Theorie der Phasenübergänge, exakte Lösung des sphärischen Modells

Ines Schneider

12. Oktober 1998

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Kennzeichen der Phasenübergänge und Konzepte zu ihrer theoretischen Beschreibung vorgestellt. Zuerst wird das Phänomen an alltäglichen Bespielen erläutert und eine Klassifikation in kontinuierliche und diskontinuierliche Phasenübergänge vorgenommen. Anschließend werden die bei kontinuierlichen Phasenübergängen auftretenden Symmetrieänderungen und langreichweitigen Fluktuationen sowie die Definitionen der kritischen Exponenten, des Ordnungsparameters und der Korrelationsfunktionen besprochen. Die Landau-Theorie als eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung von Phasenübergängen wird erläutert. Es folgt die Definition des Ising-Modells und seine Lösung in einer Dimension mit Hilfe der Transfermatrix-Methode. Die grundlegenden Ideen der Molekularfeld-Theorie und der Renormierungsgruppe werden anhand dieses Modells erklärt. Des weiteren enthält die Arbeit eine ausführliche Darstellung der analytischen Lösung des sphärischen Modells und eine Erläuterung der Analogie im kritischen Verhalten des sphärischen Modells und des idealen Bose-Gases.

Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Theorie der Phasenübergänge, exakte Lösung des sphärischen Modells

Schriftliche Hausarbeit im Rahmen
der Ersten Staatsprüfung für das
Lehramt für die Sekundarstufe II

dem
Staatlichen Prüfungsamt Köln

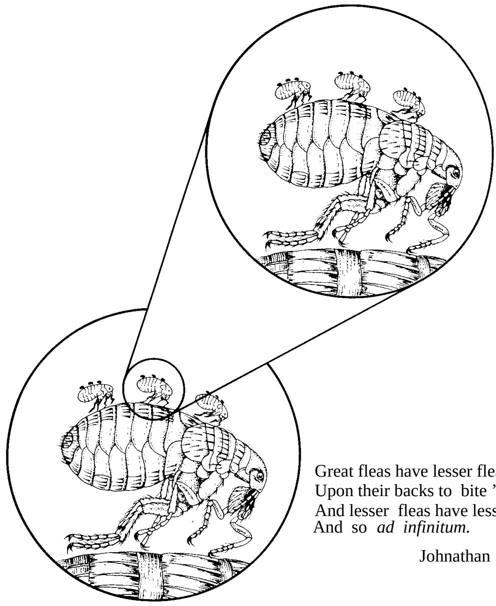
vorgelegt von

Ines Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. G. von Gehlen

Bonn 1998

Inhaltsverzeichnis



Great fleas have lesser fleas
Upon their backs to bite 'em.
And lesser fleas have lesser still.
And so *ad infinitum.*

Johnathan Swift[1]

1 Einleitung

Verändert man die makroskopischen Zustandsvariablen eines physikalischen Systems, wie z.B. die Temperatur oder den Druck, kann das System, das sich in einer bestimmten Phase, d.h. in einem bezüglich der physikalisch Eigenschaften homogenen Bereich, befindet, in eine andere Phase übergehen. Bei einem Phasenübergang treten in den makroskopischen Größen eines Systems Diskontinuitäten auf, die durch die Wechselwirkung zwischen den mikroskopischen Bestandteilen des Systems verursacht werden. Man unterscheidet Phasenübergänge erster Art (diskontinuierliche Phasenübergänge) und Phasenübergänge zweiter Art (kontinuierliche Phasenübergänge). Bei einem Phasenübergang erster Art tritt in einer oder in mehreren Ableitungen der freien Energie oder der freien Enthalpie, wie z.B. in der Entropie oder in der Magnetisierung, eine endliche Diskontinuität auf. Die Kondensation eines Gases zu einer Flüssigkeit stellt ein bekanntes Beispiel dar. Ein Phasenübergang zweiter Art ist insofern kontinuierlich, als sich der Zustand auf eine stetige Art und Weise ändert, d.h. die ersten Ableitungen der freien Energie und der freien Enthalpie bleiben stetig. Die Symmetrie ändert sich allerdings bei kontinuierlichen Phasenübergängen sprunghaft, und die höheren Ableitungen der angegebenen thermodynamischen Potentiale, wie z.B. der Wärmekapazität oder der magnetischen Suszeptibilität, zeigen ein nicht-analytisches Verhalten. Ein einfaches Beispiel ist der Übergang in einem Ferromagneten bei Erreichung der Curie-Temperatur.

Die Korrelationslänge, die ein Maß für die Größe ist, auf die man ein (makroskopisches) System, wie z.B. ein Gas, reduzieren kann, ohne daß man seine Eigenschaften qualitativ ändert, nimmt bei einem kontinuierlichen Phasenübergang makroskopische Werte an. Fluktuationen (z.B. in der Magnetisierung) treten dann auf allen Längenskalen des Systems auf, d.h. es bestehen Fluktuationen, deren Reichweiten zwischen der Korrelationslänge einerseits und wenigen atomaren Abständen andererseits variieren. Das kritische

[1]Die Abbildung wurde entnommen aus: Huang [17].

Verhalten ist bestimmt durch die Effekte dieser Fluktuationen. Deshalb muß eine Theorie, die das System nahe des kritischen Punktes beschreibt, Wechselwirkungen auf allen Längenskalen berücksichtigen. Dies ist eine ungewöhnlich schwierige Situation. Die meisten physikalischen Theorien können sich auf einen beschränkten Bereich von Längenskalen konzentrieren: Bei der Beschreibung von Wasserwellen durch die Gleichungen der Hydrodynamik bleiben die Details der Bewegungen der einzelnen Wassermoleküle unberücksichtigt. Bei der Untersuchung der Planetenbewegung hat der endliche Radius der Körper keinen entscheidenden Einfluß.

Die frühesten Versuche, Phasenübergänge mathematisch zu beschreiben, werden heute unter dem Begriff Molekularfeld-Näherung[2] zusammengefaßt. 1873 wurde von J. D. van der Waals eine Zustandsgleichung zur Erklärung des Phasenübergangs flüssig$\rightarrow$gasförmig aufgestellt. 1907 schlug P. Weiss eine Theorie für magnetische Phasenübergänge vor. Die Molekularfeld-Theorie beschreibt die Wechselwirkung eines Teilchens mit allen übrigen Teilchen durch ein äußeres, ortsunabhängiges, mittleres Feld. Deshalb findet die Ortsabhängigkeit von Fluktuationen in der Molekularfeld-Theorie keine Berücksichtigung, und die Theorie führt in der Nähe des kritischen Punktes auf quantitativ unzuverlässige Ergebnisse. Die theoretische Physik betrachtet auch fiktive Systeme, deren Raumdimension größer als drei ist, z.B. um die analytische Struktur eines Phasenübergangs zu verstehen. Die Molekularfeld-Theorie ermöglicht in der Regel für ausreichend hohe Raumdimension d ($d > 4$) eine exakte Berechnung der kritischen Exponenten, die das Verhalten eines Systems in der Nähe des kritischen Punktes charakterisieren [33].

Die Entwicklung von vereinfachten mikroskopischen Modellen bildet eine weitere Möglichkeit, Fortschritte bei der Untersuchung der kontinuierlichen Phasenübergänge zu erzielen. Für die kontinuierlichen Phasenübergänge wurde die Gültigkeit der Universalitätshypothese durch zahlreiche Experimente und Rechnungen verifiziert. Die Universalitätshypothese besagt, daß bestimmte Eigenschaften eines Systems, wie z.B. der Verlauf der Magnetisierung, in der Nähe des kritischen Punktes unabhängig von den mikroskopischen Details der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen und Atomen sind. Ersetzt man einen realistischen und komplizierten Hamiltonoperator durch einen stark idealisierten, kann man aufgrund dieser Universalitätshypothese erwarten, die gleichen kritischen Exponenten für das reale und das idealisierte System zu erhalten, falls diese in der räumlichen Dimension und der Symmetrie des Ordnungsparameters übereinstimmen.

Die erste exakte Berechnung eines Phasenübergangs gelang Einstein (1925) für das ideale Bose-Gas. Besondere Bedeutung für die Entwicklung der Theorie der Phasenübergänge erlangte die exakte Lösung des zweidimensionalen Ising-Modells (1944). L. Onsager zeigte unter Verwendung der Gesetze der statistischen Mechanik (d.h. durch exakte Berechnung der Zustandssumme), daß das kritische Verhalten aus einem nicht-singulären Hamiltonoperator folgt. Onsagers Lösung macht deutlich, daß viele Aussagen der bis zu diesem Zeitpunkt angewandten Theorien quantitativ falsch sind, und regte intensive Forschungen im Bereich der Phasenübergänge an [11]. Es liegen heute Lösungen für zahlreiche ein- und zweidimensionale Modelle vor.[3] Diese Modelle haben zu einem Verständnis der Phasenübergänge in drei Dimensionen beigetragen. Des weiteren finden sie direkte Anwendung bei der Beschreibung realer ein- und zweidimensionaler Systeme. Bestimmte Kristalle, wie z.B. Rb_2MnF_4 und K_2NiF_4, zeigen eine starke horizontale und eine schwache vertikale Wechselwirkung, so daß es sich effektiv um zweidimensionale Systeme handelt [2]. Dünne

[2] Engl.: mean-field-approximation.

[3] Die meisten der zweidimensionalen Modelle konnten nur ohne äußeres Feld gelöst werden.

Flüssigkeitsfilme und an der Oberfläche eines Festkörpers adsorbierte Gase können ebenfalls näherungsweise als zweidimensionales System betrachtet werden. Ihre Beschreibung kann durch das zweidimensionale Ising-Modell erfolgen [33].

Trotz der Verwendung sehr aufwendiger mathematischer Methoden konnte in drei Dimensionen nur für ein einziges physikalisch sinnvolles Modell, das sphärische Modell, die freie Energie exakt berechnet werden.[4] Das sphärische Modell, das 1947 von M. Kac als eine modifizierte Form des Ising-Modells definiert wurde, kann für beliebige räumliche Dimensionen gelöst werden und zeigt für $d > 2$ einen Phasenübergang. Im thermodynamischen Limes und ohne äußeres Feld erhält man für die freie Energie des sphärischen Modells und des verallgemeinerten klassischen Heisenberg-Modells mit unendlich-dimensionalen Spins die gleichen Werte.

Die Renormierungsgruppe (RG) ist gegenwärtig die geeignetste Methode zur Behandlung von Vielteilchensystemen mit komplizierter Wechselwirkung, die die Eigenschaft der Skaleninvarianz (Selbst-Ähnlichkeit) besitzen. Die Techniken der RG wurden parallel bei Untersuchungen im Bereich der Teilchenphysik mit Hilfe der Methoden der Quantenfeld-Theorie und bei der Behandlung kritischer Phänomene entwickelt. Dies liegt darin begründet, daß die zu untersuchenden Probleme mathematisch viele Gemeinsamkeiten aufweisen [6]. Die Anwendung der RG zur Untersuchung der kritischen Phänomene ist insofern erfolgreich, als sie nicht nur gute Näherungswerte für die kritischen Exponenten angibt, sondern auch Erklärungen für allgemeine Kennzeichen der kontinuierlichen Phasenübergänge, wie z.B. für das Phänomen der Universalität, ermöglicht [33].

Die Bedeutung der bei der Erforschung von Phasenübergängen, insbesondere von kontinuierlichen Phasenübergängen, gewonnenen Erkenntnisse geht über dieses Forschungsgebiet hinaus. Das Phänomen der Skaleninvarianz tritt in vielen Bereichen der Physik auf, wie z.B. bei der Verteilung von Erdbeben oder bei Turbulenzen in Flüssigkeiten. Viele der Standard-Techniken zur Behandlung dieser Phänomene wurden in der Theorie der kontinuierlichen Phasenübergänge entwickelt. Außerdem hofft man, durch ein genaueres Verständnis der Rolle von Renormierung in der Theorie der kritischen Phänomene Fortschritte bei Untersuchungen im Bereich der Teilchenphysik zu erzielen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden die Begriffe Phase, diskontinuierlicher und kontinuierlicher Phasenübergang erklärt. Ein Beispiel für einen diskontinuierlichen Phasenübergang wird in Kapitel 3 besprochen. In Kapitel 4 werden allgemeine Kennzeichen der kontinuierlichen Phasenübergänge erläutert, u.a. Symmetrieänderungen und das Phänomen der Universalität. Außerdem werden Konzepte zu ihrer Beschreibung (Korrelationsfunktion, kritische Exponenten, Ordnungsparameter) angegeben. Kapitel 5 enthält eine Darstellung der Landau-Theorie und die Berechnung der klassischen kritischen Exponenten. Die Bedeutung von mikroskopischen Modellen für die Theorie der kontinuierlichen Phasenübergänge wird in Kapitel 6 erklärt. Des weiteren beinhaltet dieses Kapitel die Definition des Ising-Modells und seine Lösung in einer Raumdimension unter Verwendung der Transfermatrix-Methode. Zwei wichtige Näherungsmethoden, die Molekularfeld-Näherung und die RG, werden im darauf folgenden Kapitel vorgestellt. In Kapitel 8 werden zunächst das Gaußsche und das sphärische Modell definiert. Es folgt die Berechnung der freien Energie des Gaußschen Modells. Abschnitt 8.2 enthält eine

[4] Weitere vorgeschlagene Modelle, die in drei Dimensionen exakt gelöst werden können, sind das Gaußsche Modell und das Zamolodchikov Modell. Beide Modelle können nur eingeschränkt als realistische physikalische Modelle betrachtet werden (vgl. Abschnitt 8.1 und D'Ariano et al. [9]).

ausführliche Darstellung der exakten Lösung des sphärischen Modells. Die Arbeit schließt mit einer Erläuterung der Analogie im kritischen Verhalten des sphärischen Modells und des idealen Bose-Gases (Abschnitt 8.3).

