Phasenübergänge und kritische Phänomene

Owe Philipsen

Goethe-Universität Frankfurt am Main – Sommersemester 2025

Version: 11. Juli 2025

Inhaltsverzeichnis

1 Erinnerung Thermodynamik + Statistische Physik **4**
- 1.1 Thermodynamische Begriffe . . . 4
- 1.2 Hauptsätze der Thermodynamik . . . 5
- 1.3 Thermodynamische Potenziale . . . 5
- 1.4 Abhängigkeit von der Teilchenzahl . . . 7
- 1.5 Bedingungen für Gleichgewicht und Stabilität . . . 9
- 1.6 Phasengleichgewicht und Phasendiagramme . . . 10
- 1.7 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen . . . 12
- 1.8 Kritische Endpunkte . . . 15
- 1.9 Van der Waals-Zustandsgleichung und Flüssig-Gas-Übergang . . . 18
- 1.10 Quantenstatistische Mechanik . . . 22
- 1.11 Phasenübergänge aus der Zustandssumme . . . 25

2 Einige Spinmodelle **29**
- 2.1 Das Ising Modell . . . 29
- 2.2 Äquivalenz des Ising-Modells mit anderen Modellen . . . 31
- 2.3 Verallgemeinerungen des Ising-Modells . . . 32
- 2.4 Potts-Modelle . . . 33
- 2.5 XY- und Heisenberg-Modelle . . . 33

3 Das Ising-Modell **34**
- 3.1 Symmetrien . . . 34
- 3.2 Existenz von Phasenübergängen . . . 35
  - 3.2.1 $T = 0$ . . . 35
  - 3.2.2 $T \neq 0, d = 1$ . . . 35
  - 3.2.3 $T \neq 0$, $d = 2$ . . . 36
  - 3.2.4 Unmöglichkeit von Phasenübergängen in endlichem Volumen 37
- 3.3 Spontane Symmetriebrechung . . . 37
- 3.4 Ausblick: Kontinuierliche Systeme . . . 39
- 3.5 Lösung des Ising-Modells in $d = 1$ . . . 40
- 3.6 Lösung über die Transfermatrix . . . 41
- 3.7 Phasenübergang gemäß der exakten Lösung . . . 43
- 3.8 Thermodynamische Eigenschaften . . . 44
- 3.9 Räumliche Korrelationen . . . 45
  - 3.9.1 Korrelationsfunktion mit Ad Hoc Methode . . . 45
  - 3.9.2 Korrelationsfunktion über die Transfermatrix . . . 47
- 3.10 Verallgemeinerung der Transfermatrix . . . 48

4 Kritische Phänomene **50**
- 4.1 Phänomenologie . . . 50
- 4.2 Potenzgesetze und Reskalierung . . . 53
- 4.3 Korrelationsfunktion und Fluktuations-Dissipations-Theorem . . . 54

4.4 Die Skalierungshypothese 55

5 Mean-Field-Theorie und Landau-Theorie **58**
5.1 Mean-Field-Theorie für das Ising-Modell 58
5.2 Mean-Field-Theorie für Flüssig-Gas-Übergang 61
5.3 Gemeinsamkeiten von Mean Field Theorien 65
5.4 Landau-Theorie 66
5.4.1 Phasenübergänge 2. Ordnung 66
5.4.2 Phasenübergänge 1. Ordnung 68
5.4.3 Landau-Theorie für trikritische Punkte 70
5.5 Inhomogene Systeme und Blockspins 73
5.6 Interpretation der Landau freien Energie 75
5.7 Erinnerung Funktionalableitung: 77
5.8 Fluktuationen und Korrelationen 78
5.9 Berechnung der Korrelationsfunktion 79
5.10 Gültigkeit der Landau-Theorie: Ginzburg-Kriterium 81
5.11 Funktionalintegrale 83
5.12 Landau freie Energie aus der Hamiltonfunktion 86
5.13 Das Gauß-Modell oder die Gauß-Näherung 88

6 Die Renormierungsgruppe **91**
6.1 Blockspin-Transformationen 91
6.2 Blockspintrafo im 1d Ising-Modell 93
6.3 Renormierungsgruppentransformationen 95
6.4 Fixpunkte und skalierende Felder 97
6.5 Skalierungsverhalten und kritische Exponenten 99
6.6 RG-Gleichungen in differentieller Form 100
6.7 Formulierung für kontinuierliche Systeme 101
6.8 Anwendung auf das Gauß-Modell 103

Phasenübergänge:

- Historisches Gebiet der Physik: Erscheinungsformen der Materie
- Modernes Gebiet der Physik: kritische Phänomene
- Vertreten in allen Disziplinen der Physik:
  kondensierte Materie, Teilchenphysik, Kosmologie
- Vollständige Beschreibung: Quantenfeldtheorie und Renormierungsgruppe

Phasen:

- Zustandsformen desselben Stoffs, abhängig von äußeren Bedingungen
- Makroskopische Observable, durch deren unterschiedliche Werte sich Phasen unterscheiden, heißen Ordnungsparameter; Beispiele:

  1. Dichte: Gas, Flüssigkeit, Festkörper
  2. Magnetisierung: Para-, Ferro-, Antiferromagnet
  3. El. Diploment: Paraelektrikum, Ferroelektrikum
  4. El. Leitfähigkeit: Isolator, Metall, Supraleiter
  5. Viskosität: Flüssigkeit, Supraflüssigkeit
  6. Kristallstruktur: Festkörper
  7. Vakuumstruktur: QFT

- Phasenübergänge: Wechsel zwischen Zustandsformen eines Stoffes in sogenannten kritischen Bereichen thermodynamischer Variablen wie $T, P, .\vec{H}$ etc.

1 Erinnerung Thermodynamik + Statistische Physik

1.1 Thermodynamische Begriffe

- Thermodynamisches System: makroskopisch, Teilchenzahl $N \sim 10^{23}$
- Zustandsgrößen, thermodynamische Parameter: $P, V, T, \mathbf{H}, \mathbf{M}, \ldots ...$
  experimentell definiert, systemabhängig
- thermodynamisches Gleichgewicht: thermodynamischer Zustand ändert sich nicht (mehr) mit der Zeit
- Zustandsgleichung: Beziehung zwischen Zustandsgrößen, z.B. $f(P, T, V) = 0$
- mechanische Arbeit: $dW = PdV$ (Gase, Flüssigkeiten),
  $dW = -\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ (Magnete)

- Wärmemenge. $\Delta Q = C\Delta T$ wird absorbiert, wenn T steigt ohne dass Arbeit verrichtet wird; C spezifische Wärme, stoffabhängig
- Temperatur T: definierte Größe, z.B. durch ideales Gas, $PV = Nk_BT$
- Extensive/intensive Zustandsgrößen: proportional zu/unabhängig von Substanzmenge
- Entropie: $\Delta S = \Delta Q/T$ bei reversibler Zustandsänderung

1.2 Hauptsätze der Thermodynamik

1.HS: Für beliebige Zustandsänderungen zwischen gegebenen Zuständen A, B ist

$$dE = dQ - dW, \quad \int_A^B dE \quad \text{wegunabhängig} \tag{1.1}$$

dW, dQ sind *keine* vollständigen Differnziale, dE innere Energie des Systems, extensiv

2.HS Für beliebige Zustandsänderungen ist

$$dQ \leqslant TdS \qquad \text{Gibbs'sche Formulierung}$$

$$\int_A^B dS \geqslant \int_A^B \frac{dQ}{T} \tag{1.2}$$

Gleichheitszeichen gilt bei reversiblen Prozessen

Für isolierte Systeme ist $dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad S(B) - S(A) \geqslant 0$

$\Rightarrow$ Irreversible Prozesse vergößern die Entropie von isolierten Systemen

$\Rightarrow$ Gleichgewichtszustand eines isolierten Systems hat maximale Entropie

Zusammen mit 1.HS:

$$TdS \geqslant dE + dW \tag{1.3}$$

1.3 Thermodynamische Potenziale

Reversibler Prozess: $dE = TdS - PdV, \quad \Rightarrow E = E(V, S)$

Verallgemeinerung: erlaube Teilchenaustausch zwischen System und Umgebung

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i N_i, \qquad E = E(S, V, N_i) \tag{1.4}$$

N_i Teilchenzahl der Teilchensorte i, μ_i chemische Potenziale

Andere thermodynamische Potenziale durch Legendre-Trafo:

Helmholtz freie Energie:

$$\begin{aligned} F &= E - TS \\ dF &= \cancel{TdS} - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \; \cancel{-TdS} - SdT \\ F &= F(V, T, N_i) \end{aligned} \tag{1.5}$$

Bei isothermer Zustandsänderung und fester Teilchenzahl ist F gleich dem Negativen der maximal durch das System verrichteten Arbeit:

$$\Delta W \leqslant -\Delta E + T\Delta S = -\Delta F \tag{1.6}$$

Für ein mechanisch isoliertes System bei konstanter Temperatur ist der Gleichgewichtszustand der Zustand mit minimaler Helmholtz freier Energie

Gibbs freie Energie (freie Enthalpie):

$$\begin{aligned} G &= F + PV \\ dG &= \cancel{-PdV} + \sum_i \mu_i dN_i - SdT + VdP \; \cancel{+PdV} \end{aligned} \tag{1.7}$$

$$G = G(P, T, N_i) \tag{1.8}$$

Für ein mechanisch isoliertes System bei konstantem Druck ist der Gleichgewichtszustand der Zustand mit minimaler Helmholtz freier Energie

Magnetische Systeme:

Modelliert durch magnetische Momente (Spins) auf Gitterplätzen, die sich in äußeren Feldern ausrichten (kein Teilchenaustausch!)

Arbeit $dW = -\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{H}, T) &= E(S, \mathbf{M}) - TS - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \\ dG &= -SdT - \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \\ &\text{etc.} \end{aligned} \tag{1.9}$$

Maxwell-Relationen:

Betrachte freie Energie eines 1-komponentigen PVT-Systems:

$$dF = -SdT + PdV + \mu dN \tag{1.10}$$

$$\Rightarrow \quad \Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_{N,V} = -S \ , \quad \Big(\frac{\partial F}{\partial V}\Big)_{N,T} = -P \ , \quad \Big(\frac{\partial F}{\partial N}\Big)_{T,V} = \mu \tag{1.11}$$

Für eindeutige, mindestens zweimal stetig differenzierbare Funktionen $f(x, y)$ ist die Reihenfolge der partiellen Ableitungen gleichgültig,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \tag{1.12}$$

Daraus folgen die Maxwell-Relationen:

$$\begin{aligned} \Big(\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_{T,N} &= \Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_{N,V} \\ \Big(\frac{\partial S}{\partial N}\Big)_{V,T} &= -\Big(\frac{\partial \mu}{\partial T}\Big)_{N,V} \\ \Big(\frac{\partial P}{\partial N}\Big)_{V,T} &= -\Big(\frac{\partial \mu}{\partial V}\Big)_{T,N} \end{aligned} \tag{1.13}$$

Antwortfunktionen:

Beschreiben die Reaktion eines Systems auf Änderung äußerer Parameter;
entsprechen 2. Ableitungen thermodynamischer Potenziale

Bsp. 1-komponentiges PVT-System:

$$\text{spez. Wärme} \quad C_V = \Big(\frac{\partial Q}{\partial T}\Big)_V = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V = T\Big(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\Big)_V \tag{1.14}$$

$$C_P = \Big(\frac{\partial Q}{\partial T}\Big)_P = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_P = T\Big(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\Big)_P \tag{1.15}$$

$$\text{spez. Kompressibilität} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T = -\frac{1}{V}\Big(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\Big)_T \tag{1.16}$$

$$\text{therm. Expansionskoeffizient} \quad \alpha = \frac{1}{V}\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_{P,N} = \frac{1}{V}\Big(\frac{\partial}{\partial T}\Big(\frac{\partial G}{\partial P}\Big)_T\Big)_P \tag{1.17}$$

1.4 Abhängigkeit von der Teilchenzahl

E, S, F, G additiv/extensiv; T, P intensiv

Annahme (o.B.d.A): System besteht nur aus einer Teilchensorte

Additivität: bei Änderung der Materiemenge (Teilchenzahl N) um einen Faktor α ändert sich eine additive Größe um denselben Faktor
$\Rightarrow$ homogene Funktionen ersten Grades bezüglich der additiven Variablen

Bsp: $E = E(S, V)$; E additiv, S, V additiv

$$\Rightarrow E(S, V) = \alpha \, f\Big(\frac{S}{\alpha}, \frac{V}{\alpha}\Big) \tag{1.18}$$

Für $V = \alpha V^{'}$ ist $S = \alpha S^{'}$ und $E = \alpha E^{'}$

Sei $\alpha = \frac{N}{N^{'}}$, mit $N^{'}$ als fester Bezugsgröße, $N^{'} = 1$

$\Rightarrow E(S, V, N) = Nf(\frac{S}{N}, \frac{V}{N})$

Alternative Form: $E(\alpha S, \alpha V) = \alpha E(S, V)$

Analog (mit jeweils einer anderen Funktion f):

$$\text{freie Energie:} \quad F(N, V, T) = Nf(\frac{V}{N}, T) \tag{1.19}$$

$$\text{freie Enthalpie:} \quad G(N, P, T) = Nf(P, T) \tag{1.20}$$

Wegen $dE = TdS - PdV + \mu dN$ ist

$$\mu \equiv \Big(\frac{\partial E}{\partial N}\Big)_{S,V} \qquad \text{chemisches Potenzial} \tag{1.21}$$

Entsprechend:

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \tag{1.22}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \tag{1.23}$$

Dann gilt auch:

$$\Rightarrow \mu = \Big(\frac{\partial F}{\partial N}\Big)_{T,V} = \Big(\frac{\partial G}{\partial N}\Big)_{P,T} \tag{1.24}$$

Physikalische Bedeutung von μ aus (1.20) :

$$\mu = \Big(\frac{\partial G}{\partial N}\Big)_{P,T} = f(P, T) = \frac{G}{N} \tag{1.25}$$

Das chemische Potenzial entspricht der freien Enthalpie pro Teilchen $\Rightarrow$ als Funktion von P, T unabhängig von N

$$\Rightarrow \quad \text{Gibbs-Duhem-Relation} \quad d\mu = -sdT + vdP, \qquad s = \frac{S}{N}, v = \frac{V}{N} \tag{1.26}$$

Thermodynamisches Potenzial mit unabhängiger Variable μ :

$$d(\mu N) = \mu dN + Nd\mu \tag{1.27}$$

$$\Rightarrow d(F - \mu N) = -SdT - PdV - Nd\mu \tag{1.28}$$

Def:

$$\Omega \equiv F - \mu N = F - G = E - TS - (E + PV - TS) = -PV \tag{1.29}$$

$$\Rightarrow \Omega(V,T,\mu), \quad d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV \tag{1.30}$$

$$\Rightarrow N = -\Big(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big)_{T,V} = V\Big(\frac{\partial P}{\partial\mu}\Big)_{T,V} \tag{1.31}$$

N entspricht jetzt der mittleren Teilchenzahl in V bei T, gemittelte Größe!

$$S = -\Big(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\Big)_{V,\mu}, \quad P = -\Big(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\Big)_{T,\mu} \tag{1.32}$$

Für irreversible Prozesse:

$$dE + PdV - \mu dN < TdS \tag{1.33}$$

$$dE + PdV - \mu dN - TdS < 0 \tag{1.34}$$

Prozesse mit T, V, μ konst:

$$d(E - TS - \mu N) = d(F - \mu N) = d\Omega < 0 \tag{1.35}$$

Das thermodynamische Potenzial Ω ist im Gleichgewicht bezüglich Zustandsänderungen mit festem T, V, μ minimal

1.5 Bedingungen für Gleichgewicht und Stabilität

Gegeben seien zwei PVT-Systeme $(E_1, V_1; E_2, V_2)$ in thermischem Kontakt und thermodynamischem Gleichgewicht mit $E = E_1 + E_2, \quad V = V_1 + V_2$ fest

Gesamtentropie: $S = S_1(E_1, V_1) + S(E_2, V_2) \quad \Rightarrow \quad$ Maximum!

$$\begin{aligned} dS &= \Big(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big)_{V_1} dE_1 + \Big(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big)_{V_2} dE_2 + \Big(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\Big)_{E_1} dV_1 + \Big(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\Big)_{E_2} dV_2 \\ &= \left[\Big(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big)_{V_1} - \Big(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big)_{V_2}\right] dE_1 + \left[\Big(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big)_{V_1} - \Big(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big)_{V_2}\right] dV_1 \\ &\stackrel{!}{=} 0 \end{aligned} \tag{1.36}$$

Wegen $dE_i = T_i dS_i - P_i dV_i$ ist dann

$$dV_1 = 0: \qquad \Big(\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\Big)_{V_1} = \Big(\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\Big)_{V_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \tag{1.37}$$

$$dE_1 = 0: \qquad \Big(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\Big)_{E_1} = \Big(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\Big)_{E_2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \tag{1.38}$$

oder

$$T_1 = T_2 \qquad P_1 = P_2 \tag{1.39}$$

Falls zusätzlich Teilchenaustausch zwischen den Untersystemen (1 Sorte)

$$\mu_1 = \mu_2 \tag{1.40}$$

1.6 Phasengleichgewicht und Phasendiagramme

Gegeben sei ein System aus einem Stoff, z. B. PVT-System, Stoffmenge N

Gleichgewichtszustand durch zwei beliebige thermodyn. Variablen bestimmt

Aber: Zustand muss nicht homogen sein, kann in zwei sich berührende homogene Teilsysteme zerfallen $\Rightarrow$ Phasen

Bedingungen für zwei Phasen im Gleichgewicht ($\hat{=}$ Untersysteme):

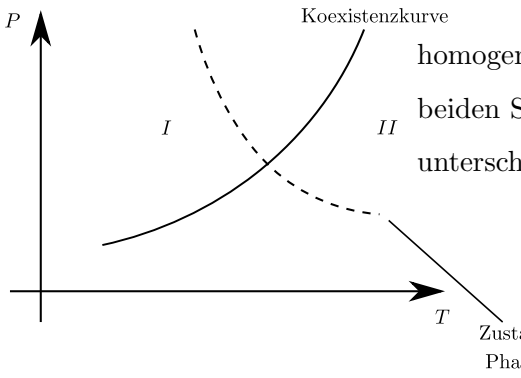
$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2$

Wähle P, T als Variable

$\Rightarrow \mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$ im Phasengleichgewicht

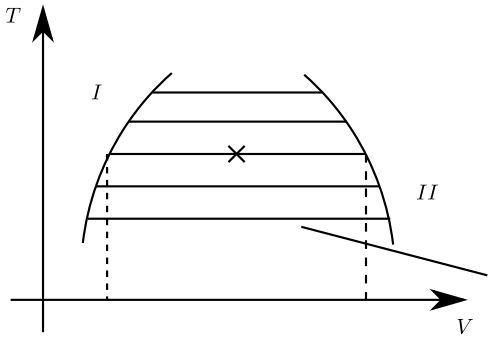
$\Rightarrow$ Phasengleichgewicht ist nicht für beliebiges P, T möglich!
Vorgabe der einen Variablen bestimmt die andere; $\Rightarrow$ 1 Gleichung, 2 Unbekannte

$\Rightarrow$ Koexistenzkurve im PT-Diagramm



homogene Zust. des Systems auf beiden Seiten der Kurve; unterscheiden sich in V, $\frac{N}{V}$

TV-Diagramm:



homogene Zust. I, II

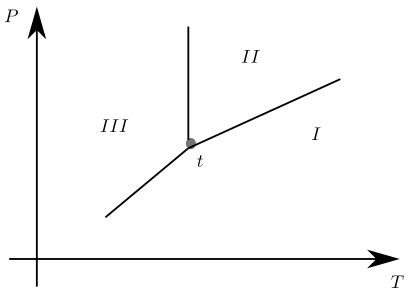
Gleichgewicht dreier Phasen:

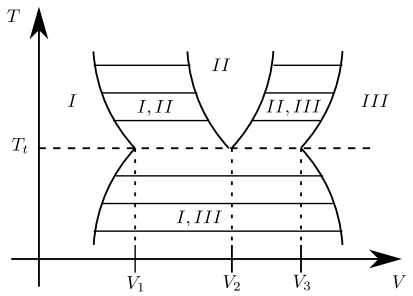
$P_1 = P_2 = P_3$; $T_1 = T_2 = T_3$; $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$

$\Rightarrow \mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T)$

$\Rightarrow$ 2 Gl. 2 Unbekannte $\Rightarrow$ Lsg. einzelne Wertepaare (P_t, T_t) Tripelpunkte

$\hat{=}$ Schnittpunkte von Koexistenzkurven von jeweils zwei der drei Phasen



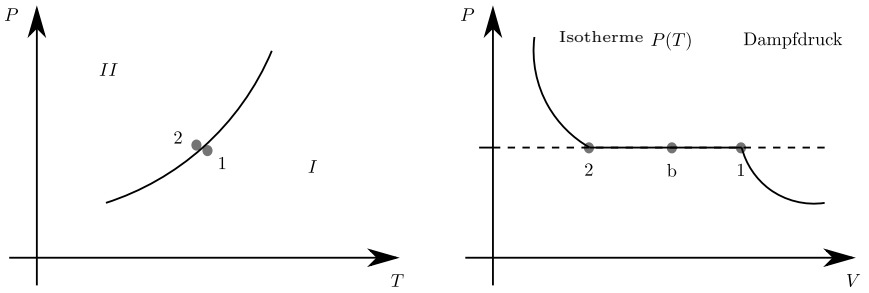


Volumina der Phasen im Tripelpunkt

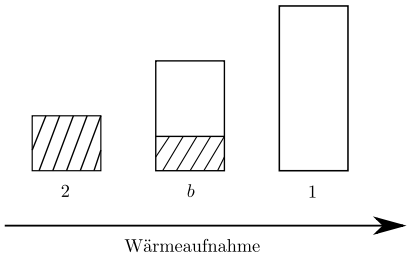
$\nexists$ Phasengleichheit von mehr als drei Phasen in einkomponentigem System!

