen Spins nach unten. Wir betrachten die Phase

$$\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow\uparrow\uparrow. \quad (2.32)$$

Für $T > 0$ führen die thermischen Anregungen des Systems dazu, dass die Spins kippen können. Die Frage ist, ob dieser Effekt die Langstreckenordnung zerstören kann. Im thermodynamischen Limes kann das unkorrelierte Kippen *endlich* vieler Spins n die Langstreckenordnung nicht zerstören:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N - n}{N} = 1. \quad (2.33)$$

Nur Fluktuationen von thermodynamisch vielen Spins, also von einem endlichen Bruchteil f der Gesamtzahl N , können möglicherweise die Fernordnung zerstören:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N - fN}{N} < 1. \quad (2.34)$$

Wir müssen die Entropie eines Zustands mit gegebener Magnetisierung bestimmen um den Effekt dieser Fluktuationen auf die Thermodynamik zu verstehen. Wenn alle Spins parallel ausgerichtet sind, so ist die Entropie gleich Null und die freie Energie ist

$$F_N = -(N - 1)J. \quad (2.35)$$

Als nächstes betrachten wir einen Zustand mit zwei Domänen,

$$\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow \downarrow \dots \downarrow\downarrow\downarrow. \quad (2.36)$$

Die Grenzfläche zwischen den beiden magnetischen Domänen $\downarrow$ kostet Energie:

$$E_N = -(N - 1)J + 2J. \quad (2.37)$$

Die Grenzfläche γ kann sich an $N - 1$ verschiedenen Stellen befinden, daher ist die Entropie

$$S_N = k_B \log(N - 1). \quad (2.38)$$

Der Unterschied in der freien Energie zwischen dem Grundzustand und dem Zustand mit zwei Domänen ist

$$\Delta F = 2J - k_B T \log(N - 1). \quad (2.39)$$

Für jedes $T > 0$ geht $\Delta F \rightarrow -\infty$ für $N \rightarrow \infty$. Die freie Energie kann weiter gesenkt werden, indem wir jede der Domänen in weitere Domänen unterteilen. Dieser Prozess kann fortgesetzt werden, bis keinerlei Domänen mehr übrig bleiben. Wir sehen also, dass für $T > 0$ die Langstreckenordnung gegenüber thermischen Fluktuationen instabil ist: die Magnetisierung verschwindet für $T > 0$. Für $T = 0$ findet somit kein Phasenübergang statt, da ohne äusseres Feld keine zwei Phasen existieren.

Im Falle von $d = 2$ geht man gleich vor, und schätzt wiederum den Unterschied in der freien Energie zwischen dem komplett geordneten Zustand und dem Zustand mit einer Domänengrenze ab. Wir betrachten eine zweidimensionale Domäne umgeklappter Spins, deren Grenze aus n anti-parallelen Spinpaaren bestehe. Die Entropie dieses Zustandes hängt nun von der **Koordinationszahl** z des Gitters (also der Anzahl nächster Nachbarn eines Gitterpunktes) ab:

$$\Delta F_n \approx [2J - \log(z - 1)k_B T]n \quad (2.40)$$

Für

$$T > T_c := \frac{2J}{k_B \log(z - 1)} \quad (2.41)$$

geht $\Delta F \rightarrow -\infty$ für $n \rightarrow \infty$ und das System ist instabil gegenüber der Bildung von Domänen. Für $T < T_c$ hingegen wird ΔF für $n \rightarrow 0$ minimiert und der geordnete Zustand ist stabil. Im Bereich $0 < T < T_c$ tritt auch ohne äusseres Feld eine **spontane Magnetisierung** auf. Wir sehen also, dass bei T_c ein Phasenübergang stattfindet. Die Tatsache, dass die kritische Temperatur über z vom Gittertyp (also den Systemeigenschaften) abhängt illustriert, dass die Übergangstemperatur keine universelle Grösse ist.

Die Tendenz, dass die geordnete Phase für $T \neq 0$ verschwindet, wenn man die Raumdimension des Systems verkleinert, ist charakteristisch für alle Systeme. Die Dimension d_l , für welche ein System in einer gegebenen Universalitätsklasse keinen Phasenübergang für $d \leq d_l$ hat wird **untere kritische Dimension** genannt.

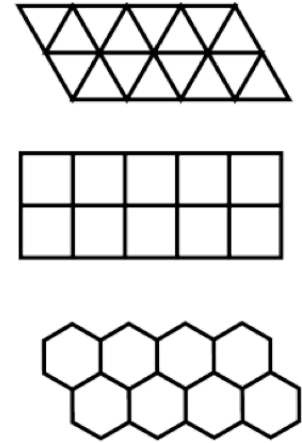


Abbildung 2.12: Planare Gitter und ihre Koordinationszahlen: trianguläres Gitter $z = 6$, quadratisches Gitter $z = 4$, hexagonales Gitter $z = 3$.

Das eindimensionale Ising-Modell ohne äusseres Feld

Das eindimensionale Ising-Modell lässt sich im Fall $B = 0$ mittels einer Variablentransformation exakt lösen. Die Hamiltonfunktion für eine Kette von N Spins hat die Form

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} = -J (s_1 s_2 + s_2 s_3 + \dots + s_{N-1} s_N). \quad (2.42)$$

Wir führen nun die neue Variable $s'_i = s_i s_{i+1}$ ein, $i = 1, \dots, N-1$, wobei

$$s'_i = \begin{cases} +1 & s_i = s_{i+1} \\ -1 & s_i = -s_{i+1}. \end{cases} \quad (2.43)$$

Um den Systemzustand komplett anzugeben, müssen wir die Werte

$$\{s_1, s'_1, \dots, s'_{N-1}\} \quad (2.44)$$

angeben. Wir sehen, dass die Zustandssumme unter dieser Variablentransformation faktorisiert:

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \sum_{\{s\}} e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_N} = \sum_{\{s_1\}} \sum_{\{s'_i\}} e^{\beta J s'_1} e^{\beta J s'_2} \dots e^{\beta J s'_{N-1}} \\ &= 2 \prod_{i=1}^{N-1} \sum_{\{s'_i\}} e^{\beta J s'_i} = 2 \left[e^{\beta J} + e^{-\beta J} \right]^{N-1} = 2 (2 \cosh \beta J)^{N-1}, \end{aligned} \quad (2.45)$$

wobei $\{s\}$ die Summe über alle möglichen Spinkonfigurationen ist, also die Summe über $s_i = \pm 1$ für alle Spins. Aus der Zustandssumme lässt sich auch direkt die freie Energie berechnen:

$$F = -Nk_B T \left[\log 2 + \frac{N-1}{N} \log(\cosh \beta J) \right]. \quad (2.46)$$

Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ ergibt dies

$$F = -Nk_B T \left[\log(2 \cosh \beta J) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N}\right) \right]. \quad (2.47)$$

Dank der obigen Variablentransformation lässt sich auch die Spin-Spin-Korrelationsfunktion Γ_{ij} leicht berechnen. Wir haben gesehen, dass für $T > 0$ im eindimensionalen Fall $\langle s_i \rangle = 0$, somit ist

$$\Gamma_{ij} = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle^2 = \langle s_i s_j \rangle. \quad (2.48)$$

Wir schreiben $j = i + k$ und verwenden nun, dass wir

$$s_i s_{i+k} = s_i s_{i+1} s_{i+1} s_{i+2} s_{i+2} s_{i+3} \dots s_{i+k-1} s_{i+k} = s'_i s'_{i+1} \dots s'_{i+k-1} \quad (2.49)$$

schreiben können, da $s_i^2 = 1$. Nun ist

$$\begin{aligned}
 \langle s_i s_{i+k} \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\{s_1, \dots, s_N\}} s_i s_{i+k} e^{\beta J s_1 s_2} e^{\beta J s_2 s_3} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_N} \\
 &= \frac{1}{Z} \sum_{\{s_1\}} \sum_{\{s'_1, \dots, s'_{N-1}\}} s'_i s'_{i+1} \dots s'_{i+k-1} e^{\beta J s'_1} e^{\beta J s'_2} \dots e^{\beta J s'_{N-1}} \\
 &= \frac{1}{Z} \cdot 2 \left(\prod_{j=1}^{i-1} \sum_{s'_j} e^{\beta J s'_j} \right) \left(\prod_{j=i}^{i+k-1} \sum_{s'_j} s'_j e^{\beta J s'_j} \right) \left(\prod_{j=i+k}^{N-1} \sum_{s'_j} e^{\beta J s'_j} \right) \\
 &= \frac{(e^{\beta J} - e^{-\beta J})^k}{(e^{\beta J} + e^{-\beta J})^k} = \left(\frac{2 \sinh \beta J}{2 \cosh \beta J} \right)^k.
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

Für $T = 0$ ist $\tanh \beta J = 1$ und die Korrelationsfunktion fällt somit nicht ab. Dies entspricht dem geordneten Zustand.

Für $T > 0$ ist $\tanh \beta J < 1$ und $\coth \beta J > 1$ und somit $\log(\coth \beta J) > 0$. Wir können $\Gamma_{i,i+k}$ umschreiben als

$$\Gamma_{i,i+k} = e^{-k \log(\coth \beta J)} \tag{2.51}$$

und sehen, dass die Korrelationsfunktion exponentiell zerfällt. Im Vergleich mit Gl. (2.5) können wir daraus die Korrelationslänge des eindimensionalen Ising-Modells ohne äusseres Feld ablesen:

$$\xi = \frac{1}{\log(\coth \beta J)}. \tag{2.52}$$

Wie erwartet divergiert ξ für $T \rightarrow 0$. All dies ist konsistent mit einem Phasenübergang bei $T = 0$.

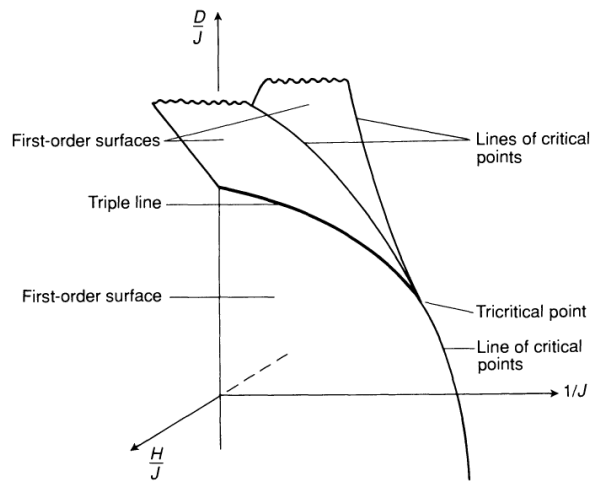
2.3.2 Das Spin-1 Ising-Modell

Um Systeme mit mehr als zwei möglichen Zuständen zu beschreiben kann man Ising-Modelle mit höherem Spin betrachten. Im Falle des Spin 1 Ising-Modells kann die Spinvariable s_i die Werte $1, 0, -1$ annehmen und $s_i^3 = s_i$. Daher lassen wir in der allgemeinsten Hamiltonfunktion in diesen Variablen alle Terme der Form $s_i^\alpha s_j^\beta$, $\alpha, \beta = 0, 1, 2$ zu:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - K \sum_{\langle ij \rangle} s_i^2 s_j^2 - D \sum_i s_i^2 - L \sum_{\langle ij \rangle} (s_i^2 s_j + s_i s_j^2) - B \sum_i s_i. \tag{2.53}$$

Da der Parameterraum viel grösser ist als beim Spin-1/2 Ising-Modell, ist das kritische Verhalten weitaus reichhaltiger. In Abbildung 2.13 ist das Phasendiagramm für den einfacheren Fall $K = L = 0$ dargestellt. Drei Flächen von Phasenübergängen erster Ordnung treffen sich in einer dreifachen Koexistenzkurve, welche in einem trikritischen Punkt endet.

Abbildung 2.13: Dreidimensionaler Schnitt durch das Phasendiagramm des Spin-1 Ising-Modells. Drei Flächen von Phasenübergängen erster Ordnung treffen sich in einer dreifachen Linie (fett dargestellt), wo die drei Phasen koexistieren. Die Unterscheidung zwischen den drei Phasen verschwindet im trikritischen Punkt. Reproduziert aus [Yeo92].



2.3.3 Das Potts-Modell mit q Zuständen



Abbildung 2.14: Renfrey Potts (1925 - 2005), australischer mathematischer und theoretischer Physiker sowie angewandter Mathematiker

Ein weiteres klassisches Spin-Modell ist das Potts-Modell mit q Zuständen. Auf jedem Gitterpunkt befindet sich hier eine Variable mit q Zuständen,

$$\sigma_i = 1, 2, 3, \dots, q. \quad (2.54)$$

Die Wechselwirkung zwischen den Spins ist durch die Hamiltonfunktion

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.55)$$

gegeben, wobei δ die Kronecker-Deltafunktion ist. Somit ist die Energie zweier benachbarter Spins $-J$, falls sie sich im gleichen Zustand befinden, sonst verschwindet sie. Das Potts-Modell hat q äquivalente Grundzustände, in welchen alle Spinvariablen denselben Wert annehmen. Bei steigender Temperatur findet ein Phasenübergang zum paramagnetischen Zustand statt, welcher in zwei Dimensionen für $q \leq 4$ kontinuierlich ist und für $q > 4$ diskret.

Für $q = 2$ entspricht das Potts-Modell dem Spin-1/2 Ising-Modell.

Krypton-Adsorption auf Graphit

Das zweidimensionale Potts-Modell mit $q = 3$ ist physikalisch durch die Adsorption von Kryptonatomen auf der Oberfläche von Graphit realisiert. Die Oberfläche von Graphit besteht aus hexagonalen Ringen aus Kohlenstoffatomen. Kryptonatome können in diesen Ringen adsorbiert werden. Die Kryptonatome sind jedoch so gross, dass es ungünstig ist, zwei benachbarte Ringe zu besetzen. Für eine

Gesamtbesetzung von einem Drittel haben die Kryptonatome die Form eines triangulären Gitters, siehe Abbildung 2.15. Es gibt jedoch drei äquivalente Möglichkeiten für dieses Dreiecksgitter: es kann entweder auf dem mit a , b oder c bezeichneten Untergitter liegen. Das System hat somit die Symmetrie des Potts-Modells mit drei Zuständen. Die Werte $\sigma_i = 1, 2, 3$ entsprechen den drei Möglichkeiten dass die adsorbierten Kryptonatome auf den Untergittern a , b oder c liegen.

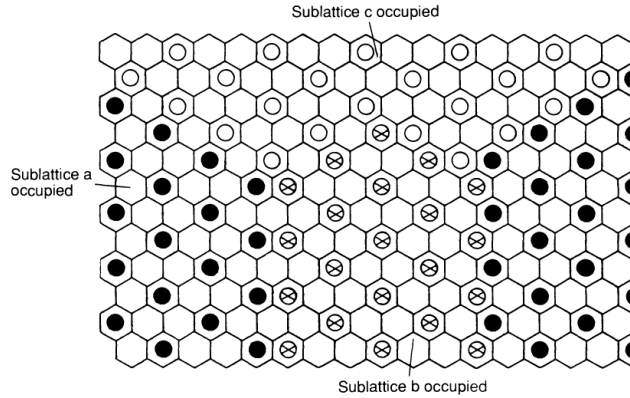


Abbildung 2.15: Kryptonatome adsorbiert auf Graphit, mit koexistierenden Regionen der drei Grundzustände. Reproduziert aus [Yeo92].