2 Phasenübergänge

In einem thermodynamischen System bezeichnet man als Phase einen in physikalischer Hinsicht homogenen Bereich. Stoffe einer bestimmten Atom- bzw. Molekülsorte können in verschiedenen Phasen vorliegen. Normalerweise treten zumindest drei Phasen auf: die feste, die flüssige und die gasförmige Phase. Ein bekanntes Beispiel stellen die verschiedenen Aggregatzustände von H_2O dar: Eis, Wasser und Wasserdampf. Die feste kristalline Phase ist häufig in mehrere Phasen, die durch unterschiedliche Kristallstrukturen gekennzeichnet sind, unterteilt. Dies trifft z.B. auf Eis zu. Einzelne Phasen sind räumlich meist durch Trennflächen (Grenzflächen) voneinander abgegrenzt.

Verändert man die makroskopischen Parameter eines thermodynamischen Systems, wie z.B. die Temperatur, den Druck oder die Stärke eines äußeren Feldes, kann das System, das sich in einer bestimmten Phase befindet, in eine andere Phase übergehen.

Ein Phasenübergang ist häufig durch eine starke Veränderung der Eigenschaften der Substanz gekennzeichnet. Der Übergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand, vom Leiter zum Supraleiter oder vom Paramagneten zum Ferromagneten stellen bekannte Beispiele dar.

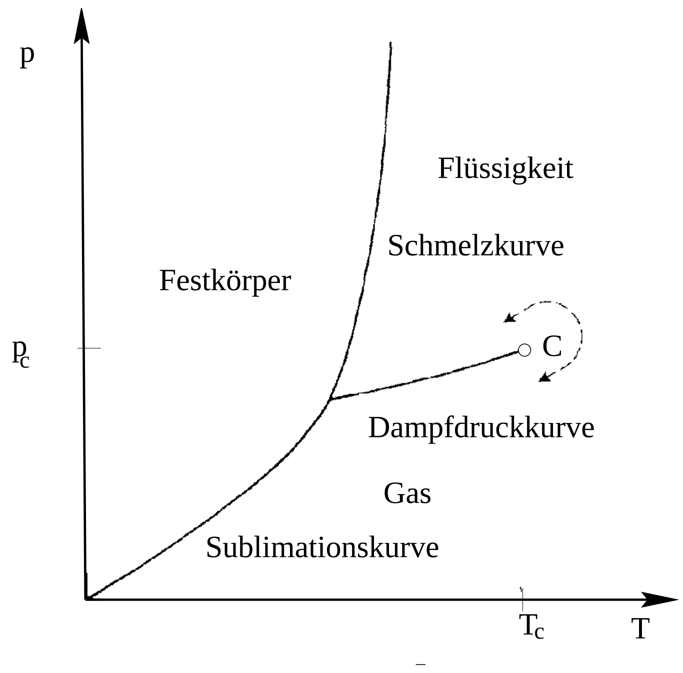


Abbildung 1: Phasendiagramm eines einfachen Stoffes. Die Phasenübergänge sind diskontinuierlich mit Ausnahme des Phasenübergangs im kritischen Punkt C [34].

Abbildung 1 zeigt ein einfaches Phasendiagramm. Dieses Diagramm ist insofern typisch, als die gezeigte Struktur bei fast alle reinen Stoffe auftritt. Oft sind aber zusätzliche Unterteilungen notwendig.

Wenn die Temperatur und der Druck variiert werden, kann die Substanz im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand auftreten. Phasengrenzen, wie z.B. die $P(T)$-Kurven (vgl. Abb.

1), trennen Bereiche, in denen jeweils ein Zustand stabil ist. Ein Übergang von einer Phase zu einer anderen, der im Phasendiagramm dem Überschreiten einer Phasengrenze entspricht, ist mit einer sprunghaften Änderung der Dichte und einer latenten Wärme (Umwandlungswärme) verknüpft.

Entlang der Koexistenzkurve (Dampfdruckkurve) von Flüssigkeit und Gas vermindert sich die Differenz der Dichten kontinuierlich mit steigender Temperatur. Sie verschwindet am kritischen Punkt, der die kritische Temperatur T_c und den kritischen Druck p_c festlegt [34]. Für Temperaturen, die größer als T_c sind, und Drücke, die größer als p_c sind, existieren keine verschiedenen Phasen, und der Körper ist somit homogen. Gibt es einen kritischen Punkt, ist ein kontinuierlicher Übergang zwischen zwei Phasen eines Stoffes (z.B. zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase) möglich, wenn man den Zustand entlang einer beliebigen Kurve ändert, die den kritischen Punkt umläuft und keinen Schnittpunkt mit der Grenzkurve besitzt [20]. Gekennzeichnet ist der kritische Punkt durch eine Divergenz der spezifischen Wärme (Abb. 2).

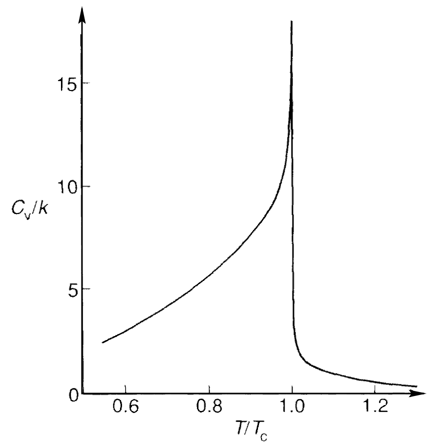


Abbildung 2: Spezifische Wärme von Argon bei konstantem Volumen gemessen entlang der kritischen Isochore ($\rho = \rho_c$) [34].

Ähnliches Verhalten kann bei magnetischen Phasenübergängen beobachtet werden. Abbildung 3 zeigt das Phasendiagramm eines Ferromagneten.

Die Ursache für das Auftreten einer spontanen Magnetisierung ist der Spin der Elektronen, die sich in den nicht abgeschlossenen Atomschalen befinden. Dieser Effekt hat quantenmechanische Ursachen. Für $T > T_c$ sind die Korrelationen zwischen den Spins von kurzer Reichweite. Man spricht von der ungeordneten oder paramagnetischen Phase, in der die Substanz kein makroskopisches magnetisches Moment aufweist. Senkt man die Temperatur, findet im kritischen Punkt ($T = T_c$) ein Übergang statt. Die Spins richten sich parallel aus, da dieser Zustand aufgrund der Austauschwechselwirkung mit einer geringeren Energie verknüpft ist. Diese Phase wird als geordnet oder ferromagnetisch bezeichnet und ist gekennzeichnet durch eine spontane Magnetisierung. Das Überqueren der Phasengrenze ($H = 0$, $T < T_c$) bewirkt eine diskontinuierliche Änderung der Magnetisierung (vgl. Abb. 3). Diese Diskontinuität beim Überschreiten der Phasengrenze verringert sich

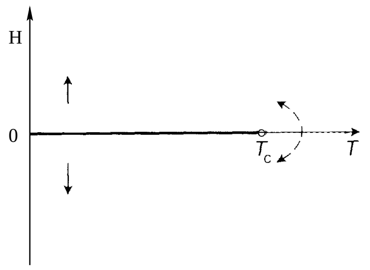


Abbildung 3: Phasendiagramm eines einfachen Ferromagneten: Eine Linie von Punkten für einen diskontinuierlichen Phasenübergang endet im kritischen Punkt bei der kritischen Temperatur T_c [34].

bei Annäherung an den kritischen Punkt und verschwindet bei seiner Erreichung völlig [26].

Ohne äußeres Feld ($H = 0$) nimmt die Magnetisierung mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab und erreicht den Wert Null für $T = T_c$, während die Ableitungen der Magnetisierung nach der Temperatur und dem äußeren Feld im kritischen Punkt diskontinuierlich sind. Folglich ist dieser kritische Punkt, wie der des Übergangs gasförmig→flüssig, durch eine Divergenz in der spezifischen Wärme und Suszeptibilität gekennzeichnet.

Wie die Beispiele zeigen, können sich Eigenschaften eines Systems kontinuierlich oder diskontinuierlich ändern. Man unterscheidet deshalb Phasenübergänge erster Art (diskontinuierliche Phasenübergänge) und Phasenübergänge zweiter Art (kontinuierliche Phasenübergänge). Bei einem Phasenübergang erster Art tritt in einer oder mehreren Ableitungen der freien Energie F oder freien Enthalpie G eine endliche Diskontinuität auf.

Für ein magnetisches System, das durch die freie Energie

$$F = U - TS - MH \tag{1}$$

bestimmt ist, tritt eine Diskontinuität in der Magnetisierung

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T \tag{2}$$

für $T < T_c$ als Kennzeichen für einen Phasenübergang erster Art auf.

Überquert man die Koexistenzkurve von Flüssigkeit und Gas, treten im Volumen

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{3}$$

und der Entropie

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \tag{4}$$

Diskontinuitäten auf. $G = F + pV$ bezeichnet die freie Enthalpie des Systems. Ein Entropiesprung impliziert, daß der Phasenübergang mit einer latenten Wärme L verbunden ist. Man definiert:

$$L = (S_+ - S_-) = T \left[\left(\frac{\partial G_-}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial G_+}{\partial T} \right)_p \right]. \tag{5}$$

Der Index + bezeichnet die Werte auf der Seite des Phasenübergangs mit der höheren Temperatur, der Index - bezeichnet analog die Werte auf der Seite mit der niedrigeren Temperatur [34].

Die latente Wärme ist Kennzeichen des Phasenübergangs erster Art. Ihre Emission bzw. Absorption weist daraufhin, daß sich die Struktur des Materials radikal verändert. Gefriert z.B. Wasser zu Eis bei $T = 0°C$, werden 335 J/g als Kristallisationswärme frei.

Die ersten Ableitungen der freien Enthalpie und der freien Energie zeigen bei einem Phasenübergang zweiter Art in der Regel keine Diskontinuitäten, während die zweiten Ableitungen singulär sind. Die Umwandlung von Eisen ohne äußeres Feld bei der kritischen Temperatur (Curie-Temperatur) $T_c = 1043$ K vom ferromagnetischen zum paramagnetischen Zustand stellt z.B. einen kontinuierlichen Phasenübergang dar. Die Magnetisierung nimmt stetig ab, während die Suszeptibilität

$$\chi = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \right)_T \tag{6}$$

für $T \to T_c$ divergiert.

Ein weiteres Charakteristikum eines Phasenübergangs zweiter Art ist das Auftreten einer Symmetriebrechung in der Tieftemperaturphase. Eine nähere Erläuterung dieser Symmetriebrechung enthält Kapitel 4.

Viele Phasenübergänge erster Art reduzieren sich zu kontinuierlichen Phasenübergängen in einem speziellen Punkt, wie z.B. der Wasser-Dampf-Übergang am kritischen Punkt [4].

3 Van der Waals'sche Zustandsgleichung und Phasenübergänge erster Art

Ein Phasenübergang erster Art von der flüssigen in die gasförmige Phase kann näherungsweise durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung unter Verwendung der Maxwellschen Konstruktion dargestellt werden.

Ein Gas von geringer Dichte oder hoher Temperatur, bei dem die Wechselwirkungen zwischen den Atomen oder Molekülen vernachlässigbar sind, kann durch die ideale Gasgleichung

$$pV = NkT, \tag{7}$$

wobei N die Anzahl der Moleküle und k die Boltzmannkonstante ist, annähernd richtig beschrieben werden.

Die ersten Versuche, ohne detaillierte mikroskopische Modelle Wechselwirkungen im atomaren Bereich zu berücksichtigen, stammen von van der Waals. Er versuchte, ein Gas mit wechselwirkenden Atomen oder Molekülen bei normaler Dichte zu beschreiben, indem er einfache Korrekturen an der Zustandsgleichung (7) vornahm. Durch diese Korrekturen sollten sowohl die nicht vernachlässigbare Größe der Moleküle als auch die Kräfte zwischen den Molekülen Berücksichtigung finden.

- Die Vernachlässigung des Eigenvolumens der Moleküle in der idealen Gasgleichung hat zur Folge, daß - wenn bei fester Temperatur der Druck erhöht wird - das Volumen gegen den Wert Null strebt. Um ein minimales Volumen V_{min} der Moleküle zu berücksichtigen, ersetzt man V in Gleichung (7) näherungsweise durch $V - V_{min}$. Da dies eine extensive Größe sein muß, hängt V_{min} linear von N ab. Man definiert die Proportionalitätskonstante b/N_A, wobei N_A die Avogadro-Konstante bezeichnet, und substituiert V durch $V - \frac{bN}{N_A}$ in Gleichung (7):

$$p = \frac{NkT}{V - \frac{bN}{N_A}}. \tag{8}$$

- Durch die anziehende Wechselwirkung zwischen den Molekülen verringert sich der Druck im Vergleich zum Druck eines Systems mit freien Molekülen. Die Abnahme des Drucks Δp, den das Gas auf die Wände des Behälters ausübt, der es umschließt, ergibt sich zum einen aus der Abnahme der Impulse der einzelnen Moleküle und zum anderen aus der Verringerung der Anzahl der Moleküle, die auf die Behälterwand treffen. Man nimmt an, daß sich beides proportional zur Moleküldichte verhält. Folglich gilt:

$$\Delta p \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2. \tag{9}$$

  Man definiert die Proportionalitätskonstante a/N_A^2 und subtrahiert vom Druck in Gleichung (8) den Term $\frac{a}{N_A^2}(\frac{N}{V})^2$:

$$\begin{aligned} p &= \frac{NkT}{V - \frac{bN}{N_A}} - \frac{a}{N_A^2}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \\ \Leftrightarrow \quad & \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \end{aligned} \tag{10}$$

wobei $v = \frac{N_A V}{N}$ das Molvolumen und R die molare Gaskonstante ist. Die Werte der Konstanten a und b sind charakteristisch für das jeweilige Gas. Die modifizierte Zustandsgleichung (10) wird als van der Waals'sche Zustandsgleichung bezeichnet [31].