1.7 Thermodynamische Beschreibung von Phasenübergängen

Betrachte einkomponentigen Stoff, Übergang zwischen I und II, z..B. Flüssig-Gas



Phasengleichgewicht: $P = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, $V \neq \text{konst.}$



$\Rightarrow$ isotherme Zustandsänderung bei $P = \text{konst.}$

Wärmeaufnahme oder- abgabe = Übergangswärme oder latente Wärme

$$\Delta S = \int_2^1 \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \Rightarrow \quad S_1 - S_2 = \frac{\Delta Q}{T} \tag{1.41}$$

Beachte: Der Übergang ist vollständig durch die Zustände 1,2 festgelegt

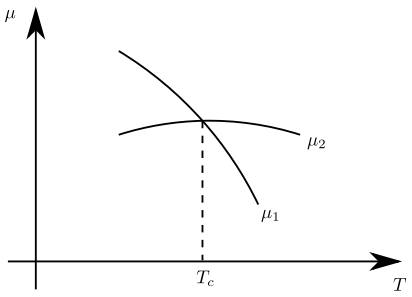
$$1: \quad s_1 = \tfrac{S_1}{N}\ , \quad v_1 = \frac{V_1}{N} \tag{1.42}$$

$$2: \quad s_2 = \tfrac{S_2}{N}\ , \quad v_2 = \frac{V_2}{N} \tag{1.43}$$

Alles Zustände dazwischen sind Linearkombinationen von diesen

Übergangswärme pro Teilchen: $q = T(s_1 - s_2)$

Chemische Potenziale zweier Phasen bei festem Druck:



$$\mu = \frac{G}{N}, \qquad G \text{ minimal im thermischen Gleichgewicht} \tag{1.44}$$

$T < T_c$: Phase II stabil (I metastabil)
$T > T_c$: Phase I stabil (II metastabil)

Phasengleichgewicht: $\mu_1 = \mu_2$

Wegen

$$d\mu = -sdT + vdP \tag{1.45}$$

ist Im Schnittpunkt

$$\underbrace{\left.\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right|_{T_c}}_{-s_2} > \underbrace{\left.\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right|_{T_c}}_{-s_1} \quad \Rightarrow \quad s_1 - s_2 = \frac{q}{T} > 0 \tag{1.46}$$

$\Rightarrow$ Bei Temperaturerhöhung geht das System von einer Phase in eine andere über und absorbiert dabei Wärme. Die erste Ableitung eines thermodynamischen Potenzials springt bei T_c $\hat{=}$ Phasenübergang 1. Ordnung

Klassifikation nach Ehrenfest: Phasenübergang n-ter Ordnung ist charakterisiert durch einen Sprung in der n-ten Ableitung eines thermodynamischen Potenzials

Moderne Klassifikation: Nur noch 1. oder 2. Ordnung, d.h. mit Sprung in entweder der ersten oder höheren Ableitungen
(Grund: Divergenzen statt Sprünge in höherer Ordnung, vgl. nächster Abnschnitt); Insbesondere entspricht der Ordnungsparameter meist einer ersten Ableitung eines thermodynamischen Potenzials

Entlang der Koexistenzkurve ist $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$

Differenzieren nach T ergibt

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} \tag{1.47}$$

Aus (1.26) haben wir

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s \tag{1.48}$$

und damit folgt die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} = \frac{q}{T(v_1 - v_2)}} \tag{1.49}$$

Analog für andere unabhängige Variablen:

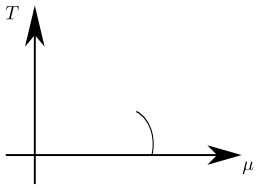
$$P_1(\mu,T) = P_2(\mu,T) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{dT}{d\mu} = -\frac{\left(\frac{N}{V}\right)_1 - \left(\frac{N}{V}\right)_2}{\left(\frac{S}{V}\right)_1 - \left(\frac{S}{V}\right)_2}} \tag{1.50}$$

$$T_1(P,\mu) = T_2(P,\mu) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{dP}{d\mu} = \frac{s_1^{-1} - s_2^{-1}}{\left(\frac{V}{S}\right)_1 - \left(\frac{V}{S}\right)_2}} \tag{1.51}$$

Die Clausius-Clapeyron-Gleichungen machen Aussagen über die Steigungen der Koexistenzkurven

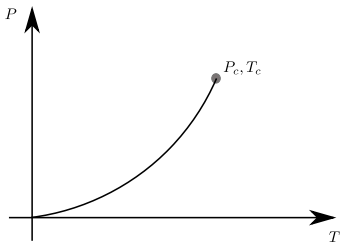
Schlussfolgerung für $T \to 0$:

$s_1, s_2 \to 0$ (3.HS) $\quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{d\mu} \to \infty$



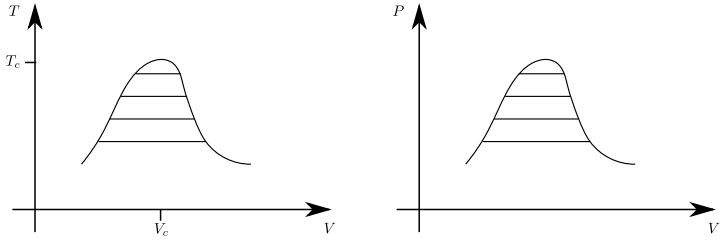
$\Rightarrow$ Koexistenzkurve trifft senkrecht auf μ-Achse

1.8 Kritische Endpunkte



Endpunkt einer Koexistenzkurve für das Phasengleichgewicht

für $T > T_c, P > P_c$ keine Koexistenz von Phasen, System homogen



Achtung: Falls krit. Punkt existiert, verliert der Begriff der Phasen strenggenommen seine Gültigkeit:
2 beliebige Zustände lassen sich immer durch einen kontinuierlichen Übergang verbinden, ohne Trennung in 2 Phasen

⇒ Phasen nur entlang Koexistenzlinie

Wann kann ein kritischer Endpunkt auftreten?

⇒ Nur für Phasen, die sich lediglich quantitativ unterscheiden

Beispiel: Flüssigkeit- Gas, gradueller Unterschied in Dichte und Wechselwirkung

Im Gegensatz dazu:

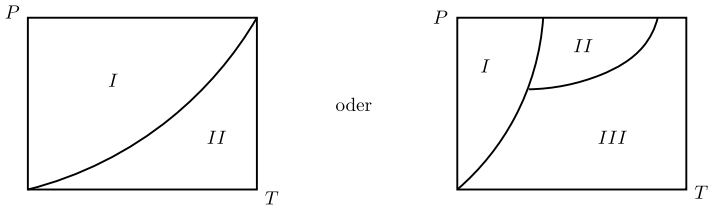
Phasen, die sich durch innere Symmetrie unterscheiden

Beispiel: flüssig - kristallin, verschiedene Kristallformen, Quantenfeldtheorien mit verschiedenen Vakuumsymmetrien

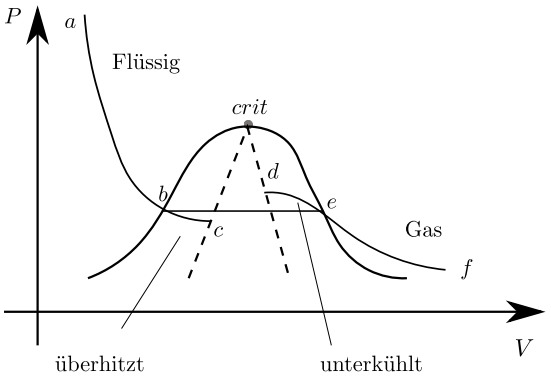
Symmetrie ist entweder da oder nicht da ⇒ sprunghafter Unterschied zwischen Phasen, kein gradueller;

⇒ ein Zustand kann immer einer Phase zugeordnet werden

⇒ Grenzkurve zwischen Phasen geht entweder ins Unendliche oder schneidet andere Grenzkurven



Isothermen nahe einem kritischen Endpunkt:



Betrachte Kurvenabschnitte::

abc Isotherme in der Flüssigkeit
def Isotherme im Gas
$c, crit, d : (\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$

Betrachte $P \lesssim P_{\text{crit}}$, Annäherung an kritischen Punkt;

Volumina der Phasen: $V, V + \delta V$
Phasengleichgewicht: $P(V,T) = P(V + \delta V, T)$

$$\Rightarrow \cancel{P(V,T)} = \cancel{P(V,T)} + \frac{\partial P}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\delta V^2 + \ldots \tag{1.52}$$

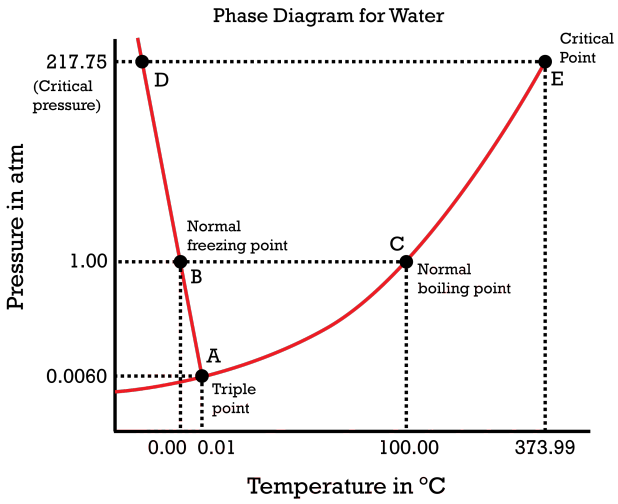
$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\delta V \tag{1.53}$$

Für $\delta V \to 0$ muss gelten: $(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0$

⇒ verletzt thermodynamische Ungleichung $(\frac{\partial P}{\partial V})_T < 0$

⇒ singulärer Punkt für thermodynamische Funktionen (es treten Divergenzen auf!)

Beispiel mit allen besprochenen Phänomenen:



https://www.ck12.org/user:chem12-22/book/chemistry-12-22/r76/section/12.6/

1.9 Van der Waals-Zustandsgleichung und Flüssig-Gas-Übergang

Beachte: Keine Phasenkoexistenz in idealen Gasen, $P_0 V_0 = NT$
(Ausnahme: Bose-Einstein-Kondensation, Phasenkoexistenz im Impulsraum)

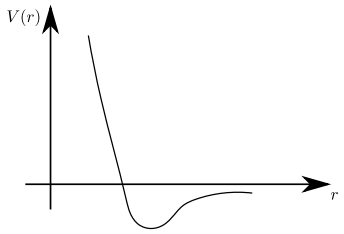
Grund
physikalisch: keine Wechselwirkung
mathematisch: keine Singularitäten in thermodynamischen Potenzialen

$\Rightarrow$ Verbesserung ideale Gasgleichung durch

a) attraktives Potenzial zwischen Teilchen (Bindungszustände)

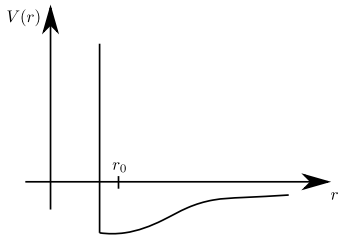
b) repulsives Potenzial bei kurzen Abständen (keine Überlappung von Teilchen)

Qualitativ:



b) $\Rightarrow$ Reduktion des zur Verfügung stehenden Volumens

Näherung: Billardkugeln $\quad\Rightarrow\quad V_0 = V - Nb$



a) $\Rightarrow$ Reduktion des Drucks

Druckreduktion $\sim$ Anzahl Teilchenpaare mit WW-Abstand r_0:

$$\sim N \cdot \frac{r_0^3}{V}(N-1)\frac{r_0^3}{V} \quad \overset{N\to\infty}{\longrightarrow} \quad \text{konst.}\Big(\frac{N}{V}\Big)^2 \tag{1.54}$$

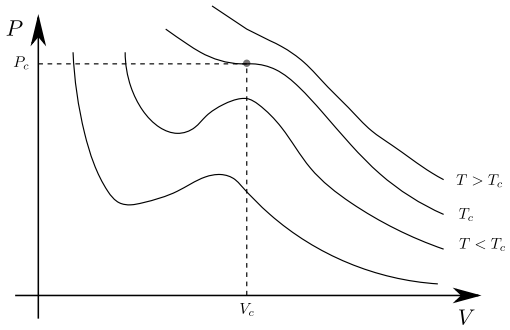
$\Rightarrow P = P_0 - \frac{aN^2}{V^2}$

$\Rightarrow$ Van-der-Waals-Zustandsgleichung

$$\boxed{(V - Nb)\Big(P + \frac{aN^2}{V^2}\Big) = NT} \tag{1.55}$$

mit a, b Materialkonstanten

Isothermen:

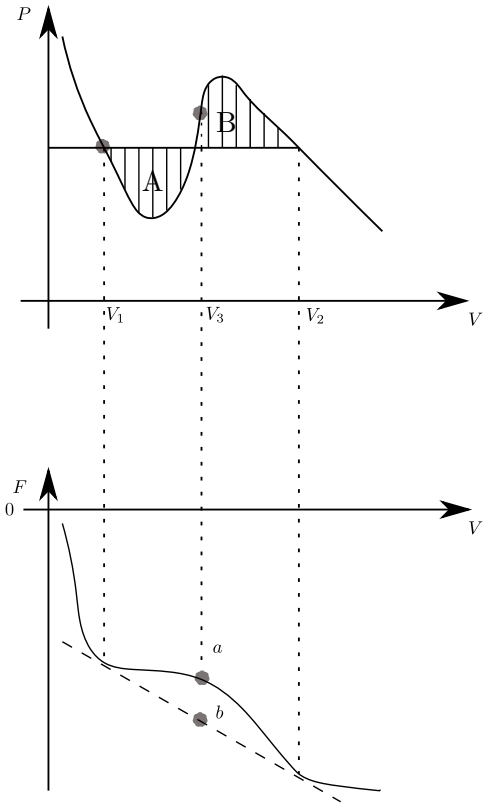


Achtung: Segmente mit $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ unphysikalisch!
(Wir haben implizit Homogenität ausgenommen)

Gibt es stattdessen ein Phasengleichgewicht?

Die Maxwell-Konstruktion:

Betrachte eine Isotherme mit unphysikalischem Abschnitt:



Minimiere F!

entlang Isotherme:

$dF = -PdV$

$\Rightarrow F = -\int_{T=\text{konst.}} PdV$

a: entlang Kurve, homogenes System

b: entlang Horizontale, 2-Phasensystem

Der Gleichgewichtszustand ist derjenige mit kleinerer freier Energie $\Rightarrow b$
$\Rightarrow$ Zerfall in 2 Phasen zwischen V_1, V_2

$\Rightarrow$ Phasenübergang erster Ordnung zwischen V_1 und V_2, $P = \text{konst}$

Wo genau liegt die Horizontale?

$$P_1 = P_2 \quad \Leftrightarrow \quad -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_2 \quad \text{homogene Kurve} \tag{1.56}$$

$$\text{gemeinsame Tangente in 1:} \quad \frac{F_2 - F_1}{V_2 - V_1} = \left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 \quad \text{2-Phasenkurve} \tag{1.57}$$

$$-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_1 (V_2 - V_1) = -(F_2 - F_1) \tag{1.58}$$

$$P_1(V_2 - V_1) = \int_1^2 P dV \tag{1.59}$$

$\Rightarrow$ Die Bereiche A,B nehmen die gleiche Fläche ein

Kritische Parameter:

Am kritischen Punkt ist

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0\,, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{Wendepunkt} \tag{1.60}$$

$$P = \frac{NT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} \tag{1.61}$$

$$P' = -\frac{NT_c}{(V_c - Nb)^2} + \frac{2aN^2}{V_c^3} = 0 \tag{1.62}$$

$$P'' = +2\frac{NT_c}{(V_c - Nb)^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4} = 0 \tag{1.63}$$

$\frac{2}{(V_c - Nb)} P' + P''$:

$$\frac{2}{V_c - Nb}\frac{2aN^2}{V_c^3} - \frac{6aN^2}{V_c^4} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 4V_c - 6(V_c - Nb) = 0 \tag{1.64}$$

$$\boxed{V_c = 3bN, \quad T_c = \frac{8a}{27b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}} \tag{1.65}$$

$\Rightarrow$ Durch Messen eines Paares aus P_c, T_c, V_c können a, b festgelegt werden

Def Reduzierte Parameter:

$$p \equiv \frac{P}{P_c}, t \equiv \frac{T}{T_c}, v \equiv \frac{V}{V_c} \tag{1.66}$$

$\Rightarrow$ Zustandsgleichung:

$$(p + \frac{3}{v^2})(v - \frac{1}{3}) = \frac{8}{3}t \tag{1.67}$$

Gesetz der korrespondierenden Zustände:

Zustandsgleichung unabhängig von Materialparametern a, b $\Rightarrow$ gilt für alle Substanzen, für die das van-der-Waals Modell korrekt ist $\Rightarrow$ Universalität

1.10 Quantenstatistische Mechanik

Statistische Physik: Erklärung Thermodynamik aus mikroskopischer Physik

Isoliertes System, mikrokanonisches Ensemble
(streng genommen nicht existent in QM, nur approximativ):

Sei $\{\psi_n(q)\}$ eine Basis (meist Energiebasis)
(n: Gesamtheit der Quantenzahlen, q: Gesamtheit der Koordinaten)

Beliebiger Zustand, vollständige Beschreibung:

$$\Psi(t,q) = \sum_n c_n(t)\psi_n(q), \qquad \psi_n(q) \text{ stationäre Wellenfkt.} \tag{1.68}$$

Wahrscheinlichkeit für Zustand n: $|c_n|^2$

1. Postulat gleicher Wahrscheinlichkeiten bei fester Energie:

$$|c_n|^2 = \begin{cases} C & E < E_n < E + \Delta E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \tag{1.69}$$

2. Postulat zufälliger Phasen (Random Phase Approximation, RPA):

Phasen der komplexen Zahlen c_n sind Zufallszahlen, d.h. Erwartungswert einer Observablen f in diesem Zustand:

$$\langle f\rangle = \frac{\langle \Psi \mid \hat{f} \mid \Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \int dq\ \Psi^* \hat{f}\Psi = \frac{\sum_{n,m} c_n^* c_m \overbrace{\int dq\ \psi_n^* \hat{f}\psi_m}^{\langle\psi_n|\hat{f}|\psi_m\rangle}}{\sum_n |c_n|^2} = \frac{\sum_n |c_n|^2 f_{nn}}{\sum_n |c_n|^2} \tag{1.70}$$

(Achtung: inkohärente Superposition, $c_n^* c_m = 0$ f. $n \neq m$ nur möglich bei WW mit Umgebung!)

Def: statistischer Operator/Dichtematrix

$$\rho_{nm} \equiv \langle\psi_m|\rho\psi_n\rangle \equiv \delta_{nm}|c_n|^2 \tag{1.71}$$

$$\Rightarrow \quad \langle f\rangle = \frac{\sum_n \langle\psi_n \mid \hat{\rho}\hat{f} \mid \psi_n\rangle}{\langle\psi_n \mid \hat{\rho} \mid \psi_n\rangle} = \frac{\mathrm{Tr}(f\rho)}{\mathrm{Tr}\,\rho} \tag{1.72}$$

$$\rho = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\ |c_n|^2 \tag{1.73}$$

Alternativ:

$$\rho = \sum_{E<E_n<E+\Delta E} C|\psi_n\rangle\langle\psi_n| \tag{1.74}$$

Anzahl der Zustände in $(E, E + \Delta E)$:

$$\mathrm{Tr}\,\rho = \sum_n \rho_{nn} = \Delta\Gamma(E) \tag{1.75}$$

Makroskopische Systeme: $\Delta E \ll E \qquad \Rightarrow \qquad \Delta\Gamma(E) = n(E)\Delta E$
mit annähernd kontinuierlicher Zustandsdichte $n(E)$

Def. Entropie:

$$S(E, V) \equiv k_B \ln \Delta\Gamma(E) \tag{1.76}$$

Kanonisches Ensemble:
System im Gleichgewicht mir Wärmebad, Energieaustausch aber kein Teilchenaustausch

$$\text{Dichtematrix} \quad \rho_{nm} = \delta_{nm} e^{-\beta E_n}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \tag{1.77}$$

$$\text{Zustandssumme} \quad Z_N(V,T) = \mathrm{Tr}\,\rho = \sum_n e^{-\beta E_n} \tag{1.78}$$

$$\text{freie Energie} \quad Z_N(V,T) = e^{-\beta F(V,T)} \tag{1.79}$$

$$\text{Observable.} \quad \langle f \rangle_N = \frac{\mathrm{Tr}(\rho f)}{\mathrm{Tr}\,\rho} = \frac{\mathrm{Tr}(\rho f)}{Z_N} \tag{1.80}$$

Großkanonisches Ensemble:

System in Kontakt mit Wärmebad, Austausch von Energie und Teilchen

Def. Fugazität $\quad z \equiv e^{\beta\mu}$

$$Z(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) \tag{1.81}$$

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle f \rangle_N \tag{1.82}$$

Oder:

$$Z(z, V, T) = = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H - \mu N)} = \mathrm{Tr}\,\rho \tag{1.83}$$

$$\langle f \rangle = \frac{1}{Z} \mathrm{Tr}\,(\rho f) \tag{1.84}$$

Daraus alle thermodynamischen Funktionen

$$Z(z,V,T) = e^{-\beta F(V,T,N)} \tag{1.85}$$

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Z \tag{1.86}$$

$$PV = \frac{1}{\beta}\ln Z \tag{1.87}$$

$$E = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z \tag{1.88}$$

$$\bar{N} = \langle N\rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Z_N}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N} = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Z \tag{1.89}$$

Zustandsgleichung: Eliminiere z.B. z aus Gleichungen für $P, \bar{N} \quad \Rightarrow \quad P(V,T,\bar{N})$

1.11 Phasenübergänge aus der Zustandssumme

Experimentell: Nichtanalytizitäten in thermodynamischen Funktionen
z. B. Druck bei Flüssig-Gas, Magnetisierung bei Ferromagnetismus

Aber: Zustandssumme $Z(z, V, T)$ ist analytische Funktion ihrer Variablen!

Wie kommt es mathematisch zu Singularitäten?