2.3.4 Das Heisenberg- und das X-Y-Modell

Im Ising-Modell können die Spins nur entlang der Richtung des angelegten Magnetfeldes ausgerichtet sein. Es eignet sich somit nur zur Beschreibung eines magnetischen Systems, welches eine starke Anisotropie im Spinraum aufweist (das ist z.B. für MnF_2 der Fall).

Ein realistischeres Modell für lokalisierte magnetische Momente ist

$$H = -J_z \sum_{\langle ij \rangle} s_i^z s_j^z - J_{\perp} (\sum_{\langle ij \rangle} s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y) - B \sum_i s_i^z, \quad (2.56)$$

wobei x, y, z die kartesischen Koordinatenachsen im Spinraum bezeichnen. Für $J_{\perp} = 0$ entspricht die Hamiltonfunktion (2.56) wieder dem Ising-Modell. Falls $J_z = J_{\perp}$, so können wir (2.56) als

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - B \sum_i s_i^z \quad (2.57)$$

umschreiben. Dies ist das **Heisenberg-Modell**. Dieses Modell, eingeführt in 1928, eignet sich zur Beschreibung von magnetischen Isolatoren. Es beschreibt die Austauschwechselwirkung, welche zum Ferromagnetismus führt mikroskopisch. Die Spins sind jedoch alle lokalisiert und das Modell nimmt vollkommene Isotropie im Spinraum an.



Abbildung 2.16: Werner Heisenberg (1901 - 1976), deutscher theoretischer Physiker, Nobelpreis 1932

Im Gegensatz zum Ising-Modell ist das Heisenberg-Modell ein quantenmechanisches Modell, in welchem die Spin-Operatoren nicht kommutieren. Das Heisenberg-Modell hat nur für $d > 2$ einen Phasenübergang bei $T > 0$.

Ein weiteres quantenmechanisches Spin-Modell ist das **X-Y-Modell**, welches sich für $J_z = 0$ in Gl. (2.56) ergibt. Hier sind die Spinvariablen zwei-dimensionale quantenmechanische Vektoren. Wie das Heisenberg-Modell hat es nur für $d > 2$ einen normalen Phasenübergang bei $T > 0$. Die Besonderheit dieses Modells ist ein Phasenübergang bei endlicher Temperatur zu einer speziellen (topologischen) geordneten Phase mit einer Quasi-Langstreckenordnung bei $d = 2$, der sogenannte Kosterlitz-Thouless-Übergang.²

² Nobelpreis 2016 an David Thouless, Duncan Haldane und Michael Kosterlitz für die Entdeckung topologischer Phasenübergänge und topologische Phasen der Materie.

2.3.5 Kritische Exponenten verschiedener Modelle

In Tabelle 2.4 sind die kritischen Exponenten der bisher behandelten Universalitätsklassen gegeben.

Universalitätsklasse	Symmetrie Ordnungsp.	α	β	γ	δ	ν	η
2d Ising	2-komponentiger Skalar	0	1/8	7/4	15	1	1/4
3d Ising	2-komponentiger Skalar	0.10	0.33	1.24	4.8	0.63	0.04
3d X-Y	2-dim. Vektor	0.01	0.34	1.3	4.8	0.66	0.04
3d Heisenberg	3-dim. Vektor	-0.12	0.36	1.39	4.8	0.71	0.04
Molekularfeld		0	1/2	1	3	1/2	0
2d Potts, $q = 3$	3-komponentiger Skalar	1/3	1/9	13/9	14	5/6	4/15
2d Potts, $q = 4$	4-komponentiger Skalar	2/3	1/12	7/6	15	2/3	1/4

Tabelle 2.4: Universalitätsklassen

2.4 Die Transfermatrix-Methode

Im folgenden lernen wir die Transfermatrixmethode kennen, welche bei der exakten Lösung von ein- und zweidimensionalen Modellen zum Einsatz kommt. Wir betrachten den einfachsten Fall, nämlich die exakte Lösung eindimensionaler Spin-Modelle mit endlich vielen Gitterpunkten. Die Grundidee besteht darin, die Zustandssumme durch eine Matrix auszudrücken. Die thermodynamischen Eigenschaften des Modells lassen sich dann komplett durch die Eigenwerte dieser Matrix beschreiben.

2.4.1 Die Transfermatrix

Wir führen die Transfermatrix am Beispiel des eindimensionalen Spin-1/2 Ising-Modells mit externem Magnetfeld ein. Seine Hamiltonfunktion ist

$$H = -J \sum_{i=0}^{N-1} s_i s_{i+1} - B \sum_{i=0}^{N-1} s_i, \quad (2.58)$$

wobei wir hier periodische Randbedingungen annehmen, $s_N \equiv s_0$. Im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ verschwindet der Unterschied zwischen den verschiedenen Randbedingungen.

Die Zustandssumme hat die Form

$$Z = \sum_{\{s\}} e^{\beta J (s_0 s_1 + s_1 s_2 + s_2 s_3 + \dots + s_{N-1} s_0) + \beta B (s_0 + s_1 + \dots + s_{N-1})}, \quad (2.59)$$

wobei $\{s\}$ wieder die Summe über die möglichen Spinzustände ist. Es ist möglich, die Zustandssumme als Produkt von Termen zu schreiben, welche jeweils nur von Paaren direkt benachbarter Spins abhängen. Diese Eigenschaft erlaubt es uns, die Summe schlussendlich als ein Matrixprodukt auszudrücken:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{s\}} e^{\beta J s_0 s_1 + \beta B (s_0 + s_1)/2} e^{\beta J s_1 s_2 + \beta B (s_1 + s_2)/2} \dots e^{\beta J s_{N-1} s_0 + \beta B (s_{N-1} + s_0)/2} \\ &= \sum_{\{s\}} \mathbf{T}_{s_0, s_1} \mathbf{T}_{s_1, s_2} \dots \mathbf{T}_{s_{N-1}, s_0}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

wobei

$$\mathbf{T}_{s_i, s_{i+1}} = e^{\beta J s_i s_{i+1} + \beta B (s_i + s_{i+1})/2} \quad (2.61)$$

die Matrixelemente einer Matrix $\mathbf{T}$ sind, deren Zeilen den Werten von s_i entsprechen und deren Spalten denjenigen von s_{i+1} . Im Falle des Spin-1/2 Ising-Modells hat $\mathbf{T}$ die explizite Form

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} = \begin{matrix} & s_{i+1} = 1 & s_{i+1} = -1 \\ \begin{matrix} s_i = 1 \\ s_i = -1 \end{matrix} & \begin{pmatrix} e^{\beta(J+B)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-B)} \end{pmatrix} \end{matrix}. \quad (2.62)$$

Wir können Gl. (2.60) vereinfachen, indem wir uns klar machen, dass Z ein Matrixprodukt ist welches durch die Komponenten der Matrix $\mathbf{T}$ ausgedrückt wurde. Die Summe über die Spins $i = 1, 2, \dots, N-1$ entspricht dem Produkt

$$Z_N = \sum_{s_0 = \pm 1} (\mathbf{T}^N)_{s_0, s_0}, \quad (2.63)$$

wo nur noch die Summe über die diagonalen Elemente von $\mathbf{T}^N$ übrig bleibt. Dies ist die Spur der Matrix $\mathbf{T}^N$, welche wir durch die Eigenwerte λ_i von $\mathbf{T}$ ausdrücken können:

$$Z_N = \text{Tr}(\mathbf{T}^N) = \sum_i \lambda_i^N. \quad (2.64)$$

Dieses Resultat ist allgemein gültig, obschon wir es anhand des eindimensionalen Ising-Modells hergeleitet haben. Die Transfermatrixmethode kann immer dann angewendet werden, wenn die Zustandssumme wie in Gl. (2.60) faktorisiert ist und somit als Matrixprodukt ausgedrückt werden kann.

Eine anschauliche Interpretation der Transfermatrix ist, dass sie das Gitter Schritt für Schritt aufbaut: jeder Faktor $\mathbf{T}$ fügt dem Gitter einen weiteren Spin hinzu. Die Multiplikation mit $\mathbf{T}^R$ fügt den Spin s_R zur Kette hinzu und nimmt die Spur über den Spin s_{R-1} . Weitere Terme in der Zustandssumme hängen nicht mehr von s_{R-1} ab, da die Spur über diesen Spin bereits genommen wurde.

Die Dimension der Transfermatrix hängt von der Anzahl Spinzustände pro Gitterpunkt und der Reichweite der Wechselwirkung ab. So hat beispielsweise die Transfermatrix des Potts-Modells mit q Zuständen Dimension $q \times q$. Im Falle eines zweidimensionalen Modells auf einem Gitter der Grösse $N \times N$ geht man mit der Transfermatrix von einer Reihe des Gitters zur nächsten über und die Transfermatrix hat die Dimension $2^N \times 2^N$. Im thermodynamischen Limes wird sie somit unendlichdimensional, was bei der praktischen Berechnung der Eigenwerten zu Schwierigkeiten führt.

Die Transfermatrixmethode ist immer dann von Nutzen, wenn die Transfermatrix (entweder mittels analytischer oder numerischer Methoden) diagonalisiert werden kann.

Im Falle des 1d Spin-1/2 Ising-Modells müssen wir also konkret die Eigenwertgleichung

$$\det(\mathbf{T} - \lambda \mathbb{1}) = \begin{vmatrix} e^{\beta(J+B)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-B)} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (2.65)$$

lösen. Die beiden Eigenwerte sind

$$\lambda_{0,1} = e^{\beta J} \cosh \beta B \pm \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B + e^{-2\beta J}}. \quad (2.66)$$

Wir können auch die Eigenvektoren $|\vec{u}_0\rangle, |\vec{u}_1\rangle$ berechnen:

$$|\vec{u}_0\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}, \quad |\vec{u}_1\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_- \\ -\alpha_+ \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

mit

$$\alpha_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{e^{\beta J} \sinh \beta B}{e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B + e^{-2\beta J}} \right). \quad (2.68)$$

2.4.2 Die freie Energie

Der Nutzen der Transfermatrix wird insbesondere in der Formel für die freie Energie sichtbar, welche wir für das allgemeinere Beispiel

einer $n \times n$ Transfermatrix betrachten. Wir bezeichnen die Eigenwerte, in absteigender Grösse geordnet, mit $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_{n-1}$. Im thermodynamischen Limes ist die freie Energie pro Spin durch

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{N} = -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log Z_N \\ &= -k_B T \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \left[\lambda_0^N \left(1 + \sum_i \frac{\lambda_i^N}{\lambda_0^N} \right) \right] = -k_B T \log \lambda_0 \end{aligned} \quad (2.69)$$

gegeben, da $(\lambda_i/\lambda_0)^N \rightarrow 0$ für $N \rightarrow \infty$. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung, da es in der Praxis oft wesentlich einfacher ist, den grössten Eigenwert einer Matrix zu berechnen als das gesamte Eigenwertspektrum. Man kann zeigen, dass Transfermatrizen jeweils einen nicht-entarteten positiven grössten Eigenwert haben, was ein sinnvolles Resultat für die freie Energie garantiert.

Im Falle des 1d Spin-1/2 Ising-Modells ist die freie Energie pro Spin

$$f = -k_B T \log \left(e^{\beta J} \cosh \beta B + \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B + e^{-2\beta J}} \right). \quad (2.70)$$

Für $T \rightarrow 0$ erhalten wir wie erwartet die Energie pro Spin,

$$f \rightarrow -k_B T \log \left\{ e^{\beta J} (\cosh \beta B + \sinh \beta B) \right\} = -(J + B). \quad (2.71)$$

2.4.3 Die Korrelationsfunktion

Auch die Korrelationslänge hängt auf einfache Weise von den Eigenwerten der Transfermatrix ab. Als ersten Schritt müssen wir wieder die Spin-Spin-Korrelationsfunktion (2.4) berechnen. Wir bezeichnen wieder mit $|\vec{u}_i\rangle$ den Eigenvektor von $\mathbf{T}$, welcher zum Eigenwert λ_i gehört, wobei $i = 0, 1, \dots, n-1$. Wir führen weiterhin eine diagonale Matrix $\mathbf{s}_R$ ein, deren Eigenwerte die möglichen Werte der Spinvariable s_R sind mit zugehörigen Eigenvektoren $|\vec{s}_R\rangle$. Wir erinnern uns auch an die Relationen

$$\mathbf{s}_R = \sum_{s_R} |\vec{s}_R\rangle s_R \langle \vec{s}_R|, \quad (2.72)$$

$$\mathbf{T} = \sum_i |\vec{u}_i\rangle \lambda_i \langle \vec{u}_i|, \quad (2.73)$$

$$(\mathbf{T}^R)_{0,R} = \sum_i \langle \vec{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | \vec{s}_R \rangle. \quad (2.74)$$

Zunächst berechnen wir

$$\begin{aligned}
\langle s_0 s_R \rangle_N &= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s\}} s_0 s_R e^{-\beta H_N} = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s\}} s_0 \mathbf{T}_{0,1} \mathbf{T}_{1,2} \dots \mathbf{T}_{R-1,R} s_R \mathbf{T}_{R,R+1} \dots \mathbf{T}_{N-1,0} \\
&= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_0, s_R\}} s_0 (\mathbf{T}^R)_{0,R} s_R (\mathbf{T}^{N-R})_{R,0} \\
&= \frac{1}{Z_N} \sum_{\{s_0, s_R\}} \sum_{i,j} s_0 \langle \vec{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | \vec{s}_R \rangle s_R \langle \vec{s}_R | \vec{u}_j \rangle \lambda_j^{N-R} \langle \vec{u}_j | \vec{s}_0 \rangle \\
&= \frac{1}{Z_N} \sum_{i,j} \langle \vec{u}_j | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \lambda_i^R \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_j \rangle \lambda_j^{N-R} \\
&= \frac{\sum_{i,j} \langle \vec{u}_j | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_j \rangle \left(\frac{\lambda_j}{\lambda_0} \right)^{N-R}}{\sum_k \left(\frac{\lambda_k}{\lambda_0} \right)^N}.
\end{aligned} \tag{2.75}$$

Im thermodynamischen Limes bleiben nur die Terme in $j = 0$ und $k = 0$ übrig:

$$\begin{aligned}
\langle s_0 s_R \rangle &= \lim_{N \rightarrow \infty} \langle s_0 s_R \rangle_N = \sum_i \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle \\
&= \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_0 \rangle \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle + \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle.
\end{aligned} \tag{2.76}$$

Durch eine Rechnung sehr ähnlich der obigen finden wir

$$\langle s_k \rangle = \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_k | \vec{u}_0 \rangle. \tag{2.77}$$

Daher finden wir

$$\Gamma_R = \sum_{i \neq 0} \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle. \tag{2.78}$$

Im translationsinvarianten Modell können wir verwenden, dass

$$\langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_i \rangle \langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle = |\langle \vec{u}_i | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_0 \rangle|^2. \tag{2.79}$$

Dieses Ergebnis hängt von allen Eigenwerten der Transfermatrix ab. Für die Korrelationslänge ergibt sich ein einfacheres Resultat. Wir beachten, dass im Limes $R \rightarrow \infty$ der Term $i = 1$ dominiert. Daher ist

$$\begin{aligned}
\zeta^{-1} &= \lim_{R \rightarrow \infty} \left\{ -\frac{1}{R} \log |\langle s_0 s_R \rangle - \langle s_0 \rangle \langle s_R \rangle| \right\} \\
&= \lim_{R \rightarrow \infty} -\frac{1}{R} \log \left\{ \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R \langle \vec{u}_0 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_1 \rangle \langle \vec{u}_1 | \mathbf{s}_R | \vec{u}_0 \rangle \right\} = -\log(\lambda_1 / \lambda_0).
\end{aligned} \tag{2.80}$$

Diese Formel ist wiederum von besonderem Nutzen für grosse Transfermatrizen, wo die dominierenden Eigenwerte relativ einfach numerisch bestimmt werden können.