Man betrachtet ein Einkomponentensystem und nimmt an, daß die Zustandsgleichung für ein Mol dieser Substanz

$$p = p(v, T) \tag{11}$$

für einen Variablenbereich bekannt ist, in dem die Substanz gasförmig oder flüssig ist. Die Zustandsgleichung ist durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung (10) gegeben und kann durch ein zweidimensionales Diagramm dargestellt werden, indem man für verschiedene Temperaturwerte T den mittleren Druck p des Systems gegen das molare Volumen v aufträgt.

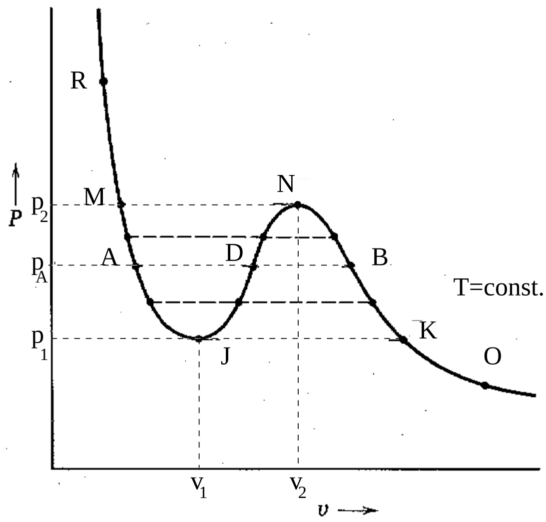


Abbildung 4: Graphische Darstellung der van der Waals'schen Zustandsgleichung (10) für eine bestimmte Temperatur [5].

Man betrachtet die Abhängigkeit des Drucks vom spezifischen Volumen bei konstanter Temperatur (Isotherme), die durch die Zustandsgleichung (10) gegeben sei (Abb. 4). Falls bei einer vorgegebenen Temperatur der Druck ausreichend niedrig ($p < p_1$) ist, erhält man einen eindeutigen Wert für das molare Volumen (vgl. Abb. 4). Folglich existiert eine wohldefinierte einzelne Phase.

Die isotherme Kompressibilität

$$\kappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \tag{12}$$

nimmt in einem stabilen System nur positive Werte an. Dieses Stabilitätskriterium ($\kappa > 0$) ist erfüllt für Druckwerte $p < p_1$, da für den Anstieg der Kurve

$$\frac{\partial p}{\partial v} < 0 \tag{13}$$

gilt. Wählt man bei gegebener Temperatur T den Druck genügend groß ($p > p_2$), existiert wieder nur eine einzige Phase mit einem eindeutigen Wert für v. Die Isothermen erfüllen in diesem Bereich wieder die Stabilitätsbedingung (Gl. (13)). $|\partial p/\partial v|$ nimmt für die erst genannte Phase ($p < p_1$) im Vergleich zur zweiten Phase ($p > p_2$) einen kleinen Wert an. Folglich ist die Kompressibilität der ersten Phase größer, und man identifiziert sie mit der gasförmigen Phase. Die zweite Phase besitzt eine kleinere Kompressibilität und entspricht der flüssigen Phase.

Bei vorgegebener Temperatur findet man innerhalb des mittleren Druckbereiches $p_1 < p < p_2$ für jeden Druck drei mögliche Volumenwerte v (vgl. Diagramm 4). Folglich stellt sich die Frage, welcher Wert der stabilen Phase entspricht. Da das Stabilitätskriterium (Gl. (13)) für den Bereich $v_1 < v < v_2$ nicht erfüllt ist, können die Volumenwerte dieses Bereiches ausgeschlossen werden. Sie gehören zu instabilen Zuständen. Zwischen den zwei anderen Volumenwerten muß man aufgrund ihrer relativen Stabilität entscheiden, die sich durch Untersuchung der Werte ihrer molaren freien Enthalpie $g(T, p)$ bestimmen läßt.

Mit Hilfe der thermostatischen Beziehung

$$T\,ds = de + p\,dv, \tag{14}$$

wobei ds die molare Entropieänderung und de die Änderung der molaren inneren Energie bezeichnet, lassen sich Änderungen der Funktion

$$g = e - Ts + pV \tag{15}$$

entlang der Isotherme (Abb. 4) berechnen. Für eine Druckänderug bei konstanter Temperatur gilt:

$$dg = d(e - Ts + pv) = v\,dp. \tag{16}$$

Die Differenzen zwischen der freien Enthalpie g an einem beliebigen Punkt der Isotherme und einem festen Bezugspunkt 0 sind durch

$$g - g_0 = \int_{p_0}^{p} v\,dp \tag{17}$$

gegeben. Wenn man vom Punkt 0 ausgehend das Integral (17) entlang der Isotherme (s. Abb. 4) ausrechnet, liegen die berechneten Werte für $g(T, p)$ in Abhängigkeit von p auf einer Kurve der Form, wie sie Abbildung 5 zeigt.

Betrachtet man das Diagramm für verschiedene Druckwerte, sieht man, daß für Drücke $p < p_1$ nur die hochkompressible Phase (im vorliegenden Beispiel Gas) existiert, während für Druckwerte des Bereichs $p_1 < p < p_2$ jeweils drei verschiedene Werte für die molare freie Enthalpie g auftreten.

Die Werte von g entlang der Kurve $OKAN$ entsprechen großen Werten des molaren Volumens v ($v > v_2$) und einer hohen Kompressibilität. Folglich handelt es sich um die gasförmige Phase. Entlang der Kurve $JAMR$ sind die Werte von g mit kleinen Werten von v ($v < v_1$) verknüpft. Dies entspricht der flüssigen Phase. Die Werte, die g entlang des Kurvenstücks JDN annimmt, gehören zum instabilen Bereich ($v_1 < v < v_2$).

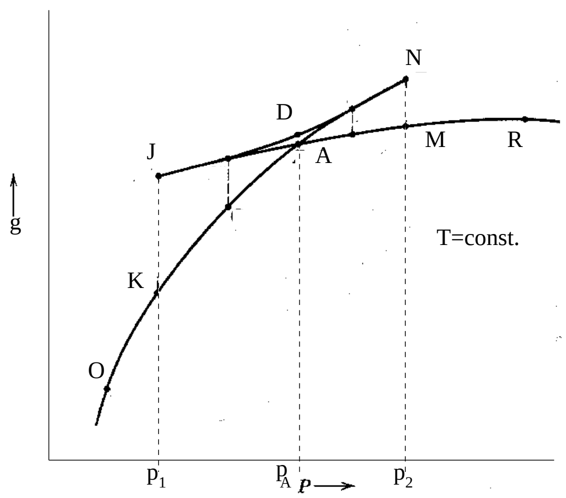


Abbildung 5: $g(T,p)$ als Funktion des Drucks [5].

- Für Druckwerte p unterhalb des Druckes p_A, der am Schnittpunkt A der beiden Kurven besteht, die der gasförmigen und der flüssigen Phase entsprechen, besitzt die Gasphase die niedrigeren Werte der molaren freien Enthalpie und stellt folglich den stabilen Zustand dar.
- Für den Druck p_A werden die freien Enthalpien der beiden Phasen gleich groß. Bei diesem Druck können beliebige Mengen beider Phasen koexistieren.
- Bei Drücken $p > p_A$ liegen für die Kurve JAM, die der flüssigen Phase entspricht, die niedrigeren Werte für g vor, und somit ist die flüssige Phase für diesen Druckbereich stabil.

Am Punkt A geht das System folglich von der gasförmigen Phase in die flüssige über, und der Druck p_A bezeichnet dementsprechend den Gleichgewichtsdampfdruck, bei dem der Phasenübergang von der Flüssigkeit zum Gas stattfindet [27].

Unterhalb von p_A stellt der rechte Zweig der Isotherme (Abb. 4) den physikalisch bedeutsamen Bereich dar, während oberhalb von p_A der linke Zweig der physikalisch bedeutsame ist. Folglich kann aus der van der Waals'schen Isotherme (Abb. 4), die einen unphysikalischen Bereich aufweist, eine physikalische Isotherme, wie sie Abbildung 6 zeigt, abgeleitet werden.[5]

Die horizontale Strecke AB (vgl. Abb. 4), entlang derer sich die Phasenumwandlung vollzieht, ist festgelegt durch die Bedingung

$$g_A = g_B \tag{18}$$

[5] Die Kurventeile $B \to N$ und $A \to J$ können als metastabile Zustände physikalisch realisiert werden (überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf). Für den Kurventeil $N \to D \to J$ gilt, daß $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ist. Er entspricht keinem in der Natur vorkommenden homogenen Zustand der Materie (vgl. Abb. 4).

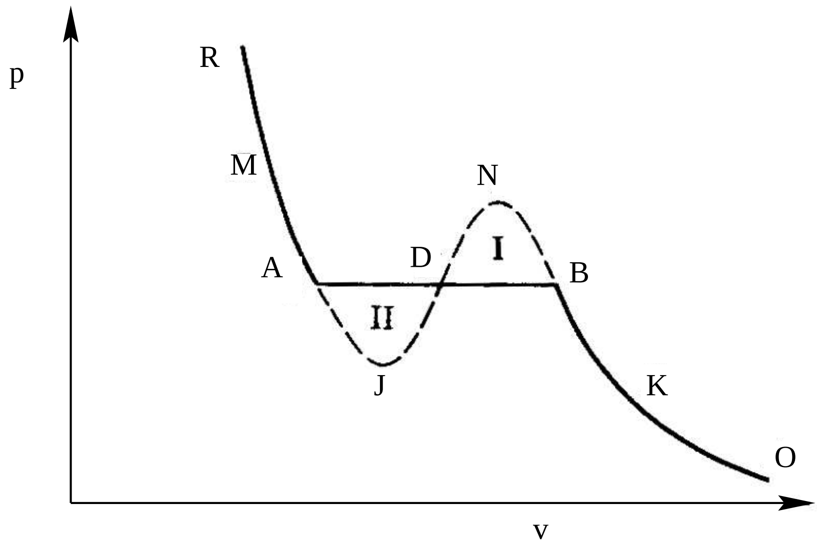


Abbildung 6: Modifizierte van der Waals'sche Isotherme [5].

und aufgrund der Gleichung (17) durch die Forderung

$$\int_B^A v\, dp = 0, \tag{19}$$

wobei das Integral entlang der van der Waals'schen Isotherme berechnet wird. Diese Forderung ist äquivalent dazu, daß die Flächen I und II von gleicher Größe sind.[6] Die Punkte der Strecke AB entsprechen stabilen, physikalischen Zuständen, in denen sich das System in die flüssige und gasförmige Phase aufspaltet.

Beim Phasenübergang ändert sich nicht nur das Molvolumen, sondern es treten ebenfalls Entropieänderungen und Änderungen der inneren Energie auf. Die Entropieänderung Δs bei konstanter Temperatur T ($\Delta T = 0$) kann durch Integration von

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \tag{20}$$

entlang der Isotherme $AJDNB$ ausgerechnet werden (s. Abb. 6).[7] Folglich gilt:

$$\Delta s = s_B - s_A = \int_{AJDNB} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv. \tag{21}$$

[6]Die hier beschriebene Modifikation der van der Waals'schen Isotherme (für $T < T_c$) wird als Maxwellsche Konstruktion bezeichnet.

[7]Die Umformung in Gleichung (20) folgt aus der Maxwellschen Relation $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

Wenn das System bei fester Temperatur und gleichbleibendem Druck von der flüssigen Phase in die gasförmige übergeht, absorbiert es eine molare latente Wärme l der Größe

$$l = T\,\Delta s. \tag{22}$$

Die Volumenänderung Δv pro Mol beträgt:

$$\Delta v = v_B - v_A. \tag{23}$$

Damit verknüpft ist eine Arbeit der Größe $p\,\Delta v$, die während des Phasenübergangs am System verrichtet wird.

Für die Änderung der molaren inneren Energie ergibt sich:

$$\Delta u = u_B - u_A = T\,\Delta s - p\,\Delta v. \tag{24}$$

Jede Isotherme der Form, wie sie Abbildung 6 zeigt, besteht aufgrund der obigen Betrachtungen aus drei Bereichen. Der Abschnitt RA entspricht der flüssigen Phase, der Abschnitt BO der gasförmigen Phase und die Strecke AB einer Mischung der beiden Phasen. Die wesentlichen Züge des Phasenüberganges flüssig→gasförmig realer Systeme können anhand der durch die Maxwellsche Konstruktion modifizierten van der Waals'schen Zustandsgleichung aufgezeigt werden [5].

4 Kontinuierliche Phasenübergänge

4.1 Symmetrieänderung bei kontinuierlichen Phasenübergängen und Ordnungsparameter

Der Übergang zwischen verschiedenen kristallinen Modifikationen erfolgt häufig durch einen Phasenübergang, bei dem sich der Umbau des Kristallgitters sprunghaft vollzieht. Neben diesen sprunghaften Übergängen treten kontinuierliche Übergänge auf, die mit Symmetrieänderungen verbunden sind. Um die bei den kontinuierlichen Phasenübergängen auftretenden Symmetrieänderungen zu erläutern, stellt Bariumtitanat ($BaTiO_3$) ein geeignetes Beispiel dar (Abb. 7).