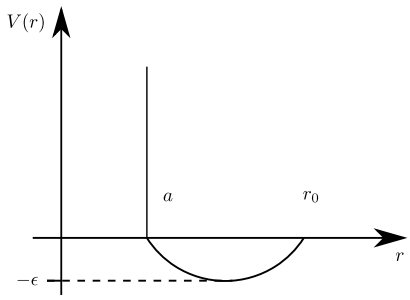
$\Rightarrow$ thermodynamischer Limes $V \to \infty$ bzw. $N \to \infty$ mit $v = \frac{V}{N}$ konstant

$\Rightarrow$ eine Folge mit wachsenden Volumina entspricht einer Sequenz analytischer Funktionen mit nichtanalytischer Grenzfunktion

$\Rightarrow$ Lee-Yang-Theorem (1952)

Beispiel:

klassisches System aus N Molekülen in Volumen V, WW Zweikörperpotenzial:



Molekül: harte Kugel mit
Anziehungskraft endl. Reichweite

Endliches Volumen: $\exists$ maximale Anzahl von Molekülen $M(V)$

Für $N > M(V)$ ist E unendlich $\Rightarrow e^{-\beta E} = 0$

$$\Rightarrow \quad Z_N(V, T) = 0 \quad \text{für} \quad N > M(V) \tag{1.90}$$

Großkanonisch:

$$Z(z, V, T) = 1 + zZ_1(V, T) + \ldots + z^n Z_n(V, T) \tag{1.91}$$

$Z_i > 0 \quad \Rightarrow \quad$ keine reell positiven Nullstellen

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{V} \ln Z(z, V, T) \qquad (\Omega = -PV = -T \ln Z) \tag{1.92}$$

$\Rightarrow$ Für beliebig großes, endliches V ist $P(V, T, z)$ eine analytische Funktion von z entlang der positiven reellen Achse mit $P > 0, (\partial P/\partial z) \geqslant 0$

$$\overline{N} = \langle N \rangle = z\frac{\partial}{\partial z}\ln Z \quad (= T\frac{\partial}{\partial \mu}\ln Z) \tag{1.93}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{\overline{N}}{V} = \frac{1}{V}z\frac{\partial}{\partial z}\ln Z \tag{1.94}$$

$$\tag{1.95}$$

$\Rightarrow v(z)$ ist ebenso analytisch $\Rightarrow P(v)$ ist analytisch

Außerdem ist wegen

$$\Big(\frac{\Delta N}{V}\Big)^2 \underbrace{=}_{\text{SP1,3.8}} \frac{T}{V^2}\Big(\frac{\partial}{\partial \mu}\bar{N}\Big)_{T,V} = \frac{1}{V^2}\Big(z\frac{\partial}{\partial z}\bar{N}\Big)_V = \frac{1}{V}z\frac{\partial}{\partial z}\frac{1}{v} \tag{1.96}$$

$$= -\frac{z}{Vv^2}\frac{\partial v}{\partial z} \tag{1.97}$$

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial v} = \frac{T}{V}\Big(\frac{\partial}{\partial z}\ln Z\Big)\frac{\partial z}{\partial v} = \frac{T}{vz}\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial z}} = -\frac{T}{Vv^3}\frac{1}{(\frac{\Delta N}{V})^2} < 0 \quad \checkmark \tag{1.98}$$

Mechanische Stabilität gewährleistet
(d.h. keine scheinbar unphysikalischen Segmente wie bei van der Waals)

$\Rightarrow$ Für beliebiges endliches V sind P und v analytische Funktionen in einem Gebiet der komplexen z-Ebene einschließlich der positiven reellen Achse

$\Rightarrow$ Die Möglichkeit für Singularitäten kann es nur in thermodynamischem Limes geben, d. h. $N, V \to \infty$, $\frac{N}{V}$ fest

Dann gilt $M(V) \to \infty$ und die Grenzfunktion der großkanonischen Zustandssumme ist kein Polynom mehr

Lee-Yang-Theorem: Phasenübergänge treten auf, wenn Nullstellen z_0 der Zustandssumme, $Z(z_0, V, T) = 0$, im Limes $V \to \infty$ auf der reellen z-Achse liegen

Satz 1:
Der Limes $f_\infty(z) = \lim\limits_{V\to\infty} \frac{1}{V}\ln Z(z, V, T)$ existiert für alle $z > 0$ und ist eine stetige, monoton steigende Funktion von z. Der Limes hängt nicht von der Gestalt von V ab, solange die Randfläche von V nicht schneller als $V^{2/3}$ wächst.

Satz 2:
Sei G ein Gebiet in der komplexen z-Ebene, das ein Segment der positiven reellen Achse einschließt und das keine Nullstellen der großkanonischen Zustandssumme enthält. In diesem Gebiet konvergiert die Größe $V^{-1}\ln Z(z, V, T)$ für $V \to \infty$ gleichmäßig gegen ihre Grenzfunktion. Die Grenzfunktion ist für alle $z \in G$ analytisch

Gleichmäßige Konvergenz:
$f_n(x)$ konvergiert in G gleichmäßig gegen $f_\infty(x)$, falls es zu jedem $\epsilon > 0$ eine natürliche Zahl $N(\epsilon)$ gibt, so dass für alle $n > N(\epsilon)$ und $x \in G$ gilt: $\mid f_n(x) - f_\infty(x) \mid < \epsilon$.

Diskussion:

Definiere eine thermodynamische Phase durch die Werte von z, die sich in einem Gebiet im Sinne von Satz 2 befinden.

Zustandsgleichung:

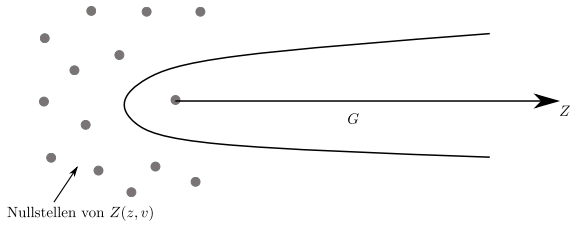
$$\frac{P}{T} = \lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \ln Z(z,T,V) = f_\infty(z) \tag{1.99}$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V\to\infty} V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z(z,T,V) = z\frac{\partial}{\partial z} f_\infty(z) = \frac{z}{T}\frac{\partial P}{\partial z} \tag{1.100}$$

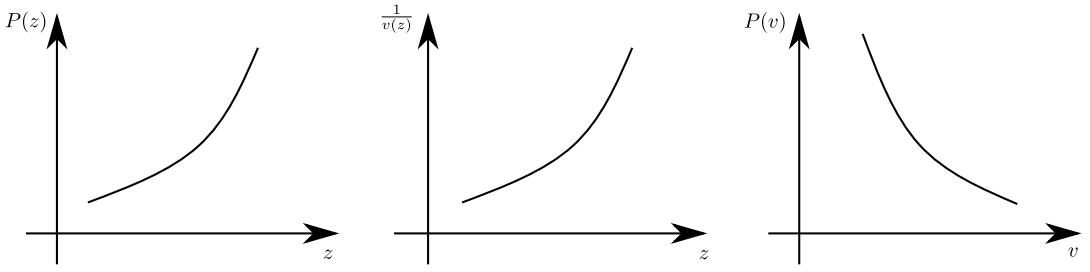
(bei gleichmäßiger Konvergenz Vertauschung $\lim \leftrightarrow z\frac{\partial}{\partial z}$ erlaubt)

$P > 0, \frac{\partial P}{\partial V} < 0$ bleibt bei Grenzwertbildung erhalten

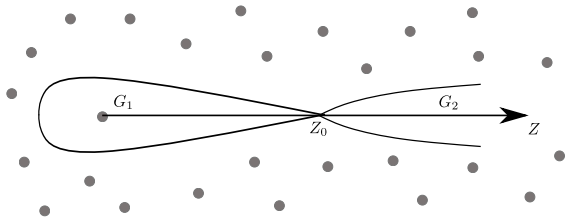
Fall 1:



G enthält ganze positive reelle Achse $\Rightarrow$ das System hat nur eine einizige Phase



Fall 2:



Satz 2 gilt in G_1, G_2 separat

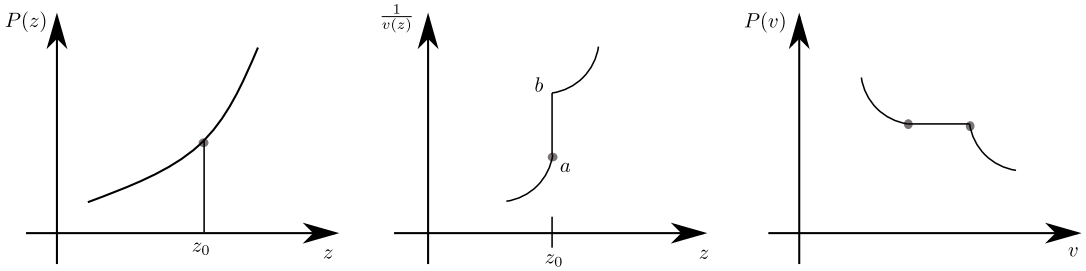
$z = z_0$: Wegen Satz 1 $\exists f_\infty(z)$ in jedem Gebiet $\Rightarrow P(z)$ stetig in z_0

Aber: Ableitung kann unstetig sein!
$\Rightarrow$ System besitzt zwei Phasen $z < z_0, z > z_0$

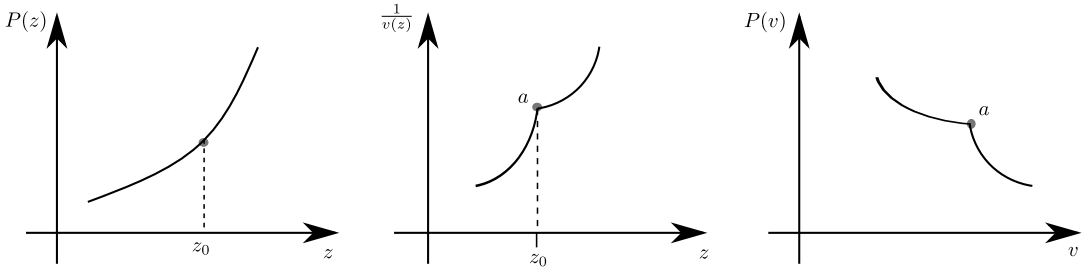
Wegen Satz 1 ist $\frac{1}{v(z)}$ nicht-abnehmende Funktion

$\Rightarrow V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{v(z)} = V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} V^{-1} \ln Z(z, v) = \langle\, n^2 \,\rangle - \langle\, n \rangle^2 \geqslant 0$

Möglichkeit 1: $\frac{\partial P}{\partial z}$ unstetig, Phasenübergang 1. Ordnung



Möglichkeit 2: $\frac{\partial P}{\partial z}$ stetig, $\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}$ unstetig, Phasenübergang 2. Ordnung

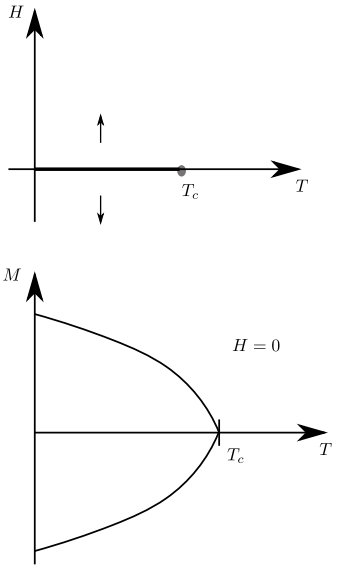


In beiden Fällen sind die nichtanalytischen Funktionen Grenzfunktionen, die aus vollständig glatten Funktionen im Limes $V \to \infty$ angenähert werden.

2 Einige Spinmodelle

2.1 Das Ising Modell

Ursprüngl. Ziel: Beschreibung von Ferromagnetismus:



Phasendiagramm Ferromagnet

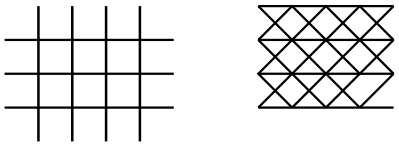
2-d Ising Modell exakt lösbar

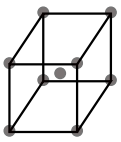
⇒ seltenes Beispiel eines Phasenübergangs, für den exakte Lsg. existiert

⇒ Labor zum Test von Näherungsmethoden

⇒ Universalität: beschreibt kritisches Verhalten auch nichtmagnetischer Systeme

System aus N Gitterpunkten in $d = 1, 2, 3$ Dimensionen mit periodischen Randbedingungen, z. B.

d = 2  usw.

d = 3  usw.

Spinvariable $s_i = \pm 1 \;\; i = 1, \ldots N$ auf jedem Gitterpunkt

Gegebener Satz $\{s_i\}$: Konfiguration (von Spins)

Energie einer Konfiguration:

$$E\{s_i\} = -J \underbrace{\sum_{\langle ij\rangle} s_i s_j}_{\langle ij\rangle=\langle ji\rangle,\text{ Paar nächster Nachbarn}} - H\sum_{i=1}^{N} s_i \tag{2.1}$$

$\sum_{\langle ij\rangle}\ldots$: $\frac{N\gamma}{2}$ Terme bei γ nächsten Nachbarn pro Gitterpunkt

Bsp:

$$\gamma \begin{cases} 4 & 2d & \text{kubisch} \\ 6 & 3d & \text{kubisch} \\ 8 & 3d & \text{kubisch zentriert} \end{cases} \tag{2.2}$$

(2.3)

Spin-Spin Kopplung J, magn. Feld H

$J > 0$ Ferromagnetismus, $J < 0$ Antiferromagnetismus

Zustandssumme:

$$Z(H,T) = \sum_{s_1}\sum_{s_z}\cdots\sum_{s_N=\pm 1} e^{-\beta E\{s_v\}} \tag{2.4}$$

$\Rightarrow 2^N$ Terme

Thermodynamik:

$$dE = TdS - MdH \qquad \text{innere Energie} \tag{2.5}$$

$$F(H,T) = -\frac{1}{\beta}\ln Z(H,T), \quad E(H,T) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z(H,T) \tag{2.6}$$

$$S = -\Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_H = \frac{(E-F)}{T}, \tag{2.7}$$

Magnetisierung:

$$M(H,T) = \langle\sum_i s_i\rangle = \langle -\frac{\partial E}{\partial H}\rangle \tag{2.8}$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial H}\ln Z = -\Big(\frac{\partial F}{\partial H}\Big)_T \tag{2.9}$$

$$C_H = \Big(\frac{\partial E}{\partial T}\Big)_H \tag{2.10}$$

usw.

Spontane Magnetisierung (Ferromagnet) für $M(0,T) \neq 0$

Zustände mit gegebener Energie entartet!

2.2 Äquivalenz des Ising-Modells mit anderen Modellen

Das Gittergas:

Gitterplatz kann von Gasmolekül besetzt oder frei sein: $t_i = 0, 1$ für $i = 1, \dots N$

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} t_i t_j - \mu \sum_i t_i \tag{2.11}$$

μ ist chemisches Potenzial:

$\mu > 0$ bevorzugt besetzte Gitterplätze
$\mu < 0$ leere Gitterplätze

Zwei Zustände $\Rightarrow$ Abbildung auf Spin möglich

$$t_i = \frac{1+s_i}{2} \qquad \Rightarrow \qquad \begin{matrix} t_i = 0 \\ t_i = 1 \end{matrix} \qquad \Leftrightarrow \qquad \begin{matrix} s_i = -1 \\ s_i = 1 \end{matrix}$$

$$\Rightarrow \quad E = -\frac{J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} (1 + s_i + s_j + s_i s_j) - \frac{\mu}{2} \sum_i (1 + s_i) \tag{2.12}$$

$$\sum_{\langle i,j \rangle} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{\gamma}, \qquad \sum_{\langle i,j \rangle} s_i = \frac{\gamma}{2} \sum_i s_i \tag{2.13}$$

$$E = -\frac{J}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \Big(\frac{J\gamma}{4} + \frac{\mu}{2} \Big) \sum_i s_i \underbrace{-J \frac{N\gamma}{8} - \frac{\mu}{2} N}_{=\text{const}} \tag{2.14}$$

Reales Beispielsystem: H-Adsorption in die (110)-Oberfläche eines Eisengitters, 2-d Isingmodell (mit zusätzlicher Wechselwirkung)

Zweistofflegierungen

Z.B. Messing: Cu und Zn Atome in kubisch zentriertem Gitter
(eine Atomsorte auf den Ecken des Würfels, die andere im Zentrum)

$0 < T < T_c$ Atome tauschen Plätze, wachsende Unordnung
Wahrscheinlichkeit für Atom am "richtigen Platz $> \frac{1}{2}$

$T > T_c$ Wahrscheinlichkeit für Atom am richtigen Platz $= \frac{1}{2}$

Experimentell: Streuung (Röntgen, Neutronen) am Kristallgitter

$$\text{Zwei Gitter mit Abstand } a \xrightarrow{T} \text{Ein Gitter mit Abstand } a/2$$

Modell: $s_i = 1 \Leftrightarrow \text{Cu}, \quad s_i = -1 \Leftrightarrow \text{Zn}$

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4}\sum_{\langle i,j\rangle} J_{CC}(1+s_i)(1+s_j) + \frac{1}{4}\sum_{\langle i,j\rangle} J_{ZZ}(1-s_i)(1-s_j) \\ &\quad + \frac{1}{4}\sum_{\langle i,j\rangle} J_{CZ}\Big[(1+s_i)(1-s_j) + (1-s_i)(1+s_j)\Big] \\ &= -J\sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j - H\sum_i s_i + \text{const} \qquad (2.15) \\ J &= \frac{1}{4}(J_{CC} + J_{ZZ} + J_{CZ}), \qquad \sum_i s_i = 0 \qquad (2.16) \end{aligned}$$

Ising-Modell ohne äußeres Feld

2.3 Verallgemeinerungen des Ising-Modells

Beispiele: ortsabhängiges Feld, ortsabhängige Wechselwirkung, langreichweitige Paarwechselwirkung, Mehrkörperwechselwirkung

$$E = -\frac{1}{4}\sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j - \sum_i H_i s_i - \sum_{ijk} K_{ijk} s_i s_j s_k + \ldots \qquad (2.17)$$

Spin 1 Ising-Modell: 3 Zustände $s_i = 0, \pm 1$

$$E = -J\sum_{\langle i,j\rangle} s_i s_j. - K\sum_{\langle i,j\rangle} s_i^2 s_j^2 - D\sum_i s_i^2 - L\sum_{\langle i,j\rangle}(s_i^2 s_j + s_i s_j^2) - H\sum_i s_i \qquad (2.18)$$

alle Kombinationen $s_i^\alpha s_j^\beta$ mit $\alpha, \beta = 0, 1, 2$, $s_i^3 = s_i$

Mehr Kopplungen $\Rightarrow$ reichere Phasenstruktur

2.4 Potts-Modelle

Betrachte q-Zustandsvariablen, $s_i = 1, 2, 3, \ldots q$, auf dem Gitter, WW zwischen nächsten Nachbarn

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{s_i s_j} \tag{2.19}$$

D.h. Energiebeitrag $= -J$ für benachbarte Spins im gleichen Zustand, sonst Null

Für $q = 2$ identisch mit Ising-Modell, aber nicht für $q = 3$

Physikalisches Beispielsystem: Graphitoberfläche adsorbiert Krypton, 2d 3-Zustand Potts-Modell

2.5 XY- und Heisenberg-Modelle

Ising-Modell: Spinkomponenten entlang Quantisierungsachse

Klassische Variante (z.B. magn. Momente auf Gitterpunkten):
Spins verhalten sich wie klassiche Vektoren, kontinuierliche Orientierungen möglich

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - H \sum_i s_i^z \tag{2.20}$$

QM: $s^{x,y,z} \sim \sigma^{x,y,z}$ Pauli-Matrizen

1. Spezialfall: $J_z = J_\perp$: Heisenberg-Modell

$$E = -J_z \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^z s_j^z - J_\perp \sum_{\langle i,j \rangle} (s_i^x s_j^x + s_i^y s_j^y) - H \sum_i s_i^z \tag{2.21}$$

2. Spezialfall: $J_z = 0$: XY-Modell

3 Das Ising-Modell

3.1 Symmetrien

Für jede Funktion von Spinkonfigurationen ist

$$\sum_{s_i=\pm 1} f(\{s_i\}) = \sum_{s_i=\pm 1} f(\{-s_i\}) \tag{3.1}$$

Diskrete Reflexions- bzw. Umkehrsymmetrie: $\mathbb{Z}_2$

Außerdem ist:

$$E(H, J, \{s_i\}) = E(-H, J, \{-s_i\}) \tag{3.2}$$

Damit folgt:

$$\begin{aligned} Z(-H, J, T) &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(-H,J,\{s_i\})} \\ &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(-H,J,\{-s_i\})} \\ &= \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta E(H,J,\{s_i\})} \\ &= Z(H, J, T) \end{aligned} \tag{3.3}$$

Zustandssumme und freie Energie sind gerade Funktionen in H

Untergittersymmetrie bei $H = 0$:

Teile kubisches Gitter schachbrettartig (gerade,ungerade Plätze) in zwei identische Untergitter A, B

$$\begin{aligned} E(0, J, \{s_i\}) &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \\ &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i^A s_j^B \\ &= E(0, J, \{s_i^A\}, \{s_i^B\}) \end{aligned} \tag{3.4}$$

$$E(0, -J, \{s_i^A\}, \{s_i^B\}) = E(0, J, \{-s_i^A\}, \{s_i^B\}) = E(0, J, \{s_i^A\}, \{-s_i^B\}) \tag{3.5}$$

Für die Konfigurationssumme gilt

$$\sum_{\{s_i\}} = \sum_{\{s_i^A\}} \sum_{\{s_i^B\}} \tag{3.6}$$

Damit folgt für die Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z(0,-J,T) &= \sum_{\{s_i^A\}} \sum_{\{s_i^B\}} e^{-\beta E(0,-J,\{s_i^A\},\{s_i^B\})} \\ &= \sum_{\{s_i^A\}} \sum_{\{s_i^B\}} e^{-\beta E(0,J,\{-s_i^A\},\{s_i^B\})} \\ &= \sum_{\{s_i^A\}} \sum_{\{s_i^B\}} e^{-\beta E(0,J,\{s_i^A\},\{s_i^B\})} \\ &= Z(0,J,T) \end{aligned} \tag{3.7}$$

Ohne äußeres Magnetfeld und auf kubischem Gitter haben Ferromagnet ($J > 0$) und Antiferromagnet ($J < 0$) dieselben thermodynamischen Funktionen!

Achtung: Geometrieabhängig, gilt nicht auf triangulärem Gitter (lässt sich nicht in identische Untergitter aufteilen)

3.2 Existenz von Phasenübergängen

Im Folgenden sei $J > 0$

3.2.1 $T = 0$

Grundzustand:

$$\begin{aligned} -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j \quad &\text{minimiert durch} \quad s_i = s_j \\ -H \sum_i s_i. \quad &\text{minimiert durch} \quad s_i = \begin{cases} +1 & H > 0 \\ -1 & H < 0 \end{cases} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \text{Magnetisierung pro Spin} \qquad m = \frac{1}{N} \sum_i s_i = \begin{cases} +1 & H > 0 \\ -1 & H < 0 \end{cases} \tag{3.8}$$

- Bei $T = 0$ existiert ein Phasenübergang auch in endlichem Volumen!
- Singularität entsteht durch Limes $\beta \to \infty$ anstelle von $V \to \infty$
- Grund: Kreuzen von Energieniveaus bei $H = 0$:
  $s_i = \pm 1$ haben gleiche Energie

3.2.2 $T \neq 0, d = 1$

Ferromagnet: langreichweitige Ordnung

$H = 0, T \neq 0$: Spins fluktuieren, wird die Ordnung zerstört?

Das geht im thermodynamischen Limes nur mit einer thermodynamisch großen Zahl von Umklappprozessen:

$$\lim_{V\to\infty} \frac{N(V) - \overbrace{n}^{\text{endlich}}}{N(V)} = 1, \qquad \lim_{V\to\infty} \frac{N(V) - \overbrace{r}^{0<r<1} N(V)}{N(V)} < 1 \tag{3.9}$$

E minimal für vollständig geordneten Zustand:

$$E = -NJ \tag{3.10}$$
$$S = 0 \tag{3.11}$$
$$F = E \tag{3.12}$$

Betrachte Zustand mit 2 Domänen:

$$E = -(N-1)J + J = -NJ + 2J \tag{3.13}$$
$$S = k_B \ln N$$
$$\Delta F = F_2 - F_1 = 2J - k_B T \ln N \qquad \text{zwischen Zuständen mit 1 oder 2 Domänen}$$

Für $T > 0$ geht bei $N \to \infty$ $\Delta F \to -\infty$

$\Rightarrow$ weitere Senkung von F durch zusätzliche Domäne

$\Rightarrow$ Fortsetzung bis Domäne = 1 Spin

$\Rightarrow$ Zustände mit langreichweitiger Ordnung instabil!

Es gibt keinen Phasenübergang bei $T > 0$ in $d = 1$!