Wir sehen, dass die Korrelationsfunktion nur für den Fall $\lambda_1 = \lambda_0$ divergieren kann. Das bedeutet, dass nur dann ein Phasenübergang auftreten kann, wenn der grösste Eigenwert der Transfermatrix entartet ist.

Für das Spin-1/2 Ising-Modell finden wir insbesondere:

$$s = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.81)$$

$$\Gamma_R = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R |\langle \vec{u}_1 | \mathbf{s}_0 | \vec{u}_0 \rangle|^2 = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_0} \right)^R \frac{1}{1 + e^{4\beta J} \sinh^2(\beta B)}, \quad (2.82)$$

$$\xi^{-1} = -\log \left\{ \frac{e^{\beta J} \cosh \beta B - \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B + e^{-2\beta J}}}{e^{\beta J} \cosh \beta B + \sqrt{e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B + e^{-2\beta J}}} \right\}. \quad (2.83)$$

Auch hier finden wir den erwarteten Phasenübergang bei $T = 0$ und $B = 0$. Wir betrachten die Differenz zwischen den Eigenwerten,

$$\lambda_0 - \lambda_1 = 2\sqrt{e^{-2\beta J} + e^{2\beta J} \sinh^2 \beta B}. \quad (2.84)$$

Für $B \neq 0$ ist diese Differenz positiv, während sie für $B = 0$ und $\beta \rightarrow \infty$ verschwindet.

2.5 Spontane Symmetriebrechung

Wir haben bereits bei der Diskussion der kritischen Exponenten gesehen, dass die Symmetrie des Systems eine wichtige Rolle in der Beschreibung von Phasenübergängen spielt.

Symmetrien haben für das Verständnis der modernen theoretischen Physik einen extrem hohem Stellenwert: die Naturgesetze sind mittels Symmetrien formuliert. Wir betrachten etwa Systeme mit räumlichen Symmetrien (Spiegelsymmetrie, Rotationssymmetrie, Translationssymmetrie), Symmetrien welche auch die Zeitrichtung betreffen (Symmetrie unter Zeittranslation oder Zeitumkehr, unter Lorentz-Transformationen), aber auch Symmetrie unter Paritätsumkehr, Ladungskonjugation und anderen Symmetrien von inneren Freiheitsgraden. Symmetrien schränken die Form der Terme, die in der Wirkung vorkommen können ein und erlauben uns vielerlei Aussagen über die Physik eines Systems. So entspricht nach dem Noether-Theorem jede kontinuierliche Symmetrie eines Systems einem Erhaltungssatz (z.B. Translationssymmetrie/Impulserhaltung, Rotationssymmetrie/Drehimpulserhaltung, Symmetrie unter Zeittranslation/Energieerhaltung).

Es ist nun aber möglich, dass sich ein System in einem Zustand befindet, welcher weniger Symmetrien aufweist als die Hamiltonfunktion oder die Bewegungsgleichungen des Systems. Wenn ein System



Abbildung 2.17: Amalie Emmy Noether (1882 - 1935), deutsche Mathematikerin

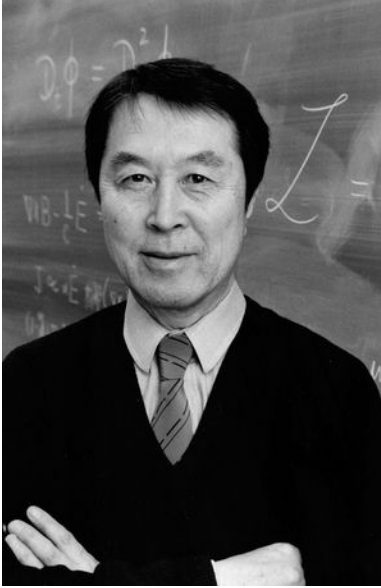


Abbildung 2.18: Yoichiro Nambu (1921 - 2015), japanisch-amerikanischer theoretischer Physiker, Nobelpreis 2008

einen Grundzustand hat, welcher nicht die volle Symmetrie der Hamiltonfunktion respektiert, spricht man von **spontaner Symmetriebrechung**. Dieses Phänomen wurde zuerst von *Yoichiro Nambu* in 1921 als allgemeines Prinzip im Rahmen der Teilchenphysik erkannt.

Phasenübergänge weisen immer eine spontane Symmetriebrechung auf: verschiedene Phasen haben verschiedene Symmetrieeigenschaften. Die geordnete Phase respektiert generell nicht die volle Symmetrie des Systems. Durch hinzufügen von Energie kann die ursprüngliche Symmetrie jedoch wieder hergestellt werden, dies entspricht der ungeordneten Hochtemperaturphase.

Unser Beispiel des Ferromagneten illustriert dieses Phänomen. Wir betrachten die Hamiltonfunktion des Spin-1/2 Ising-Modells ohne äusseres Feld,

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j. \quad (2.85)$$

Dieses Modell hat eine diskrete $\mathbb{Z}_2$ -Symmetrie, d.h. die Hamiltonfunktion bleibt unverändert unter der Transformation $s_i \rightarrow -s_i$. Bei hohen Temperaturen zeigen die Spins in zufällige Richtungen. Die paramagnetische Phase bleibt unter der Umkehr aller Spins qualitativ unverändert. In der geordneten Phase tritt jedoch eine spontane Magnetisierung auf. Wir haben insbesondere zwei verschiedene Grundzustände, welche durch die Umkehr aller Spins ineinander übergeführt werden. Die Wahl eines Grundzustandes bricht die $\mathbb{Z}_2$ -Symmetrie des Systems.

Das Bild der Symmetriebrechung ist noch deutlicher im Falle eines Systems mit einer kontinuierlichen Symmetrie. Dazu betrachten wir das Heisenberg-Modell ohne äusseres Feld,

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j. \quad (2.86)$$

Dieses System ist invariant unter der gleichzeitigen Rotation $R(\theta)$ aller Spinvariablen $\vec{s}_i = (s_i^x, s_i^y, s_i^z)$ um einen Winkel θ um eine beliebig gewählte Rotationsachse im dreidimensionalen Raum,

$$H(\{R(\theta)\vec{s}_i\}) = H(\{\vec{s}_i\}). \quad (2.87)$$

Das Heisenberg-Modell ist also rotationssymmetrisch, wobei die Operatoren $R(\theta)$ die Gruppe $O(3)$ bilden. Wir sehen in Abbildung 2.19, dass die ungeordnete Phase rotationssymmetrisch ist. In der geordneten Phase zeigen alle Spins in die gleiche Richtung. Die Wahl dieser ausgezeichneten Richtung bricht die Rotationssymmetrie des Systems, siehe Abbildung 2.20.

Es stellt sich nun aber die Frage, wie eine Symmetriebrechung überhaupt stattfinden kann. Wir wissen, dass z.B. für das Ising-

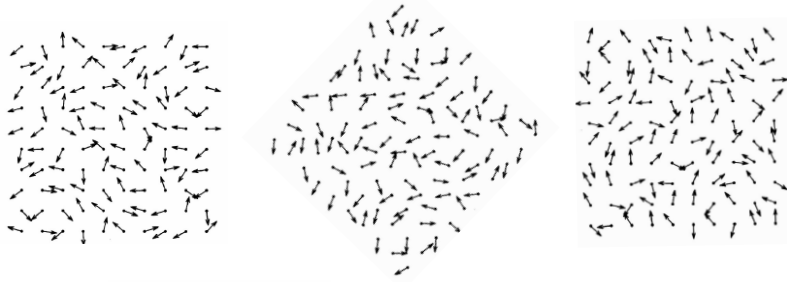


Abbildung 2.19: Die paramagnetische Phase ist invariant unter Rotationen

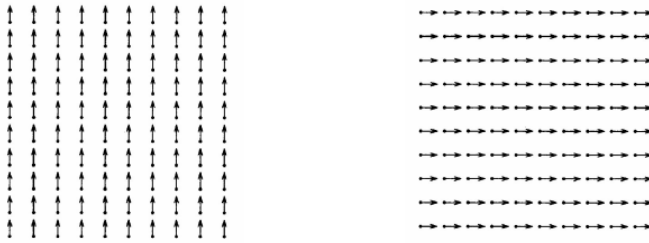


Abbildung 2.20: Die geordnete Phase bricht die Rotationssymmetrie

Modell ohne äusseres Feld per Definition

$$\langle s_i \rangle = \sum_{\{s_i\}} s_i e^{-\beta H} \quad (2.88)$$

ist. H (Gl. (2.85)) ist gerade unter der Umkehrung der Spins, der ganze Ausdruck $s_i e^{-\beta H}$ ist somit ungerade unter der Umkehrung der Spins. Da wir über alle Spinkonfigurationen summieren, müsste das Endergebnis gleich Null sein, aber wir wissen, dass $\langle s_i \rangle$ in der geordneten Phase einen endlichen Wert annimmt. Wie ist dies möglich?

Die Antwort ist, dass spontane Symmetriebrechung (also der Phasenübergang) nur auftreten kann wenn das System unendlich gross ist, und ein infinitesimal kleines äusseres Feld vorhanden ist, welches die Symmetrie bricht. Die letztere Bedingung ist in realen System immer gegeben, d.h. es wird generell ein kleines Magnetfeld vorhanden sein, welches eine der Magnetisierungen bevorzugt. Im Experiment liegt also immer einer der beiden Fälle

$$\langle s_i \rangle_+ = \lim_{B \rightarrow 0^+} \langle s_i(B) \rangle \quad \text{oder} \quad \langle s_i \rangle_- = \lim_{B \rightarrow 0^-} \langle s_i(B) \rangle \quad (2.89)$$

vor, wobei B das kleine äussere Magnetfeld ist. Der Limes $\lim_{B \rightarrow 0^\pm}$ führt faktisch dazu, dass wir in Gl. (2.88) über ein reduziertes Ensemble summieren, in welchem die Mikrozustände, welche mit dem äusseren Feld inkompatibel sind, nicht auftreten.

Wir wissen aufgrund der Symmetrie des Systems, dass $\langle s_i \rangle_+ = -\langle s_i \rangle_-$. Wäre $\langle s_i \rangle$ analytisch, so müsste $\langle s_i \rangle_+ = -\langle s_i \rangle_- = 0$ sein.

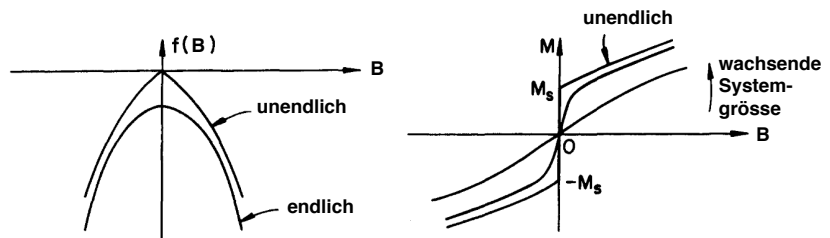
Dies ist aber nicht der Fall, $\langle s_i \rangle$ kann also nicht analytisch sein. Insbesondere divergiert die erste Ableitung der Magnetisierung, χ , am kritischen Punkt.

Wie ist es nun aber möglich, dass (2.88) nicht analytisch ist, obwohl die rechte Seite von (2.88) ganz aus analytischen Funktionen besteht? Nur wenn die Systemgröße unendlich ist, ist es tatsächlich möglich, dass (2.88) nicht analytisch ist: für eine Reihenentwicklung, deren Glieder alle analytisch sind, ist die unendliche Reihe selbst nicht zwingend analytisch. Davon können wir uns leicht am Beispiel der geometrischen Reihe überzeugen.

Wir sehen also, dass wir nur unter der Annahme eines unendlich grossen Systems eine nicht-analytische freie Energie erhalten können, während die tatsächliche Wahl des Grundzustandes, welche die Symmetrie des Systems spontan bricht durch ein infinitesimal kleines äusseres Feld, also eine Anfangsbedingung, getroffen wird.

Abbildung 2.21 zeigt die freie Energiedichte und die Magnetisierung im Ising-Modell für endliche bzw. unendliche Systemgröße.

Abbildung 2.21: Freie Energiedichte und die Magnetisierung im Ising-Modell für endliche bzw. unendliche Systemgröße. Reproduziert aus [Gol92].



Das nicht-analytische Verhalten, welches die thermodynamischen Größen beim Phasenübergang zeigen, kommt also nur im thermodynamischen Limes zustande. Tatsächlich sind die Abweichungen eines realen makroskopischen Systems vom idealisierten, unendlich grossen System aber so gering, dass wir in der Verwendung des thermodynamischen Limes gerechtfertigt sind.

2.6 Phasenübergänge von Flüssigkeiten

Wir wenden uns nun kurz vom Magnetismus und betrachten die Phasenübergänge von Flüssigkeiten. Bei der Beschreibung von Flüssigkeiten ist das relevante thermodynamische Potenzial die freie Enthalpie (auch Gibbs'sches-Potenzial), welche wir bereits in der *Statistischen Thermodynamik I* angetroffen haben:

$$G = E - TS + PV = \mu N, \quad (2.90)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN. \quad (2.91)$$

Wenn wir G unter der Bedingung berechnen, dass sich das System in einer bestimmten Phase befindet, so ist die tatsächlich realisierte Phase diejenige mit minimalem G . Die Koexistenzlinie zweier Phasen I und II ist derjenige Locus im Phasendiagramm, wo $G_I = G_{II}$ gilt, also $\mu_I = \mu_{II}$.

Generell gesprochen müssen zwei Phasen eines Stoffes mit verschiedenen Symmetrieeigenschaften immer durch eine Linie von Übergängen getrennt sein. Das widerspiegelt die Tatsache, dass sich die Symmetrieeigenschaften nicht stetig ändern können: eine Symmetrie ist entweder vorhanden oder nicht. Aus diesem Grunde nimmt man an, dass die feste und flüssige Phase immer durch eine Phasengrenze getrennt werden. Der Übergang flüssig/gasförmig hingegen kann in einem kritischen Punkt enden, da die Flüssigkeit und das Gas die gleiche Symmetrie aufweisen.

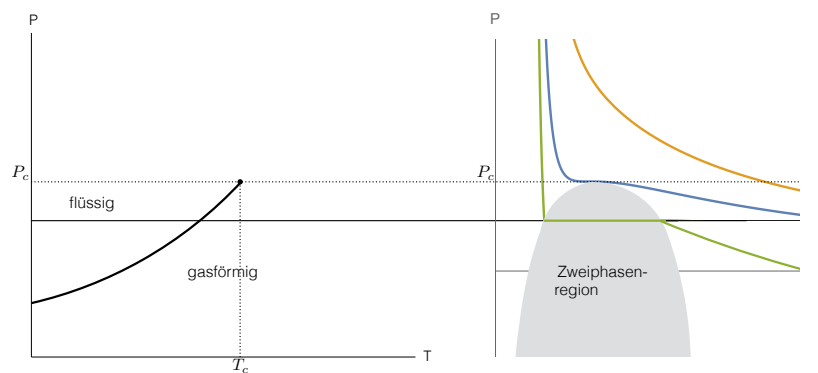


Abbildung 2.22: Links: Phasendiagramm für den Übergang flüssig/gasförmig. Rechts: Isothermen für den Übergang flüssig/gasförmig.