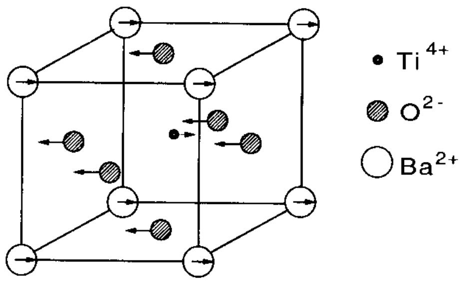


Abbildung 7: Verschiebung der Ionen in $BaTiO_3$ [14].

Für hohe Temperaturen besitzt $BaTiO_3$ ein kubisches Gitter. Die Barium-Atome befinden sich in den Eckpunkten, die Sauerstoff-Atome in den Flächenmittelpunkten und die Titan-Atome in den Zellenmittelpunkten. Wird die Temperatur abgesenkt, beginnen bei einer bestimmten Temperatur die Titan- und Sauerstoff-Atome eine Bewegung bezüglich der Barium-Atome in Richtung einer der Würfelkanten. Die Lage der Atome ändert sich kontinuierlich. Diese Lageveränderung bewirkt, daß die kubische Symmetrie des Gitters in eine tetragonale übergeht. Bereits eine beliebig kleine Verschiebung der Atome gegenüber ihrer symmetrischen Lage bewirkt eine Änderung der Gittersymmetrie.

Obwohl sich bei einem kontinuierlichen Phasenübergang die Lage der Atome stetig ändert, ändert sich seine Symmetrie am Übergangspunkt sprunghaft. Man kann immer eindeutig angeben, in welcher Phase der Körper sich befindet. Dagegen besteht bei einem Phasenübergang erster Art einen Zwischenbereich, in dem sich die homogene Substanz im Gleichgewicht in zwei verschiedene Phasen aufspaltet. Im Unterschied dazu fallen am Punkt eines kontinuierlichen Phasenübergangs die beiden Phasen zusammen.

Abgesehen von den kontinuierlichen Phasenübergängen, die zwischen verschiedenen Kristallmodifikationen auftreten und mit einer Symmetrieänderung bezüglich der Lage der Atome im Kristall zusammenhängen, gibt es weitere kontinuierliche Umwandlungen zwischen zwei Phasen, die sich durch beliebige andere Symmetrieeigenschaften unterscheiden [20].

Man betrachtet z.B. ein magnetisches System, das durch einen drehsymmetrischen Hamiltonoperator beschrieben wird. Im Curie-Punkt ändert sich die Symmetrie der Anordnung der elementar magnetischen Momente des Körpers. Im ferromagnetischen Zustand sind die magnetischen Momente parallel ausgerichtet, d.h. es liegt ein geordneter Zustand vor. Im Gegensatz dazu sind die magnetischen Momente (abgesehen von unmittelbar benachbarten) in der paramagnetischen (ungeordneten) Phase beliebig ausgerichtet. Die Magnetisierung ist ein Maß für den Grad der Ordnung des Systems. Im geordneten Zustand wird durch die Richtung der Magnetisierung eine Raumrichtung ausgezeichnet. Der geordnete Zustand ist in bezug auf Drehungen unsymmetrisch. Beim Übergang von der paramagnetischen zur ferromagnetischen Phase im Curie-Punkt ohne äußeres Feld wird vom System spontan eine bestimmte Magnetisierungsrichtung gewählt, obwohl jede andere Richtung ebenso wahrscheinlich ist.[8] Man spricht von Symmetriebrechung, weil der realisierte Zustand eine geringere Symmetrie als der Hamiltonoperator des Systems besitzt [28].[9]

Weitere Beispiele für kontinuierliche Phasenübergänge stellen der Übergang eines Metalls in den supraleitenden Zustand ohne äußeres Magnetfeld und der Übergang des flüssigen Heliums in den suprafluiden Zustand dar. In beiden Fällen ändert sich der Zustand des Körpers kontinuierlich, aber beim Überschreiten des Übergangspunkts erhält der Körper eine qualitativ neue Eigenschaft.

Da im Übergangspunkt eines kontinuierlichen Phasenübergangs die Zustände der beiden Phasen zusammenfallen, muß die Symmetrie des Körpers im Übergangspunkt alle Symmetrieelemente der beiden Phasen enthalten. Die Symmetrie im Übergangspunkt entspricht der Symmetrie einer der beiden Phasen, und folglich ist die Symmetrie einer der beiden Phasen höher als die der anderen.[10] Bei einem Phasenübergang erster Art kann die Symmetrieänderung des Körpers beliebig sein. Die Symmetrien der beiden Phasen müssen keine Übereinstimmungen aufweisen. Für die überwiegende Zahl der Phasenübergänge gilt, daß man die symmetrischere Phase im Bereich höherer Temperaturen und die Phase mit teilweise oder ganz gebrochener Symmetrie bei niedrigeren Temperaturen vorfindet. [11] Kontinuierliche Phasenübergänge von einer geordneten zu einer ungeordneten Phase sind dann immer mit einer Temperaturerhöhung verbunden [20].

Um die Strukturänderung eines Körpers bei einem kontinuierlichen Phasenübergang quantitativ zu erfassen, führt man eine Größe ϕ, die man als Ordnungsparameter bezeichnet, ein. Der Ordnungsparameter ist so definiert, daß er auf der symmetrischen Seite des Phasenübergangs den Wert Null annimmt und auf der unsymmetrischen Seite von Null verschiedene Werte besitzt. Da es kein allgemeines Schema für die Definition von ϕ gibt, erfolgt sie speziell für jedes physikalische System [4].

Für die Beschreibung des Übergangs eines Paramagneten in die ferromagnetische Phase stellt das makroskopische magnetische Moment, welches die gemeinsame Ausrichtung der atomaren Dipolmomente mißt, einen angemessenen Ordnungsparameter dar. Für einen Antiferromagneten ist ϕ durch das magnetische Moment eines Untergitters gegeben. Einen Phasenübergang, der mit einer Änderung des Ordnungsgrades verknüpft ist, findet man z.B. in der Legierung Kupfer-Zink (β-Messing). Die völlig geordnete Legierung besitzt ein kubisches Gitter, in dem sich die Kupfer-Atome in den Ecken und die Zink-Atome in

[8] Dies ist eine idealisierte Grenzannahme, da aufgrund der divergierenden Relaxationszeit der Curie-Punkt physikalisch nie erreicht werden kann.

[9] Die Bezeichnung spontane Symmetriebrechung ist insofern etwas unglücklich, als die Symmetrie des Hamiltonoperators nicht tatsächlich gebrochen ist. Die Symmetrie des Hamiltonoperators bleibt unverändert, während der realisierte Zustand eine geringere Symmetrie aufweist. S. Coleman hat 'hidden symmetry' als eine bessere Bezeichnung vorgeschlagen.

[10] S. Landau und Lifschitz [20] (S. 436-447).

[11] Im folgenden wird die symmetrischere Phase als symmetrische Phase bezeichnet, und die mit gebrochener Symmetrie als unsymmetrische.

den Flächenmittelpunkten befinden. Mit zunehmender Temperatur findet eine Umordnung statt, die bewirkt, daß für alle Gitterplätze eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit für das Finden eines Kupfer-Atoms bzw. eines Zink-Atoms besteht. Solange wie sich die Wahrscheinlichkeiten unterscheiden, ein Kupfer-Atom im Eckpunkt oder Mittelpunkt einer Elementarzelle zu finden, sind nicht alle Gitterplätze äquivalent, und die Symmetrie bleibt unverändert. Sind die beiden Wahrscheinlichkeiten gleich groß und folglich die Gitterplätze äquivalent, erhöht sich die Symmetrie des Gitters (s. Abb. 8).

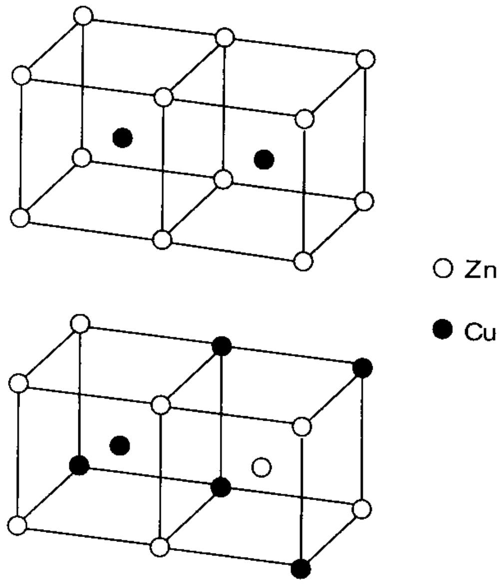


Abbildung 8: Strukturen von $\beta - Messing$ (oben: geordnet; unten: statistisch verteilt) [14].

Man kann ϕ deshalb folgendermaßen definieren:

$$\phi = \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}}. \tag{25}$$

Dabei bezeichnen w_{Cu} und w_{Zn} die Wahrscheinlichkeiten, in einem beliebigen Gitterpunkt ein Kupfer- bzw. ein Zink-Atom zu finden [20].

Weitere Beispiele für Ordnungsparameter verschiedener kontinuierlicher Phasenübergänge sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Wahl von ϕ ist häufig naheliegend, wie z.B. für den Übergang ferromagnetisch→paramagnetisch, bei dem die Magnetisierung als Ordnungsparameter gewählt wird. Eine eindeutige Bestimmung von ϕ ist allerdings nicht möglich [13].

Die Symmetrie des Körpers erhöht sich, wenn ϕ verschwindet. Falls ϕ einen von Null verschiedenen Wert annimmt, bedeutet dies eine Symmetrieerniedrigung. Nähert sich der Körper dem Übergangspunkt, strebt ϕ kontinuierlich gegen den Wert Null. Aus der Tatsache, daß sich bei einem kontinuierlichen Phasenübergang der Zustand des Körpers nicht sprunghaft ändert, folgt, daß seine Zustandsfunktionen, wie z.B. die Entropie, das Volumen und die Energie, stetig bleiben. Darum ist ein kontinuierlicher Phasenübergang auch nicht mit der Absorption bzw. dem Freiwerden von Energie verknüpft.

Tabelle 1: Beispiele für Phasenübergänge und ihre Ordnungsparameter [5].

Phasenübergänge	Ordnungsparameter	Beispiele	T_c (K)
paramagnetisch-ferromagnetisch	M (M: Magnetisierung)	Fe	1044
paramagnetisch-antiferromagnetisch	$\tilde{M}$ ($\tilde{M}$: Magnetisierung des Untergitters)	FeF_2	78.26
paraelektrisch-ferroelektrisch	P (P: elektrische Polarisation)	$BaTiO_3$	383
gasförmig-flüssig	$\rho_{fl} - \rho_g$ (ρ_{fl}: Dichte der Flüssigkeit, ρ_g: Dichte des Gases)	H_2O	647.05
Ordnung-Unordnung	$\frac{w_A - w_B}{w_A + w_B}$ (w_A, w_B: Wahrscheinlichkeit, in einem beliebigen Gitterpunkt ein Atom der Art A bzw. B zu finden)	$CuZn$	739

Die Ableitungen der angeführten Größen (die Wärmekapazität des Körpers, der Koeffizient der thermischen Ausdehnung, die Kompressiblität usw.) ändern sich allerdings bei einem kontinuierlichen Phasenübergang sprunghaft [20].

4.2 Divergenzen und kritische Exponenten

Für die Theorie der kritischen Phänomene ist es wichtig, möglichst präzise Aussagen über das singuläre Verhalten der physikalischen Größen und über das kontinuierliche Verschwinden des Ordnungsparameters zu machen. Zu diesem Zweck definiert man kritische Exponenten, die das Verhalten der verschiedenen Größen in der Nähe des kritischen Punktes charakterisieren. Man definiert

$$t \equiv \frac{T - T_c}{T_c} \tag{26}$$

als Maß für das Abweichen der Temperatur T von der kritischen Temperatur T_c.

Der kritische Exponent λ, der mit einer Funktion $F(t)$ verknüpft ist, ergibt sich unter der Annahme, daß der Grenzwert existiert, aus

$$\lambda = \lim_{t \to o} \frac{\ln |F(t)|}{\ln |t|}. \tag{27}$$

Üblicherweise schreibt man die Aussage, daß λ der kritische Exponent für die Funktion $F(t)$ ist, folgendermaßen:

$$F(t) \sim |t|^{\lambda}, \tag{28}$$

wobei man berücksichtigen muß, daß Gleichung (28) nur das asymptotische Verhalten von $F(t)$ für $t \to 0$ angibt. Im allgemeinen ist das Verhalten einer thermodynamischen Funktion komplizierter, so daß Gleichung (28) durch

$$F(t) = A|t|^{\lambda}(1 + bt^{\lambda_1} + \cdots) \tag{29}$$

mit $\lambda_1 > 0$ ersetzt werden muß. Das Auftreten von Potenzgesetzen ist ein Symptom dafür, daß in der Nähe des kritischen Punktes im System nur noch ein Längenmaßstab (meist die Korrelationslänge, die im kritischen Punkt divergiert) relevant ist [28].[12]

Die Begründung dafür, daß den kritischen Exponenten bei der Untersuchung kritischer Phänomene eine zentrale Bedeutung zukommt, obwohl sie weit weniger Informationen enthalten als die vollständige thermodynamische Funktion, liegt zum einen darin, daß in der Nähe des kritischen Punktes das Verhalten des führenden Terms entscheidend ist.