3.2.3 $T \neq 0$, $d = 2$

Domänenwand enthalte n Links

$\Delta E \sim 2Jn$, Entropie?

Grobe Abschätzung: Wie viele Arten eine Domäne mit n Links zu bilden?

Startpunkt Rand, in jedem Schritt $(\gamma - 1)$ Richtungen möglich (nicht rückwärts!)

$$\Delta S \lesssim \ln(\gamma-1)^n \qquad \text{Obere Schranke, Wand kreuzt sich nicht selbst}$$
$$= n \ln(\gamma - 1) \tag{3.14}$$
$$\Delta F_n = 2Jn - nT \ln(\gamma - 1) \tag{3.15}$$

Jetzt thermodynamischer Limes, $n \to \infty$, beachte Vorzeichen in ΔF!

$$\text{Für} \quad T > T_c = \frac{2J}{\ln(\gamma - 1)} \quad \Rightarrow \quad \Delta F \to -\infty \tag{3.16}$$

Langreichweitige Ordnung instabil, Paramagnetismus mit $M = 0$

$$\text{Für} \quad T < T_c \quad \Delta F \text{ minimal für } n \to 0 \tag{3.17}$$

Langreichweitige Ordnung stabil, Ferromagnetismus mit $M \neq 0$

$\Rightarrow$ Dies erfordert einen Phasenübergang!

Beachte: Es wurde nur die Existenz von Domänenwänden benutzt
$\Rightarrow$ Argument gültig für alle Hamiltonoperatoren mit diskreter Symmetrie

3.2.4 Unmöglichkeit von Phasenübergängen in endlichem Volumen

Symmetrie:

$$F(H, J, T) = F(-H, J, T) \tag{3.18}$$

$$\Rightarrow M(H, T) = -\frac{\partial F(H)}{\partial H} = -\frac{\partial F(-H)}{\partial H}$$

$$= \frac{\partial F(-H)}{\partial - H} = -M(-H, T) \tag{3.19}$$

D.h. die Ableitung einer geraden Funktion ist eine ungerade Funktion

Für $H = 0$ bedeutet dies $M(0, T) = -M(0, T) \stackrel{!}{=} 0$

3.3 Spontane Symmetriebrechung

Das obige Argument ist nur gültig in endlichem V

Betrachte freie Energiedichte $f(H) = \frac{F(H)}{V}$, konvexe Funktion

$f(H) = f(-H) \Rightarrow M(0, T) = 0$ nur wenn die Funktion glatt ist,

d.h. Ableitungen von rechts und links gleich

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{f(\varepsilon) - f(0)}{\varepsilon} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{f(-\varepsilon) - f(0)}{\varepsilon} = 0 \tag{3.20}$$

Dies ist nicht der Fall für

$$f(H) = f(0) - m_0|H| + O(H^\sigma), \quad \sigma > 1 \tag{3.21}$$

$$m = -\left.\frac{\partial f}{\partial H}\right|_{H=0} = \begin{cases} m_0 & H > 0 \\ -m_0 & H < 0 \end{cases} \tag{3.22}$$

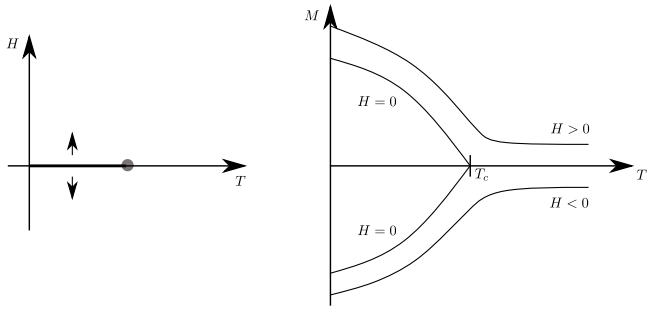
Spontane Magnetisierung:

$$m_0 = \lim_{H\to 0^+} -\frac{\partial f(H)}{\partial H} \qquad -m_0 = \lim_{H\to 0^-} -\frac{\partial f(H)}{\partial H} \tag{3.23}$$

Beachte Nichtvertauschung der Limites:

$$\begin{aligned} \lim_{N\to\infty}\lim_{H\to 0}\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial H} &= 0 \\ \lim_{H\to 0}\lim_{N\to\infty}\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial H} &\neq 0 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Für $H = 0$ ist $E(\{s_i\}) = E(\{-s_i\})$, aber $\langle \sum_i s_i \rangle \neq 0, m_0 = \pm 1$



$\Rightarrow$ Spontane Symmetriebrechung für $T < T_c$!

Hamiltonian ist symmetrisch unter Reflexion, Grundzustand ist nicht symmetrisch

Vgl: Bleistift balanciert auf Spitze
$\Rightarrow$ Umkipprichtung bricht Rotationssymmetrie spontan

Rezept zur Berechnung: erst kleines H betrachten, dann $H \to 0$

$H \neq 0$: explizite Symmetriebrechung
Hamiltonian nicht rotationssymmetrisch $\Rightarrow$ Richtung ausgezeichnet

3.4 Ausblick: Kontinuierliche Systeme

Heisenberg-Modell:

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - H \sum_i s_i^z \tag{3.25}$$

Sei $R(\theta) \in \mathbb{O}(3)$ Rotationsmatrix um den Winkel θ um beliebige Achse im x, y, z-Raum

Für $H = 0$: $\quad E(\{s_i\}) = E(\{R(\theta) \cdot \mathbf{s}_i\})$

Man kann zeigen: für langreichweitige Ordnung wird $d > 2$ benötigt!

Qualitative Erklärung: thermische Fluktuationen haben "mehr Richtungen" zur Auswahl, um die Ordnung zu zerstören ⇒ mehr Entropieerzeugung

Wird kompensiert durch Vergrößern von d: mehr nächste Nachbarn stabilisieren gegen thermische Fluktuationen

3.5 Lösung des Ising-Modells in $d = 1$

Def.: $h \equiv \beta H \quad K \equiv \beta J \quad \eta_i = s_i s_{i+1}$ für $i = 1, \ldots, N-1$

$$Z(h, K, N) = \sum_{\{s_i\}} e^{-(K \sum_i s_i s_{i+1} - h \sum_i s_i} \tag{3.26}$$

a) periodische Randbedinungen und $H = 0$:

Randbedingung: $s_{N+1} = s_1$

$$Z = \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} e^{K \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} + K s_N s_1} \tag{3.27}$$

Benutze

$$s_N s_1 = s_N \underbrace{s_{N-1} s_{N-1}}_{=1} s_1 = s_N s_{N-1} s_{N-1} s_{N-2} s_{N-2} s_1 = \ldots = \eta_{N-1} \eta_{N-2} \ldots \eta_1 \tag{3.28}$$

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{s_1} \sum_{\eta_1} \cdots \sum_{\eta_{N-1}} e^{K(\eta_1 + \ldots + \eta_{N-1}) + K \eta_1 \eta_2 \ldots \eta_{N-1}} \\
&= 2 \sum_{\eta_1} \cdots \sum_{\eta_{N-1}} e^{K(\eta_1 + \ldots + \eta_{N-1})} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} (K \eta_1 \ldots \eta_{N-1})^l \\
&= 2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{K^l}{l!} \left(\sum_{\eta = \pm 1} \eta^l e^{K \eta} \right)^{N-1} \\
&= 2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{K^l}{l!} \left(1^l e^K + (-1)^l e^{-K} \right)^{N-1} \\
&= 2 \left((e^K + e^{-K})^{N-1} \sum_{\text{gerade } l} \frac{K^l}{l!} + (e^K - e^{-K})^{N-1} \sum_{\text{ungerade } l} \frac{K^l}{l!} \right) \\
&= (2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Damit Thermodynamik:

$$\begin{aligned}
F &= -T[\ln[(2 \cosh K)^N + (2 \sinh K)^N] \\
&= -NT \ln(2 \cosh K)^N \left(1 + (\tanh K)^N \right) \\
&\overset{N \to \infty}{\longrightarrow} -NT \ln(2 \cosh K)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

b) Freie Randbedingungen und $H = 0$: Blatt 2

3.6 Lösung über die Transfermatrix

Voriges Verfahren Ad Hoc, funktioniert nicht mehr für $H \neq 0$
$\Rightarrow$ allgemeines Verfahren, übertragbar auf andere Modelle

Hier Ising ind $d = 1$ für $H \neq 0$, periodische R.B., Faktorisierung:

$$Z_N(h,K) = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} e^{\frac{h}{2}(s_1+s_2)+Ks_1s_2} \dots e^{\frac{h}{2}(s_N+s_1)+Ks_Ns_1} \tag{3.31}$$

Def. Matrixelement

$$T_{s_is_j} \equiv e^{\frac{h}{2}(s_i+s_j)+Ks_is_j} \tag{3.32}$$

$$\Rightarrow \qquad T = \begin{pmatrix} T_{1,1} & T_{1,-1} \\ T_{-1,1} & T_{-1,-1} \end{pmatrix} \qquad \text{reell, symmetrisch} \tag{3.33}$$

Damit

$$Z_N(h,K) = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} T_{s_1s_2} T_{s_2s_3} \dots T_{s_Ns_1} = \mathrm{Tr}(T^N) \tag{3.34}$$

Berechnung von T: Diagonalisieren

$$T' = S^{-1}TS = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} \qquad S^{-1} = S^T \quad \text{orthogonal} \tag{3.35}$$

Dann ist

$$\mathrm{Tr}(T^N) = \mathrm{Tr}(T'^N) = \lambda_1^N + \lambda_2^N \tag{3.36}$$

Sei $\lambda_1 \neq \lambda_2, \lambda_1 > \lambda_2$:

$$Z_N(h,K) = \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^N\right) \overset{N\to\infty}{\longrightarrow} \lambda_1^N \Big(1 + O(e^{-\alpha N})\Big) \qquad \alpha = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \tag{3.37}$$

$$\lim_{N\to\infty} \frac{F}{N} = -T \ln \lambda_1 \tag{3.38}$$

$$\begin{aligned} \text{Eigenwerte von } T: \qquad \det \begin{pmatrix} e^{h+K} - \lambda & e^{-K} \\ e^{-K} & e^{-h+K} - \lambda \end{pmatrix} &= 0 \\ (e^{h+K} - \lambda)(e^{-h+K)} - \lambda) - e^{-2K} &= 0 \\ \lambda^2 - \lambda \underbrace{(e^{-h+K} + e^{h+K})}_{e^K 2\cosh h} + e^{2K} - e^{-2K} &= 0 \end{aligned} \tag{3.39}$$

$$\Rightarrow \quad \lambda_{1/2} = \frac{2e^K \cosh h \pm \sqrt{4e^{2K}\cosh^2 h - 4(e^{2K} - e^{-2K})}}{2}$$

$$= e^K \cosh h \pm e^K \sqrt{\cosh^2 h - 1 + e^{-4K}}$$

$$= e^K \Big(\cosh h \pm \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}} \Big) \tag{3.40}$$

Ising-Modell in $d = 1$ gelöst!

3.7 Phasenübergang gemäß der exakten Lösung

a) Für $T > 0$ und $h, K \in \mathbb{R}$ ist

$$\begin{aligned} \sinh^2 h + e^{-4K} &> 0, \\ \cosh K &> 0 \end{aligned} \tag{3.41}$$

$$\Rightarrow \quad \lim_{N\to\infty} \frac{F}{N} \quad \text{ist analytische Funktion}$$

Möglichkeiten für Phasenübergang:

λ_1 nichtanalytisch in K, h
$\lambda_1 = \lambda_2$
$\lambda_1 = 0$

für $T > 0$ nicht erfüllbar $\quad \Rightarrow \quad$ kein Phasenübergang!

b) Für $T = 0$ bzw. $K \to \infty$:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= e^K \Big[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h} \Big(1 + O(e^{-4K}) \Big) \Big] \\ &= e^K \Big[\cosh h + |\sinh h| \Big] \end{aligned} \tag{3.42}$$

$$\begin{aligned} \cosh h + |\sinh h| &= \begin{cases} \frac{1}{2}(e^h + \cancel{e^{-h}} + e^h - \cancel{e^{-h}}) & h > 0 \\ \frac{1}{2}(\cancel{e^h} + e^{-h} - \cancel{e^h} + e^{-h}) & h < 0 \end{cases} \\ &= e^{|h|} \end{aligned} \tag{3.43}$$

Damit ist

$$\lambda_1 = e^{K+|h|} \tag{3.44}$$

$$\lim_{T\to 0} F = -NT(K + |h|) = -N(J + |H|) \tag{3.45}$$

$$\Rightarrow \quad m = -\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial H} = \begin{cases} 1 & H > 0 \\ -1 & H < 0 \end{cases} \quad \text{unstetig bei} \quad H = 0 \tag{3.46}$$

Beachte: für $T > 0$ hat man $|\sinh h| \to \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}$, analytisch bei $H = 0$

3.8 Thermodynamische Eigenschaften

$\underline{h = 0}$:

$$F = -NT[K + \ln(1 + e^{-2K})] \tag{3.47}$$

$$\frac{F}{N} = \begin{cases} -J & T \to 0 \ (K \to \infty) \quad \text{Energie dominant} \\ -T \ln 2 & T \to \infty \ (K \to 0) \quad \text{Entropie dominant} \end{cases} \tag{3.48}$$

$\underline{h \neq 0}$:

$$\frac{F}{N} = -J - T \ln[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}] \tag{3.49}$$

$$\begin{aligned} m &= -\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial H} = -\frac{1}{NT}\frac{\partial F}{\partial h} \\ &= \frac{\partial}{\partial h} \ln[\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}] \\ &= \frac{1}{\cosh h + \sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}} \Big(\sinh h + \frac{\sinh h \cosh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}} \Big) \\ &= \frac{\sinh h}{\sqrt{\sinh^2 h + e^{-4K}}} \end{aligned} \tag{3.50}$$

Isotherme magnetische Suszeptibilität:
Änderung der Magnetisierung mit äußerem Feld

$$\chi_T \equiv \frac{\partial m}{\partial H} \tag{3.51}$$

Für $h \to 0$ wird $\sinh h \sim h$

$$\Rightarrow m \approx \frac{h}{e^{-2K}} = e^{2K}\frac{H}{T} \qquad \chi_T \approx \frac{e^{2K}}{T} = \frac{e^{\frac{2J}{T}}}{T} \tag{3.52}$$

$$\chi_T \sim \begin{cases} 1/T & T \to \infty \quad \text{Curie-Gesetz} \\ e^{2J/T}/T & T \to 0 \end{cases} \tag{3.53}$$

Divergiert exponentielll bei $T = 0$!

3.9 Räumliche Korrelationen

Zweipunkt-Korrelationsfunktion

$$G(i,j) = \langle (s_i - \langle s_i \rangle)(s_j - \langle s_j \rangle) \rangle \tag{3.54}$$

Gibt die Korrelation in der Fluktuation von Spins i, j um Mittelwert an

$$G(i,j) = \langle s_i s_j \rangle - 2\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle + \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle = \langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle^2 \tag{3.55}$$

Die letzte Gleichung gilt bei Translationsinvarianz, $\langle s_i \rangle = \langle s_j \rangle$

Damit ist die Wahrscheinlichkeit P_{ij} dafür, $s_i = s_j$ zu finden:

$$P_{ij} = \langle \delta_{s_i s_j} \rangle = \langle \frac{1}{2}(1 + s_i s_j) \rangle = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\Big(G(i,j) + \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \Big) \tag{3.56}$$

3.9.1 Korrelationsfunktion mit Ad Hoc Methode

Für $T > 0$ ist $\langle s_i \rangle = 0$

1. Schritt: Korrelation nächster Nachbarn

$$\begin{aligned} G(i,j) &= \langle s_i s_j \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} s_i s_j e^{K_1 s_1 s_2 + \ldots + K_{N-1} s_{N-1} s_N} \end{aligned} \tag{3.57}$$

Beachte: Hier verschiedenes K_i für jedes Paar, setze $K_i = K$ am Ende

$$\begin{aligned} G(i,i+1) &= \langle s_i s_{i+1} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial K_i} \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} e^{K_1 s_1 s_2 \ldots} \\ &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial K_i} Z = \frac{\partial}{\partial K_i} \ln Z(\{K_i\}) \end{aligned} \tag{3.58}$$

Hierbei ist aus voriger Rechnung

$$Z(\{K_i\}) = 2^N \prod_{i=1}^{N-1} \cosh K_i \tag{3.59}$$

$$\Rightarrow \quad G(i,i+1) = \frac{1}{Z} 2^N \Big(\prod_{i=1}^{N-1} \cosh K_i \Big) \frac{\sinh K_i}{\cosh K_i} = \tanh K_i \tag{3.60}$$

2. Schritt: Iteration

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial K_i}\frac{\partial}{\partial K_{i+1}}Z = \langle s_i s_{i+1} s_{i+1} s_{i+2}\rangle = \langle s_i s_{i+2}\rangle \tag{3.61}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad G(i,i+2) &= \tanh K_i \ \tanh K_{i+1} \\ G(i,i+j) &= \tanh K_i \ \tanh K_{i+1} \ldots \tanh K_{i+j-1} \\ &= (\tanh K)^j \end{aligned} \tag{3.62}$$

Unabhängig von i $\Rightarrow$ translationsinvariant!

Analog $G(r,r') = G(r-r')$ in Kontinuumsnotation

Diskussion:

$T = 0, K = \infty:$ $\quad G(i,i+j) = 1$ für alle j

$\Rightarrow$ langreichweitige Ordnung, vollständig korreliert

$T \neq 0, K \neq \infty:$ $\quad \tanh K < 1, \coth K > 0$

$$G(i,i+j) = e^{-j\ln(\coth K)} \equiv e^{-j/\xi} \tag{3.63}$$

$\Rightarrow$ Exponentieller Abfall der Korrelation außerhalb der Korrelationslänge

$$\xi = \frac{1}{\ln(\coth K)} \tag{3.64}$$

D.h. über Längen $j < \xi$ Spins korreliert, $\quad P_{ij} \sim O(1)$,
$j > \xi$ Spins unkorreliert, $P_{ij} \approx \frac{1}{2}$

Für $T \to 0 : K \to \infty, \xi \to \infty$ $\quad T_c = 0$ Temperatur für Phasenübergang!
$T \to \infty : K \to 0, \xi \to 0$

Details der Divergenz:

$$\begin{aligned} \coth K &= \frac{e^K + e^{-K}}{e^K - e^{-K}} = \frac{1+e^{-2K}}{1-e^{-2K}} = 1 + 2e^{-2K} + O(e^{-4K}) \\ \Rightarrow \xi &= \frac{e^{2K}}{2} = \frac{1}{2}e^{J/T} = \frac{1}{2}e^{J/(T-T_c)} \end{aligned} \tag{3.65}$$

Achtung: dieses Verhalten ist speziell für $d = 1$,
für $d > 1$ findet man $\xi(T) \sim (T - T_c)^{-\nu}$

3.9.2 Korrelationsfunktion über die Transfermatrix

$$\begin{aligned}\langle s_i \rangle &= \frac{1}{Z}\sum_{s_1}\cdots\sum_{s_N} e^{-\beta\mathcal{H}} s_i \\ &= \frac{1}{Z}\sum_{s_1}\cdots\sum_{s_N} T_{s_1 s_2}\ldots T_{s_{i-1}s_i} s_i T s_i s_{i+1}\ldots \end{aligned} \tag{3.66}$$

Betrachte die Matrix

$$\begin{aligned} A_{ab} &= \sum_{s_i} T_{a s_i} T_{s_i b} s_i \\ &= T_{a,1}T_{1,b} - T_{a,-1}T_{-1,b} \\ A &= T\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix} T \\ &= T\sigma^3 T \end{aligned} \tag{3.67}$$

$$\langle s_i \rangle = \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}(\sigma^3 T^N) = \frac{\mathrm{Tr}(S^{-1}\sigma^3 S T'^N)}{\mathrm{Tr}T'^N} \tag{3.68}$$

Sei S konstruiert aus den Eigenvektoren von T,

$$\mathbf{X}_1 = \begin{pmatrix}a\\ b\end{pmatrix}, \mathbf{X}_2 = \begin{pmatrix}c\\ d\end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad S = \begin{pmatrix}a & c\\ b & d\end{pmatrix} \tag{3.69}$$

Sei weiterhin

$$S^{-1}\sigma^3 S = \begin{pmatrix}e & g\\ f & k\end{pmatrix}. \quad \Rightarrow \quad T'^N = \begin{pmatrix}\lambda_1^N & 0\\ 0 & \lambda_2^N\end{pmatrix} \tag{3.70}$$

Dann ist

$$\langle s_i \rangle = \frac{e\lambda_1^N + k\lambda_2^N}{\lambda_1^N + \lambda_2^N} \tag{3.71}$$

N.B.: e, f, g, k sind Funktionen von h, K, die explizit ausgewertet werden können!

$$\lim_{N\to\infty}: \qquad \langle s_i \rangle = \frac{e\lambda_1^N\left(1 + \frac{k}{e}(\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N\right)}{\lambda_1^N\left(1 + (\frac{\lambda_2}{\lambda_1})^N\right)} \to e(h,K) \tag{3.72}$$

Analog für die Zweipunktfunktion:

$$\begin{aligned}
\langle s_i s_{i+j}\rangle &= \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(T^{i-1}\sigma_3 T^j \sigma_3 T^{N-j-i+1}\right) \\
&= \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(\sigma_3 T^j \sigma_3 T^{N-j}\right) \\
&= \frac{1}{Z}\mathrm{Tr}\left(S^{-1}\sigma_3 S T'^j S^{-1}\sigma_3 S T'^{N-j}\right) \\
&= \frac{1}{Z}\frac{\mathrm{Tr}\begin{pmatrix} e\lambda_1^j & g\lambda_2^j \\ f\lambda_1^j & k\lambda_2^j\end{pmatrix}\begin{pmatrix} e\lambda_1^{N-j} & g\lambda_2^{N-j} \\ f\lambda_1^{N-j} & k\lambda_2^{N-j}\end{pmatrix}}{\lambda_1^N+\lambda_2^N} \\
&= \frac{e^2\lambda_1^N + gf\lambda_1^{N-j}\lambda_2^j + gf\lambda_1^j\lambda_2^{N-j} + k^2\lambda_2^N}{\lambda_1^N+\lambda_2^N} \\
&\overset{N\to\infty}{\longrightarrow} e^2 + gf\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^j
\end{aligned} \tag{3.73}$$

Wir erhalten insgesamt

$$\begin{aligned}
G(i,i+j) &= \langle s_i s_{i+j}\rangle - \langle s_i\rangle\langle s_j\rangle \\
&= gf\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^j = gfe^{-j\ln(\lambda_2/\lambda_1)}
\end{aligned} \tag{3.74}$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{1}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \tag{3.75}$$

Korrelationslänge divergiert, $\xi \to \infty$ für $\lambda_1 \to \lambda_2$

3.10 Verallgemeinerung der Transfermatrix

T exisitiert auch in anderen Modellen, wenn Z faktorisiert

(2×2)-Matrix nur in $d=1$ mit Nächste-Nachbar-Wechselwirkung

Im Allgemeinen hängt die Größe von T ab von der Anzahl der Zustände und der Reichweite der WW

Beispiele:

- q-Zustand Potts-Modell in $d=1$, Nächste-Nachbar-WW: $(q\times q)$-Matrix
- Ising-Modell $d=1$ mit N.N. und Ü.n.N. WW: benötige $s_i s_{i+1} s_{i+2} s_{i+3}$
- Ising-Modell in $d=2$: $(\infty\times\infty)$-Matrix

Allgemeiner Fall:

Sei T eine $n \times n$ Matrix mit $T_{ij} > 0$ und Eigenwerten $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_n, \qquad |\lambda_1| > |\lambda_2| > \ldots |\lambda_n|$

Perron-Frobenius-Theorem:

Sei $\lambda_1 > 0, \lambda_2 \neq \lambda_1$ für $n < \infty \quad \Rightarrow \quad \lambda_i$ mit $i > 1$ im Allgemeinen komplex

$$\begin{aligned} f &= \lim_{N\to\infty} \frac{F}{N} = -T \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln Z \\ &= -T \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \left[\lambda_1^N \Big(1 + \sum_{i>1} \frac{\lambda_i^N}{\lambda_1^N} \Big) \right] \\ &= -T \ln \lambda_1 \end{aligned} \tag{3.76}$$

$\Rightarrow$ Nur λ_1 benötigt, nicht das ganze Spektrum

Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} G(i, i+j) &= \langle s_i s_{i+j} \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \\ \xi^{-1} &= \lim_{j\to\infty} \Big(-\frac{1}{j} \ln |G(i, i+j)| \Big) = \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2}. \end{aligned} \tag{3.77}$$

4 Kritische Phänomene

$\hat{=}$ thermodynamisches Verhalten nahe kontinuierlichem Phasenübergang oder kritischem Punkt, d.h. Phasenübergänge 2. Ordnung
$\Rightarrow$ universell, unabhängig von Details des Systems!
$\Rightarrow$ gleiche Phänomene für sehr verschiedene Systeme wie
Flüssig-Gas, Magnetismus, Supraleitung, QFT, ...