Wir betrachten zunächst eine Flüssigkeit bei *konstantem Druck*, welche wir erhitzen. Zunächst dehnt sich die Flüssigkeit aus und beginnt schliesslich zu kochen. Während die Flüssigkeit verdampft, bleiben sowohl Druck als auch Temperatur konstant, während sich das Volumen vergrössert. Schliesslich ist alle Flüssigkeit verdampft und das Gas expandiert weiter mit steigender Temperatur. Diesen Prozess können wir im Phasendiagramm (Abb. 2.22 links) verfolgen: Links der Koexistenzkurve ist das System in der flüssigen Phase. Wir bewegen uns horizontal bei konstantem Druck, bis wir auf die Koexistenzkurve treffen. Wir bleiben an diesem Punkt, bis alle Flüssigkeit verdampft ist, danach bewegt sich das System wieder horizontal weiter in der Gasphase.

Als nächstes betrachten wir das Verhalten der Flüssigkeit bei *konstanter Temperatur*, d.h. das System bewegt sich in der (P, V) -Ebene entlang einer Isotherme (Abb. 2.22 rechts). Wir betrachten ein Gas, welches komprimiert wird, d.h. wir beginnen rechts in der Abbildung und bewegen uns entlang der grünen Isotherme nach

links. Zunächst ist $\partial P/\partial V < 0$. Dies bedeutet, dass die isotherme Kompressibilität (siehe *Statistische Thermodynamik I*),

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0, \quad (2.92)$$

das System ist also mechanisch stabil und übt bei Kompression eine rücktreibende Kraft aus. Wir bewegen uns im Diagramm weiter nach links bewegen bei steigendem Druck und sinkendem Volumen, bis wir den Gleichgewichtsdampfdruck des Gases erreichen. Bei weiterer Kompression kondensiert das Gas bei gleichbleibendem Druck. Sobald sich das Gas komplett verflüssigt hat, steigt der Druck wieder an bei weiterer Kompression. Wir sehen also, dass die Isothermen in der (P, V) -Ebene in der Zweiphasenregion ein *nicht-analytisches* Verhalten zeigen.

2.6.1 Der Phasenübergang im van der Waals-Gas

Als Modell für das kritische Verhalten von Flüssigkeiten erinnern wir uns nun an die Zustandsgleichung des *van der Waals-Gases*, welches wir in der *Statistischen Thermodynamik I* besprochen haben:

$$P(T, v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.93)$$

wobei $v = V/N$ ist und a, b positive Parameter sind. Diese Gleichung ist jedoch überall analytisch. Dies ist ein Artefakt des Modells, welches aufgrund der ihm zugrundeliegenden Approximationen nicht sicherstellt, dass der Gleichgewichtszustand des Systems global die freie Enthalpie minimiert.

Wir können die globale Minimierung jedoch sicherstellen, indem wir fordern, dass im Zweiphasengleichgewicht die chemischen Potentiale der flüssigen und der gasförmigen Phase übereinstimmen, $\mu_g = \mu_{fl}$. Wir fordern zudem auch ein *mechanisches Gleichgewicht*: in der Koexistenzregion soll der Druck des Gases gleich dem Druck der Flüssigkeit sein, d.h. die Isotherme ist in der Zweiphasenregion horizontal. In Abbildung 2.23 ist eine Isotherme des van der Waals-Gases unterhalb der kritischen Temperatur dargestellt. Wir sehen, dass sie ein Maximum und ein Minimum aufweist. Die Region zwischen v_{fl} und dem Minimum entspricht einer instabilen, überhitzten, Flüssigkeit. Die Region zwischen v_g und dem Maximum entspricht einem instabilen, unterkühlten Gas. Die dazwischenliegende Region entspricht $\kappa_T < 0$ und ist unphysikalisch. Die Gleichgewichtslösung mit $\mu_g = \mu_{fl}$ entspricht der horizontalen Linie, welche wir mittels der **Maxwellkonstruktion** ermitteln können: Die horizontale Linie muss so gewählt werden, dass die beiden Flächen welche zwischen ihr und

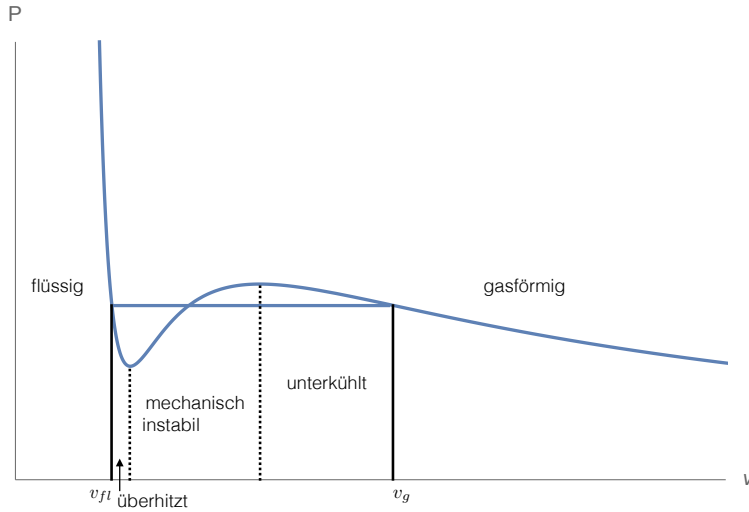


Abbildung 2.23: Maxwellkonstruktion für den Phasenübergang im van der Waals Gas für eine Isotherme bei $T < T_c$.

der Isotherme eingeschlossen werden gleich gross sind, d.h. sich zu Null addieren.

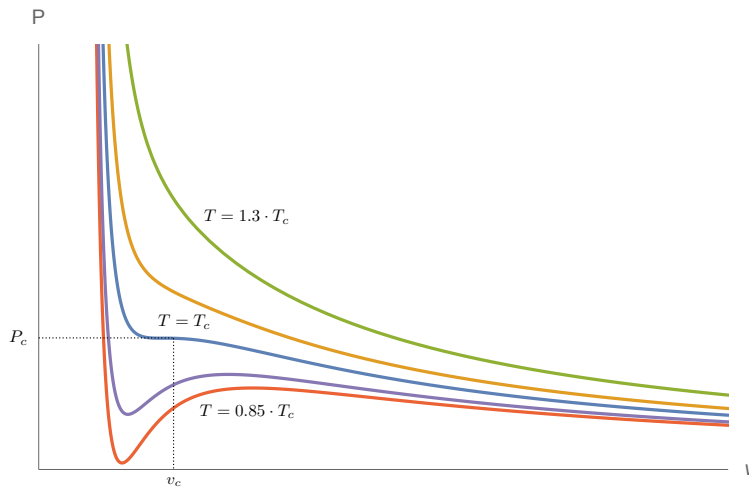


Abbildung 2.24: Isothermen des van der Waals-Gases für verschiedene Werte von T/T_c .

Als nächstes möchten wir den kritischen Punkt des van der Waals-Gases bestimmen. Wir betrachten die Isothermen bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 2.24) und sehen, dass die Gleichung $P = \text{const.}$ oberhalb einer kritischen Temperatur eine reelle Lösung hat, während sie unterhalb T_c drei reelle Lösungen hat. T_c ist die Temperatur, bei welcher das Minimum und das Maximum zusammenfallen. Wir suchen also eine Lösung mit einem waagrechten Wendepunkt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (2.94)$$

Wir lösen diese Gleichungen nach $v = v_c$ und $T = T_c$ auf. P_c finden

wir durch Einsetzen dieser kritischen Werte in die Zustandsgleichung (2.93):

$$v_c = 3b, \quad k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.95)$$

Ein Fit von a und b mit Messwerten erlaubt es uns somit, den kritischen Punkt einer Flüssigkeit vorauszusagen. Diese Voraussagen stimmen nicht exakt mit den gemessenen Werten überein, bewegen sich aber im richtigen Rahmen. Wir können zudem die *universelle* Grösse

$$\frac{P_c v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2.96)$$

bestimmen, welche von a und b unabhängig ist und somit für alle Flüssigkeiten gelten sollte. Wir finden experimentell die Werte 0.292 für Argon, 0.23 für Wasser und 0.31 für ^4He , wiederum eine recht gute Übereinstimmung.

Wir können nun unter Verwendung der **reduzierten** Grössen

$$\pi = P/P_c, \quad \nu = v/v_c, \quad \tau = T/T_c \quad (2.97)$$

die van der Waals-Gleichung (2.93) in eine dimensionslose Form bringen:

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8\tau. \quad (2.98)$$

Dies impliziert, dass *alle* Flüssigkeiten der gleichen Zustandsgleichung gehorchen und somit universelle thermodynamische Eigenschaften haben. Dies wird das **Gesetz der korrespondierenden Zustände** genannt und ist eine weit stärkere Form der Universalität, als diejenige, die wir bisher angetroffen haben, da sie überall im Phasendiagramm gilt. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände kann aus der dimensionellen Analyse abgeleitet werden und ist allgemeiner gültig als die van der Waals-Gleichung. Experimentell ist es gut bestätigt, sogar für Flüssigkeiten, welche der van der Waals-Gleichung nicht gehorchen.

2.7 Die Molekularfeldnäherung

Nur wenige Modelle in der statistischen Mechanik lassen sich exakt lösen, insbesondere für $d > 1$. Deshalb sind wir oft gezwungen, Näherungsmethoden zu verwenden. Eine der am häufigsten verwendeten Methoden ist die sogenannte **Molekularfeldnäherung** (engl. *mean field theory*). Die zugrundeliegende Idee ist, ein wechselwirkendes System durch ein einfacheres, nicht wechselwirkendes System zu approximieren. In der Molekularfeldnäherung werden Systeme von miteinander wechselwirkenden Teilchen als Systeme freier Teilchen

in einem externen Feld betrachtet, wobei dieses Feld den Einfluss der Wechselwirkung annähert. Das externe Feld wird dabei als konstant angesehen und berücksichtigt somit nicht, dass jedes Teilchen durch sein Verhalten das Feld lokal verändert. Obschon diese Näherung für viele Größen zu quantitativ ungenauen Werten führt, gibt sie doch zahlreiche qualitative Hinweise auf das Skalenverhalten, also auf die kritischen Exponenten bei Phasenübergängen.

Die Molekularfeldnäherung lässt sich auf systematische Weise aus der **Bogoliubov-Ungleichung**

$$F \leq \Phi = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (2.99)$$

herleiten, wobei F die freie Energie des Systems ist, H_0 eine Probehamiltonfunktion, welche von einem Parameter B_0 abhängt, und F_0 die zur Probehamiltonfunktion gehörende freie Energie. $\langle \dots \rangle_0$ ist der Mittelwert im durch H_0 definierten Ensemble. Die freie Energie im Molekularfeld ist durch die Minimierung von Φ bezüglich des Parameters B_0 definiert:

$$F_{mf} = \min_{B_0} \{\Phi\}. \quad (2.100)$$

Die freie Energie im Molekularfeld ergibt die beste Annäherung an die tatsächliche freie Energie des Systems, da die Ungleichung (2.99) zeigt, dass die freie Energie im Molekularfeld nicht niedriger werden kann als die tatsächliche freie Energie (analog zum Variationsprinzip in der Quantenmechanik). Üblicherweise wird für H_0 eine freie Hamiltonfunktion gewählt (d.h. ohne Wechselwirkungsterme), da auf diese Weise die rechte Seite von (2.99) explizit berechnet werden kann.



Abbildung 2.25: Nikolay Nikolaevich Bogolyubov (1909 - 1992), russischer theoretischer Physiker und Mathematiker

2.7.1 Die Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell

Als Beispiel betrachten wir das Spin-1/2 Ising-Modell ohne äusseres Feld mit nächste-Nachbarn-Wechselwirkung auf einem Gitter mit N Gitterpunkten, wo jeder Gitterpunkt z nächste Nachbarn hat. Für das kubische Gitter ist $z = 6$. Seine Hamiltonfunktion ist durch Gl. (2.25) mit $B = 0$ gegeben. Als Probehamiltonfunktion verwenden wir

$$H_0 = -B_0 \sum_i s_i, \quad (2.101)$$

wo nun B_0 das sogenannte Molekularfeld (engl. *mean field* = mittleres Feld) ist. Dies ist die uns bereits bekannte Hamiltonfunktion eines Paramagneten im äusseren Feld B_0 . Dieses äussere Feld kommt durch die magnetischen Momente aller anderen Spins zustande. Das Resultat für F_0 ist somit

$$F_0 = -Nk_B T \log(2 \cosh \beta B_0), \quad (2.102)$$

und

$$\langle s \rangle_0 = \tanh \beta B_0. \quad (2.103)$$

Wir brauchen weiterhin den Ausdruck

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 &= \frac{\sum_{\{s\}} (-J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j + B_0 \sum_i s_i) e^{\beta B_0 \sum_i s_i}}{\sum_{\{s\}} e^{\beta B_0 \sum_i s_i}} \\ &= -J \sum_{\langle ij \rangle} \langle s_i \rangle_0 \langle s_j \rangle_0 + B_0 \sum_i \langle s_i \rangle_0, \end{aligned} \quad (2.104)$$

wo wir den Wechselwirkungsterm faktorisieren konnten, da H_0 nur Terme mit einem Gitterpunkt enthält. Im translationsinvarianten System ist wiederum $\langle s_i \rangle_0 = \langle s_j \rangle_0 =: \langle s \rangle_0$, so dass wir die Summe ausführen können und

$$\langle H - H_0 \rangle_0 = -JzN \frac{1}{2} \langle s \rangle_0^2 + NB_0 \langle s \rangle_0 \quad (2.105)$$

erhalten, wobei $zN/2$ die Anzahl Verbindungslinien zwischen den Gitterpunkten ist. Setzt man Gl. (2.102) und (2.105) unter Verwendung von Gl. (2.103) in Gl. (2.99) ein, so erhält man

$$\Phi = -Nk_B T \log(2 \cosh \beta B_0) - \frac{JzN}{2} \tanh^2 \beta B_0 + NB_0 \tanh \beta B_0. \quad (2.106)$$

Die Minimierung bezüglich B_0 ergibt einen konsistenten Ausdruck für das Molekularfeld,

$$B_0 = Jz \tanh \beta B_0. \quad (2.107)$$

Wir sehen weiterhin, dass mit Gl. (2.103) $B_0 = Jz \langle s \rangle_0$. Somit erhalten wir eine Gleichung für die Molekularfeld-Magnetisierung,

$$\langle s \rangle_0 = \tanh \beta Jz \langle s \rangle_0. \quad (2.108)$$

Setzt man diese beiden Ergebnisse in Gl. (2.106) ein, so findet man die freie Energie im Molekularfeld,

$$F_{mf} = -Nk_B T \log(2 \cosh \beta Jz \langle s \rangle_0) + \frac{JzN}{2} \langle s \rangle_0^2. \quad (2.109)$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Molekularfeld-Magnetisierung zu erhalten, müssen wir Gleichung (2.108) lösen. Um ein qualitatives Verständnis zu erhalten, können wir $\langle s \rangle_0$ und $\tanh \beta Jz \langle s \rangle_0$ als Funktion von $\langle s \rangle_0$ für verschiedene Temperaturen plotten, siehe Abbildung 2.26. Die Schnittpunkte der beiden Kurven sind die Werte von $\langle s \rangle_0$, welche Gleichung (2.108) lösen. Für Temperaturen oberhalb der Übergangstemperatur T_c gibt es nur die Lösung $\langle s \rangle_0 = 0$, welche der paramagnetischen Phase entspricht. Für Temperaturen unterhalb von T_c gibt es zwei Lösungen, einerseits wieder $\langle s \rangle_0 = 0$, was aber einem Maximum der freien Energie entspricht, und eine weitere mit

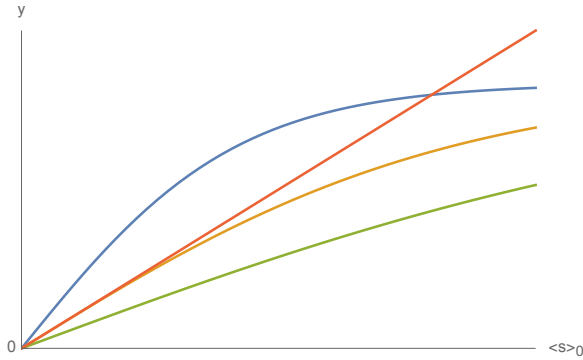


Abbildung 2.26: Graphische Lösung der Gleichung für die Molekularfeld-Magnetisierung. Rot: $\langle s \rangle_0$. Andere: $y = \tanh \beta J z \langle s \rangle_0$, wobei blau: $T < T_c$, gelb: $T = T_c$, grün: $T > T_c$.

einem endlichen Wert von $\langle s \rangle_0$. Dies ist die ferromagnetische Phase, welche ein Minimum von F und somit die stabile Phase ist. Die Temperatur T_c wird bestimmt, indem man die Steigung beider Kurven am Ursprung gleichsetzt. Dies ergibt

$$k_B T_c = Jz. \quad (2.110)$$

Wir stellen fest, dass T_c nur von der Koordinationszahl z des Gitters abhängt, nicht aber von anderen Parametern, insbesondere auch nicht von seiner Dimension. Das hat zur Folge, dass die Molekularfeldnäherung fälschlicherweise einen Phasenübergang bei endlicher Temperatur für das eindimensionale Ising-Modell voraussagt.