Zum anderen sind die kritischen Exponenten meßbar, während das für die gesamte thermodynamische Funktion sehr schwierig sein kann.[13] Das doppelt-logarithmische Auftragen experimenteller Daten, wie es Abbildung 9 zeigt, führt in der kritischen Region auf einen linearen Zusammenhang. Die Steigung im linearen Bereich gibt den Wert des kritischen Exponenten an [31].

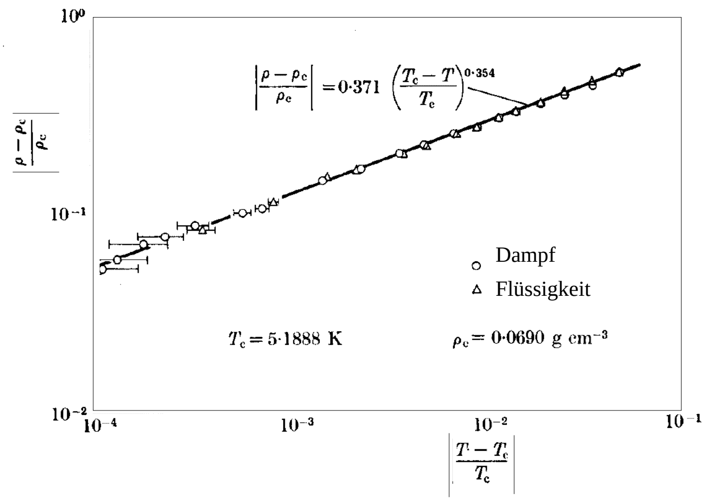


Abbildung 9: Messungen entlang der Koexistenzkurve von Helium in der Umgebung des kritischen Punktes [31].

Die wichtigste Eigenschaft der kritischen Exponenten ist ihre weitgehende Universalität. Unter der Universalität der kritischen Phänomene versteht man die Tatsache, daß das kritische Verhalten (die kritischen Exponenten) eines Systems (zumindest der Systeme mit kurzreichweitiger Wechselwirkung) vollständig bestimmt ist durch

[12] Eine ausführliche Darstellung der Skalengesetze findet man in: Stanley [31] (Kapitel 11/12).

[13] Messungen der kritischen Exponenten sind sehr aufwendig, da kleine t erreicht werden müssen, damit die nicht führenden Terme unberücksichtigt bleiben können. Für $|t| \to 0$ divergieren aber auch die Relaxationszeiten, so daß der gewünschte Gleichgewichtszustand nur nach langer Zeit näherungsweise erreicht werden kann.

1. die räumliche Dimension des Systems,
2. die Anzahl von unabhängigen Komponenten des Ordnungsparameters, der den Phasenübergang charakterisiert, und
3. die Symmetrie-Gruppe der ungeordneten (symmetrischen) Phase [1].

Aufgrund des Phänomens der Universalität ergeben sich z.B. für den Phasenübergang flüssig $\rightarrow$ gasförmig in einem einfachen System, wie z.B. Ne, O_2 und CO, und für den auf völlig anderen physikalischen Mechanismen beruhenden Übergang in einem ferromagnetischen bzw. antiferromagnetischen System mit Z_2-Symmetrie, wie z.B. $MnFe_2$, dieselben kritischen Exponenten [31].[14] Dies erklärt sich dadurch, daß der Ordnungsparameter des erstgenannten Systems ($\Delta\rho = \rho_{fl} - \rho_{gas}$) ebenfalls eine Z_2-Symmetriebrechung beschreibt. Im Gegensatz zu den kritischen Exponenten hängt die kritische Temperatur stark von den speziellen inter-molekularen Wechselwirkungen des Systems ab.

Im Bereich der makroskopischen Thermodynamik gibt es vier kritische Exponenten, die von besonderem Interesse sind.

Die Divergenz der molaren Wärmekapazität eines Ferromagneten ohne äußeres Magnetfeld H oder einer Flüssigkeit am kritischen Punkt wird durch den Exponenten α für Temperaturen oberhalb von T_c und durch α' für Temperaturen unterhalb von T_c charakterisiert:

$$c \sim \begin{cases} \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ \left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c. \end{cases} \tag{30}$$

Für $T \rightarrow T_c$ beobachtet man im magnetischen Fall ($H = 0$) ein Divergieren der Suszeptibilität χ und für den Phasenübergang flüssig$\rightarrow$gasförmig eine Divergenz in der Kompressibilität κ, zu deren Beschreibung man die Exponenten γ und γ' verwendet:

$$\kappa \text{ oder } \chi \sim \begin{cases} \left(\frac{T-T_c}{T_c}\right)^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ \left(\frac{T_c-T}{T_c}\right)^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c. \end{cases} \tag{31}$$

Experimentelle Daten und numerische Berechnungen führten zu der Annahme, daß die kritischen Exponenten unabhängig davon, aus welchem Temperaturbereich man sich der kritischen Temperatur T_c annähert, gleich sind. Mit Hilfe der Renormierungsgruppen-Theorie wurde gezeigt, daß diese Annahme in der Regel gültig ist [34]. Die Vorfaktoren sind jedoch keine universellen Größen und sind für $T < T_c$ und $T > T_c$ im allgemeinen verschieden, d.h.:

$$\begin{aligned} F(t) &\sim A|t|^{\lambda} \qquad \text{für } T > T_c \\ F(t) &\sim A'|t|^{\lambda} \qquad \text{für } T < T_c. \end{aligned} \tag{32}$$

Nach der Renormierungsgruppen-Theorie ist das Verhältnis A'/A allerdings eine universelle Größe [6]. In einem magnetischen System kann das Verhalten der Magnetisierung M im Bereich $T < T_c$ durch

$$M \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta} \tag{33}$$

[14] Vgl. Stanley [31] (S. 9-12).

beschrieben werden. Der bereits erwähnte Ordnungsparameter des Übergangs flüssig$\rightarrow$gasförmig ist durch die Differenz $\Delta\rho$ der Flüssigkeitsdichte ρ_{fl} und der Gasdichte ρ_g gegeben:

$$\Delta\rho = \rho_{fl} - \rho_g. \tag{34}$$

In Analogie zum Verhalten von M gilt für $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^{\beta}. \tag{35}$$

Für $T = T_c$ gilt in einem magnetischen System für das äußere Feld H und M:

$$M \sim H^{1/\delta}, \tag{36}$$

wodurch der kritische Exponent δ definiert ist.
Entlang der kritischen Isotherme eines gasförmig-flüssigen Systems ändert sich $\Delta\rho$ in Abhängigkeit vom Druck p:

$$\Delta\rho \sim (p - p_c)^{1/\delta}. \tag{37}$$

p_c bezeichnet den kritischen Druck.

Kritische Exponenten lassen sich analog für andere Phasenübergänge definieren. In der folgenden Tabelle sind für einige Phasenübergänge Werte der kritischen Exponenten α, β, γ und δ aufgelistet [4]. Die Tabelle enthält neben den vier bereits definierten Exponenten,

Tabelle 2: Experimentelle Werte der kritischen Exponenten

	β-Messing	Fe	Ni
α	0.05 ± 0.06	-0.03 ± 0.12	0.04 ± 0.12
β	0.305 ± 0.005	0.37 ± 0.01	0.358 ± 0.003
γ	1.25 ± 0.02	1.37 ± 0.015	1.33 ± 0.02
δ		4.3 ± 1	4.29 ± 0.05
η	0.08 ± 0.07	0.07 ± 0.04	0.041 ± 0.01
ν	0.65 ± 0.02	0.69 ± 0.02	0.64 ± 0.1

die sich im Bereich der makroskopischen Thermodynamik bestimmen lassen, zwei weitere kritische Exponenten, η und ν, die mit der Korrelationsfunktion und der Korrelationslänge verknüpft sind. [15] Jede Korrelationsfunktion, die am kritischen Punkt langreichweitiges Verhalten zeigt, erlaubt die Definition dieser weiteren kritischen Exponenten. Der Exponent ν beschreibt das Divergieren der Korrelationslänge bei Annäherung an T_c [28]. Das Potenzverhalten der Korrelationsfunktion ist durch η charakterisiert.[16]

[15] Die Daten der Tabelle wurden entnommen aus: Binney et al. [4] (S. 22).

[16] Genauere Erläuterungen zu Korrelationsfunktionen und den kritschen Exponenten η und ν enthält Abschnitt 4.4.

4.3 Fluktuationen

Die makroskopischen thermodynamischen Funktionen berechnet man aus mikroskopischen Annahmen über die Dynamik unter Verwendung der Zustandssumme

$$Z = \sum_\alpha \exp(-E_\alpha/kT), \tag{38}$$

wobei α die verschiedenen möglichen Konfigurationen (Mikrozustände) des Systems bezeichnet und E_α die Energie des Mikrozustandes α. Die Auswertung der Zustandssumme ermöglicht die Entscheidung, ob in einem System ein Phasenübergang auftritt oder nicht. Für ein endliches System mit physikalischen, nicht-singulären Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen ist Z eine endliche Summe analytischer Funktionen der Temperatur (vorausgesetzt $T \neq 0$). Außerdem sind alle Terme in der Summe positiv, so daß die freie Energie

$$F = -kT \ln Z \tag{39}$$

ebenfalls analytisch ist. Andererseits entspricht einem Phasenübergang eine Singularität der thermodynamischen Funktionen. Bevor man entscheiden kann, ob ein Phasenübergang vorliegt, muß also der thermodynamische Limes $N \to \infty$, $V \to \infty$ bei $\frac{N}{V}$ =const. (N: Teilchenzahl) betrachtet werden. Mathematisch ist es unmöglich, einen Phasenübergang in einem endlichen System zu erhalten [22].[17] Im folgenden werden makroskopische reale Systeme betrachtet. Die Teilchenzahl ist sehr groß, so daß man sie als unendlich betrachten kann. Die physikalische Natur der Singularitäten der thermodynamischen Funktionen besteht in einem anomalen Anwachsen der Fluktuationen. Den thermischen Mittelwert $\langle X\rangle$ einer physikalischen Größe X erhält man, indem man zum Hamiltonoperator den Term $\Delta\mathcal{H} = -XY$ addiert, wobei Y ein äußeres Feld ist (falls ein Term dieser Form noch nicht vorhanden ist). Es gilt:

$$\begin{aligned}
\langle X\rangle &= \lim_{Y\to 0}\lim_{N\to\infty} \frac{1}{Z_N[Y]} \sum_\alpha X_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - X_\alpha Y)} \\
&= \lim_{Y\to 0}\lim_{N\to\infty} \frac{1}{\beta Z_N[Y]} \frac{\partial}{\partial Y} \sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - X_\alpha Y)} \\
&= \lim_{Y\to 0}\lim_{N\to\infty} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_N[Y]}{\partial Y},
\end{aligned} \tag{40}$$

wobei X_α der Wert ist, den die Größe X im Mikrozustand α annimmt, und $Z[Y]$ gleich $\sum_\alpha e^{-\beta(E_\alpha - X_\alpha Y)}$ ist. Insbesondere gilt für die spontane Magnetisierung M_0 pro Spin:

$$\begin{aligned}
M_0 &= \lim_{H\to 0}\lim_{N\to\infty} \left[N^{-1}\langle \sigma_1 + \ldots + \sigma_N\rangle\right] \\
&= \lim_{H\to 0}\lim_{N\to\infty} \Bigg[N^{-1} Z_N^{-1} \sum_{\{\sigma\}} (\sigma_1 + \ldots + \sigma_N) \\
&\qquad \exp\{-[\mathcal{H}_0(\sigma_1, \ldots, \sigma_N) - H \sum_i \sigma_i]/kT\}\Bigg] \\
&= \lim_{H\to 0}\lim_{N\to\infty} \frac{1}{\beta} N^{-1} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial H},
\end{aligned} \tag{41}$$

[17] Allerdings zeigen Modellrechnungen oft bereits für $10^2 - 10^3$ Teilchen ein quasi-singuläres Verhalten, aus dem man durch Extrapolation auf die kritischen Exponenten zu schließen versucht.

dabei weist $\{\sigma\}$ darauf hin, daß die Summation über alle möglichen Spin-Konfigurationen erfolgt. $\mathcal{H}_0(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$ bezeichnet den Teil des Hamiltonoperators, der sich aufgrund der inter-molekularen Kräfte innerhalb des Magneten ergibt, und H das äußere Magnetfeld. Betrachtet man das magnetische System ohne äußeres Feld ($H = 0$), gilt aufgrund der Symmetrie des Hamiltonoperators für alle Temperaturen:

$$\begin{aligned} M_0 &= \lim_{N\to\infty} [N^{-1} Z_N^{-1} \sum_{\{\sigma\}} (\sigma_1 + \ldots + \sigma_N) \\ &\quad \exp\{-\mathcal{H}_0(\sigma_1, \ldots, \sigma_N)\}] = 0. \end{aligned} \tag{42}$$

Das äußere Feld H bricht die Symmetrie des Systems. Die Rechnung kann nur dann für $H = 0$ eine spontane Magnetisierung ergeben, wenn der thermodynamische Limes vor dem Grenzübergang $H \to 0$ ausgeführt wird. Die Reihenfolge der Grenzwertprozesse ist also entscheidend [16].