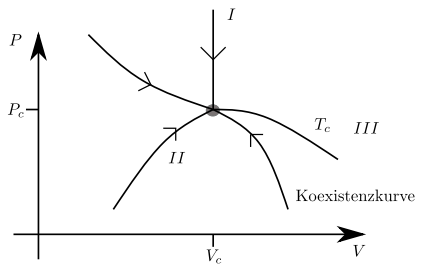
Terminologie: bezieht sich meist auf Ferromagnetismus $\Rightarrow$ Spinmodelle
(mit großer Genauigkeit numerisch lösbar!)

4.1 Phänomenologie

Experimenteller Befund:
Bei Annäherung an einen kritischen Punkt (Phasenübergang zweiter Ordnung) divergieren oder verschwinden verschiedene Observablen gemäß **Potenzgesetzen** mit sogenannten kritischen Exponenten

Phasendiagramm Flüssig-Gas-System:

Betrachte Annäherung an kritischen Punkt auf Pfaden I, II, III



$$t = \frac{T - T_c}{T}, \quad n = \frac{N}{V} \tag{4.1}$$

$$\text{Wärmekapazität:} \quad C_V \quad \sim \begin{cases} (-t)^{-\alpha} & (II) & T < T_c,\ n \to n_c \\ t^{-\alpha} & (I) & T > T_c,\ n = n_c \end{cases} \tag{4.2}$$

$$\text{Ordnungsparameter} \quad \Delta n \quad \sim \begin{cases} (-t)^{\beta} & (II) & T < T_c,\ n \to n_c \\ & \text{nicht def.} & T > T_c \end{cases} \tag{4.3}$$

$$\text{Kompressibilität:} \quad \kappa_T \quad \sim \begin{cases} (-t)^{-\gamma} & (II) & T < T_c \\ t^{-\gamma} & (I) & T > T_c \end{cases} \tag{4.4}$$

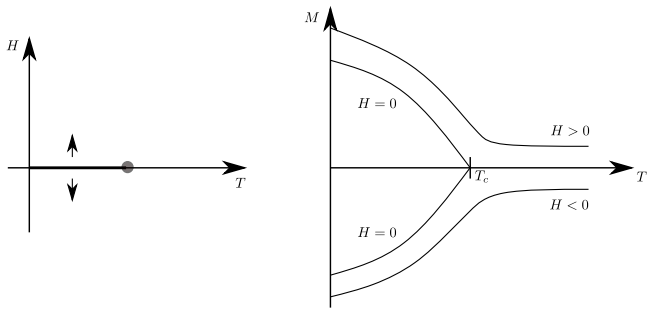
$$\text{Zustandsgleichung:} \quad P \quad \sim \{ \ |n - n_c|^{\delta} \quad (III) \quad T = T_c \tag{4.5}$$

$$\tag{4.6}$$

Die Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots$ (es gibt weitere!) heißen kritische Exponenten

Phasendiagramm Ferromagnet:

Spontane Magnetisierung unterhalb einer kritischen Temperatur



$$\text{Wärmekapazität:} \quad C_H \quad \sim \begin{cases} (-t)^{-\alpha} & H = 0 & T < T_c \\ t^{-\alpha} & H = 0 & T > T_c \end{cases} \tag{4.7}$$

$$\text{Ordnungsparameter} \quad M \quad \sim \begin{cases} (-t)^{\beta} & H = 0 & T < T_c \\ & \text{nicht def.} & T > T_c \end{cases} \tag{4.8}$$

$$\text{Suszeptibilität:} \quad \chi \quad \sim \begin{cases} (-t)^{-\gamma} & H = 0 & T < T_c \\ t^{-\gamma} & H = 0 & T > T_c \end{cases} \tag{4.9}$$

$$\text{Zustandsgleichung:} \quad H \quad \sim \{ \ M^{\delta} \quad T = T_c \tag{4.10}$$

$$\tag{4.11}$$

Die Werte der kritischen Exponenten sind nicht alle unabhängig: Skalengesetze

Rushbrooke: $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$
Widom: $\gamma = \beta(\delta - 1)$
Josephson: $\nu d = 2 - \alpha$

etc.

Die Werte der kritischen Exponenten hängen *nicht* von den Details mikroskopischer Wechselwirkungen, sondern nur von den **Symmetrien** und der **Dimensionalität** des Systems ab

$\Rightarrow$ Klassen verschiedener Systeme mit gleichen kritischen Exponenten
$\hat{=}$ Universalitätsklassen

Beispiel: Kritische (End-) Punkte der Universalitätsklasse 3d Ising oder 3d $Z(2)$

- Ising-Modell (Namensgeber)
- einkomponentige Ferromagnete
- Flüssig-Gas-Systeme: Wasser und viele andere Substanzen
- Kernmaterie
- Elektroschwache Theorie bei endlicher Temperatur
  als Funktion der Higgsmasse (relevant für frühes Universum!)
- Chiraler Phasenübergang in der QCD?

4.2 Potenzgesetze und Reskalierung

Wie ändern sich Größen unter einer Änderung der Längenskala?

Beispiele:

a) 3. Gesetz von Kepler

$$\begin{array}{ccc} T^2 & \sim & R^3 \\ \text{Periode} & & \text{große Halbachse d. Bahnellipse} \end{array} \tag{4.12}$$

Unter Reskalierung der Längeneinheit eines Systems mit $L \to L' = bL, \quad b > 0$

$$R' = bR, \qquad \Rightarrow \quad T' = b^{3/2}T' \tag{4.13}$$

Welche Größen bestimmen T? $\qquad T = T(M, m, G, R)$

Skalierung festgelegt durch Dimensionalität der Größen:

$$[T] = \mathrm{s}, \quad [R] = \mathrm{m}, \quad [m, M] = \mathrm{kg}, \quad [G] = \frac{\mathrm{m}^3}{\mathrm{kg\ s}^2} \tag{4.14}$$

$$\text{Dimensionsanalyse} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{s}^2 = \frac{\mathrm{kg\ s}^2}{\mathrm{m}^3} \cdot \frac{1}{\mathrm{kg}} \cdot \mathrm{m}^3 \tag{4.15}$$

$$\Rightarrow \qquad T^2 = \frac{1}{G(\alpha m + \beta M)} R^3 \quad \cdot \underbrace{f}_{\text{dim.los}}\big(\text{dim.lose Argumente}\big), \quad \alpha, \beta \in \mathbb{R} \tag{4.16}$$

Volle Lösung (Newton):

$$T^2 = \frac{4\pi^2}{G(m + M)} R^3 \tag{4.17}$$

b) Phasengeschwindigkeit c von Wellen in Flachwasser der Tiefe h
(ohne Viskosität, Oberflächenspannung)

$$c \sim \sqrt{h} \tag{4.18}$$

$\Rightarrow \quad c' = b^{1/2} c$ unter Reskalierung der Längeneinheit mit b

Volle Lösung:

$$c^2 = \underbrace{\frac{g\lambda}{2\pi}}_{\sim \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\mathrm{m}} \quad \cdot \quad \underbrace{\tanh\Big(\frac{2\pi h}{\lambda}\Big)}_{\text{dim.lose Fkt. dim.loser Arg.}} \qquad \xrightarrow{h \ll \lambda} \quad \frac{g\lambda}{2\pi}\frac{2\pi h}{\lambda}\Big(1 + O(h/\lambda)^2\Big) \tag{4.19}$$

4.3 Korrelationsfunktion und Fluktuations-Dissipations-Theorem

Betrachte einen allgemeinen Ordnungsparameter mit Dichte $m(\mathbf{x})$

$$M = \left\langle \int d^3x\, m(\mathbf{x}) \right\rangle \qquad \Big(\sum \quad \text{statt} \quad \int \quad \text{für diskrete Systeme}\Big) \tag{4.20}$$

Korrelationsfunktion:

$$G(\mathbf{x})) = \langle m(\mathbf{x})m(0)\rangle - \langle m(\mathbf{x})\rangle\langle m(0)\rangle \overset{\text{transl.inv.}}{=} \langle m(\mathbf{x})m(0)\rangle - \langle m(0)\rangle^2 \tag{4.21}$$

$$\frac{M}{V} = \frac{1}{V}\int d^3x\, \frac{\mathrm{Tr}\Big(m(\mathbf{x})e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{\mathrm{Tr}\Big(m(0)e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta\mathcal{H}}} \tag{4.22}$$

Annahme: lineare Kopplung ans konjugierte Feld,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - H\int d^3x\, m(\mathbf{x}), \qquad \mathcal{H}_0 \quad \text{Hamiltonian für} \quad H = 0$$

Direkter Zusammenhang zwischen Suszeptibilitäten und Korrelationsfunktionen:

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{1}{V}\frac{\partial M}{\partial H} \\
&= \beta\left(\frac{\int d^3x\, \mathrm{Tr}\Big(m(\mathbf{x})m(0)\; e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta\mathcal{H}}} - \frac{\mathrm{Tr}\Big(m(0)e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)\int d^3x\, \mathrm{Tr}\Big(m(\mathbf{x})e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)}{\Big(\mathrm{Tr}\; e^{-\beta\mathcal{H}}\Big)^2}\right) \\
&= \frac{1}{T}\int d^3x\, \Big(\langle m(\mathbf{x})m(0)\rangle - \langle m(0)\rangle^2\Big) \\
&= \frac{1}{T}\int d^3x\, G(\mathbf{x})
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Annahme: Bei Annäherung an einen kritischen Punkt:

$$G(\mathbf{x}) \overset{t\to 0}{\longrightarrow} \frac{1}{|\mathbf{x}|^p}e^{-\frac{|\mathbf{x}|}{\xi}} \tag{4.24}$$

Definition weiterer kritischer Exponenten:

$$\xi \sim |t|^{-\nu}, \qquad t = 0: \quad p = d - 2 + \eta \tag{4.25}$$

Beachte:

- Divergenz der Korrelationslänge notwendig für Potenzgesetze
- Für $p \leqslant 3$ impliziert $\xi \to \infty$ auch $\chi \to \infty$

4.4 Die Skalierungshypothese

Divergierende Korrelationslänge impliziert:

- Alle mikroskopischen Freiheitsgrade sind korreliert und wirken als einzelne Gesamtheit
- Die Korrelationslänge ist die einzige relevante Skala des Systems
- Das System sieht auf allen Längenskalen gleich aus, d.h. es ist invariant unter Reskalierung
- Mikroskopische Physik irrelevant nahe kritischem Punkt!
- Universalitätsklassen nur durch Symmetrie und Dimensionalität festgelegt

Beschreibung von skaleninvarianten Systemen durch homogene Funktionen

$$f(bx_1, \ldots, bx_n) = b^{D_f} f(x_1, \ldots, x_n), \qquad D_f : \quad \text{Homogenitätsgrad} \tag{4.26}$$

Allgemeine Behandlung:

Wg. Universalität Abbildung auf Spinmodell (numerisch zugänglich)

$$\frac{H_{eff}}{T} = tE + hM. \tag{4.27}$$

Aufspaltung freie Energiedichte in singulären und regulären Teil (willkürlich!):

$$f(t, h) = f_s(t, h) + f_{\text{reg}}(t, h) \tag{4.28}$$

Skalierungshypothese: die singulären Teile thermodynamischer Potenziale sind verallgemeinerte homogene Funktionen; für die freie Energie gilt dann:

$$f_s(t, h) = b^{-d} f_s(b^{D_t} t, b^{D_h} h) \tag{4.29}$$

in d räumlichen Dimensionen, mit den Dimensionen D_t, D_h der skalierenden Felder

$\Rightarrow$ Skalengesetze und kritische Exponenten können hergeleitet werden

Widom-Skalierungsform der freien Energie:

Wähle $t' = b^{D_t} t = 1 \quad \Rightarrow \quad b = |t|^{-1/D_t}$

$$f_s(t,h) = |t|^{\frac{d}{D_t}} \; f_s\left(1, \frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\right) \equiv |t|^{\frac{d}{D_t}} \; \mathcal{F}_\pm\left(\frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\right) \tag{4.30}$$

a) Magnetisierung nahe kritischem Punkt:

$$m(t,h) = -\frac{1}{T}\frac{\partial f_s(t,h)}{\partial h} = -\frac{1}{T} \; |t|^{\frac{d}{D_t}} \; \mathcal{F}'_\pm\left(\frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\right) |t|^{-\frac{D_h}{D_t}} \tag{4.31}$$

Bei Annäherung an kritischen Punkt geht $1/T = 1/(T_c(1+t)) \to \text{const}$, d.h.

$$m(t,h) \sim |t|^{\frac{d-D_h}{D_t}} \; \mathcal{F}'_\pm\left(\frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\right) \tag{4.32}$$

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen für $h \to 0$:

$$m(t,0) \sim |t|^\beta \qquad \Rightarrow \qquad \beta = \frac{d - D_h}{D_t} \tag{4.33}$$

b) Suszeptibilität bei verschwindendem äußerem Feld:

$$\chi_T(H=0) = \left.\frac{\partial m}{\partial H}\right|_{H=0} = \frac{1}{T} \left.\frac{\partial m}{\partial h}\right|_{h=0} \sim |t|^{\frac{d-2D_h}{D_t}} \mathcal{F}''_\pm(0) \tag{4.34}$$

Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen:

$$\chi_T(H=0) \sim |t|^{-\gamma} \qquad \Rightarrow \qquad \gamma = \frac{2D_h - d}{D_t} \tag{4.35}$$

c) Magnetisierung entlang der kritischen Isotherme
d.h. $T = T_c$ bzw. $t = 0$ aber $h \neq 0$:

Annahme: $\mathcal{F}'_\pm(x) \sim x^\lambda$ (λ unbekannt) nahe kritischem Punkt
($\Rightarrow$ Potenzgesetze gemäß Skalierungshypothese)

$$m(t,h) \sim |t|^{\frac{d-D_h}{D_t}} \left(\frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\right)^\lambda = |t|^{\beta - \lambda\frac{D_h}{D_t}} h^\lambda \tag{4.36}$$

Für $t \to 0$ ist

$$m(0,h) = \begin{cases} 0 & \beta > \lambda\frac{D_h}{D_t} \\ \infty & \beta < \lambda\frac{D_h}{D_t} \end{cases} \tag{4.37}$$

Experimentell: $m(0,h)$ endlich $\quad\Rightarrow\quad \beta = \lambda D_h/D_t$

Vergleich mit experimentellen Ergebnissen:

$$-NT^2 m \sim h^{\frac{1}{\delta}} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{1}{\delta} \tag{4.38}$$

d) Wärmekapazität:

$$C_H = -NT\frac{\partial^2 f_s}{\partial t^2} = \tag{4.39}$$

Für $h = 0$ ist

$$f_s(t,0) = |t|^{\frac{d}{D_t}}\mathcal{F}_\pm(0) \qquad \Rightarrow \qquad C_{H=0} \sim |t|^{\frac{d}{D_t}-2} \tag{4.40}$$

Vergleich mit dem Experiment:

$$C_{H=0} \sim |t|^{-\alpha} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = 2 - \frac{d}{D_t} \tag{4.41}$$

e) Korrelationsfunktion:

Für $H = 0, t \to 0$

$$G(x,t,h=0) = \frac{1}{x^{d-2+\eta}}\mathcal{G}(x/\xi), \quad \text{mit} \quad \xi \sim |t|^{-\nu} \tag{4.42}$$

Verallgemeinerung $H \neq 0$: korrelierte Spins verstärken Magnetfeld

$$G(x,t,h) = \frac{1}{x^{d-2+\eta}}\mathcal{G}_\pm\Big(\frac{x}{\xi}, h\xi^y\Big) = \frac{1}{x^{d-2+\eta}}\mathcal{G}_\pm\Big(x|t|^\nu, \frac{h}{|t|^{\nu y}}\Big) \tag{4.43}$$

Fluktuations-Dissipationstheorem:

$$\begin{aligned} T\chi &= \int d^d x\, G(x) \\ &= \xi^{d-(d-2+\eta)} \int d^d\Big(\frac{x}{\xi}\Big)\ \Big(\frac{\xi}{x}\Big)^{d-2+\eta}\mathcal{G}_\pm\Big(\frac{x}{\xi}, \frac{h}{|t|^{\nu y}}\Big) \\ &= |t|^{-\nu(2-\eta)}\mathcal{H}_\pm\Big(\frac{h}{|t|^{\nu y}}\Big) \overset{!}{\sim} |t|^{\frac{d-2D_h}{D_t}}\mathcal{F}''_\pm\Big(\frac{h}{|t|^{\frac{D_h}{D_t}}}\Big) \qquad (4.44) \\ \Rightarrow\ & -\nu(2-\eta) = \frac{d-2D_h}{D_t} = -\gamma, \quad \nu y = \frac{D_h}{D_t} \qquad (4.45) \end{aligned}$$

Test: Alle Skalengesetze erfüllt, z.B.

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 - \frac{d}{D_t} + 2\frac{d-D_h}{D_t} + \frac{2D_h - d}{D_t} = 2, \qquad \text{etc.} \tag{4.46}$$

5 Mean-Field-Theorie und Landau-Theorie

5.1 Mean-Field-Theorie für das Ising-Modell

Näherungsverfahren für wechselwirkende Modelle, die nicht exakt lösbar sind

Verfahren rein phänomenologisch/thermodynamisch, nicht eindeutig!

Weiss'sche Molekularfeldtheorie

Betrachte das Ising-Modell in d Dimensionen, $J = 0$, d.h. ohne WW:

$$\begin{aligned} Z(0,H) &= \prod_{i=1}^{N} \left(e^{\beta H} + e^{-\beta H} \right) = \left(2 \cosh \frac{H}{T} \right)^N \\ m &= -\frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial H} = \tanh \frac{H}{T} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Paramagnet, keine spontane Magnetisierung

$J \neq 0$:

- betrachte einzelnen Spin in einem effektiven Feld
  H^{eff} = äußeres Feld H plus Feld von allen anderen Spins
- bei Translationsinvarianz sind alle Spins gleichwertig
- durchnittliches H^{eff} (= mean field) ist für alles Spins gleich!