In Abbildung 2.27 ist $\langle s \rangle_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Wie erwartet, geht die Magnetisierung für $T \rightarrow 0$ gegen eins, was der Ausrichtung aller Spins entspricht.

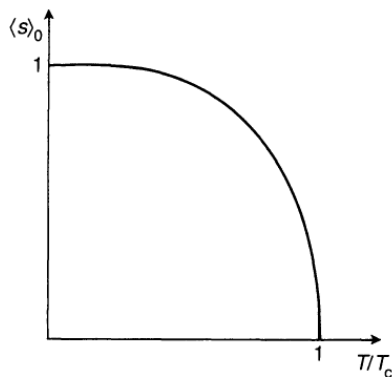


Abbildung 2.27: Temperaturabhängigkeit der Molekularfeld-Magnetisierung. Reproduziert aus [Yeo92].

2.7.2 Die kritischen Exponenten der Molekularfeldnäherung

Die Molekularfeldnäherung sagt einen kontinuierlichen Phasenübergang für das Ising-Modell voraus. Wir berechnen nun die in

Tabelle 2.2 definierten kritischen Exponenten, welche das Verhalten der verschiedenen thermodynamischen Grössen am kritischen Punkt bestimmen. Wir beginnen mit dem Exponenten β , welcher die Variation der Magnetisierung mit der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes angibt, $M \sim (-t)^\beta$.

Wir schreiben T unter Verwendung der Definition der reduzierten Temperatur t und dem Ergebnis (2.110) um,

$$T = T_c(1 + t) = \frac{Jz}{k_B}(1 + t). \quad (2.111)$$

Damit ist nun

$$\begin{aligned} \langle s \rangle_0 &= \tanh \frac{Jz \langle s \rangle_0}{k_B T} = \tanh \frac{\langle s \rangle_0}{(1 + t)} \\ &= \frac{\langle s \rangle_0}{(1 + t)} - \frac{\langle s \rangle_0^3}{3(1 + t)^3} + \mathcal{O} \left(\frac{\langle s \rangle_0^5}{(1 + t)^5} \right) \\ &= \langle s \rangle_0 - \frac{\langle s \rangle_0^3}{3} - \langle s \rangle_0 t + \text{höhere Terme}, \end{aligned} \quad (2.112)$$

wobei wir in der zweiten Zeile den hyperbolischen Tangens für kleines Argument entwickelt haben und in der dritten Zeile die verbleibenden Terme für kleines t entwickelt haben. Diesen Ausdruck können wir umschreiben zu

$$-t = \frac{\langle s \rangle_0^2}{3} + \text{höhere Terme}. \quad (2.113)$$

Nach Vernachlässigung der Korrekturterme erhalten wir

$$\langle s \rangle_0 \sim (-t)^{1/2}. \quad (2.114)$$

Das Ergebnis für β in der Molekularfeldnäherung ist somit $\beta_{mf} = 1/2$.

Um die Exponenten δ und γ zu berechnen, müssen wir die Hamiltonfunktion des Ising-Modells inklusive dem Term $-B \sum_i s_i$ für das äussere Magnetfeld betrachten. Er erscheint in der Herleitung auf gleiche Weise wie B_0 , somit erhalten wir das Ergebnis

$$\langle s \rangle_0 = \tanh[\beta(Jz \langle s \rangle_0 + B)]. \quad (2.115)$$

Zunächst berechnen wir δ , den Exponenten der kritischen Isotherme $M(T_c, B)$, also der Kurve in der B - M -Ebene bei $t = 0$ siehe Abb. 2.9. Für $T = T_c$ ist

$$\langle s \rangle_0 = \tanh(\langle s \rangle_0 + B/Jz). \quad (2.116)$$

Wir entwickeln nun diesen Ausdruck für $\langle s \rangle_0$ und B klein:

$$\langle s \rangle_0 = \langle s \rangle_0 + \frac{B}{Jz} - \frac{\langle s \rangle_0^3}{3} + \text{höhere Terme}. \quad (2.117)$$

Daraus ersehen wir, dass

$$\langle s \rangle_0 \sim B^{1/3}, \quad (2.118)$$

also $\delta_{mf} = 3$.

Man erhält weiterhin $\gamma_{mf} = 1$ und $\alpha_{mf} = 0$. Im Vergleich mit den Werten für das 3d Ising-Modell (siehe Tabelle 2.4), welche recht genau den gemessenen Werten entsprechen, sehen wir jedoch, dass die in der Molekularfeldnäherung erhaltenen Exponenten von diesen abweichen.

Berechnet man die kritischen Exponenten des van der Waals-Gases, so findet man die gleichen Werte, $\delta_{vdW} = 3$, $\gamma_{vdW} = 1$ und $\alpha_{vdW} = 0$. Der Grund dafür ist, dass die Näherungen im van der Waals-Modell vom gleichen Typ sind wie die Molekularfeldnäherung: jedes Teilchen wechselwirkt mit einer mittleren Dichte, welche durch den Einfluss aller anderen Teilchen zustande kommt.

2.7.3 Landau-Theorie

Die Landau-Theorie wurde vom russischen Physiker Lev Landau eingeführt in der Absicht, eine allgemeine Beschreibung der kontinuierlichen Phasenübergänge zu erstellen. Die Landau-Theorie baut auf sehr einfachen Annahmen auf. Sie sagt einen Phasenübergang voraus und reproduziert die kritischen Exponenten der Molekularfeldnäherung, wobei sie auf klare Weise deren Abhängigkeit vom Ordnungsparameter verdeutlicht.

Landau ging davon aus, dass die freie Energie eines beliebigen Systems einerseits *analytisch* ist³ und andererseits *dieselben Symmetrien wie die Hamiltonfunktion* aufweist. Unter diesen Voraussetzungen kann man einen phänomenologischen Ausdruck für die freie Energie in der Nähe des kritischen Punktes als Taylor-Reihe im Ordnungsparameter angeben. Diese Taylorentwicklung darf nur Terme enthalten, welche mit den Symmetrien des Systems kompatibel sind.

Wie wir wissen, ist die Hamiltonfunktion eines einfachen Ferromagneten ohne äusseres Feld invariant unter der Umkehrung aller Spins. Die Entwicklung der freien Energie darf daher nur Terme mit geraden Potenzen der Magnetisierung m enthalten, da nur diese invariant unter der Umkehrung des Vorzeichens von m sind:

$$F = F_0 + a_2 m^2 + a_4 m^4 + \dots \quad (2.119)$$

Wir werden sehen, dass für $a_4 > 0$ Terme höherer Ordnung das kritische Verhalten nicht mehr verändern können, deshalb können wir die Entwicklung nach der Ordnung $\mathcal{O}(m^4)$ abbrechen.

In Abbildung 2.28 ist die Landau'sche freie Energie als Funktion der Magnetisierung dargestellt. Für $a_2 \geq 0$ liegt das Minimum bei

³ Die Forderung der Analytizität steht im Widerspruch zu unserer Diskussion in Kapitel 2.5 zur Existenz von Phasenübergängen und ist als rechnerisch vereinfachende Annahme zu verstehen.

Abbildung 2.28: Landau'sche freie Energie für absteigende Werte von a_2 als Funktion von m . Blau: $a_2 > 0$, Gelb: $a_2 = 0$, Grün: $a_2 \lesssim 0$, Rot: $a_2 < 0$.

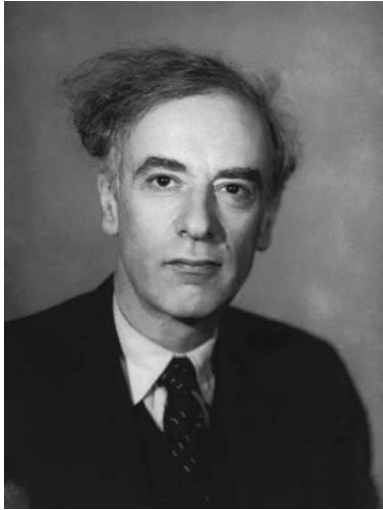
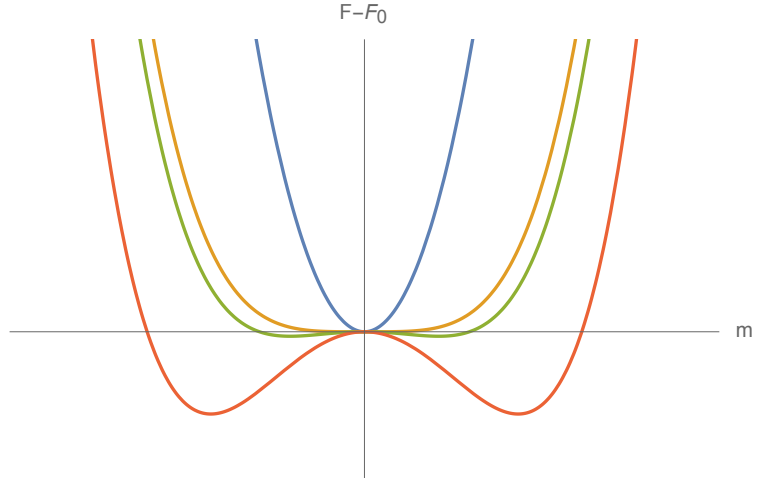


Abbildung 2.29: Lev Davidovich Landau (1908 - 1968), sowjetischer theoretischer Physiker, Nobelpreis 1962

$m = 0$, was der paramagnetischen Phase entspricht. Für $a_2 \leq 0$ hingegen erscheinen zwei Minima bei den endlichen Werten $\pm m_0$, was der ferromagnetischen Phase entspricht. Die Koexistenz zweier stabiler Zustände ist eine Folge der physikalischen Symmetrie des Systems welche F per Konstruktion respektiert.

Der Wert $a_2 = 0$ entspricht dem kritischen Punkt, an welchem eine spontane Magnetisierung erscheint. Wir können daher a_2 als

$$a_2 = \tilde{a}_2 t \quad (2.120)$$

parametrisieren, wobei t wieder die reduzierte Temperatur ist. Die Bedingung $a_4 > 0$ entspricht der Forderung, dass die Magnetisierung beschränkt sein soll. Anhand von Abb. 2.28 erkennen wir, dass die Magnetisierung kontinuierlich zunimmt wenn a_2 negativ wird. Es handelt sich also um einen *kontinuierlichen* Phasenübergang dessen kritische Exponenten wir berechnen können.

β ist am einfachsten zu berechnen. Die Gleichgewichtsmagnetisierung entspricht dem Minimum der freien Energie,

$$\frac{\partial F}{\partial m} = 2\tilde{a}_2 t m + 4a_4 m^3 = 0. \quad (2.121)$$

Daraus folgt direkt, dass für $t < 0$

$$m \sim (-t)^{1/2} \quad (2.122)$$

ist, somit $\beta = \beta_{mf} = 1/2$. Wir erhalten die spezifische Wärme durch zweimaliges Ableiten der freien Energie nach der Temperatur. Wir können den Ausdruck (2.119) mittels Gl. (2.121) für $t < 0$ wie folgt umschreiben:

$$F = F_0 - \frac{\tilde{a}_2^2 t^2}{2a_4} + \mathcal{O}(t^3). \quad (2.123)$$

Wir sehen direkt, dass die spezifische Wärme für $t \rightarrow 0^-$ einen konstanten Wert anstrebt. Für $t > 0$ ist hingegen die Gleichgewichtsmagnetisierung gleich Null und somit auch die spezifische Wärme. Die spezifische Wärme hat somit bei $t = 0$ einen unstetigen Sprung, und $\alpha = \alpha_{mf} = 0$.

Um γ und δ zu erhalten, müssen wir einen Term $-Bm$ proportional zum Magnetfeld zur freien Energie (2.119) hinzufügen:

$$F = F_0 - Bm + \tilde{a}_2 t m^2 + a_4 m^4. \quad (2.124)$$

Im Gleichgewicht haben wir

$$\frac{\partial F}{\partial m} = -B + 2\tilde{a}_2 t m + 4a_4 m^3 = 0. \quad (2.125)$$

Für die kritische Isotherme nehmen wir $t = 0$, somit ist

$$m^3 \sim B, \quad (2.126)$$

also $\delta = \delta_{mf} = 3$. Man findet weiterhin, dass $\gamma = \gamma_{mf} = 1$ ist. Wir sehen, dass die kritischen Exponenten der Landau-Theorie dieselben sind wie diejenigen der Molekularfeldnäherung für das Ising-Modell. Das ist nicht überraschend, da die Landau'sche freie Energie die Symmetrie des Ising-Modells respektiert.

Dass dieses Resultat zu erwarten war, sehen wir, wenn wir die freie Energie des Ising-Modells (2.109) für kleine $\langle s \rangle_0$ entwickeln:

$$F_{mf} = F_0 + \frac{NJz}{2} \langle s \rangle_0^2 (1 - \beta Jz) + \mathcal{O}(\langle s \rangle_0^4), \quad (2.127)$$

wobei der Term in $\langle s \rangle_0^4$ positiv ist. Diese Entwicklung entspricht Gl. (2.119) mit der Identifizierung

$$a_2 = \frac{NJz}{2} (1 - \beta Jz). \quad (2.128)$$

Der Ausdruck für die kritische Temperatur der Landau-Theorie, $a_2 = 0$, entspricht Gl. (2.110).