Unter Verwendung der Gleichungen (39) und (40) gilt für $\langle X \rangle$:

$$\langle X \rangle = \lim_{Y\to 0} \lim_{N\to\infty} \left(-\frac{\partial F}{\partial Y} \right). \tag{43}$$

Durch eine weitere Differentiation erhält man die Fluktuationen in X:

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial Y} \\ &\equiv \frac{\chi}{\beta}. \end{aligned} \tag{44}$$

χ wird als verallgemeinerte Suszeptibilität[18] bezeichnet. In unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur nehmen die isotherme Kompressibilität und die isotherme magnetische Suszeptibilität große Werte an. Dieses ist mit großen Fluktuationen in der Dichte bzw. der Magnetisierung des Systemes verknüpft. Der qualitative Zusammenhang von starken Schwankungen in der Dichte und großen Werten der Kompressibilität kann für ein Gas einfach verstanden werden. Aufgrund der atomaren Struktur der Materie fluktuiert der Druck, den ein Gas auf eine Oberfläche ausübt, ständig. Entsprechend ist jeder kleine Bereich innerhalb eines Gases den ständigen Fluktuationen des begrenzenden Drucks, den das umgebende Gas ausübt, ausgesetzt. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nimmt die Kompressibilität große Werte an, und im Volumen des kleinen Bereiches treten starke Fluktuationen als Folge des fluktuierenden, umgebenden Drucks auf [4]. Die stark anwachsenden Dichtefluktuationen bei Annäherung an den kritischen Punkt bedingen eine vermehrte Streuung des Lichtes, so daß z.B. Wasser nahe der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks ($T_c = 647.29K; p_c = 22.09MPa$) milchig und undurchsichtig erscheint (kritische Opaleszenz) [5].

Die Fluktuationen im über die Oberfläche des betrachteten Bereichs gemittelten Druck eines Gases nehmen ab, je größer der betrachtete Bereich innerhalb des Gasvolumens wird, falls das Gas sich nicht in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes befindet. In Gasen, die man näherungsweise als ideal betrachten kann, sind Dichtefluktuationen innerhalb von Bereichen, deren Größe vergleichbar der Wellenlänge des sichtbaren Lichts ist, vernachlässigbar [4].

[18] Engl.: generalised susceptibilities.

Für das Schwankungsquadrat der Energie $\langle(\delta E)^2\rangle$ gilt:

$$\begin{aligned}\langle(\delta E)^2\rangle &= \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \\ &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} \\ &= kT^2 C_V, \end{aligned} \tag{45}$$

wobei C_V die Wärmekapazität bei konstantem Volumen bezeichnet. Die Fluktuationen

$$\sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2} = T(kC_V)^{1/2} \tag{46}$$

in der Energie des Systems sind unabhängig von den speziellen Eigenschaften des betrachteten Systems. Beispielsweise treten für 1kg Wasser bei Raumtemperatur Schwankungen in der Energie von der Größenordnung 10^{-8}J auf. Die Energie, die zur Erwärmung der Wassermenge um 1K benötigt wird, ist um den Faktor 10^{11} größer.[19]

Da die Wärmekapazität eine extensive Größe ist, wächst sie mit der Teilchenzahl linear an. Für die relativen Fluktuationen der Energie gilt:

$$\frac{\sqrt{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle E\rangle} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right). \tag{47}$$

Für makroskopische Systeme ($N \sim 10^{23}$) sind im allgemeinen die Fluktuationen vernachlässigbar gering. Die statistischen Schwankungen sind wesentlich kleiner als die Fehler, die bei einer experimentellen Bestimmung des Wertes auftreten. Eine Ausnahme bildet die Umgebung des kritischen Punktes, weil in diesem Punkt die Wärmekapazität divergiert [4].

[19]Bei $25°C$ beträgt die spezifische Wärmekapazität von Wasser $c_{H_2O} = 4,178\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{gK}}$.

4.4 Korrelationsfunktionen

Neben den thermodynamischen Größen, wie z.B. der Entropie oder der Gesamtmagnetisierung eines Systems, die makroskopische Eigenschaften beschreiben, liefern Untersuchungen auf mikroskopischer Ebene wichtige Informationen über Phasenübergänge. Anstatt die Gesamtmagnetisierung eines Ferromagneten zu bestimmen, kann man z.B. berechnen, wie die Magnetisierung von Ort zu Ort innerhalb des Stoffes variiert und wie die Spins an verschiedenen Orten korreliert sind.

Um quantitative Aussagen auf mikroskopischer Ebene zu machen, führt man Korrelationsfunktionen ein. Die Definition der Korrelationsfunktion kann anhand der Modellvorstellungen für einen Ferromagneten erfolgen und auf andere physikalische Systeme übertragen werden. Man betrachtet ein Modellsystem, dessen verschiedene Mikrozustände jeweils durch die Werte von N Spin-Variablen festgelegt werden können. Für nicht wechselwirkende Spins i und j gilt:

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle. \tag{48}$$

Deshalb definiert man die Korrelationsfunktion folgendermaßen:

$$G_c^2(\vec{i},\vec{j}) \equiv \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle. \tag{49}$$

$G_c^2(\vec{i},\vec{j})$ wird als zusammenhängende Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion[20] bezeichnet.

Für $T > T_c$ oder $H = 0$, d.h. für $\langle \sigma_i \rangle = 0$, gilt für die Korrelationen zwischen den Spins i und j:

$$G^2(\vec{i},\vec{j}) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle. \tag{50}$$

Die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\{\sigma\}} \exp[-\beta(\mathcal{H}_0 - \sum_i H_i \sigma_i)] \tag{51}$$

ist erzeugende Funktion der Korrelationsfunkton $G^2(\vec{i},\vec{j})$. $\mathcal{H}_0$ bezeichnet den Hamiltonoperator, der die Wechselwirkung zwischen den Spins beschreibt, und H_i das äußere Feld am Ort des Spins i (i. allg. $H_i \neq H_j$).

Es gilt:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial H_i} \tag{52}$$

und

$$\langle \sigma_i \sigma_j \rangle = \frac{1}{\beta^2 Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial H_i \partial H_j}. \tag{53}$$

Für $G_c^2(\vec{i},\vec{j})$ gilt:

$$G_c^2(\vec{i},\vec{j}) = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial H_i \partial H_j}, \tag{54}$$

wobei Z durch Gleichung (51) gegeben ist. Demnach ist der Logarithmus der Zustandssumme die erzeugende Funktion der Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion $G_c^2(\vec{i},\vec{j})$.

[20]Engl.: two-point connected correlation-function.

Den Mittelwert $\langle\sigma_i\rangle$ und die zusammenhängende Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion $G_c^2(\vec{i},\vec{j})$ erhält man durch Differentiation der Zustandssumme. Entsprechend gilt für eine größere Anzahl von Spins:

$$\begin{aligned} G^n(\vec{i}_1,\ldots,\vec{i}_n) &\equiv \langle\sigma_{i_1}\ldots\sigma_{i_n}\rangle \\ &= \frac{1}{Z}\frac{1}{\beta^n}\frac{\partial^n Z}{\partial H_{i_1}\ldots\partial H_{i_n}} \end{aligned} \tag{55}$$

bzw.

$$\begin{aligned} G_c^n(\vec{i}_1,\ldots,\vec{i}_n) &\equiv \langle\sigma_{i_1}\ldots\sigma_{i_n}\rangle_c \\ &= \frac{1}{\beta^n}\frac{\partial}{\partial H_{i_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial H_{i_n}}\ln Z. \end{aligned} \tag{56}$$

Streuexperimente, bei denen u.a. Photonen, Elektronen und Neutronen verwendet werden, ermöglichen die Bestimmung von Korrelationsfunktionen. Spinkonfigurationen können insbesondere durch Neutronenstreuung untersucht werden. Die experimentellen Untersuchungen geben Aufschluß über die Verteilung der Kerne und die Verteilung der elektronischen Magnetisierung eines Kristalls. Die magnetischen Momente der Neutronen wechselwirken mit den magnetischen Momenten der Elektronen der Substanz, an der die Streuung erfolgt. Hierbei handelt es sich um eine schwache magnetische Wechselwirkung. Folglich durchdringen die Neutronen die Substanz relativ stark, und Mehrfach-Streuung kann in erster Näherung vernachlässigt werden. Neutronenstreuung an einem magnetischen Kristall erlaubt die Bestimmung der Verteilung, der Richtung und der Ordnung der magnetischen Momente und somit die Bestimmung der Zwei-Punkt-Korrelationsfunktion

$$G^{(2)}(\vec{i},\vec{j}) = \langle\sigma_i\sigma_j\rangle. \tag{57}$$

In vielen Fällen sind die betrachteten Systeme translationsinvariant und näherungsweise isotrop. Folglich ist $G^{(2)}(\vec{i},\vec{j})$ nur abhängig vom Abstand $r = |\vec{i}-\vec{j}|$. Streuexperimente zeigen, daß $G_c^{(2)}(r)$ für $r \neq 0$ sowohl bei kleinen als auch bei großen Werten des Quotienten T/T_c kleine Werte annimmt.

Am kritischen Punkt ($T = T_c$) kann aufgrund exakt gelöster Modelle die asymptotische Form von $G_c^{(2)}(r)$ für Abstände r, die im Vergleich zu den intermolekularen Abständen groß sind, angegeben werden:

$$G_c^{(2)}(r) \sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}. \tag{58}$$

Dabei gibt d die Dimension des Systems an. η bezeichnet einen kritischen Exponenten, dessen Werte üblicherweise im Bereich $[0; 0.1]$ liegen.

Für Temperaturwerte T nahe der kritischen Temperatur T_c fällt $G_c^{(2)}(r)$ im wesentlichen exponentiell mit r ab. Es gilt näherungsweise für große Abstände r und $|T-T_c|/T_c \ll 1$:

$$G_c^{(2)}(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2+\eta}}. \tag{59}$$

Die charakteristische Länge ξ wird als Korrelationslänge bezeichnet [4].

Um die Bedeutung der Korrelationslänge zu verstehen, betrachtet man ein Materialstück von makroskopischer Größe und bestimmt einige seiner makroskopischen Eigenschaften, wie z.B. die Dichte, die Kompressibilität oder die Magnetisierung, und teilt es in zwei Stücke von vergleichbarer Größe. Falls die äußeren Bedingungen, wie Temperatur und Druck, unverändert bleiben, werden die beiden Stücke die gleichen makroskopischen Eigenschaften zeigen wie das ursprüngliche. Da die Materie aus Atomen und Molekülen besteht, deren individuelle Eigenschaften sich stark von denen des Materials, das sie bilden, unterscheiden, wird eine iterative Fortsetzung des Prozesses Stücke hervorbringen, deren Gesamteigenschaften nicht mit denen des Ausgangsstückes übereinstimmen. Die Längenskala, auf der deutliche Unterschiede zwischen dem ursprünglichen Stück und den iterativ entstandenen Stücken auftreten, ist ein Maß für die Korrelationslänge [6]. Im ferromagnetischen Modell dient ξ als Maß für den Bereich, über den Spin-Fluktuationen korreliert sind, oder für die mittlere Größe eines Bereiches, in dem ein beträchtlicher Anteil der Spins in die gleiche Richtung ausgerichtet ist. Gemäß Gleichung (59) treten Spin-Fluktuationen innerhalb von Blöcken auf, deren Abmessungen die Korrelationslänge ξ nicht übertrifft, während Korrelationen zwischen Spins, deren Abstände größer als ξ sind, kaum vorhanden sind. Die Fluktuationen in zwei Bereichen eines Systems, deren Entfernung größer als die Korrelationslänge ist, können als unverbunden betrachtet werden. Deshalb tritt bei einer vollständigen Trennung dieser Bereiche kein wesentlicher Unterschied in den makroskopischen Eigenschaften auf.

Normalerweise beträgt die Korrelationslänge ξ einige inter-atomare Abstände. Nähert sich T der kritischen Temperatur, strebt ξ gegen unendlich. Für $|T - T_c|/T_c \ll 1$ gilt:

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}. \tag{60}$$

Dabei ist $\nu > 0$ ein weiterer kritischer Exponent. Für $T = T_c$ divergiert also ξ, und das exponentielle Verhalten der Korrelationsfunktion in Abhängigkeit von r (Gl. (59)) geht in das Potenzverhalten (Gl. (58)) über, das Skaleninvarianz signalisiert [4]. Bei Phasenübergängen erster Ordnung divergiert die Korrelationslänge dagegen nicht [6].

5 Landau-Theorie

L. D. Landau entwickelte 1937 eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung von kontinuierlichen Phasenübergängen.[21] Dieser Theorie der Phasenübergänge liegt die Betrachtung der thermodynamischen Größen des Systems bei gegebenen Abweichungen vom symmetrischen Zustand zugrunde, d.h. bei gegebenen Werten des Ordnungsparameters ϕ.[22]

Die freie Enthalpie G eines Systems, das durch die makroskopischen Parameter p und T beschrieben wird, nimmt als Funktion dieser Parameter im Gleichgewicht ein Minimum an. Landau führte den Ordnungsparameter ϕ als eine weitere makroskopische Variable ein. Der Wert von ϕ ist analog durch die Bedingung bestimmt, daß $G(p,T,\phi)$ bei gegebenen Werten von p und T minimal werden muß. Die bei einem kontinuierlichen Phasenübergang auftretende stetige Zustandsänderung drückt sich mathematisch darin aus, daß ϕ in der Nähe des kritischen Punktes beliebig kleine Werte annimmt und daß G stetig differenzierbar von ϕ abhängen soll. In der Umgebung des Übergangspunktes entwickelt man $G(p,T,\phi)$ in eine Potenzreihe nach ϕ:

$$G(p,T,\phi) = G_0 + G_1\phi + G_2\phi^2 + G_3\phi^3 + G_4\phi^4 + \ldots, \tag{61}$$

wobei die Koeffizienten G_0, G_1, G_2, $\ldots$ Funktionen von p und T sind. Unter der Voraussetzung, daß sich die Zustände des Systems mit $\phi = 0$ und $\phi \neq 0$ durch ihre Symmetrie unterscheiden, gilt

$$G_1(p,T) = 0 \tag{62}$$

für alle Werte von p und T.[23] In der symmetrischen Phase ist $\phi = 0$. Demzufolge muß in dieser Phase $G_2(p,T) > 0$ sein, damit die freie Enthalpie ein Minimum annimmt. In der unsymmetrischen Phase nimmt ϕ im stabilen Zustand des Systems einen von Null verschiedenen Wert an. Dies ist nur für $G_2(p,T) < 0$ möglich. Da $G_2(p,T)$ auf einer Seite des kritischen Punktes positiv und auf der anderen Seite negativ sein muß, nimmt $G_2(p,T)$ im kritischen Punkt den Wert Null an. Damit im Punkt des Phasenüberganges die freie Enthalpie als Funktion von ϕ ein Minimum für $\phi = 0$ hat, ist es notwendig, daß $G_{3c}(p,T) = 0$ (der Index c kennzeichnet den kritischen Punkt) ist und $G_{4c}(p,T)$ einen positiven Wert hat. Folglich gilt insgesamt im kritischen Punkt:

$$G_{2c}(p,T) = 0, \qquad G_{3c}(p,T) = 0, \qquad G_{4c}(p,T) > 0. \tag{63}$$

Falls der Koeffizient $G_4(p,T)$ im Übergangspunkt positiv ist, nimmt er auch in seiner Umgebung positive Werte an. Man kann nun zwei Fälle unterscheiden:

1. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Körpers kann $G_3(p,T)$ identisch Null sein.[24] Den kritischen Punkt kennzeichnet dann nur die Bedingung $G_2(p,T) = 0$, die p und T als Funktionen voneinander bestimmt. Demzufolge existiert eine Linie von Punkten für einen Phasenübergang in der p-T-Ebene.