Schreibe:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -J \sum_{<i,j>} s_i s_j - H \sum_i s_i \equiv - \sum_i s_i H_i \\ H_i &= J \sum_{j=1}^{\gamma} s_j + H \\ &= J\gamma m + J \sum_j \underbrace{\left(s_j - \langle s_j \rangle \right)}_{=\delta s_j} H \end{aligned} \tag{5.2}$$

Hyperkubisches Gitter: $\gamma = 2d$

Näherung: Vernachlässigung der Fluktuationen um Mittelwert, δs_j

$\Rightarrow$ enstpricht Vernachlässigung von WW $\sim s_i s_j$, $\Rightarrow$ freie Theorie!

$$\mathcal{H} = -H^{\text{eff}} \sum_i s_i, \quad H^{\text{eff}} = J\gamma m + H \tag{5.3}$$

$$m = \tanh \frac{H^{\text{eff}}}{T} = \tanh \frac{J2dm + H}{T} \tag{5.4}$$

Dies ist eine selbstkonsistente Gleichung, Lösung numerisch oder graphisch, $H = 0$:

Wann wird $\tanh(2dJM/T) > M$? $\quad \Rightarrow \quad T_c = 2dJ$

Zustandsgleichung in der Umgebung von T_c: Setze $\tau = T_c/T$

Mit tanh Additionstheorem

$$\tanh x \pm \tanh y = \tanh(x \pm y)(1 \pm \tanh x \tanh y) \tag{5.5}$$

erhält man

$$m = \tanh\Big(\frac{H}{T} + m\tau\Big) = \frac{\tanh\frac{H}{T} + \tanh m\tau}{1 + \tanh\frac{H}{T}\tanh m\tau} \tag{5.6}$$

$$m + m\tanh\frac{H}{T}\tanh m\tau = \tanh\frac{H}{T} + \tanh m\tau$$

$$\tanh\frac{H}{T} = \frac{m - \tanh m\tau}{1 - m\tanh m\tau} \tag{5.7}$$

Entwickeln um kleine H, m:

$$\begin{aligned}\frac{H}{T} &\approx \frac{m - \Big(m\tau - \frac{1}{3}(m\tau)^3 + \ldots\Big)}{1 - m(m\tau + \ldots)} = \Big(m(1-\tau) + m^3\frac{\tau^3}{3}\Big)(1 + m^2\tau + \ldots) \\ &\approx m(1-\tau) + m^3\Big(\tau - \tau^2 + \frac{\tau^3}{3}\Big) + O(m^4)\end{aligned} \tag{5.8}$$

Jetzt betrachte $H = 0: \quad T \to T_c^-, \tau \to 1^+$

$$m^2 = \frac{\tau - 1}{(1-\tau)\tau + \tau^3/3} \to 3\frac{\tau - 1}{\tau^3} = 3\Big(\frac{T_c}{T} - 1\Big)\Big(\frac{T}{T_c}\Big)^3 \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \quad m &= \pm\sqrt{3}\Big(\frac{T}{T_c}\Big)^{3/2}\Big(\frac{T_c}{T} - 1\Big)^{1/2} \\ &= \pm\sqrt{3}\frac{T}{T_c}\Big(\frac{T_c - T}{T_c}\Big)^{1/2} \sim (-t)^{\beta}\end{aligned} \tag{5.10}$$

$\Rightarrow$ Magnetisierung geht mit Potenzgesetz nach 0, $H = 0, T_c$ ist kritischer Punkt!

$$\beta = \frac{1}{2} \tag{5.11}$$

Kritische Isotherme, $T = T_c$:

$$\frac{H}{T} \approx \frac{1}{3}m^3, \quad m \sim H^{\frac{1}{\delta}}, \quad \Rightarrow \quad \delta = 3 \tag{5.12}$$

Magnetische Suszeptibilität: $\chi_T = \frac{\partial m}{\partial H}$ aus Zustandsgleichung (5.8)

$$\frac{1}{T} \approx \chi_T(1-\tau) + 3m^2\chi_T(\tau - \tau^2 + \frac{1}{3}\tau^3) \tag{5.13}$$

Für $T > T_c, m = 0$:

$$\chi_T = \frac{1}{T}\frac{T}{(T-T_c)} = \frac{1}{T_c}\frac{T_c}{T-T_c} \tag{5.14}$$

Für $T < T_c$ (5.9) einsetzen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \chi_T 3(\tau - 1) \\ \chi_T &= \frac{1}{3T}\frac{1}{\tau - 1} = \frac{1}{3T_c}\frac{T_c}{T_c - T} \end{aligned} \tag{5.15}$$

Insgesamt:

$$\chi_T = \frac{1}{3T_c}|t|^{-1} \sim |t|^{-\gamma} \qquad \Rightarrow \qquad \gamma = 1 \tag{5.16}$$

5.2 Mean-Field-Theorie für Flüssig-Gas-Übergang

Ordnungsparameter: Dichte oder Differenz in spezifischen Volumina

$$\frac{V_g}{N} - \frac{V_{fl}}{N} = v_g - v_{fl} \sim |T - T_c|^{\beta} \tag{5.17}$$

analog m beim Ferromagneten

Konjugiertes Feld: P analog H

Dementsprechend:

$$\begin{aligned} \chi_T = \frac{\partial m}{\partial H} \quad \longrightarrow \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P} &\sim |T - T_c|^{-\gamma} \\ C_V &\sim |T - T_c|^{-\alpha} \\ |P - P_c| &\sim |V - V_c|^{\delta} \end{aligned} \tag{5.18}$$

Van der Waals enstpricht Mean Field Behandlung!

$$(V - b)\Big(P + \frac{a}{V^2}\Big) = NT \tag{5.19}$$

a: Reduktion des Drucks pro Molekül durch WW im Mittel

$\Rightarrow$ effektiv konjugiertes Feld $P_{\text{eff}} = P + \frac{a}{V^2}$

Zustandsgleichung in reduzierten Parametern $\tau = T/T_c, p = P/P_c, v = V/V_c$

$$\Big(p + \frac{3}{v^2}\Big)\Big(v - \frac{1}{3}\Big) = \frac{8}{3}\tau \tag{5.20}$$

Umschreiben auf $t = \tau - 1, \phi = v - 1$

$$\Big(p + \frac{3}{(\phi+1)^2}\Big)\Big(\phi + \frac{2}{3}\Big) = \frac{8}{3}(t+1) \tag{5.21}$$

$$p = \frac{8(t+1)}{3\phi + 2} - \frac{3}{(1+\phi)^2} \tag{5.22}$$

Entwickeln um kritischen Punkt: $T_c, P_c, V_c \quad \Leftrightarrow \quad p_c = \tau_c = v_c = 1, \quad \phi_c = t_c = 0$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p}{\partial t} &= \frac{8}{3\phi+2}|_c = 4 \\
\frac{\partial p}{\partial \phi} &= -3\frac{8(t+1)}{(3\phi+2)^2}|_c + \frac{6}{(1+\phi)^3}|_c = 0 \\
\frac{\partial^2 p}{\partial \phi^2} &= 3\frac{48(t+1)}{(3\phi+2)^3}|_c - \frac{18}{(1+\phi)^4}|_c = 0 \\
\frac{\partial^2 p}{\partial \phi \partial t} &= -3\frac{8}{(3\phi+2)^2}|_c = -6 \\
\frac{\partial^3 p}{\partial \phi^3} &= -3\cdot 9\cdot 48\frac{t+1}{(3\phi+2)^4}|_c + \frac{72}{(1+\phi)^5}|_c = -9
\end{aligned} \tag{5.23}$$

Damit

$$p = 1 + 4t - 6t\phi - \frac{3}{2}\phi^3 + O(t\phi^2, \phi^4) \tag{5.24}$$

Gerechtfertigt a posteriori, weil $\phi \sim t^{1/2}$, siehe unten

Bei Phasenkoexistenz, $t < 0$, muss nach Maxwell-Konstruktion für die homogene PV-Kurve gelten:

$$\int_{v_{fl}}^{v_g} p\, dv = \int_{\phi_{fl}}^{\phi_g} p\, d\phi = 0 = \int_{\phi_{fl}}^{\phi_g} d\phi\, (1 + 4t - 6t\phi - \frac{3}{2}\phi^3) \tag{5.25}$$

In dieser Näherung geht das nur mit $\phi_{fl} = -\phi_g$

$$\begin{aligned}
p &= 1 + 4t - 6t\phi_g - \frac{3}{2}\phi_g^3 + \ldots \quad \text{Gasphase} \\
p &= 1 + 4t + 6t\phi_g + \frac{3}{2}\phi_g^3 + \ldots \quad \text{flüssige Phase}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Subtraktion} \quad \Rightarrow \quad 0 &= 12t\phi + \frac{6}{2}\phi^3 \\
\phi_g^2 &= -4t
\end{aligned} \tag{5.26}$$

$$\phi_g = 2\sqrt{-t} \sim |t|^\beta \qquad \Rightarrow \qquad \beta = \frac{1}{2} \tag{5.27}$$

Kritische Isotherme: $t = 0$

$$p - 1 = \frac{P - P_c}{P_c} = -\frac{3}{2}\phi^3 = -\frac{3}{2}\Big(\frac{V - V_c}{V_c}\Big)^3 \sim (V - V_c)^\delta, \quad \Rightarrow \quad \delta = 3 \tag{5.28}$$

$$\frac{\partial p}{\partial \phi}\,|_{\phi=0} = -6t = \frac{V_c}{P_c}\frac{\partial P}{\partial V} \tag{5.29}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P} \sim \frac{1}{t} \sim |t|^{-\gamma} \qquad \Rightarrow \qquad \gamma = 1 \tag{5.30}$$

Kritische Exponenten in MFT gleich wie beim Ising-Ferromagneten, Universalität!

Teilchenzahlfluktuationen und Kompressibilität

Großkanonisch: $Z = \mathrm{Tr}\; e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}$

$$\langle N\rangle = T\Big(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu}\Big)_{T,V} \tag{5.31}$$

$$\begin{aligned}\langle N^2\rangle &= \frac{\mathrm{Tr}\; N^2\; e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta(\mathcal{H}-\mu N)}} = \frac{1}{\beta^2}\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial \mu^2} \\ &= \frac{1}{\beta^2}\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \mu^2} + \langle N\rangle^2 \end{aligned} \tag{5.32}$$

$$\frac{PV}{T} = \ln Z \tag{5.33}$$

Damit gilt für die mittlere quadratische Fluktuation der Teilchenzahl

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2 = T^2\frac{V}{T}\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \tag{5.34}$$

Außerdem ist aus (5.33)

$$\begin{aligned}\frac{\partial P}{\partial \mu} &= \frac{1}{v} \quad \Big(= \frac{\partial P}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial \mu}\Big) \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} &= -\frac{1}{v^2}\frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^3}\frac{\partial v}{\partial P}\end{aligned} \tag{5.35}$$

Insgesamt erhalten wir

$$(\Delta N)^2 = -TV\frac{N^3}{V^3}\frac{1}{N}\frac{\partial V}{\partial P} = T\frac{N^2}{V}\,\kappa_T \tag{5.36}$$

Korrelationen: Sei $n = \langle n(\mathbf{x})\rangle$ die mitllere Teilchendichte

$$\begin{aligned}G(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \frac{1}{n^2}\langle (n(\mathbf{x})-n)(n(\mathbf{x}')-n)\rangle \\ &= \frac{1}{n^2}\Big(\langle n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')\rangle - n^2\Big)\end{aligned} \tag{5.37}$$

Gesamte Teilchenzahl:

$$N = \int d^3x\; n(\mathbf{x}) \tag{5.38}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned}\int d^3x\; d^3x'\; G(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \frac{1}{n^2}\int d^3x\; d^3x'\; \Big(\langle n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}')\rangle - n^2\Big) \\ &= \frac{1}{n^2}\Big(\langle N^2\rangle - \langle N\rangle^2\Big)\end{aligned} \tag{5.39}$$

Wegen Translationsinvarianz ist

$$\int d^3x\, d^3x'\, G(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = V \int d^3x\, G(\mathbf{x}) \tag{5.40}$$

$$\int d^3x\, G(\mathbf{x}) = T\kappa_T \tag{5.41}$$

$$\text{analog zu} \quad \sum_i G(\mathbf{x}_i) = T\chi_T \tag{5.42}$$

Fluktuationen stehen immer in Beziehung mit einer zugehörigen "Suszeptibilität" (Antwortfunktion)

Experimentell: kritische Opaleszenz

Zweipunktfunktion gibt Dichtefluktuationen an

Lichtstreuung an Dichtefluktuationen nimmt dramatisch zu, wenn $\xi(T) \sim \lambda_{\text{Licht}}$ (Mehrfachstreuung), Medium wird undurchsichtig

Versagen der MFT bei kritischen Exponenten:

Divergenz in Suszeptibilitäten geht einher mit Divergenz in ξ: Fluktuationen sind an kritischen Punkten maximal und über alle Abstände korreliert, werden aber in MFT vernachlässigt!

5.3 Gemeinsamkeiten von Mean Field Theorien

a) van der Waals nahe kritischem Punkt:

Sei $\eta = \frac{1}{v} - 1, \phi = v - 1 = \frac{1}{\eta+1} - 1 = -\eta + O(\eta^2)$

$\eta = \frac{\rho}{\rho_c} - 1$ entspricht dem Ordnungsparameter

$$p = 1 + 4t + 6t\eta + \frac{3}{2}\eta^3 + O(\eta^2 t, \eta^4) \tag{5.43}$$

Interpretation: Zustandsgleichung kann aufgefasst werden als Ergebnis der Minimierung eines verallgemeinerten thermodynamischen Potenzials unter Variation des Ordnungsparameters

Def. Landau freie Energie:

$$L(p, \eta, T) = L_0(p, T) + \underbrace{\frac{N}{n_c^2}}_{\text{für } [L]} \Big[-(p - 1 - 4t)\eta + 3t\eta^2 + \frac{3}{8}\eta^4 \Big] \tag{5.44}$$

Finde η so, dass L minimiert wird:

$$\frac{\partial L}{\partial \eta} = 0 \tag{5.45}$$

$$\Rightarrow \qquad -(p - 1 - 4t) + 6t\eta + \frac{12}{8}\eta^3 = 0 \tag{5.46}$$

b) Ferromagnet nahe kritischem Punkt:

$$\frac{H}{T} = m(1 - \tau) + m^3\Big(\tau - \tau^2 + \frac{\tau^3}{3}\Big) \tag{5.47}$$

Mit $\tau = \frac{T_c}{T}, t = \frac{T - T_c}{T_c} = \frac{1}{\tau} - 1, \eta = m$ wird dies

$$\frac{H}{T} = \eta t + \eta^3 + O(t\eta^3) \tag{5.48}$$

$$\text{Def.:} \quad L(\eta, T, H) = L_0(T, H) - \frac{\eta H}{T} + \frac{t\eta^2}{2} + \frac{1}{4}\eta^4 \tag{5.49}$$

Vergleich: L's sind Funktionen des Ordnungsparameters, des konjugierten Feldes und der reduzierten Temperatur

Potenzen von η und deren Vorzeichen gleich für beide Fälle
L ist wie der Beginn einer Taylorreihe

Ohne äußeres Feld ($H = 0$): nur gerade Potenzen

5.4 Landau-Theorie

Definiere eine Landau freie Energie bzw. ein Landau-Funktional L als Funktion der Kopplungen $\{K\}$ und des Ordnungsparameters η eines Systems

Gleichgewichtszustände sind globale Minima von $L(\eta)$

Bauprinizp:

- L muss die Symmetrien des Systems aufweisen
- In der Umgebung eines kritischen Punktes ist L in Taylorreihe in η entwickelbar, d.h. L ist analytisch in den Kopplungen $\{K\}$ und η

$$\mathcal{L} = \frac{L}{V} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\{K\})\, \eta^n \tag{5.50}$$

  Beachte: dies kann nicht streng richtig sein, thermodynamische Potenziale sind am kritischen Punkt nichtanalytisch!

- In räumlich inhomogenen Systemen mit variierendem Ordnungsparameter $\eta(\mathbf{x})$ ist $\mathcal{L}$ eine lokale Funktion, d.h. von η und *endlich* vielen Ableitungen abhängig
- In der Umgebung eines kritischen Punktes ist $\eta = 0$ oder $\eta < 1$, Entwicklung kann approximiert werden

$$\mathcal{L} = \sum_{n=0}^{4} a_n(\{K\})\, \eta^n \tag{5.51}$$

5.4.1 Phasenübergänge 2. Ordnung

Symmetrische (ungeordnete) Phase: $\eta = 0$

Gebrochene (geordnete) Phase: $\eta \neq 0$

Beispiel Ising-Modell, $H = 0$:

$$\mathcal{L} = a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 + a_3\eta^3 + a_4\eta^4 + \dots \tag{5.52}$$

Symmetrie:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\{s_i\}) &= \mathcal{H}(\{-s_i\}) \\ \Rightarrow \quad \mathcal{L}(\eta) &= \mathcal{L}(-\eta) \\ \Rightarrow \quad a_1 = a_3 &= 0 \end{aligned} \tag{5.53}$$

Stabilität: $a_4 > 0$, ansonsten unendlich negatives Potenzial L

Bedingung für Extremum:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 2a_2\eta + 4a_4\eta^3 = 0 \tag{5.54}$$

Damit wird

$$\eta = 0, \pm\Big(\frac{-a_2}{2a_4}\Big)^{\frac{1}{2}} \tag{5.55}$$

Bedinung für Minimum:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \eta^2} = 2a_2 + 12a_4\eta^2 > 0 \qquad \Rightarrow \quad \begin{cases} T \to T_c^+ & a_2 > 0 \\ T \to T_c^- & a_2 < 0 \end{cases} \tag{5.56}$$

Koeffizienten entwickeln um kritischen Punkt:

$$\begin{aligned} a_2(T) &= a_{20} + a_{21}\frac{T - T_c}{T_c} + \dots \\ a_4(T) &= a_{40} + a_{41}\frac{T - T_c}{T_c} + \dots \end{aligned} \tag{5.57}$$

Wegen (5.56) muss $a_{20} = 0, a_{21} > 0$

$a_4 > 0$, sonst Minimierung von $\mathcal{L}$ durch $|\eta| \to \infty$
a_{41}-Term trägt nicht zur führenden Ordnung in t bei
$\Rightarrow a_{40} > 0, a_{41} = 0$

$a_0(\{K\}, T)$ ergibt Wert von $\mathcal{L}$ für $T > T_c$;
unabängig von η $\quad\Rightarrow\quad$ spielt für Phasenübergang keine Rolle!
(entspricht regulärem Anteil thermodynamischer Potenziale)

Insgesamt:

$$\mathcal{L} = a_{21}\frac{T - T_c}{T_c}\,\eta^2 + a_{40}\,\eta^4 \tag{5.58}$$

mit noch zwei offenen Parametern $a \equiv a_{21}, b \equiv 2a_{40}$

Allgemeiner Fall $H \neq 0$: WW-Energie $= -H\eta$

$$\mathcal{L} = at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 - H\eta \tag{5.59}$$

Im Allgemeinen: benutze alle Potenzen und Kombinationen von Ordnungsparameterkomponenten, die mit den Symmetrien des Systems verträglich sind

Hier Ising-Modell: $H\eta^3$ möglich, aber nicht führend für singuläres Verhalten

Skizzen

$\Rightarrow L$ ergibt (per Konstruktion) einen kontinuierlichen Phasenübergang

Kritische Exponenten:

$$\text{Für} \quad t < 0 \qquad \eta = \pm\sqrt{\frac{a}{b}}\,(-t)^{\frac{1}{2}} \qquad \Rightarrow \qquad \beta = \frac{1}{2} \tag{5.60}$$

$H \neq 0$: Zustandsgleichung aus Extremumbedingung:

$$2at\eta + 2b\eta^3 = H \tag{5.61}$$

Kritische Isotherme:

$$t = 0: \qquad H \sim \eta^3 \qquad \Rightarrow \qquad \delta = 3 \tag{5.62}$$

Suszeptibilität ebenfalls aus Extremumbedingung, Ableiten nach H:

$$2at\chi_T + 6b\eta^2\chi_T = 1 \tag{5.63}$$

$$\Rightarrow \quad \chi_T = \frac{\partial\eta}{\partial H} = \frac{1}{2(at + 3b\eta^2)} \tag{5.64}$$

$$\begin{aligned} t > 0: \quad & \eta = 0 \qquad \chi_T = \tfrac{1}{2at} \sim t^{-1} \qquad \Rightarrow \gamma = 1 \\ t < 0: \quad & \eta^2 = -\tfrac{a}{b}t \quad \chi_T = \tfrac{1}{-4at} \sim (-t)^{-1} \quad \Rightarrow \gamma = 1 \end{aligned} \tag{5.65}$$

- Exponenten stimmen mit den in MFT berechneten überein
- Singuläres Verhalten aus analytischer Funktion L: $\eta(t, h)$ nichtanalytisch!
- Für räumliche Korrelationen: Ausdehnung auf inhomogene Systeme nötig!

5.4.2 Phasenübergänge 1. Ordnung

Verallgemeinerung: Systeme ohne Symmetrie $\mathcal{L}(\eta) = \mathcal{L}(-\eta)$

z.B.

$$\mathcal{L} = at\eta^2 + \frac{1}{2}b\eta^4 + C\eta^3 - H\eta \tag{5.66}$$

Sei $a > 0, b > 0, H = 0$:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 2at\eta + 2b\eta^3 + 3C\eta^2 = 0 \tag{5.67}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \eta &= 0 \\ \eta &= \frac{-3C \pm \sqrt{(3C)^2 - 4 \cdot 2b \cdot 2at}}{2 \cdot 2b} \\ &= -c \pm \sqrt{c^2 - at/b}, \quad c = \frac{3C}{4b} \end{aligned} \tag{5.68}$$

$$\begin{aligned} \text{Für reelles} \quad \eta \neq 0: \quad c^2 - \tfrac{at}{b} &> 0 \\ \text{oder:} \qquad t &< \frac{c^2 b}{a} = t^* \end{aligned} \tag{5.69}$$

Beachte: Im Fall $c = 0$ ist $\eta \neq 0$ nur Lösung für $t < 0$, d.h. $T < T_c$
Im Fall $c \neq 0$ auch $\eta \neq 0$ Lösungen für $T > T_c$
Skizzen

Def t_c: Entartung der beiden Minima

$$\begin{aligned} t > t_c: \quad \eta = 0 \quad &\text{ist stabiler Zustand} \\ t < t_c: \quad \eta^2 \neq 0 \quad &\text{ist stabiler Zustand} \end{aligned} \tag{5.70}$$

Bei $t = t_c$ springt der Ordnungsparameter $\Rightarrow$ Phasenübergang 1. Ordnung

Achtung: Wegen $\eta(t_1) \neq 0$ und nicht notwendigerweise klein für $t \to t_1^-$ ist Landau-Theorie dort *nicht* gut

Hinreichende (aber nicht notwendige!) Voraussetzung für Existenz eines kontinuierlichen Phasenübergangs in MFT: Abwesenheit eines kubischen Terms

Bemerkung: Landau-Theorie entspricht MFT, nicht richtig, wenn Fluktuationen wichtig sind!!

Beispiele:

- 3-Zustands Potts-Modell in $d = 2$:
  MFT ergibt 1.O., Lösung ist 2..O.
- Type-I Supraleiter - Metallübergang in $d = 3$:
  MFT ergibt 2.O., in Wirklichkeit 1.O.

5.4.3 Landau-Theorie für trikritische Punkte

Sei

$$\mathcal{L} = \frac{a}{2}\eta^2 + \frac{b}{4}\eta^4 + \frac{c}{6}\eta^6, \quad c = \text{const} > 0 \tag{5.71}$$

Die Koeffizienten hängen im Allgemeinen von thermodynamischen Zustandsgrößen ab, $a = a(T, \ldots), b = b(T, \ldots)$

Kein η^3-Term $\quad\Rightarrow\quad$ es gibt einen kontinuierlichen Phasenübergang

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} &= a\eta + b\eta^3 + c\eta^5 \\ \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \eta^2} &= a + 3b\eta^2 + 5c\eta^4 \end{aligned} \tag{5.72}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 0, \qquad \Rightarrow \qquad \eta_1 = 0, \quad \eta_\pm^2 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \tag{5.73}$$

D.h. 5 Lösungen $\eta_1 = 0, \pm\eta_+, \pm\eta_-$

Natur der Extrema:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}''(\eta = 0) &= a \\ \mathcal{L}''(\eta_\pm^2) &= \Big[\frac{1}{\eta}\underbrace{(a\eta + b\eta^3 + c\eta^5)}_{=0}\Big] + (2b + 4c\eta_\pm^2)\eta_\pm^2 = \Big(2b + 2(-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac})\Big)\,\eta_\pm^2 \\ &= \pm 2\sqrt{b^2 - 4ac}\,\eta_\pm^2 \end{aligned} \tag{5.74}$$

$a < 0 \quad\Rightarrow\quad \eta_1$ Maximum, $\quad \eta_+$ Minimum, $\quad \eta_-$ Maximum

$a > 0 \quad\Rightarrow\quad \eta_1$ Minimum;

$\qquad b > 0 \quad\Rightarrow \sqrt{\eta_\pm^2}$ komplex $\quad\Rightarrow\quad \eta_1$ einiziges Minimum

Phasenübergänge 2.O. für $a = 0, b > 0$

Skizze

Für $b < 0, a > 0$ drei Minima!

$$\mathcal{L}(0) = 0, \quad \mathcal{L}(\pm\eta_+) = 0 \tag{5.75}$$

Dies ist der Fall für

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 3a + \frac{3}{2} b\eta_+^2 + c\eta_+^4 &= 0 \\
\underbrace{(a + b\eta_+^2 + c\eta_+^4)}_{=0 \text{ wg. } \mathcal{L}'=0} + 2a + \frac{1}{2} b\eta_+^2 &= 0 \\
\Rightarrow \eta_+^2 &= -\frac{4a}{b} \qquad (5.76)
\end{aligned}$$

Daraus mit (5.73) Zusammenhang zwischen den Landau-Parametern:

$$\begin{aligned}
-\frac{4a}{b} &= \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2c} \\
-8ac + b^2 &= b\sqrt{b^2 - 4ac} \\
(8ac)^2 + b^4 - 16acb^2 &= b^2(b^2 - 4ac) \\
b^2 &= \frac{64(ac)^2}{12ac} = \frac{16}{3} ac \\
\Rightarrow \quad b &= -4\sqrt{\frac{ac}{3}} \quad (b < 0) \qquad (5.77)
\end{aligned}$$

Phasenübergang 1.O. für $b = -4\sqrt{ac/3}$, Sprung im Ordnungsparameter:

$$\Delta\eta = \eta_+ - 0 = \sqrt{-\frac{4a}{b}} \qquad (5.78)$$

Trikritischer Punkt:. $a = 0, b = 0$

= Kritischer Endpunkt einer Tripellinie 1.O., Übergang zu einer Linie 2.O.