Jedes Modell, dessen Symmetrie zu einer Landau-Expansion wie in Gl. (2.119) führt hat dieselben kritischen Exponenten wie die Molekularfeldnäherung.

Falls die Symmetrie des Modells einen Term in m^3 zulässt, was zum Beispiel im $q = 3$ Potts-Modell der Fall ist, so ändert sich das Verhalten des Systems qualitativ. Wir betrachten die freie Energie⁴

$$F = F_0 + \tilde{a}_2 t m^2 + a_3 m^3 + a_4 m^4, \quad (2.129)$$

wobei wieder $a_4 > 0$. Im Gegensatz zum vorhergehenden Fall hat dieser Ausdruck ein zweites Minimum. Für $a_3 < 0$ erscheint es für $m \geq 0$. Wir finden die Minima durch Ableiten von Eq. (2.129):

$$2\tilde{a}_2 t m - 3|a_3| m^2 + 4a_4 m^3 = 0. \quad (2.130)$$

⁴ Ein linearer Term in m kann immer durch die Transformation $m \rightarrow m + \Delta$ für geeignetes Δ zum Verschwinden gebracht werden.

Diese kubische Gleichung hat drei Lösungen:

$$m = 0, \quad m = m_0^\pm = \frac{1}{8a_4} \left(3|a_3| \pm \sqrt{9a_3^2 - 32\tilde{a}_2ta_4} \right). \quad (2.131)$$

Sie sind reell für

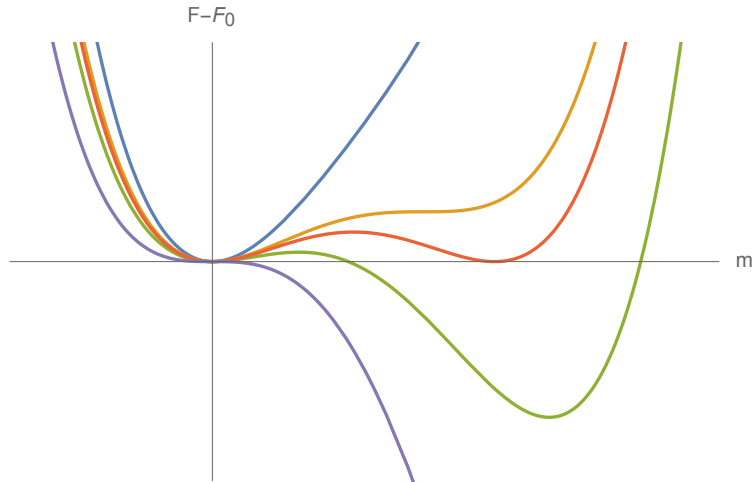
$$9a_3^2 - 32\tilde{a}_2ta_4 \geq 0 \quad \Leftrightarrow \quad t \leq t^* = \frac{9a_3^2}{32\tilde{a}_2a_4}. \quad (2.132)$$

Die Lösung $m = 0$ entspricht wieder der ungeordneten (paramagnetischen) Phase. Die Lösung m_0^- ist ein Maximum, während m_0^+ zunächst ein lokales Minimum ist und einen metastabilen Zustand darstellt. Mit sinkendem t erreichen wir einen Punkt t_c^1 , wo

$$F(m_0^+, t_c^1) = F(0, t_c^1) \quad \Leftrightarrow \quad t_c^1 = \frac{a_3^3}{4\tilde{a}_2a_4}, \quad (2.133)$$

d.h. beide Minima sind gleich tief. Hier findet ein *diskreter* Phasenübergang statt und die Magnetisierung springt unstetig von Null zu m_0^- . Bei weiter sinkendem t wird der paramagnetische Zustand $m = 0$ metastabil. Bei $t = 0$ wird der paramagnetische Zustand zum Maximum und somit instabil. Dies ist in Abbildung 2.30 dargestellt.

Abbildung 2.30: Landau'sche freie Energie mit einem kubischen Term in Abhängigkeit von m . Blau: $t > t^*$, Gelb: $t = t^*$, Rot: $t = t_c^1$, Grün: $0 < t < t_c^1$, Violett: $t=0$.



Im Fall, dass $a_4 < 0$ ist, muss der Landau'schen freien Energie ein Term in m^6 hinzugefügt werden. Dies führt zu einem Phasendiagramm, welches wiederum diskrete und kontinuierliche Phasenübergänge enthält.

2.7.4 Gültigkeit der Molekularfeldnäherung

Wir haben bereits gesehen, dass die Molekularfeldnäherung zu abweichenden kritischen Exponenten führt und für $d = 1$ sogar

qualitativ falsche Resultate ergibt. Deshalb möchten wir nun die Frage der Gültigkeit und Brauchbarkeit der Molekularfeldnäherung diskutieren.

Wie wir im Vergleich mit Tabelle 2.4 sehen können, stimmen die Mean-field-Exponenten nicht mit den Exponenten der anderen diskutierten Modelle überein. Diese Diskrepanz liegt darin begründet, dass in der Molekularfeldnäherung die Fluktuationen nicht berücksichtigt werden, da man davon ausgeht, dass jeder Spin nur mit dem mittleren Feld aller anderer Spins wechselwirkt. Diese Annahme liegt auch der Landau-Theorie zugrunde: die Expansion findet in der Magnetisierung statt, welche dem Mittelwert aller Spins entspricht.

Die Molekularfeldnäherung kann nur dann zu qualitativ richtigen Resultaten führen, wenn die Fluktuationen tatsächlich vernachlässigt werden können.

Wir können die freie Energie einer Fluktuation wie folgt abschätzen. Die Energie einer typischen thermischen Fluktuation hat die Größenordnung $k_B T$. Ihre Grösse ist ungefähr ξ^d , wobei ξ die Korrelationslänge ist und d die Raumdimension.

Der Beitrag der Fluktuation zur freien Energie pro Einheitsvolumen ist

$$F_{fl} \sim \frac{k_B T}{\xi^d} \sim |t|^{\nu d}, \quad (2.134)$$

wobei wir die Relation $\xi \sim |t|^{-\nu}$ verwendet haben. Die gesamte freie Energie können wir ausgehend von $C_B \sim |t|^{-\alpha}$ abschätzen. Zweimaliges Integrieren ergibt

$$F \sim |t|^{2-\alpha}. \quad (2.135)$$

In einer konsistenten Theorie muss die freie Energie einer Fluktuation viel kleiner als die gesamte freie Energie sein. Für $t \rightarrow 0$ impliziert dies

$$d\nu_{mf} > 2 - \alpha_{mf}. \quad (2.136)$$

Setzen wir hier die in der Molekularfeldnäherung erhaltenen Werte der Exponenten ein, $\alpha_{mf} = 0$, $\nu_{mf} = 1/2$, so ist

$$d_{mf} > 4. \quad (2.137)$$

Die Molekularfeldnäherung ist somit konsistent und führt zu den korrekten kritischen Exponenten für $d > 4$. $d = 4$ wird die **obere kritische Dimension** genannt, und Gl. (2.137) das **Ginzburg-Kriterium**.

Unterschiedliche Landau-Expansionen führen zu unterschiedlichen oberen kritischen Dimensionen. Für den trikritischen Punkt zum Beispiel ist die obere kritische Dimension gleich drei.

Alle Modelle mit der gleichen Landau-Expansion haben auch die gleichen kritischen Exponenten, welche insbesondere von der

Dimension des Modells unabhängig sind. Dies ist zum Beispiel für das Ising–Modell, das X–Y–Modell und das Heisenberg–Modell der Fall. Unterhalb der oberen kritischen Dimension trifft dies jedoch nicht mehr zu.

Die Molekularfeldnäherung, welche ja auf dem Mittelwert über die Spins des Systems basiert, verbessert sich mit zunehmender Anzahl nächster Nachbarn und zunehmender Reichweite der Wechselwirkung. Wenn sowohl $z \rightarrow \infty$, als auch die Reichweite der Wechselwirkung gegen unendlich gehen, wird die Molekularfeldnäherung exakt. Dies wird durch Tabelle 2.5 illustriert, wo einige Werte von T_c/T_c^{mf} für unterschiedliches z für den Fall des Spin 1/2 Ising–Modells gesammelt sind.

Tabelle 2.5: Verbesserung von T_c/T_c^{mf} für steigendes z beim Spin 1/2 Ising–Modell

z	T_c/T_c^{mf}
4	1.76
6	1.33
12	1.23

Neben den erwähnten Schwächen der Molekularfeldnäherung sollten wir uns jedoch auch ihrer Vorteile bewusst sein. So erhält man für dreidimensionale Modelle im allgemeinen richtige qualitative Vorausagen für das Phasendiagramm. Sie stellt zudem einen brauchbaren und ausführbaren Zugang zum Studium komplizierter Modelle dar. Während numerische Methoden mit steigender Dimensionalität schwieriger anzuwenden sind, verbessert sich die Molekularfeldnäherung in diesem Fall. Schliesslich zeigt sie die wichtige Rolle des Ordnungsparameters für das Verständnis von Phasenübergängen auf.

2.8 Einführung in die Renormierungsgruppentheorie

Im Verlauf dieser Vorlesung haben wir ein gutes phänomenologisches Verständnis der Phasenübergänge gewonnen. Es bleiben allerdings noch verschiedene offene Fragen. So wissen wir zum Beispiel noch nicht, warum kontinuierliche Phasenübergänge Universalitätsklassen bilden, warum die kritischen Exponenten einer Universalitätsklasse oberhalb der oberen kritischen Dimension die Molekularfeld–Werte annehmen, oder warum die Exponenten den gleichen Wert haben für den Limes $T \rightarrow T_c^\pm$. Wir haben zudem beobachtet, dass die hergeleiteten Ungleichungen für die kritischen Exponenten tatsächlich mit Gleichheit erfüllt werden. Es fehlt uns nach wie vor eine gute Theorie für die Physik am kritischen Punkt.

Bei kritischen Phänomenen verhält sich eine sehr grosse Anzahl Freiheitsgrade kooperativ. Wie sich herausstellt, ist es dieses *kooperative Verhalten*, welches zusammen mit der Art der Freiheitsgrade das

Verhalten des Systems bestimmt, und nicht die genaue Art der Wechselwirkung. Diese Tatsache liegt der Universalität dieser Phänomene zugrunde.

1966 erfand Leo Kadanoff eine einfache Methode, mit welcher man Systeme nahe am kritischen Punkt beschreiben kann, ohne jedoch die Zustandssumme berechnen zu müssen. In 1974 wurde diese Technik von Wilson und Kogut in einem bahnbrechenden Papier quantitativ formalisiert, dies ist die sogenannte **Renormierungsgruppenmethode**, eine der wichtigsten Einsichten der modernen theoretischen Physik. Bei der Renormierung wird die Längenskala eines Systems verändert, wobei das System Freiheitsgrade verliert (engl. *coarse graining*). Hier lösen wir uns vom traditionellen Ansatz der statistischen Physik, bei welchem (im Rahmen der Berechnung der Zustandssumme) alle mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems aufs Mal behandelt werden. Am kritischen Punkt bleiben die Eigenschaften des Systems unverändert unter der Renormierung, er stellt einen *Fixpunkt* der Renormierungsgruppentransformation dar. Dies führt dazu, dass die thermodynamischen Funktionen durch sogenannte *Skalengesetze* beschrieben werden können, was direkt die Gleichheit der kritischen Exponenten ober- und unterhalb von T_c impliziert.

Es gibt zwei Kategorien von Renormierungstechniken. Einerseits die feldtheoretischen Methoden, welche in der Teilchenphysik zum Einsatz kommen und im Fourierraum stattfinden, und andererseits diejenigen, welche direkt das Gitter renormieren (real space). Kadanoffs Blockspin-Methode bietet den einfachsten Zugang zur Renormierungsgruppentheorie und gehört zur letzteren Kategorie.



Abbildung 2.31: Leo Kadanoff (1937 - 2015), amerikanischer theoretischer Physiker

2.8.1 Kadanoffs Blockspin-Methode

In der Blockspin-Renormierung teilt man Gitterpunkte eines Gitters in Gruppen oder **Blöcke** ein, und ersetzt dann jeden dieser Blöcke durch einen neuen Gitterpunkt. Wenn das betrachtete Gitter **diskrete Skalierungsinvarianz** besitzt, so ist das neue, block-renormierte Gitter genau gleich wie das ursprüngliche Gitter, hat aber einen neuen (grösseren) Gitterabstand $a \rightarrow a' = ba$. Der Renormierungsprozess wird abgeschlossen, indem man alle Dimensionen des neuen Gitters um den Faktor b reduziert, so dass wir zuletzt wieder das ursprüngliche Gitter erhalten. Wenn wir jedoch im Durchschnitt p Gitterpunkte zu einem Block zusammenfassen, so enthält das renormierte Gitter weniger Gitterpunkte als das ursprüngliche: wir haben das Gitter um den Faktor b skaliert, sein Volumen verkleinert sich dadurch um den Faktor b^d , wobei d wieder die räumliche Dimension des Gitters ist. Wenn die Gitterpunkte im renormierten Gitter genau gleich wie im

ursprünglichen Gitter angeordnet sind, so enthält das renormierte Gitter einen Faktor $p = b^d$ weniger Punkte.

In Abbildung 2.32 ist das am häufigsten angewendete Verfahren zur Blockrenormierung des quadratischen Gitters dargestellt. Hier ist $b = 2$ und das renormierte Gitter enthält einen Viertel der ursprünglichen Anzahl Gitterpunkte. In Abbildung 2.33 ist eine alternative Methode zur Renormierung des quadratischen Gitters dargestellt, hier ist $b = \sqrt{2}$ und die Anzahl Gitterpunkte wird halbiert. Abbildung 2.34 zeigt die Renormierung des triangulären Gitters mit $b = \sqrt{3}$ und einem Drittel der ursprünglichen Gitterpunkte.

Abbildung 2.32: Blockrenormierung des quadratischen Gitters mit $b = 2$. Reproduziert aus [Bin+92].

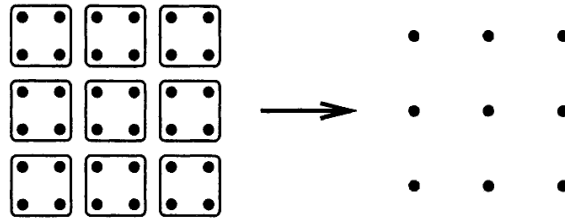


Abbildung 2.33: Blockrenormierung des quadratischen Gitters mit $b = \sqrt{2}$. Reproduziert aus [Bin+92].

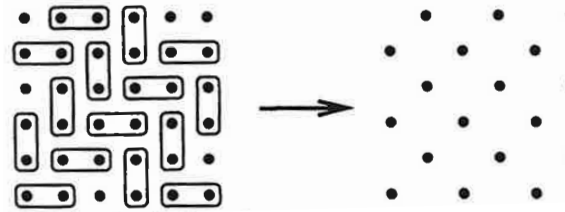
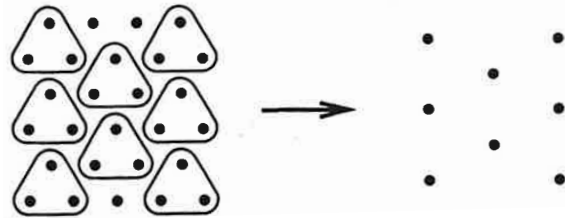


Abbildung 2.34: Blockrenormierung des triangulären Gitters mit $b = \sqrt{3}$. Reproduziert aus [Bin+92].