[21] Mit der Landau-Theorie ist auch die Beschreibung von Phasenübergängen erster Art möglich (vgl. z.B. Kittel [19]).

[22] Landau erkannte als erster den allgemeinen Zusammenhang zwischen kontinuierlichen Phasenübergängen und Symmetrieänderungen des entsprechenden Systems.

[23] S. Landau und Lifschitz [20] (S. 432-435).

[24] Besitzt der Hamiltonoperator, der das System beschreibt, eine Z_2-Symmetrie, treten die ungeraden Potenzen in der Entwicklung (Gl. (61)) nicht auf.

2. Wenn $G_3(p,T)$ nicht konstant gleich Null ist, werden die Punkte des Phasenübergangs durch zwei Gleichungen bestimmt:

$$G_2(p,T) = 0 \qquad \text{und} \qquad G_3(p,T) = 0. \tag{64}$$

Die Punkte für einen kontinuierlichen Phasenübergang sind dann isolierte Punkte.

Im folgenden werden die Übergänge betrachtet, für die es eine Linie von Punkten gibt. Zu diesen zählen z.B. die Phasenübergänge, die durch das Auftreten einer magnetischen Struktur gekennzeichnet sind. Nimmt man also an, daß $G_3(p,T) = 0$ ist, gilt für die freie Enthalpie:

$$G(p,T,\phi) = G_0(p,T) + G_2(p,T)\phi^2 + G_4(p,T)\phi^4 + \ldots, \tag{65}$$

wobei $G_4(p,T) > 0$ ist. In der Landau-Theorie wird angenommen, daß die Funktion $G_2(p,T)$ im Punkt des Phasenüberganges nicht singulär ist, so daß sie in der Umgebung dieses Punktes nach Potenzen von $(T - T_c)$ entwickelt werden kann:

$$G_2(p,T) = G_2^0(p)(T - T_c) + O[(T - T_c)^2] + \ldots. \tag{66}$$

Der Koeffizient $G_4(p,T)$ kann durch $G_4(p,T_c) = G_4(p)$ ersetzt werden. Die freie Enthalpie nimmt dann folgende Gestalt an:

$$G(p,T,\phi) = G_0(p,T) + G_2^0(p)(T - T_c)\phi^2 + G_4(p)\phi^4 + \ldots \tag{67}$$

mit $G_4(p) > 0$ [20].

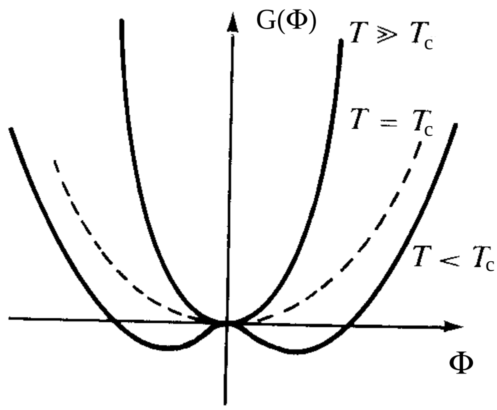


Abbildung 10: Freie Enthalpie der Landau-Theorie als Funktion des Ordnungsparameters [22].

Abbildung 10 zeigt die freie Enthalpie als Funktion des Ordnungsparameters für unterschiedliche Temperaturen ($G_2^0(p) > 0$). Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters in der Nähe des kritischen Punktes in der unsymmetrischen Phase ist bestimmt durch die Forderung, daß G als Funktion von ϕ ein Minimum haben muß. Aus $\partial G/\partial\phi = 0$ folgt:

$$G_2\phi + 2G_4\phi^3 = 0. \tag{68}$$

Diese Gleichung hat unterschiedliche Lösungen in Abhängigkeit von T. Für $G_2^0(p) > 0$ ist im Temperaturbereich $T > T_c$ $\phi = 0$ die einzige reelle Lösung. Für $T < T_c$ entspricht $\phi = 0$ keinem Minimum, sondern einem Maximum von G. Es gibt jedoch zwei reelle Lösungen:

$$\phi = \pm \left[\frac{1}{2} \frac{G_2^0}{G_4} (T_c - T) \right]^{1/2} . \tag{69}$$

Aus Gleichung (69) folgt, daß der Ordnungsparameter im Gleichgewicht spontan einen der beiden von Null verschiedenen Werte annimmt und für $T < T_c$ wie $(T - T_c)^{1/2}$ anwächst [5]. Für den kritischen Exponenten β, der durch Gleichung (33) definiert ist, gilt:

$$\beta = 1/2. \tag{70}$$

Aus den Gleichungen (66) und (68) folgt, daß die Lage der beiden Phasen auf der Temperaturskala vom Vorzeichen von $G_2^0(p)$ abhängt. Für $G_2^0(p) > 0$ entsprechen der unsymmetrischen Phase die Temperaturen $T < T_c$. Falls $G_2^0(p) < 0$ ist, liegt die unsymmetrische Phase im Temperturbereich $T > T_c$ vor. Da in der Regel die symmetrische Phase für $T > T_c$ vorliegt, wird im folgenden angenommen, daß $G_2^0(p) > 0$ ist. Vernachlässigt man die höheren Potenzen von ϕ, erhält man für die Entropie

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial G_2}{\partial T} \phi^2. \tag{71}$$

In der symmetrischen Phase ist $\phi = 0$ und $S = S_0$; in der unsymmetrischen Phase gilt:

$$S = S_0 + \frac{(G_2^0)^2}{2G_4} (T - T_c). \tag{72}$$

Im kritischen Punkt reduziert sich dieser Ausdruck für die Entropie auf S_0, so daß die Entropie stetig bleibt, wie es für einen kontinuierlichen Phasenübergang der Fall ist.

Für die Wärmekapazität $c_p = -\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} T$ gilt:

$$c_p = c_{p0} + \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \frac{(G_2^0)^2 T}{2G_4} & T < T_c, \end{cases} \tag{73}$$

wobei c_{p0} den von $G_0(p, T)$ stammenden, stetigen Anteil bezeichnet. Die Wärmekapazität hat also im Punkt eines kontinuierlichen Phasenübergangs einen Sprung. Dieses Verhalten ist in Abbildung 11 skizziert.

Aus Gleichung (73) ergeben sich die Werte für die kritischen Exponenten α und α' (Gl. 30):

$$\alpha = \alpha' = 0. \tag{74}$$

Für $T > T_c$ ist die Suszeptibilität bezüglich ϕ in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes definiert durch

$$\chi_T^{-1} = N \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \phi^2} \right)_{T, \phi \to 0} . \tag{75}$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{N} \chi_T^{-1} = 2(T - T_c) G_2^0 + 12 G_4 \phi^2 + \dots . \tag{76}$$

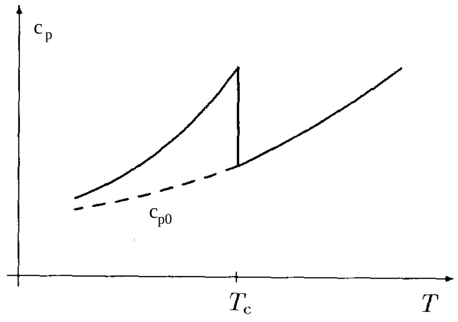


Abbildung 11: In der Landau-Theorie hat die spezifische Wärmekapazität am Phasenübergang einen Sprung [13].

Um die Suszeptibilität zu bestimmen, betrachtet man gemäß Definition (75) $\phi \to 0$. Es gilt:

$$\frac{1}{N}\chi_T^{-1} = 2(T - T_c)G_2^0(p) + \ldots \tag{77}$$

für $T > T_c$. Aus diesem Resultat kann der Wert des Exponenten γ (Gl. (31)) bestimmt werden:

$$\gamma = 1. \tag{78}$$

Für $T < T_c$ ist der Ordnungsparameter ϕ von Null verschieden. Einsetzen der Gleichung (69) für ϕ in Gleichung (76) ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N}\chi_T^{-1} &= 2(T - T_c)G_2^0 + 12G_4\left[\frac{1}{2}\frac{G_2^0}{G_4}\right](T_c - T) + \ldots \\ &= 4(T_c - T)G_2^0 + \ldots . \end{aligned} \tag{79}$$

Folglich gilt für den kritischen Exponenten γ':

$$\gamma' = 1. \tag{80}$$

Um den kritischen Exponenten δ zu erhalten, betrachtet man das System in einem äußeren Feld. Die Landau-Entwicklung enthält dann einen zusätzlichen Term:

$$G(p,T,\phi) = G_0(p,T) + G_2^0(p)(T - T_c)\phi^2 + G_4(p,T)\phi^4 - \phi h V, \tag{81}$$

wobei h das äußere Feld (für einen Ferromagneten ist h ein Magnetfeld) bezeichnet und V das Volumen des Systems. Aus der Gleichgewichtsbedingung $(\partial G/\partial\phi)_{T,h} = 0$ folgt:

$$2G_2^0(p)(T - T_c)\phi + 4G_4(p,T)\phi^3 = hV. \tag{82}$$

Entlang der kritischen Isotherme ($T = T_c$) gilt:

$$\phi \sim h^{1/3}. \tag{83}$$

Für den kritischen Exponenten gilt aufgrund der Definition (36):

$$\delta = 3. \tag{84}$$

Die Werte, die sich aus der Landau-Theorie ergeben, stimmen nicht mit den experimen-

Tabelle 3: Kritische Exponenten der Landau-Theorie.

Exponent	α	α'	β	γ	γ'	δ
Werte der Landau-Theorie	0	0	1/2	1	1	3

tell ermittelten Werten überein (vgl. Tabelle 2). Die Landau-Theorie kann nur angewendet werden, wenn die Fluktuationen des Ordnungsparameters hinreichend klein sind.[25] Sie beschreibt insbesondere für ein- und zweidimensionale Systeme die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nicht richtig. Folglich können die Aussagen dieser Theorie nur auf Zustände der beiden Phasen außerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls angewendet werden. Die Sprünge der thermodynamischen Größen, z.B. der Sprung der Wärmekapazität, müssen verstanden werden als Differenzen ihrer Werte an den beiden Grenzen dieses Intervalls. In unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes spielen die Fluktuationen die bestimmende Rolle [20].

Eine Erweiterung und Verbesserung der Landau-Theorie erhält man, wenn man die Ortsabhängigkeit des Ordnungsparameters berücksichtigt. Dann wird der Landau-Ansatz (65) zum Ginzburg-Landau-Ansatz:

$$\begin{aligned} G(p,T,\phi) &= G_{GL\,0}(p,T) + \int d^3r \Big[G_{GL\,1}(p,T)(\vec{\nabla}\phi(\vec{r}))^2 \\ &\quad + G^0_{GL\,2}(p)(T-T_c)\phi^2(\vec{r}) + G_{GL\,4}(p,T)\phi^4(\vec{r}) \Big]. \end{aligned} \tag{85}$$

In der Ginzburg-Landau-Theorie werden die Fluktuationen qualitativ diskutiert und erklärt [13].

[25] Die exakten Bedingungen, unter denen die Landau-Theorie gültig ist, findet man in: Landau und Lifschitz [20] (S. 447-452).

6 Modelle zur Beschreibung von Phasenübergängen

Eines der wichtigsten Probleme bei der mikroskopischen theoretischen Behandlung der Systeme, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, stellt die Berechnung der Zustandssumme dar, da sich aus ihr die makroskopischen Zustandsfunktionen ergeben.[26] Selbst für Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}$ von einfacher Form erweist sich dies als sehr schwierig. Für ein reales System mit wechselwirkenden Teilchen von makroskopischer Größe ist die Auswertung der Zustandssumme praktisch nicht möglich. Man ist deshalb gezwungen, bei der Summation über die Systemzustände Näherungen anzuwenden oder das reale physikalische System durch eine einfache Idealisierung, ein Modell, zu ersetzen.