Trikritische Exponenten?

$\mathcal{L} \longrightarrow \mathcal{L} - \frac{H}{T}\eta$, Betrachte Annäherung entlang $b = 0$

Sei wieder $a = a_0 t + O(t^2), \quad a_0 > 0$

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}(\eta) &= \frac{1}{2} a_0 t\eta^2 + \frac{1}{6} c\eta^6 - \frac{H}{T}\eta \\
\mathcal{L}'(\eta) &= a_0 t\eta + c\eta^5 - \frac{H}{T} \qquad (5.79)
\end{aligned}$$

$$H = 0: \qquad \eta = \begin{cases} 0 & t > 0 \\ (\frac{a_0}{c})^{1/4}(-t)^{1/4} & t < 0 \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{4} \qquad (5.80)$$

$H \neq 0$: Zustandsgleichung aus $\mathcal{L}' = 0$, ableiten $\partial/\partial H$, $\quad \chi \equiv \partial\eta/\partial H$

$$\Rightarrow \quad a_0 t\chi + 5c\eta^4\chi = \frac{1}{T} \tag{5.81}$$

$$\begin{aligned} t<0: &\quad \chi = \tfrac{1}{T}\tfrac{1}{a_0 t - 5c(a_0/c)t} \sim t^{-1} \\ t>0: &\quad \chi = \tfrac{1}{T}\tfrac{1}{a_0 t} \sim t^{-1} \end{aligned} \qquad \Rightarrow \qquad \gamma = 1 \tag{5.82}$$

Trikritische Isotherme: $t = 0$

$$\Rightarrow \quad c\eta^5 = \frac{H}{T} \quad \Rightarrow \quad H \sim \eta^5 \qquad \Rightarrow \qquad \delta = 5 \tag{5.83}$$

In welcher Region gelten trikritische Exponenten, und wo die kritischen?

Trikritische Exponenten sind abgeleitet für Annäherung entlang $b = 0$;
gültig wenn b vernachlässigbar in

$$\begin{aligned} a + b\eta^2 + c\eta^4 &= 0 \quad \text{(bestimmt Lsg. für } \eta) \\ \Rightarrow |b\eta^2| &\ll |a| \end{aligned} \tag{5.84}$$

Dann ist

$$\eta^2 = \sqrt{-\frac{a}{c}} \quad \Rightarrow \quad b^2 \ll |a|c \tag{5.85}$$

Standard 2.O. Verhalten hinreichend weit weg vom trikritischen Punkt, d.h.

$$\begin{aligned} |b\eta^2| &\gg |c\eta^4 \quad \Rightarrow \quad \eta^2 = -\frac{a}{b} \\ b^2 &\gg c|a| \end{aligned} \tag{5.86}$$

“Crossover-Linie” zwischen kritischem und trikritischem Verhalten:

$$b \sim \sqrt{c|k|} \tag{5.87}$$

5.5 Inhomogene Systeme und Blockspins

MFT vernachlässigt langreichweitige Fluktuationen/Korrelationen

$\Rightarrow$ Verbesserung: Betrachte ortsabhängiges $\eta(\mathbf{x})$
(notwendig auch für inhomogene äußere Felder $H(\mathbf{x})$)

Spinmodell: Bereiche mit $|\mathbf{x} - \mathbf{x}'| \leqslant \xi(T)$ sind korreliert, entsprechen Domänen mit konstanter mittlerer Magnetisierung

$\Rightarrow$ Teile Gitter in Blocks der Größe $\Lambda^{-1} \approx \xi(T)$

Lokale Magnetisierung für Block zentriert bei $\mathbf{x}$=Blockspin:

$$M_\Lambda(\mathbf{x}) = \frac{1}{N_\Lambda(\mathbf{x})} \sum_i \langle s_i \rangle \tag{5.88}$$

$N_\Lambda(\mathbf{x}) = \Lambda^{-d}/a^d$ Anzahl der Spins im Block

Sinnvolle Einteilung besonders nahe T_c, weil dort $\xi \gg a$ und damit

$$a \ll \Lambda^{-1} \leqslant \xi(T) \tag{5.89}$$

Dann ist $N_\Lambda \sim O(\xi^d/a^d)$ groß, Fluktuationen der Blockspins mild

Definition von Blockspins $\hat{=}$ "Coarse graining"

Bedeutung von Λ: Im Impulsraum

$$M_\Lambda(\mathbf{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}}^{\Lambda} M_{\mathbf{k}}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \tag{5.90}$$

hat die lokale Magnetisierung keine Fourierkomponente $> \Lambda$

Jetzt Konstruktion der Landau freien Energie des Systems:

$$L = \sum_{\mathbf{x}} \mathcal{L}(M_\Lambda(\mathbf{x})) \tag{5.91}$$

ist kein Fortschritt, Minimierung ergibt Gleichgewichtswert $M_\Lambda = M$ in jedem Block

$\Rightarrow$ Einbau von Fluktuationen, diese kosten Energie
(cf. Domänengrenzen im Ising-Modell), Modellierung durch

$$\sum_{\mathbf{x}} \sum_{\boldsymbol{\delta}} \frac{\gamma'}{2} \Big(\frac{M_\Lambda(\mathbf{x}) - M_\Lambda(\mathbf{x}+\boldsymbol{\delta})}{\Lambda^{-1}} \Big)^2, \qquad |\boldsymbol{\delta}| = \Lambda^{-1}, \quad \gamma' = \gamma'(T) > 0 \tag{5.92}$$

$\boldsymbol{\delta}$ verbindet benachbarte Blöcke; die Energiekosten sind unabhängig vom Vorzeichen der Fluktuation!

Nahe einem kritischen Punkt ist $a \ll \Lambda^{-1}$, quasi-kontinuierlich, und im thermodynamischen Limes $\Lambda^{-1} \ll L$

Im Kontinuum und thermodynamischen Limes wird die Landau freie Energie

$$L = \int d^3x \left[\mathcal{L}(M_\Lambda(\mathbf{x})) + \frac{\gamma}{2} \Big(\nabla M_\Lambda(\mathbf{x}) \Big)^2 \right] \tag{5.93}$$

L ist ein *Funktional* der lokalen Magnetisierung

Berachte: ohne Coarse Graining ist $\Lambda^{-1} = a$, Blockspin=Spin

Insgesamt sollten Resultate des Coarse Graining nur schwach von Λ abhängen, solange (5.89) erfüllt ist

5.6 Interpretation der Landau freien Energie

Landau freie Energie ≠ Gibbrs freie Energie, weil

a) $G(M)$ ist konvex, $L(M)$ ist nicht konvex
b) $G(M)$ ist thermodynamische Funktion;
$L = L(M(\mathbf{x}))$, lokale Magnetisierung ist mikroskopische Information
$\Rightarrow$ keine thermodynamische Funktion

Bisher rein phänomenologisch; Zusammenhang mit Zustandssumme/Hamiltonian?

$$Z = \sum_{\{s_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} \tag{5.94}$$

Coarse Graining = Mittelung in 2 Schritten:

1. $M_\Lambda(\mathbf{x})$ gemittelt innerhalb eines Blocks
2. M gemittelt über Blockspins

Sei für ein Λ^{-1} eine bestimmte Verteilung für $M_\Lambda(\mathbf{x}) = \bar{M}_\Lambda(\mathbf{x})$ vorgegeben:

$\{\bar{s}_i\}$: Spinkonfigurationen, die auf $\bar{M}_\Lambda(\mathbf{x})$ führen
$\{s_i^*\}$: Spinkonfigurationen, die nicht auf $\bar{M}_\Lambda(\mathbf{x})$ führen

$$Z = \sum_{\{s_i^*\}} \sum_{\{\bar{s}_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} \equiv \sum_{\{s_i^*\}} e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}(\bar{M}_\Lambda(\mathbf{x}))} \tag{5.95}$$

mit

$$e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}(\bar{M}_\Lambda(\mathbf{x}))} = \sum_{\{\bar{s}_i\}} e^{-\beta\mathcal{H}} = \sum_{s_i} e^{-\beta\mathcal{H}}\, \delta\Big(\sum_{i\in\Lambda^{-d}(\mathbf{x})} s_i - \bar{M}_\Lambda\Big) \tag{5.96}$$

D.h. $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ enthält eine *teilweise* Summation der Zustandssumme

Beachte: Summe über $\{s_i^*\}$, für die $M_\Lambda(\mathbf{x}) \neq \bar{M}_\Lambda$, entspricht Summe über alle möglichen Werte $\bar{M}_\Lambda$

Schreibe:

$$Z = \int DM_\Lambda(\mathbf{x})\; e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}(M_\Lambda(\mathbf{x}))} \tag{5.97}$$

Verallgemeinerung auf beliebige Ordnungsparameter η:

$$Z = \int D\eta_\Lambda(\mathbf{x})\; e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}(\eta_\Lambda(\mathbf{x}))}, \quad D\eta_\Lambda(\mathbf{x}) = \mathcal{N}\prod_{\mathbf{x}} d\eta_\Lambda(\mathbf{x}) \tag{5.98}$$

Dies ist ein Funktionalintegral

Approximative Auswertung:

Integral dominiert durch Minimum von $\mathcal{H}_{\text{eff}}$ $\Rightarrow$ Sattelpunktsmethode

$$\left.\frac{\delta\mathcal{H}_{\text{eff}}}{\delta\eta_\Lambda(\mathbf{x})}\right|_{\bar\eta} = 0, \quad \left.\frac{\delta^2\mathcal{H}_{\text{eff}}}{\delta\eta_\Lambda(\mathbf{x})^2}\right|_{\bar\eta} > 0, \quad \Rightarrow \quad \bar\eta = \text{const} \quad = \text{ Mean Field!} \tag{5.99}$$

$\eta_\Lambda(\mathbf{x}) = \bar\eta + \delta\eta_\Lambda(\mathbf{x})$

$\Rightarrow$ Identifiziere

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(\eta_\Lambda(\mathbf{x})) = L(\eta_\Lambda(\mathbf{x})) = \int d^dx \left[\mathcal{L}(\eta_\Lambda(\mathbf{x})) + \frac{\gamma}{2}(\nabla\eta_\Lambda(\mathbf{x}))^2\right] \tag{5.100}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{eff}} &= \mathcal{H}_{\text{eff}}(\bar\eta) + \Big[\int d^dx\, d^dx'\ \eta_\Lambda(\mathbf{x})\frac{\delta^2\mathcal{H}_{\text{eff}}}{\delta\eta(\mathbf{x})\delta\eta_\Lambda(\mathbf{x}')}\,\eta(\mathbf{x}') + \ldots - \int d^dx\, H(\mathbf{x})\delta\eta_\Lambda(\mathbf{x})\Big] \\
Z &= e^{-\beta\mathcal{H}_{\text{eff}}(\bar\eta)} \int D\eta_\Lambda(\mathbf{x})\, e^{-\beta[\ldots]}
\end{aligned}$$

MF-Beitrag Fluktuationsbeitrag (5.101)

- Die Landau freie Energie entspricht einer effektiven Hamiltonfunktion, erhalten durch Coarse Graining
- MFT entspricht der Sattelpunktsnäherung der Zustandssumme
- Für $\Lambda \to \infty$ exakte Lösung (wenn alle Korrekturen mitgenommen werden)
- Im Folgenden Vereinfachung Notation: $\eta_\Lambda \to \eta$, UV-Cutoff implizit

Gibbs freie Energie in MFT:

$$\begin{aligned}
G(H,T) &= \frac{1}{\beta}\mathcal{H}_{\text{eff}}(\bar\eta,0) - \bar\eta HV \\
&= \frac{V}{\beta}\mathcal{L}(\bar\eta,0) - \bar\eta HV \\
&= \frac{V}{\beta}\mathcal{L}(\bar\eta,0) - HM \\
M &= -\frac{\partial G}{\partial H} \qquad \checkmark
\end{aligned} \tag{5.102}$$

5.7 Erinnerung Funktionalableitung:

$$\begin{aligned} \underline{\text{Def.:}} \quad \delta F[x] &= \int ds\ \frac{\delta F}{\delta x(s)}\ \delta x(s) \quad \text{in Analogie zu} \\ df &= \sum_i \frac{\partial f}{\partial xi}\ dx_i \end{aligned}$$

Beispiele:

1.

$$\begin{aligned} F[x] &= x(a) = \int ds\ x(s)\delta(s-a) \\ \delta F &= \int ds\ \delta x(s)\delta(s-a) = \int ds\ \frac{\delta F}{\delta x(s)}\delta x(s) \\ \Rightarrow \quad \frac{\delta x(a)}{\delta x(s)} &= \delta(s-a) \qquad \text{Rechenregel für Physiker} \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} F[x] &= \int ds\ f(s)x(s) \\ \delta F &= \int ds\ f(s)\delta x(s) \\ \frac{\delta F}{\delta x(s)} &= f(s) \end{aligned}$$

3.

$$\begin{aligned} F[x] &= \int ds \int dt\ f(s,t)x(s)x(t) \\ \delta F &= \int ds \int dt\ f(s,t)\Big[\delta x(s)x(t) + x(s)\delta x(t)\Big] \\ &= \int ds \int dt\ \Big[f(s,t)x(t)\delta x(s) + f(t,s)x(t)\delta x(s)\Big] \\ &= \int ds \int dt\ \Big[f(s,t)x(t) + f(t,s)x(t)\Big]\delta x(s) \\ \frac{\delta F}{\delta x(s)} &= \int dt\ x(t)\Big\{f(s,t) + f(t,s)\Big\} \end{aligned}$$

"Taylor-Formel: $F[x] = \sum_{u=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int ds_1 ... \int ds_n\ F^{(n)}(s_1, ...s_n)x(s_1)...x(s_n)$

5.8 Fluktuationen und Korrelationen

Sei $\mathcal{H}_0$ die Hamiltonfunktion ohne äußeres Feld, lineare Kopplung,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \int d^d x\, H(\mathbf{x})\eta(\mathbf{x}), \quad Z(H) = \mathrm{Tr}\; e^{-\beta\mathcal{H}} \tag{5.103}$$

$$\begin{aligned} \langle \eta(\mathbf{x}) \rangle &= \frac{\mathrm{Tr}\; \eta(\mathbf{x})\; e^{-\beta[\mathcal{H}_0 - \int d^d x' H(\mathbf{x}')\eta(\mathbf{x}')]}}{\mathrm{Tr}\; e^{-\beta[\mathcal{H}_0 - \int d^d x' H(\mathbf{x}')\eta(\mathbf{x}')]}} \\ &= \frac{1}{\beta Z}\frac{\delta Z}{\delta H(\mathbf{x})} = \frac{1}{\beta}\frac{\delta \ln Z}{\delta H(\mathbf{x})} \\ &= -\frac{\delta F}{\delta H(\mathbf{x})} \end{aligned} \tag{5.104}$$

Verallgemeinerte isotherme Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \chi_T(\mathbf{x},\mathbf{x}') &= \frac{\delta\langle\eta(\mathbf{x})\rangle}{\delta H(\mathbf{x}')} \\ &= -\frac{\delta^2 F}{\delta H(\mathbf{x}')\delta H(\mathbf{x})} \\ &= \frac{1}{\beta}\Big(\frac{1}{Z}\frac{\delta^2 Z}{\delta H(\mathbf{x}')\delta H(\mathbf{x})} - \frac{1}{Z^2}\frac{\delta Z}{\delta H(\mathbf{x})}\frac{\delta Z}{\delta H(\mathbf{x}')}\Big) \\ &= \beta\Big(\langle\eta(\mathbf{x})\eta(\mathbf{x}')\rangle - \langle\eta(\mathbf{x})\rangle\langle\eta(\mathbf{x}')\rangle\Big) \\ &= \beta G(\mathbf{x},\mathbf{x}') \end{aligned} \tag{5.105}$$

Mit Translationsinvarianz gilt: $G(\mathbf{x}-\mathbf{x}') = T\chi_T(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$

Fouriertrafo

$$\begin{aligned} G(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\, G(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \\ \chi_T(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\, \chi_T(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \\ \Rightarrow \quad \chi_T(\mathbf{k}) &= \beta G(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{5.106}$$

Statische Suszeptibilität:

$$\begin{aligned} \chi_T &\equiv \lim_{\mathbf{k}\to 0}\chi_T(\mathbf{k}) = \beta G(\mathbf{k})|_{\mathbf{k}=0} \\ &= \beta\int d^d x\, G(\mathbf{x}) \end{aligned} \tag{5.107}$$

5.9 Berechnung der Korrelationsfunktion

Beispielsystem:

$$L = \int d^d x \left[at\eta^2 + \frac{b}{2}\eta^4 + \frac{\gamma}{2}(\nabla\eta)^2 - H(\mathbf{x})\eta(\mathbf{x}) \right] \tag{5.108}$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \eta} = 0 \quad \Rightarrow \quad -\gamma\nabla^2\eta(\mathbf{x}) + 2at\eta(\mathbf{x}) + 2b\eta^3(\mathbf{x}) - H(\mathbf{x}) = 0 \tag{5.109}$$

Differenzieren nach H ergibt χ_T und damit die Korrelationsfunktion $G(\mathbf{x})$

$$\Big[-\gamma\nabla^2 + 2at + 6b\eta^2 \Big]\chi_T(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \tag{5.110}$$

$$\beta\Big[-\gamma\nabla^2 + 2at + 6b\eta^2 \Big]G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \tag{5.111}$$

Inhomogene partielle Differenzialgleichung mit Punktquelle
$\Rightarrow G(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ ist Green-Funktion!

Fur $t > 0$ sei $\eta = 0$ und

$$(-\nabla^2 + \xi_>^{-2})G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{\beta\gamma}\delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad \xi_> \equiv \Big(\frac{\gamma}{2at}\Big)^{1/2} \tag{5.112}$$

Fur $t < 0$ ist $\eta = \pm\sqrt{-at/b}$ und

$$(-\nabla^2 + \xi_<^{-2})G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{\beta\gamma}\delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad \xi_> \equiv \Big(-\frac{\gamma}{4at}\Big)^{1/2} \tag{5.113}$$

ξ hat Dimension Länge und entspricht der Korrelationslänge:

$$\xi \sim t^{-\nu} \qquad \Rightarrow \qquad \nu = \frac{1}{2} \tag{5.114}$$

Setze $\mathbf{x}' = 0$ (beliebig), Lösung der Dgl. in Polarkoordinaten

$$\Big[-\frac{1}{r^{d-1}}\frac{\partial}{\partial r}r^{d-1}\frac{\partial}{\partial r} + \xi^{-2} \Big]G(r) = \frac{1}{\beta\gamma}\delta(r) \tag{5.115}$$

Umschreiben auf dimensionslose Variablen $\rho = r/\xi$, $\quad \delta(\rho\xi) = \xi^{-d}\delta(\rho)$:

$$\Big(-\frac{1}{\rho^{d-1}}\frac{\partial}{\partial\rho}\rho^{d-1}\frac{\partial}{\partial\rho} + 1 \Big)G(\rho) = \frac{1}{\beta\gamma}\xi^{2-d}\delta(\rho) \tag{5.116}$$

Lösung durch modifizierte Bessel-Fkt. 3. Art, $K_n(\rho)$:

$$\frac{\beta\gamma}{\xi^{2-d}}G(\rho) = \begin{cases} e^{-\rho} & d = 1 \\ (2\pi)^{-d/2}\rho^{-(d-2)/2}K_{(d-2)/2}(\rho) & d \geqslant 2 \end{cases} \tag{5.117}$$

Asymptotische Eigenschaften:

$$K_n(\rho) \sim \begin{cases} \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{-1/2} e^{-\rho}, & \rho \to \infty \\ \frac{\Gamma(n)}{2}\left(\frac{\rho}{2}\right)^{-n}, & \rho \to 0 \\ K_0(\rho) \sim \ln \rho, & \rho \to 0 \end{cases} \tag{5.118}$$

Gamma-Funktion:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty dt\; t^{x-1} e^{-t} \tag{5.119}$$

Für $T \neq T_c$ und $r \gg \xi$ findet man damit in $d \geqslant 2$

$$G(r) = \frac{\pi^{(1-d)/2}}{2^{(1+d)/2}} \frac{T}{\gamma} \frac{e^{-r/\xi}}{r^{(d-2)/2}} \frac{1}{\xi^{(d-3)/2}} \tag{5.120}$$

Exponentieller Abfall der Korrelationen außerhalb der Korrelationslänge

Für $T = T_c$ ist $\xi = \infty$ und daher $r \ll \xi$, so dass für $d > 2$

$$G(r) = \frac{T}{\gamma} \frac{\Gamma(\frac{d-2}{2})}{4\pi^{d/2}} \frac{1}{r^{d-2}} \tag{5.121}$$

Abfall der Korrelation mit Potenzgesetz!