Wir betrachten ein Gittermodell mit einer skalaren Spinvariable s_i auf jedem Gitterpunkt i . Wir renormieren nun dieses Gitter. Für jeden Block k definieren wir neue Variablen $\sigma_k^{(1)}$, welche eine Funktion f der Spins im Block k sind. $\sigma_k^{(1)}$ sind sogenannte **Blockvariable**. Die Blockvariable repräsentiert unseren neuen, effektiven Freiheitsgrad. Die Menge der Gitterpunkte im Block k bezeichnen wir mit S_k . Somit ist

$$\sigma_k^{(1)} = f(\{s_i\}), \quad i \in S_k. \quad (2.138)$$

Wir ersetzen nun jeden Block durch einen einzigen Gitterpunkt

mit der Variable $\sigma_k^{(1)}$ und skalieren das Gitter auf die Grösse des ursprünglichen Gitters.

In der Blockspin-Renormierung wird diese Transformation des Gitters nun wiederholt angewendet. Wir bezeichnen die Blockvariablen nach n Renormierungen des Gitters mit $\sigma_k^{(n)}$, und analog ist

$$\sigma_k^{(n+1)} = f(\{\sigma_i^{(n)}\}), \quad i \in S_k. \quad (2.139)$$

Diese rekursive Definition, bei welcher die Variablen im $n+1$ -ten Schritt nur vom n -ten Schritt abhängen ist essenziell für den Renormierungsprozess. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Blockvariablen zu definieren. Für das Ising-Modell zum Beispiel stellt es sich als günstig heraus, für die Blockvariable den Wert zu wählen, welchen die Mehrheit der Spins im relevanten Block annehmen,

$$\sigma_k^{(1)} = \text{sign} \left(\sum_{i \in S_k} S_i \right), \quad (2.140)$$

wobei der Block so gewählt werden muss, dass er eine ungerade Anzahl Spins enthält. Diese Regel wird als **Mehrheitsprinzip** bezeichnet. Es muss bei der Wahl der Definition jedoch sichergestellt werden, dass die neuen Variablen die gleiche Wertemenge annehmen können wie die alten Variablen.

Kadanoff nahm an, dass sich die Kopplungskonstanten der Hamiltonfunktion des Systems unter der Renormierung des Gitters verändern, nicht aber ihre Form. Den ersten Punkt kann man nachvollziehen, indem man die Korrelationslänge ξ' im renormierten System betrachtet: gemessen im renormierten Gitterabstand ba ist

$$\xi' = \frac{\xi}{b} < \xi, \quad (2.141)$$

d.h. das System hat sich durch die Blockspintransformation vom kritischen Punkt entfernt, was mit einer Veränderung der Kopplungskonstanten einhergeht. Die zweite Annahme stellt sich aber als falsch heraus. Dies kann man sich durch die folgende Betrachtung klar machen. Beginnen wir mit einem System, bei welchem nicht die nächsten Nachbarn, sondern nur die übernächsten Nachbarn miteinander wechselwirken.

Die Annahme, dass auch die aus dem Renormierungsschritt hervorgehenden Blockspins nur mit ihren übernächsten Nachbarn wechselwirken, ist jedoch absolut unhaltbar. Wir sehen, dass sich die Form der Hamiltonfunktion selbst bei der Renormierung verändern kann. Umgekehrt können wir uns auch das Auftreten von next-to-nearest-neighbor Kopplungen unter Renormierung klarmachen, indem wir die Summe über die benachbarten Eckspins in Abb. 2.36

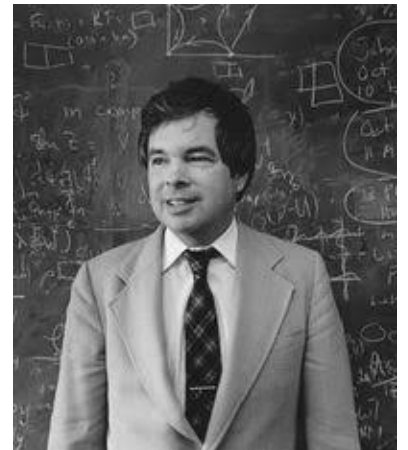
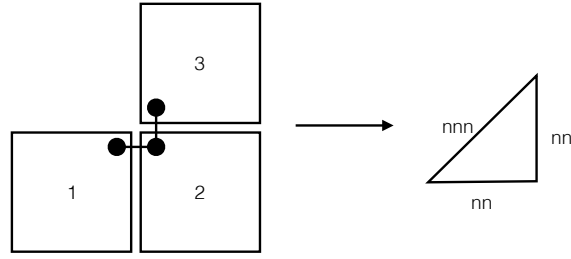


Abbildung 2.35: Kenneth Wilson (1936 - 2013), amerikanischer theoretischer Physiker, Nobelpreis 1982

Abbildung 2.36: Erscheinen von nnn-Kopplungen bei der Blockspinrenormierung im zweidimensionalen Isingmodell.



betrachten. Diese koppelt Spins in den Blocks 1 und 3 und führt zu einer effektiven Kopplung zwischen den Blockspins 1' und 3'.

Ebenso ist es plausibel, dass verschiedene ursprüngliche Hamiltonfunktionen nach mehrfacher Renormierung zu identischen Blockspin-hamiltonfunktionen führen können. Dies wurde von Wilson in seiner allgemeinen Theorie der Renormierungsgruppentransformation formalisiert.

2.8.2 Die Renormierungsgruppentransformation

Wir können nun allgemein eine **Renormierungsgruppentransformation** definieren. Wir werden sehen, dass der Fixpunkt dieser Abbildung das System am kritischen Punkt beschreibt. Wir beschreiben das Ausgangsmodell durch eine **reduzierte** Hamiltonfunktion $\tilde{H} = H/k_B T$. Das renormierte System wird durch eine neue reduzierte Hamiltonfunktion beschrieben, die **effektive Hamiltonfunktion**.

$$\tilde{H}' = \mathbf{R}[\tilde{H}]. \quad (2.142)$$

Der Renormierungsgruppenoperator $\mathbf{R}$ verringert die Anzahl Freiheitsgrade des Systems von N zu N' und ist im allgemeinen eine komplizierte, nichtlineare Transformation.⁵ Dies kann beispielsweise mittels einer Blockspin-Renormierung geschehen, oder im feldtheoretischen Kontext, den wir hier nicht besprechen. Der Skalierungsfaktor b ist allgemein durch

$$b^d = N/N' \quad (2.143)$$

definiert.

Betrachten wir als Beispiel Ising-Spins S_i auf einem quadratischen Gitter. Unsere Ausgangshamiltonfunktion $\tilde{H}_N$ hat die Form

$$\tilde{H}_N = NK_0 + \tilde{B} \sum_i S_i + K_1 \sum_{ij} S_i S_j + K_2 \sum_{ijk} S_i S_j S_k + \dots, \quad (2.144)$$

wobei alle Multinome in den S_i enthalten sind, welche mit der Symmetrie des Systems kompatibel sind. Die renormierte Hamiltonfunktion $\tilde{H}'_{N'}$ hat dieselbe Form, aber renormierte Kopplungskonstanten K'_k :

⁵ Die Bezeichnung *Renormierungsgruppe* hat historische Wurzeln. Tatsächlich bilden die Transformationen $\mathbf{R}_b$ eine *Halbgruppe*, da $\mathbf{R}_b$ kein Inverses hat, aber $\mathbf{R}_{b_1 b_2}[\tilde{H}] = \mathbf{R}_{b_1} \cdot \mathbf{R}_{b_2}[\tilde{H}]$.

$$\bar{H}'_{N'} = N'K'_0 + \bar{B}' \sum_i \sigma_i^{(1)} + K'_1 \sum_{ij} \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)} + K'_2 \sum_{ijk} \sigma_i^{(1)} \sigma_j^{(1)} \sigma_k^{(1)} + \dots \quad (2.145)$$

Waren gewisse Kopplungskonstanten K_k in der Ausgangshamiltonfunktion gleich null, so sind nun insbesondere die entsprechenden K'_k im allgemeinen ungleich null!

Eine zulässige Renormierungsgruppentransformation muss die Bedingung erfüllen, dass die Zustandssumme unter der Transformation unverändert bleibt:

$$Z_{N'}(\bar{H}') = Z_N(\bar{H}). \quad (2.146)$$

Die freie Energie bleibt daher auch gleich. Sie ist jedoch eine extensive Grösse. Die reduzierte freie Energie pro Spin, $\bar{f} = f/k_B T$, transformiert wie folgt:

$$\bar{f}(\bar{H}') = b^d \bar{f}(\bar{H}). \quad (2.147)$$

Wir haben bereits angesprochen, dass sich die Längenskalen im Gitter um den Faktor b reduzieren:

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = b^{-1} \vec{r}. \quad (2.148)$$

Impulse, welche die Dimension einer inversen Länge haben, transformieren als

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = b \vec{p}. \quad (2.149)$$

Die qualitativen Merkmale des kooperativen Verhaltens in einem System resultieren aus der iterativen Natur der Renormierungsgruppe. Es ist unser Ziel, die Fixpunkte $\bar{H}^*$ der Renormierungsgruppentransformation $\mathbf{R}$ (Eq. (2.142)) zu finden,

$$\mathbf{R}[\bar{H}^*] = \bar{H}^*. \quad (2.150)$$

Der Fixpunkt einer Transformation $\mathbf{R}$ ist eine Eigenschaft der Transformation selbst. Die Fixpunkthamiltonfunktion $\bar{H}^*$ wird durch Lösung der Fixpunktgleichung (2.150) bestimmt, in welcher die ursprüngliche Hamiltonfunktion nicht vorkommt. Am Fixpunkt ist das System invariant unter Skalentransformationen, eine Eigenschaft, welche das Verhalten am kritischen Punkt charakterisiert. In diesem Zusammenhang betrachten wir das Verhalten der Korrelationslänge. Am Fixpunkt muss sie auf sich selbst abgebildet werden,

$$\xi' = \xi \equiv \xi^*. \quad (2.151)$$

Aufgrund von Gl. (2.148) transformiert ξ jedoch wie

$$\xi' = b^{-1} \xi. \quad (2.152)$$

Dies kann nur dann mit Gl. (2.151) konsistent sein, wenn ξ unendlich ist, was das erwartete Verhalten am kritischen Punkt ist, oder trivial gleich null.

2.8.3 Renormierungsgruppenflüsse, Fixpunkte und Universalität

Wir haben zuvor das Konzept der effektiven Hamiltonfunktion eingeführt, welche jeweils von einer Anzahl Parametern oder Kopplungskonstanten $K_1, K_2, \dots$ abhängt:

$$H'[\{s\}, \{K_n\}] = \sum_n K_n \mathcal{O}_n[s]. \quad (2.153)$$

Wir können uns nun den Raum der Hamiltonfunktionen vorstellen, in welchem ein Punkt mit Ortsvektor $\vec{K}$ eine effektive Hamiltonfunktion mit den dazugehörigen Parametern repräsentiert. Die Parameter K_n sind die Koordinaten in diesem Raum. Das Ising-Modell ohne externes Feld hat zunächst nur die Grösse $K_1 = \beta J$ als freien Parameter. Mit externem Feld ist der Parameterraum zweidimensional mit Koordinaten βJ und $\tilde{B} = \beta B$.

Während Kadanoff fälschlicherweise annahm, dass die *Form* der Hamiltonfunktion unter der Renormierung unverändert bleibt, erkannte Wilson, dass die effektive Hamiltonfunktion im Laufe der Renormierung eine unendliche Anzahl von Kopplungen K_n erhält, welche *mit der Symmetrie des Systems konsistent* sind, selbst wenn die ursprüngliche Hamiltonfunktion nur wenige Terme enthielt. Für das Beispiel des Ising-Modells bedeutet dies (wie wir bereits gesehen haben), dass selbst wenn wir nur mit der nächste-Nachbarn-Wechselwirkung (Kopplungskonstante βJ) angefangen haben, die effektive Hamiltonfunktion auch Wechselwirkungen mit zweiten und weiter entfernten Nachbarn enthält, sowie Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Spins. Das heisst, dass selbst Kopplungskonstanten K_n , die ursprünglich gleich Null waren nach einigen Renormierungsschritten ungleich Null sein können.

Die Renormierungsgruppentransformation $\mathbf{R}$ lässt uns in diskreten Schritten im Parameterraum herumspringen. Bei jeder Iteration werden die Werte der Parameter, welche in der effektiven Hamiltonfunktion erscheinen durch neue ersetzt, und unser System legt eine bestimmte Bahn im Parameterraum zurück. Man spricht hier vom **Fluss** unter der Renormierungsgruppe (auf Englisch *renormalization group flow* oder kurz *RG flow*).

Wie bereits erwähnt hat die Renormierungsgruppe Fixpunkte, bei denen das System unter einer Transformation $\mathbf{R}$ unverändert bleibt. Fixpunkte können als **attraktiv** (oder anziehend), **repulsiv** (abstossend) und **gemischt** klassifiziert werden. *Alle* Hamiltonfunktionen in der Umgebung eines attraktiven Fixpunktes streben diesen Fixpunkt unter Renormierungsgruppentransformationen an. Im Falle des repulsiven Fixpunktes strebt *keine* der Hamiltonfunktionen in der Umgebung des Fixpunktes diesen Fixpunkt an. Ein gemischter Fixpunkt wird von Hamiltonfunktionen in gewissen Richtungen

angestrebt, in anderen jedoch nicht. Abbildung 2.37 zeigt einen Fluss

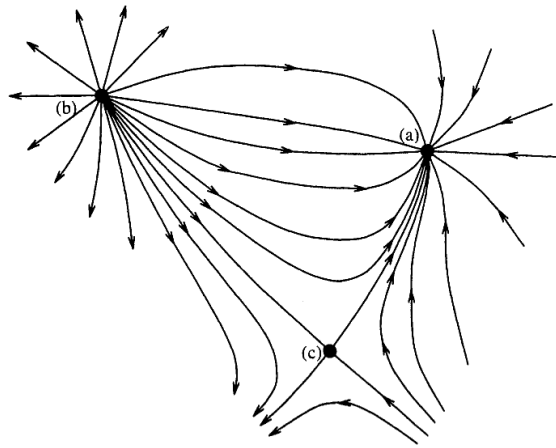


Abbildung 2.37: Fixpunkte unter dem Renormierungsgruppenfluss im Parameterraum. (a) Anziehender Fixpunkt. (b) Abstossender Fixpunkt. (c) Gemischter Fixpunkt. Reproduziert aus [Bin+92].

im Parameterraum mit den drei Klassen von Fixpunkten.

Zur Illustration dieser Konzepte betrachten wir im folgenden ein Beispiel der Blockspinrenormierung im zweidimensionalen Ising-Modell auf dem quadratischen Gitter (siehe Abbildungen 2.38, 2.39 und 2.40). Schwarze Quadrate stehen für Spin 1 und weisse für Spin -1 . In einer Transformation werden jeweils Gruppen von 3×3 Spins zu einem Block zusammengefasst, die neue Blockvariable erhält ihren Wert nach dem Mehrheitsprinzip. Die Systemgrösse wird bei dieser Transformation um den Faktor 3 reduziert.