5.10 Gültigkeit der Landau-Theorie: Ginzburg-Kriterium

Landau-Theorie vernachlässigt langreichweitige Fluktuationen/Korrelationen

Selbstkonsistenz der Theorie? (Hier Ising-Universalitätsklasse)

Beispiel Ising-Modell in MFT:

$$\sum_i s_i \sum_{j=1}^{\gamma} \Big(\langle s_j \rangle + (s_j - \langle s_j \rangle) \Big) \longrightarrow \sum_{<i,j>} s_i \langle s_j \rangle \tag{5.122}$$

Diese Näherung ist äquivalent zu

$$s_i s_j \longrightarrow s_i \langle s_j \rangle, \quad \langle s_i s_j \rangle \longrightarrow \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle \tag{5.123}$$

Die Näherung ist demnach gut falls

$$\frac{\langle s_i s_j \rangle - \langle s_i \rangle \langle s_j \rangle}{\langle s_i \rangle \langle s_j \rangle} \ll 1 \tag{5.124}$$

Für allgemeine Systeme:

$$\frac{G(R)}{\bar{\eta}^2} \ll 1, \quad R \sim \xi : \text{ effektive WW-Reichweite} \tag{5.125}$$

Mitteln über eine Korrelationslänge

$$\frac{|\int_V d^d x \; G(\mathbf{x})|}{\int_V d^d x \; \eta^2(\mathbf{x})}, \qquad V = \xi(T)^d \tag{5.126}$$

Jetzt Beispielsystem Ising-Modell, vgl. Abschnitt 5.4.1:

$$\eta^2 = \frac{a}{b}|t|, \quad \chi_T = \frac{1}{4a|t|}$$

Nenner für $t < 0$:

$$\frac{a|t|}{b}\xi^d(t) = \frac{a}{b}\xi(1)^d |t|^{1-d/2} \tag{5.127}$$

Zähler: Wg. exponentiellem Abfall trägt Region $r > \xi(T)$ wenig zum Integral bei:

$$\int_V d^d x \; G(\mathbf{x}) \approx T\chi_T = \frac{T}{4a|t|} \tag{5.128}$$

Insgesamt benötigen wir

$$\frac{Tb}{4a^2\xi(1)^d} \frac{1}{|t|^{2-d/2}} \ll 1 \tag{5.129}$$

Bei Annäherung an kritischen Punkt, $t \to 0$:

- $d > 4$: Ginzburg-Kriterium immer erfüllt, korrekte kritische Exponenten
- $d < 4$: Ginzburg-Kriterium *nicht* erfüllt, Physik nicht korrekt erfasst
- $d = 4$: Logarithmische Korrekturen zur Landau-Theorie, z.B.

$$\chi_T \sim \frac{1}{t} |\ln t|^{1/3} \tag{5.130}$$

- Landau-Theorie besser, je schwächer η^4-Term gegen η^2-Term

Verallgemeinerung auf andere Universalitätsklassen:

$$\begin{aligned} \int_V d^d x \; G(\mathbf{x}) &\sim T\chi_T \sim |t|^{-\gamma} \\ \int_V d^d x \; \eta^2(\mathbf{x}) &\sim \xi^d |t|^{2\beta} \sim t^{2\beta - \nu d} \end{aligned} \tag{5.131}$$

Unter Vernachlässigung aller Vorfaktoren $\sim O(1)$

$$|t|^{-\gamma} \ll |t|^{2\beta - \nu d} \quad \Rightarrow \quad d > \frac{2\beta + \gamma}{\nu} \equiv d_c \tag{5.132}$$

d_c heißt obere kritische Dimension:

Landau-Theorie ergibt das richtige Verhalten für $d > d_c$

Beispiel: Trikritische Exponenten aus Abschnitt 5.4.3:

$$\beta = \frac{1}{4}, \quad \nu = \frac{1}{2}, \quad \gamma = 1 \qquad \Rightarrow \qquad d_c = 3 \tag{5.133}$$

Für trikritische Punkte ergibt Landau-Theorie bis auf logarithmische Korrekturen das korrekte Verhalten!

5.11 Funktionalintegrale

Einzig analytisch integrierbarer Integraltyp: Gauß-Integrale der Form

$$I(A,B) = \int D\eta \; e^{-\frac{1}{2}(\eta, A\eta)+(B,\eta)} \tag{5.134}$$

Notation Skalarprodukt:

$$\begin{aligned} \text{diskret} \quad (A,B) &= \sum_i A_i B_i \\ \text{kontinuierlich} \quad (A,B) &= \int d^d x \; A(\mathbf{x}) B(\mathbf{x}) \\ \text{Fourierraum} \quad (A,B) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} A(-\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{5.135}$$

Gaußintegral über $\mathbb{R}$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \; e^{-\frac{a}{2}x^2+bx} = \sqrt{\frac{2\pi}{a}} \; e^{\frac{b^2}{2a}} \,, \; a > 0 \tag{5.136}$$

Jetzt Ausdehnung auf $\mathbb{R}^n$, diskreter Fall:

Sei $x \epsilon \mathbb{R}^n, \quad A = (A_{ij}) \quad i,j = 1, \ldots n \,, \; A$ reell, symmetrisch
mit Eigenwerten $\lambda_i \neq 0, \mathrm{Re}\lambda_i \geqslant 0$

$$(x, \, Ax) = \sum_{i,j} x_i \, A_{ij} \, x_j \tag{5.137}$$

Nun betrachte n-dimensionales Gaußintegral

$$I = \int d^n x \; e^{-\frac{1}{2}(x,Ax)+(B,x)} \tag{5.138}$$

$\Rightarrow$ Berechnung: zerlege in Fluktuationen um Minimum des Exponenten

$$\frac{d}{dx_k}\left(+\tfrac{1}{2} \, x_i \, A_{ij} \, x_j - B_i \, x_i\right) = 0 \tag{5.139}$$

$$\tfrac{1}{2} \, A_{kj} \, x_j + \tfrac{1}{2} \, x_i \, A_{ik} - B_k = 0 \tag{5.140}$$

$$A^{-1}_{jk} \;\Big|\; A_{ki} \, x_i = B_k \tag{5.141}$$

$$\Rightarrow \; \bar{x}_j = A^{-1}_{jk} \, B_k \tag{5.142}$$

$$\text{Allgemeines } x\text{:} \quad x_i = A^{-1}_{ij} \, B_j + y_i \tag{5.143}$$

$$d^n x = d^n y \tag{5.144}$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{1}{2}(x,Ax)+(B,x) &= -\frac{1}{2}(A^{-1}_{ik}\,B_k+y_i)\,A_{ij}(A^{-1}_{jl}\,B_l+y_j)+B_i(A^{-1}_{ik}\,B_k+y_i)\\
&= -\frac{1}{2}(A^{-1}_{ik}\,B_kB_i+B_ky_k+y_iB_i+y_iA_{ij}y_j)+B_i\,A^{-1}_{ik}\,B_k+B_iy_i\\
&= \frac{1}{2}\,B_i\,A^{-1}_{ij}B_j-\frac{1}{2}\,y_i\,A_{ij}y_j\\
&= \frac{1}{2}(B,A^{-1}B)-\frac{1}{2}(y,Ay) \qquad (5.145)
\end{aligned}
$$

$$
\Rightarrow\ I = \exp\frac{1}{2}\,(B,A^{-1}B)\int d^ny\,\exp-\frac{1}{2}\,(y,Ay) \qquad (5.146)
$$

Mit $A=A^{1/2}A^{1/2}$ (Wurzel der Matrix definiert über Diagonalform und Eigenwerte)

Variablentrafo:

$$
y'_i=A^{1/2}_{ij}\,y_j,\quad \prod_i dy_i=\left|\frac{(dy_1\ldots dy_n)}{(dy'_1\ldots dy'_n)}\right|\prod_i dy'_i=(\det A^{1/2})^{-1}\prod_i dy'_i \qquad (5.147)
$$

$$
\begin{aligned}
&\int dy^n\,\exp-\frac{1}{2}\,(y,Ay)\\
&= (\det\,A^{1/2})^{-1}\int d^ny'\,e^{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n y'_iy'_i}\\
&= (\det A)^{-1/2}\,(2\pi)^{\frac{n}{2}} \qquad (5.148)
\end{aligned}
$$

$$
\Rightarrow\ I = \int d^nx\,e^{-\frac{1}{2}(x,Ax)+(B,x)}=(2\pi)^{\frac{n}{2}}(\det A)^{-\frac{1}{2}}\exp\frac{1}{2}(B,A^{-1}B) \qquad (5.149)
$$

Kontinuierliche Funktionalintegrale: Lösung im Fourierraum

$$
\begin{aligned}
\eta(\mathbf{x}) &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},|\mathbf{k}|<\Lambda} \eta(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \qquad \text{(diskrete } \mathbf{k} \text{ für endliches } V) \\
\eta(\mathbf{k}) &= \int_V d^d x\, \eta(\mathbf{x})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\
\delta^d(\mathbf{x}-\mathbf{x}') &= \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} \\
V\,\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} &= \int_V d^d r\, e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{x}} \\
\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} &\to \int \frac{d^d k.}{(2\pi)^d} \qquad \text{im Limes } V\to\infty \\
\int D\eta &= \mathcal{N}\int \prod_{\mathbf{k},|\mathbf{k}|<\Lambda} d\mathrm{Re}(\eta(\mathbf{k}))d\mathrm{Im}(\eta(\mathbf{k})) \\
&= \mathcal{N}'\int \prod_{\mathbf{k},|\mathbf{k}|<\Lambda} d\eta(\mathbf{k})d\eta^*(\mathbf{k}) \qquad (5.150)
\end{aligned}
$$

Für reelles $\eta(\mathbf{x})$: $\eta(\mathbf{k}) = \eta^*(-\mathbf{k})$ $\Rightarrow$ Integration nur über halben k-Raum, z.B. $k_z > 0$

5.12 Landau freie Energie aus der Hamiltonfunktion

Betrachte das Ising-Modell in d Dimensionen:

$$\begin{aligned}\frac{\mathcal{H}}{T} &= -K\sum_{<i,j>} s_i s_j - h\sum_i s_i \\ &\equiv -\sum_{i,j}\frac{1}{2}s_i J_{ij} s_j - \sum_i H_i s_i \\ &= -\frac{1}{2}(s, Js) - (H, s) \end{aligned} \tag{5.151}$$

mit

$$\begin{aligned} s &= (s_1, s_2, \dots s_N) \\ J_{ij} &= \begin{cases} 2K & \text{falls } i,j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \\ H_i &= h \end{aligned} \tag{5.152}$$

Mit Gauß-Integral (5.134): setze $A^{-1} = J, B = s$

$$e^{\frac{1}{2}(s,Js)} = I(J^{-1}, s)(\det J^{-1})^{1/2}\mathcal{N} \tag{5.153}$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(s)} e^{(s,Js)+(H,s)} \\ &= \mathcal{N}\sum_{(s)}\Big[(\det J)^{-1/2}\int D\eta\, e^{-\frac{1}{2}(\eta,J^{-1}\eta)+(s,\eta)}\Big]e^{(H,s)} \\ &= \mathcal{N}(\det J)^{-1/2}\int D\eta\, e^{-\frac{1}{2}(\eta,J^{-1}\eta)}\sum_{(s)} e^{(s,\eta+H)} \\ &\overset{\phi\to\phi-H}{=} \mathcal{N}(\det J)^{-1/2}\int D\eta\, e^{-\frac{1}{2}(\eta-H,J^{-1}(\eta-H))}\sum_{(s)} e^{(s,\eta)} \end{aligned} \tag{5.154}$$

Dies hat die gewünschte Form

$$Z = \mathcal{N}\int D\phi\, e^{-L(\phi,H)} \tag{5.155}$$

Normierungsfaktor $\mathcal{N}$ fällt aus Erwartungswerten heraus

$$\begin{aligned} L(\phi, H) &= \frac{1}{2}\Big((\phi - H, J^{-1}(\phi - H)\Big) - F(\phi) \\ F(\phi) &= \ln\sum_{(s)} e^{(s,\phi)} \end{aligned} \tag{5.156}$$

Anmerkung: geht immer, wenn die Hamiltonfunktion in die Form

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = -\frac{1}{2}(s, Js) - (H, s)$$

gebracht werden kann

Im Ising-Modell ist

$$\begin{aligned} \sum_{(s)} e^{(s,\phi)} &= \sum_{(s)} e^{s_1\phi_1 + \ldots + s_N\phi_N} = \prod_{i=1}^{N} (2\cosh\phi_i) \\ \Rightarrow \quad F(\phi) &= N\ln 2 + \sum_{i=1}^{N} \ln(\cosh\phi_i) \end{aligned} \tag{5.157}$$

5.13 Das Gauß-Modell oder die Gauß-Näherung

Landau freie Energie hat nur Terme quadratisch in η
bzw. höhere Terme werden vernachlässigt

$$L = \int d^d x \Big(-\frac{\gamma}{2}\eta(\mathbf{x})\nabla^2\nabla(\mathbf{x}) + ta\eta^2(\mathbf{x}) + \ldots - \eta(\mathbf{x})h(\mathbf{x})\Big) \tag{5.158}$$

$\Rightarrow$ Z exakt lösbar, $A = -\gamma\nabla^2 + 2at$

$$Z = \mathcal{N}(\det A)^{-1/2} e^{\frac{1}{2}(h, A^{-1}h)} \tag{5.159}$$

Achtung: gültig nur für $at > 0, t > 0$

Damit lässt sich die erste Fluktuationskorrektur zu MFT berechnen, vgl. (5.101)

Eigenwerte von A:

$$\begin{aligned} (-\gamma\nabla^2 + 2at)f(\mathbf{x}) &= \lambda f(\mathbf{x}), \qquad f(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\ (\gamma\mathbf{k}^2 + 2at) &= \lambda_{\mathbf{k}} \\ \det A &= \prod_{\mathbf{k}} (\gamma\mathbf{k}^2 + 2at) \end{aligned} \tag{5.160}$$

$$\begin{aligned} (h, A^{-1}h) &= \int d^d x\; h(\mathbf{x})(-\gamma\nabla^2 + 2at)^{-1} h(\mathbf{x}) \\ &= \int d^d x\; \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} h(\mathbf{k}) h(\mathbf{k}') (\gamma\mathbf{k}'^2 + 2at)^{-1} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{x}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{h(\mathbf{k})h(-\mathbf{k})}{\gamma\mathbf{k}^2 + 2at} \end{aligned} \tag{5.161}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \ln Z &= -\frac{1}{2}\ln\det A + \frac{1}{2}(h, A^{-1}h) + \ln\mathcal{N} \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}} \ln(\gamma\mathbf{k}^2 + 2at) + \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{k}} \frac{h(\mathbf{k})h^*(\mathbf{k})}{\gamma\mathbf{k}^2 + 2at} + \ln\mathcal{N} \end{aligned} \tag{5.162}$$

Betrachte $h = 0$:

$$Z = e^{-F/T} \tag{5.163}$$

Freie Energie (Gibbs, bis auf eine Konstante):

$$F = \frac{T}{2} V \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d}\; \ln(\gamma\mathbf{k}^2 + 2at) + d(T)V \tag{5.164}$$

$d(T)$ variiert kontinuierlich, analytisch, kein Beitrag zum singulären Teil der freien Energie

Kritische Exponenten:

$$\frac{C}{V} = -T\frac{\partial^2(F/V)}{\partial T^2} \tag{5.165}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{V} &= -\frac{1}{2}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \ln(\gamma\mathbf{k}^2+2at) + \frac{T}{2}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{2a}{\gamma\mathbf{k}^2+2at}\frac{1}{T_c} \\
\frac{\partial^2}{\partial T^2}\frac{F}{V} &= \frac{1}{2T_c}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{2a}{\gamma\mathbf{k}^2+2at} + \frac{1}{2T_c}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{2a}{\gamma\mathbf{k}^2+2at} \\
&\quad -\frac{T}{2T_c^2}\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{4a^2}{(\gamma\mathbf{k}^2+2at)^2}
\end{aligned}$$

$$\frac{C}{V} = -\frac{T}{2T_c}4a\underbrace{\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{1}{\gamma\mathbf{k}^2+2at}}_{=I_1} + \frac{1}{2}\frac{T^2}{T_c^2}4a^2\underbrace{\int \frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{1}{(\gamma\mathbf{k}^2+2at)^2}}_{=I_2} \tag{5.166}$$

$$I_2 = \int_{-\Lambda}^{\Lambda}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{1}{(\gamma\mathbf{k}^2+2at)^2} = \frac{1}{4a^2t^2}\int_{-\Lambda}^{\Lambda}\frac{d^dk}{(2\pi)^d}\ \frac{1}{(\frac{\gamma\mathbf{k}^2}{2at}+1)^2} \tag{5.167}$$

$$\text{Substitution:}\quad \mathbf{q} = \left(\frac{\gamma}{2at}\right)^{1/2}\mathbf{k} = \xi\mathbf{k} \qquad \text{vgl.} \tag{5.168}$$

$$I_2 = \frac{\xi^{4-d}}{\gamma^2}\int_{-\xi\Lambda}^{\xi\Lambda}\frac{d^dq}{(2\pi)^d}\ \frac{1}{(q^2+1)^2} \tag{5.169}$$

Wir interessieren uns für $t \longrightarrow 0^+, \xi\Lambda \longrightarrow \infty$, konvergiert das Integral?

Zähle Potenzen von q:

$$\begin{aligned}
d^dq &\sim q^{d-1}dq \\
\frac{q^{d-1}}{(1+q^2)^2} &\rightarrow \begin{cases} 0 & q \to 0, d > 1 \\ q^{d-5} & q \to \infty \end{cases}
\end{aligned} \tag{5.170}$$

Untere Grenze konvergent für $d > 1$

Obere Grenze: $I_1 \sim \int dq\ q^{d-5}$, konvergent für $d - 5 < -1$ oder $d < 4$

$$I_1 = \xi^{4-d} \times \text{ Zahl } \longrightarrow \infty \quad \text{für} \quad t \to 0 \tag{5.171}$$

$\xi \to \infty \quad \Leftrightarrow \quad k = q/\xi \to 0$ Infrarotdivergenz im ursprünglichen Integral

Der Ursprung dieser Divergenz ist physikalisch $\Rightarrow$ Phasenübergang!

$$\sim t^{-(2-d/2)} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = 2 - \frac{d}{2} \tag{5.172}$$

Jetzt betrachte $d > 4$, I_2 vor Reskalierung, $t \to 0$:

$$I_2 \sim \frac{1}{\gamma^2} \int_0^\Lambda \frac{dk\ k^{d-1}}{k^4} < \infty \quad \text{für} \quad d - 1 - 4 > -1 \tag{5.173}$$

Endlich im IR! (aber nicht im UV für $\Lambda \to \infty$)

$\Rightarrow$ kein Beitrag zu singulärem Verhalten von C/V, d.h. keine Korrekturen zu MFT für $d > 4$ ✓

Analog:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{(\gamma \mathbf{k}^2 + 2at)} = \frac{1}{\gamma} \int_{-\Lambda}^{\Lambda} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\xi^{-2} + k^2} \\ &= \frac{\xi^{2-d}}{\gamma} \int_{-\xi\Lambda}^{\xi\Lambda} \frac{d^d q}{(2\pi)^d} \frac{1}{(q^2+1)} \end{aligned} \tag{5.174}$$

Zähle Potenzen von q:

$$\begin{aligned} d^d q &\sim q^{d-1} dq \\ \frac{q^{d-1}}{1+q^2} &\to \begin{cases} 0 & q \to 0, d > 1 \\ q^{d-3} & q \to \infty \end{cases} \end{aligned} \tag{5.175}$$

$\xi \to \infty$: Reskaliertes Integral konvergent für $d - 3 < -1$, oder $d < 2$

$$\Rightarrow \qquad I_1 \sim \xi^{2-d} \sim t^{-(1-d/2)} \tag{5.176}$$

Beachte: IR-Divergenz schwächer als derjenige von I_2, kein Beitrag zum führenden singulären Verhalten

Für $d > 2$ betrachte wieder unskaliertes Integral für $t \to 0$

$$I_1 \sim \int_0^\Lambda \frac{dk\ k^{d-1}}{k^2} \tag{5.177}$$

Endlich an der Untergrenze, kein Beitrag zu singulärem Verhalten

Insgesamt:

$$C \sim \begin{cases} t^{-2(2-d/2)} & d < 4 \\ \text{endlich} & d > 4 \end{cases} \tag{5.178}$$

Dies ergibt eine Korrektur des kritischen Exponenten α verglichen mit MFT, alle anderen unverändert

$$\alpha = 2 - \frac{d}{2} \tag{5.179}$$

Weitere Korrekturen durch η^4-Term, in der Gauß-Näherung vernachlässigt;
nicht mehr analytisch berechenbar!

6 Die Renormierungsgruppe

Kritisches Verhalten verursacht durch Fluktuationen mit langen Wellenlängen

$\Rightarrow$ Beschreibung durch Coarse Graining mit $\Lambda^{-1} \to \xi$

6.1 Blockspin-Transformationen

Betrachte Ising-Modell:

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = -K \sum_{<i,j>} s_i s_j - h \sum_i s_i, \qquad K = J/T, h = H/T \tag{6.1}$$

Zustandssumme für N Spins:

$$Z_N(h,t) = e^{-\frac{N}{T} f(h,t)} \tag{6.2}$$

Unterteile Gitter in Blocks der Größe b^d, mit Indizes $I, J, \ldots$

Mittlere Magnetisierung im Block I:

$$\bar{m}_b = \frac{1}{b^d} \sum_{i \in I} \langle s_i \rangle \tag{6.3}$$

Def. Blockspin:

$$s_I = \frac{1}{m_b} \frac{1}{b^d} \sum_{i \in I} s_i = \pm 1 \tag{6.4}$$

Danach Reskalierung:

$$\begin{aligned} \text{Anzahl der Blockspins}: \quad N_b &= b^{-d} N \\ \text{Gitterabstand}: \quad a_b &= ba \end{aligned} \tag{6.5}$$

Annahme 1: Wie die ursprünglichen Spins haben auch die Blockspins nur WW mit nächsten Nachbarn

Kopplung + Feld: $\quad K_b, h_b$ mit $K_1 = K, \quad h_1 = h$

Effektiver Hamiltonian:

$$\frac{\mathcal{H}}{T} = -K_b \sum_{<I,J>} s_I s_J - h_b \sum_I s_I \tag{6.6}$$

Achtung: die Längeneinheit (Gitterabstand) wurde verändert, Physik unverändert!

Beispiel Korrelationslänge:

$$\xi_b \underbrace{a_b}_{ab} \stackrel{!}{=} \xi a, \quad \Rightarrow \quad \xi_b = \frac{\xi}{b} \tag{6.7}$$

Die Korrelationslänge in Einheiten des Gitterabstandes ist auf dem geblockten Gitter kürzer verglichen mit dem ursprünglichen Gitter

Ähnlich für effektives Feld:

$$h \sum_i s_i = h \sum_I \sum_{i \in I} s_i = h\, b^d\, m_b \sum_I s_I = h_b \sum_I s_I \tag{6.8}$$

$$\Rightarrow \qquad h_b = h\, b^d\, m_b \approx h\, b^d\, \bar{m}_b \tag{6.9}$$

Für gleiche Physik muss gelten:

$$Z_{N_b}(h_b, t_b) = e^{-\frac{N_b}{T} f(h_b, t_b)} \stackrel{!}{=} Z_N(h, t) \tag{6.10}$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{N_b}{T} f(h_b, t_b) = \frac{N}{T}\, b^{-d}\, f(h_b, t_b) = \frac{N}{T}\, f(h, t) \tag{6.11}$$

Für die freie Energie gilt dann

$$N b^{-d} f_s(t_b, h_b) = N f_s(h, t) \tag{6.12}$$

Wie transformieren h, t?

Annahme 2:

$$t_b = t\, b^{D_t}, \quad h_b = h\, b^{D_h}, \quad D_t, D_h > 0 \tag{6.13}$$

Dann ist

$$b^{-d} f(h_b, t_b) = f(h, t) \tag{6.14}$$

$\Rightarrow$ Skalenverhalten folgt aus Blockspintransformationen!

Problem: Annahme 1 ist sicher *nicht* gültig (z.B. induzierte "diagonale" WW)
$\Rightarrow$ der erste Blockspin-Hamiltonian hat andere Form als der ursprüngliche

Universalität: Nach Iteration von Blockspintrafos müssen die Hamiltonians von Systemen in einer Universalitätsklasse alle dieselbe Form haben!