Beginnen wir mit einer Ausgangstemperatur *oberhalb* der kritischen Temperatur (siehe Abbildung 2.38), so zerstört die Skalentransformation die kurzreichweitige Ordnung der Ausgangskonfiguration. Die Spins sind nach wenigen Schritten komplett unkorreliert. Dies ist der Fall in einem System bei $T = \infty$. Das System fließt unter der Renormierungsgruppentransformation somit von T_c weg zu $T = \infty$. Dies gilt für alle Temperaturen $T > T_c$, benötigt aber mehr Renormierungsschritte, je näher bei T_c der Prozess begonnen wird.

Beginnen wir hingegen mit einer Ausgangstemperatur *unterhalb* der kritischen Temperatur (siehe Abbildung 2.39), so fließt das System unter der Renormierung zum komplett geordneten Zustand, was $T = 0$ entspricht. Die Fluktuationen finden relativ zum geordneten Grundzustand statt und werden unter der Renormierung unterdrückt.

Bei $T = T_c$ hingegen (siehe Abbildung 2.40) bleibt das System invariant unter der Renormierungsgruppentransformation, in dem Sinne, dass die verschiedenen Spinkonfigurationen statistisch gesehen gleich sind. Am kritischen Punkt gibt es Fluktuationen in allen Längenskalen, dies ist auch nach mehreren Renormierungsschritten

Abbildung 2.38: Blockspinrenormierung im $2d$ Ising-Modell bei $T = 1.22T_c$. Schwarze Quadrate stellen Spin $+1$ dar, weiße Spin -1 . Die Spins sind nach jedem Renormierungsschritt weniger korreliert. Reproduziert aus Kenneth G. Wilson, Scientific American 241, 158 - 179 (1979).



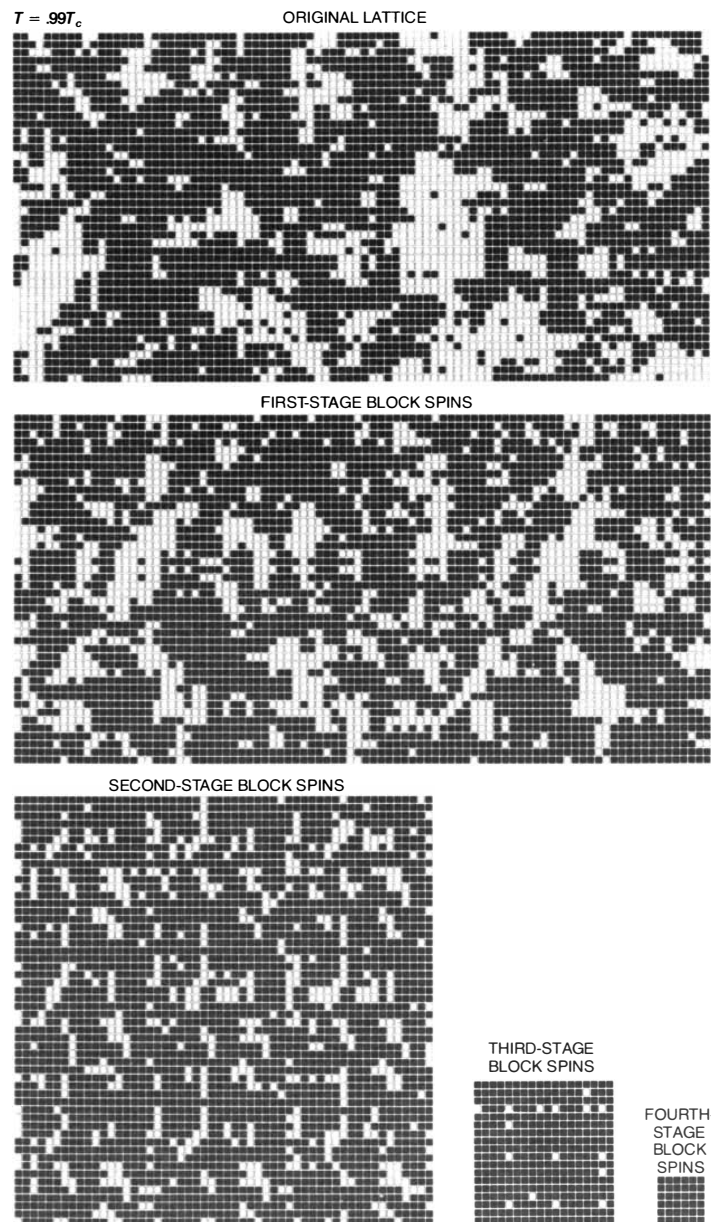


Abbildung 2.39: Blockspinrenormierung bei $T = 0.99T_c$. Die Abweichung vom geordneten Zustand wird in jedem Renormierungsschritt geringer. Reproduziert aus Kenneth G. Wilson, Scientific American 241, 158 - 179 (1979).

stets der Fall.

Wir sehen anhand dieses Beispiels, dass nicht nur $T = T_c$ sondern auch $T = \infty$ und $T = 0$ Fixpunkte der Renormierungsgruppentransformation sind. $T = \infty$ ist der **Hochtemperaturfixpunkt** und $T = 0$ der **Tieftemperaturfixpunkt**. Beides sind anziehende Fixpunkte, zu welchen das System unter der Renormierungsgruppentransformation hinfließt. Der **kritische** Fixpunkt $T = T_c$ hingegen erweist sich als gemischter Fixpunkt. Er ist anziehend auf einer sogenannten **kritischen Fläche** (oder kritischen Mannigfaltigkeit) im Parameterraum, aber abstossend orthogonal dazu.

Das letzte wichtige Konzept, welches wir benötigen um die volle Stärke der Renormierungsgruppenmethode zu ersehen, ist das Konzept der relevanten, irrelevanten und marginalen Observablen bezüglich eines Fixpunktes.

Falls die Kopplung K_n einer Observablen in der Nähe eines bestimmten Fixpunktes beim Übergang zu grösseren Skalen im Rahmen einer Renormierungsgruppentransformation stets zunimmt, so ist sie eine **relevante** Observable. Nimmt die Kopplung beim Übergang zu grösseren Skalen stets ab, so handelt es sich um eine **irrelevante** Observable. Falls keiner der obigen Fälle zutrifft, spricht man von einer **marginalen** Observable. Die Richtungen, welche die kritische Fläche aufspannen entsprechen den irrelevanten Observablen. Die Richtungen ausserhalb der kritischen Fläche entsprechen relevanten Observablen. Die **Kodimension** der kritischen Fläche (Anzahl Dimensionen des gesamten Parameterraums minus Anzahl Dimensionen der kritischen Fläche) entspricht der Anzahl relevanter Operatoren. Marginale Observable ergeben logarithmische Korrekturen zum Skalierungsverhalten.

Für das *makroskopische* Verhalten sind nur relevante Operatoren wichtig. In der Praxis stellt sich heraus, dass in typischen Systemen nach hinreichend vielen Renormierungsschritten nur sehr wenige Operatoren übrig bleiben, da nur sie relevant sind. Dies erklärt schlussendlich auch, weshalb es im Rahmen der Thermodynamik ausreicht, ein System, welches mikroskopisch aus $\sim 10^{23}$ Teilchen besteht (und durch ebenso viele Operatoren beschrieben wird) mit nur einer Handvoll thermodynamischer Variablen zu beschreiben. Die Robustheit und allgemeine Anwendbarkeit der Thermodynamik ist also mittels Renormierungsgruppentheorie erklärbar!

Das Verhalten der verschiedenen Observablentypen unter Renormierung erklärt auch die erstaunliche Ähnlichkeit der kritischen Exponenten in den verschiedensten Systemen mit kontinuierlichen Phasenübergängen: werden die Systeme durch die gleiche Anzahl und die gleichen Typen (bezüglich des Skalierungsverhaltens) relevanter Observabler beschrieben, gehören sie zur selben Univer-

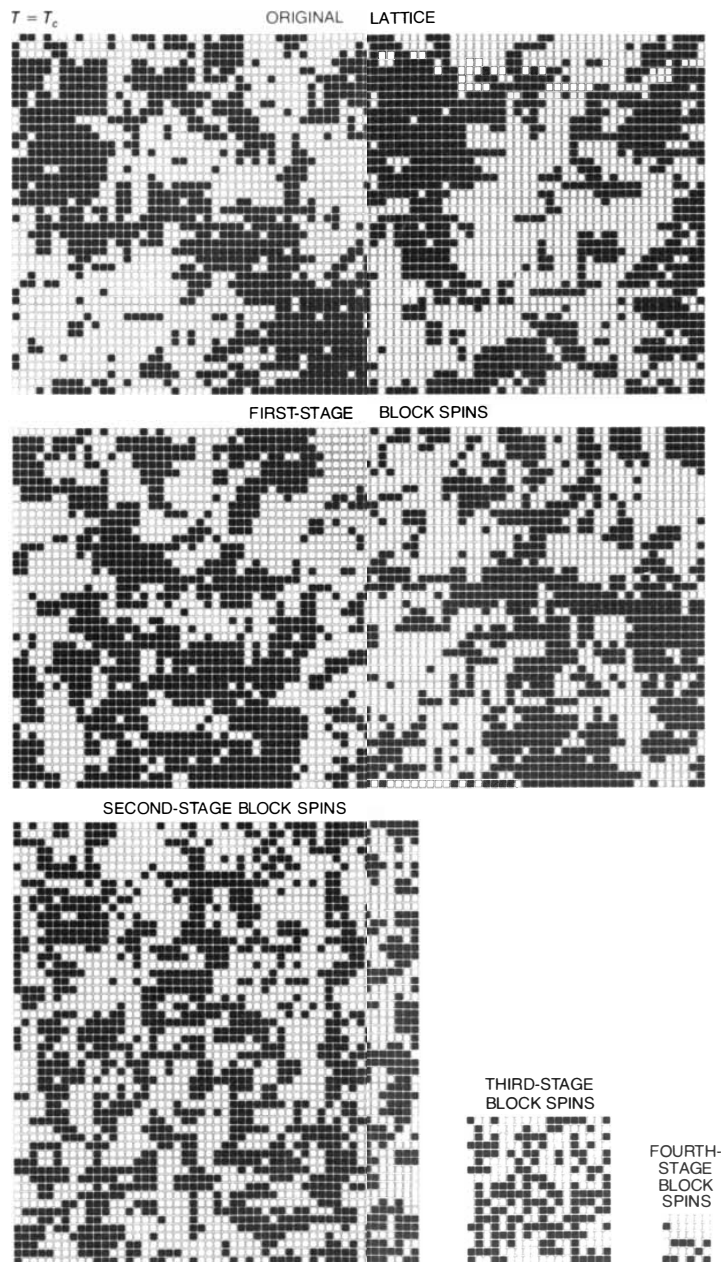
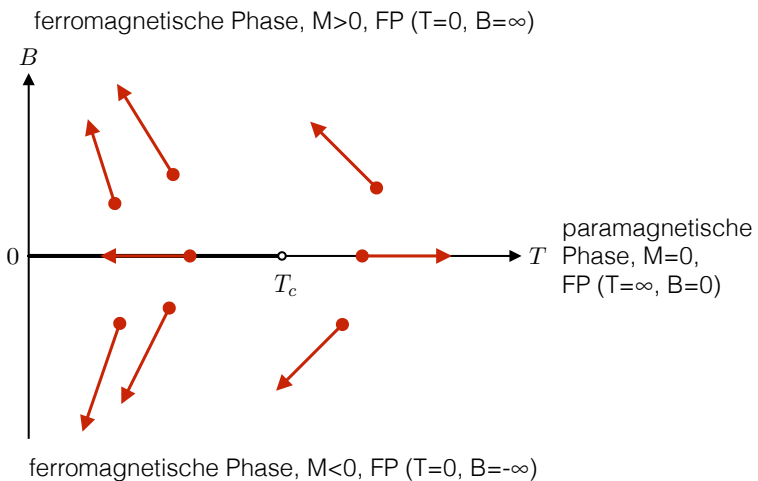


Abbildung 2.40: Blockspinrenormierung bei $T = T_c$. Das System sieht auf allen Längenskalen ähnlich aus, die Spinkonfigurationen sind statistisch äquivalent. Reproduziert aus Kenneth G. Wilson, Scientific American 241, 158 - 179 (1979).

salitätsklasse. Diese quantitative und qualitative Begründung der Unterteilung der verschiedenen Modelle in Universalitätsklassen ist einer der Haupterfolge der Renormierungsgruppentheorie.

Die *globalen* Eigenschaften des Renormierungsgruppenflusses bestimmen die Struktur des Phasendiagramms. Die Grundidee ist einfach: Wir beginnen an einem bestimmten Punkt im Raum der Kopplungskonstanten (d.h. im Phasendiagramm) und bestimmen den Fixpunkt, dem dieser Punkt unter wiederholten Renormierungsgruppentransformationen zustrebt. Alle Punkte im Parameterraum, also alle Modelle, welche demselben Fixpunkt zustreben gehören zur gleichen Universalitätsklasse. Der Systemzustand am Fixpunkt entspricht der Phase, in welcher sich der Ausgangspunkt befindet. Das kooperative Verhalten des Systems wird durch die verschiedenen Fixpunkte bestimmt, und im Anziehungsbecken (*Domäne*) des jeweiligen Fixpunktes gilt jeweils separat Universalität. Dies ist schematisch in Abbildung 2.41 für einen einfachen Ferromagneten dargestellt.

Abbildung 2.41: Phasendiagramm des Ferromagneten mit RG-Fluss von verschiedenen Ausgangspunkten



In Tabelle 2.6 sind die verschiedenen Typen von Fixpunkten unter dem Renormierungsgruppenfluss anhand ihrer Kodimension klassifiziert. Die Anzahl relevanter Richtungen kann als die Anzahl Parameter im System interpretiert werden, welche wir festlegen müssen, um das System in den Fixpunkt zu bringen.

Kodim.	Wert von ζ	Typ	Physikalische Domäne	Beispiel (Ferromagnet)	Anziehungsbecken
0	0	Sink	makroskopische Phase	$B = \pm\infty, T = 0$	$(B \gtrless 0, T)$
1	0	diskreter Fixpunkt	Koexistenzfläche (Phasengrenze)	$B = 0, T = 0$	$(B = 0, T < T_c)$
1	0	kontinuierlicher Fixpunkt	makroskopische Phase	paramag. Fixpkt, $B = 0, T = \infty$	$(B = 0, T > T_c)$
2	∞	kritischer Fixpunkt	kritische Fläche	kritischer Punkt $B = 0, T = T_c$	$(B = 0, T = T_c)$
2	0	Tripelpunkt	Tripelpunkt		
> 2	∞	multikritischer Punkt	multikritischer Punkt		
> 2	0	multipler Koexistenz-FP	multiple Koexistenz		

Tabelle 2.6: Klassifizierung der Fixpunkte anhand der Kodimension der kritischen Fläche

Quellennachweis

Dieser Teil folgt in groben Zügen [Yeo92], mit zusätzlichem Material aus [Gol92] und [Bin+92]. Der erste Teil von [Car96] präsentiert das Material teils von einem anderen Blickwinkel und bildet eine gute komplementäre Lektüre.

Literatur

- [Yeo92] J. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford Science Publications. Oxford: Oxford University Press, 1992. ISBN: 0-19-851730-0.
- [Gol92] N. Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Frontiers in Physics. Oxford: Oxford University Press, 1992. ISBN: 0-201-55409-7.
- [Bin+92] J. Binney, N. Dowrick, A. Fisher und M. Newman. *The Theory of Critical Phenomena*. Westview Press, 1992. ISBN: 0-19-851393-3.
- [Car96] J. Cardy. *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*. Cambridge Lecture Notes in Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. ISBN: 0-521-49959-3.