Aufgrund des Phänomens der Universalität besteht bei der Behandlung von Phasenübergängen anhand von Modellen jedoch ein Vorteil, der nicht in allen Bereichen der Physik auftritt. Bei der Untersuchung atomarer Phänomene versucht man beispielsweise, Modell-Hamiltonoperatoren zu entwickeln, die dem tatsächlichen Hamiltonoperator möglichst ähnlich und dennoch exakt oder zumindest näherungsweise lösbar sind. Bei geeigneter Anpassung der Parameter des Modells an die reale physikalische Situation kann man erwarten, daß die Ergebnisse der Modell-Untersuchungen den beobachteten Phänomenen sehr nahe kommen, ihnen aber nicht exakt entsprechen, da es unvermeidlich ist, daß in einem Modell einige Effekte unberücksichtigt bleiben. Hat man eine grobe Übereinstimmung erzielt, kann das Modell verfeinert werden, um die Genauigkeit der Beschreibung zu erhöhen.

Da die kontinuierlichen Phasenübergänge durch das Phänomen der Universalität gekennzeichnet sind, besteht die berechtigte Annahme, daß Ergebnisse, die man durch einfache Modelle erhalten hat, exakt das Verhalten realer Systeme in gewissen Bereichen wiedergeben, falls das Modell mit dem realen System bezüglich der Größen, die die Universalitätsklasse festlegen, übereinstimmt (s. Abschnitt 4.2). Dies trifft zumindest für die physikalischen Größen zu, die universell sind, wie z.B. die kritischen Exponenten. Darüber hinaus sind im allgemeinen die universellen Eigenschaften unabhängig von vielen mikroskopischen Parametern des Modells. Die Frage, ob alle mikroskopischen Eigenschaften des Modells gut an das reale System angepaßt sind, stellt sich folglich nicht. Die Theorie beschreibt die universellen Eigenschaften des Systems (wie z.B. die kritischen Exponenten) entweder richtig oder falsch.

In der Realität ist die Situation jedoch schwieriger, da reale und numerische Experimente, die nicht in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes durchgeführt werden, Korrekturen des Skalenverhaltens, die mit nicht-universellen Parametern verknüpft sind, erforderlich machen. Trotzdem sind für theoretische Modelle der kritischen Phänomene präzisere Tests möglich als in vielen anderen Gebieten der Physik.

Allerdings liegen nur für einige einfache Modelle exakte Lösungen vor, die sehr aufwendige mathematische Methoden erfordern. Deshalb erlangen Modell-Hamiltonoperatoren in erster Linie als Rahmen Bedeutung, innerhalb dessen man die wichtigsten mikroskopischen Eigenschaften einer Universalitätsklasse beschreibt. Bei der Untersuchung eines Modells mit Hilfe von Renormierungsgruppen-Techniken ist die exakte Berechnung der Zustandssumme von sekundärer Bedeutung (vgl. Abschnitt 7.3).

[26] Korrelationsfunktionen erfordern detailliertere Rechnungen.

Eine Vereinfachung, die für nahezu alle makroskopischen Systeme vorgenommen werden kann, ergibt sich dadurch, daß bei endlichen Temperaturen die quantenmechanischen Fluktuationen gegenüber den thermodynamischen in der kritischen Region von wesentlich geringerem Einfluß sind. Deshalb kann das System durch eine klassische effektive Hamiltonfunktion beschrieben werden, und die Berechnung der Zustandssumme erfolgt im klassischen Phasenraum. Dies gilt sogar dann, wenn die zu untersuchenden Phänomene, wie z.B. die magnetische Austauschwechselwirkung oder die Suprafluidität, einen quantenmechanischen Ursprung haben [6].

6.1 Das Ising-Modell

Das bekannteste und fundamentalste Modell für Systeme, die kritisches Verhalten zeigen, ist das Ising-Modell. Es wurde 1920 von W. Lenz (1888-1957) als ein einfaches Modell für einen Ferromagneten konzipiert.

Das Ising-Modell beruht auf der Anordnung von N festen Punkten (Gitterpunkten), die ein n-dimensionales periodisches Gitter bilden. Die geometrische Struktur kann z.B. kubisch oder hexagonal sein. Für jeden Gitterpunkt i ist eine Spin-Variable definiert, die die beiden Werte $\sigma_i = +1$ und $\sigma_i = -1$ annehmen kann. Zwischen den Spins wird eine paarweise Wechselwirkung eingeführt. Die Hamilton-Funktion des Modells in einem äußeren Feld H ist

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j - H\sum_i \sigma_i. \tag{86}$$

Ist der Parameter J ein Maß für die Stärke der magnetischen Austauschwechselwirkung, die mit größer werdendem Abstand zwischen den Gitterpunkten i und j abnimmt, liegt für $J > 0$ das Modell eines Ferromagneten vor. Für die Zustandssumme gilt dann

$$Z(\beta, H) = \sum_{\{\sigma_i=\pm 1\}} e^{\beta\sum_{i,j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j + \beta H\sum_i \sigma_i}, \tag{87}$$

wobei $\{\sigma_i = \pm 1\}$ darauf hinweist, daß die Summation über alle Konfigurationen des Systems ausgeführt wird [4].

Die Geschichte des Ising-Modells ist erwähnenswert, da sie zeigt, daß physikalische Theorien nicht immer direkt die Bedeutung erlangen, die ihnen zu einem späteren Zeitpunkt zugesprochen wird.

Nachdem Lenz eine mikroskopische Theorie für den Ferromagnetismus entwickelt hatte, in welcher elementare Spin-Dipole auf quantisierte Richtungen eingeschränkt sind, begann sein Schüler Ising einige Jahre später mit der Untersuchung des Modells, das auf der Idee von Lenz beruhte. Aus den Berechnungen Isings war erkennbar, daß das Modell in einer Dimension kein ferromagnetisches Verhalten zeigte. Für endliche Temperaturen bestand keine langreichweitige Ordnung. Trotz der zwischen nächsten Nachbarn angenommenen Wechselwirkung zeigte das lineare Modell nur paramagnetisches Verhalten. Deshalb nahm man an, daß das von Lenz entwickelte Modell ungeeignet sei, die bekannten Gesetze des Ferromagnetismus, einschließlich des Phasenübergangs für die Curie-Temperatur, zu erklären. Man versuchte, die Untersuchung auf anderem Wege fortzuführen. So entwickelte z.B. Heisenberg ein quantenmechanisches Modell für den Ferromagnetismus.

Das Ising-Modell erfuhr schließlich eine Wiederbelebung aufgrund der Ergebnisse, die in anderen Forschungsgebieten erzielt wurden. Ein Modell, das für den Ordnungs-Unordnungs-Übergang in binären Legierungen entwickelt wurde, erwies sich als mathematisch identisch mit dem Ising-Modell. Für binäre Legierungen mit den Komponenten A und B nahm man an, daß jeder Gitterpunkt i durch ein Atom A ($\sigma_i = +1$) oder B ($\sigma_i = -1$) besetzt sein könnte. Für $J > 0$ war es energetisch günstiger, wenn gleichartige Atome benachbart waren. Das Gittergas stellte eine weitere Anwendung des Ising-Modells dar. Die Gitterplätze konnten besetzt ($\sigma_i = 1$) oder unbesetzt ($\sigma_i = -1$) sein.

Da das Ising-Modell also ein besseres Verständnis von Phasenübergängen in nicht-magnetischen Systemen versprach, unternahm man verstärkte Versuche, dieses Modell auch in höheren Raumdimensionen zu lösen [24].

Bereits 1936 konnte Peierls zeigen, daß das Ising-Modell in höheren Dimensionen d ($d \geq 2$) bei tiefen Temperaturen ferromagnetisches Verhalten zeigte, während dies im eindimensionalen Fall bereits für beliebig kleine Temperaturen verschwand. Nachdem Kramers und Wannier 1941 eine elegante Lösungsmethode für das Ising-Modell ausgearbeitet hatten, mit der sie auch bereits erste Resultate für die Zustandssumme des zweidimensionalen Falls erzielten, gelang Onsager 1944 eine exakte Berechnung der Zustandssumme des zweidimensionalen Ising-Modells ohne äußeres Magnetfeld [14].[27] Außerdem war das Ergebnis insofern überraschend, als die spezifische Wärme eine logarithmische Divergenz zeigte.

Das von Onsager erzielte Ergebnis war von entscheidender Bedeutung, weil es explizit und quantitativ zeigte, daß das singuläre Verhalten, das in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes auftrat, aus einem nicht-singulären Hamiltonoperator unter Verwendung der Gesetze der statistischen Mechanik folgte (s. Abschnitt 4.3).

Außerdem trugen das zweidimensionale Ising-Modell und weitere zweidimensionale Modelle zum Verständnis der Phasenübergänge des dreidimensionalen Raumes bei. Darüber hinaus erhofft man sich heute vom Verständnis ihrer Mechanismen und der Bedingungen, unter denen Phasenübergänge in zwei Dimensionen auftreten, Beiträge zur Lösung eines zentralen Problems der Teilchenphysik, dem quark confinement [1].

6.2 Die Transfermatrix-Methode

Aufgrund des Transfermatrix-Formalismus ist es möglich, das Problem der Summation über alle Konfigurationen, wie es in der Zustandssumme auftritt, durch ein algebraisches Problem, nämlich das der Berechnung der Eigenwerte einer Matrix, zu ersetzen. Um die freie Energie im thermodynamischen Limes zu bestimmen, muß nur der größte Eigenwert dieser Matrix berechnet werden. Das zweidimensionale Ising-Modell wurde von Onsager unter Verwendung dieses Formalismus gelöst [28].

Um ein explizites Beispiel für das Aufstellen einer Transfermatrix anzugeben, betrachtet man das eindimensionale Ising-Modell mit einer Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn in einem äußeren Magnetfeld H. Das Problem vereinfacht sich unter der Annahme periodischer Randbedingungen. Man verbindet die Enden des linearen Gitters mit insgesamt N Spins zu einem geschlossenen Kreis, so daß der N-te Spin der nächste Nachbar des ersten ist. In zwei Dimensionen erhält man unter der Annahme periodischer Randbedingungen einen Torus. Im thermodynamischen Limes hat die Wahl der periodischen

[27] Eine exakte Berechnung der Zustandssumme des dreidimensionalen Ising-Modells ist bis heute nicht in Sicht.

Randbedingungen keinen Einfluß auf die thermodynamischen Eigenschaften des Systems. Wenn das lineare Gitter durch einen geschlossenen Kreis ersetzt wird, kann die Hamilton-Funktion des eindimensionalen Ising-Modells (Gl. (86)) in folgender symmetrischer Form

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \sigma_{i+1} - \frac{1}{2} H \sum_{i=1}^{N} (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \tag{88}$$

mit $\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$ geschrieben werden. Für die Zustandssumme erhält man dann

$$Z(\beta, H) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^{N} \left\{ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} H (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \right]. \tag{89}$$

Man definiert nun einen Operator $\hat{P}$, dessen Matrixelemente

$$\langle \sigma_i | \hat{P} | \sigma_{i+1} \rangle = \exp \left[\beta \left\{ J \sigma_i \sigma_{i+1} + \frac{1}{2} H (\sigma_i + \sigma_{i+1}) \right\} \right] \tag{90}$$

die Transfermatrix bilden.

Ordnet man nun einem Spin $\sigma_l = +1$ den Einheitsvektor $\binom{1}{0}$ und einem Spin $\sigma_l = -1$ den Einheitsvektor $\binom{0}{1}$ zu, können die Elemente der 2×2-Matrix unter Berücksichtigung der Gleichung (90) berechnet werden:

$$\langle | \hat{P} | \rangle = \begin{pmatrix} \exp\{\beta(J+H)\} & \exp\{-\beta J\} \\ \exp\{-\beta J\} & \exp\{\beta(J-H)\} \end{pmatrix}. \tag{91}$$

Gleichung (89) läßt sich dann schreiben als

$$Z(\beta, H) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{P} | \sigma_2 \rangle \langle \sigma_2 | \hat{P} | \sigma_3 \rangle \dots \langle \sigma_N | \hat{P} | \sigma_1 \rangle. \tag{92}$$

Da die Zustände $| \pm 1 \rangle$ ein vollständiges System bilden, kann die Vollständigkeitsrelation zur Umformung von Gleichung (92) angewendet werden:

$$Z(\beta, H) = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \langle \sigma_1 | \hat{P}^N | \sigma_1 \rangle = Sp\, \hat{P}^N. \tag{93}$$

Man berechnet die Spur, indem $\hat{P}$ auf Diagonalform gebracht wird. Dies ist für eine symmetrische Matrix immer möglich. In der Diagonalen stehen dann die Eigenwerte von $\hat{P}$. Die Eigenwerte ergeben sich aus der Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} e^{\beta(J+H)} - \lambda & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-H)} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \tag{94}$$

$$\lambda^2 - 2\lambda e^{\beta J} \cosh(\beta H) + 2 \sinh(2\beta J) = 0. \tag{95}$$

Als Lösung dieser Gleichung erhält man die Eigenwerte λ_1 und λ_2:

$$\lambda_{1,2} = e^{\beta J} \cosh(\beta H) \pm \{ e^{-2J\beta} + e^{2\beta J} \sinh^2(\beta H) \}^{1/2}. \tag{96}$$

Aufgrung der Invarianz von Spuren gegen orthogonale Transformationen ergibt sich dann für die in Gleichung (93) auftretende Spur:

$$Z(\beta, H) = Sp\, \hat{P}^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N. \tag{97}$$

Für alle physikalisch sinnvollen Werte der Parameter β, J und H in Gleichung (96) ist $\lambda_2 < \lambda_1$. Folglich gilt $(\lambda_2/\lambda_1)^N \to 0$ für $N \to \infty$. Im thermodynamischen Limes ist die Zustandssumme durch den größten Eigenwert λ_1 bestimmt. Für die freie Energie f pro Spin gilt dann:

$$\begin{aligned} f &= -kT \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln Z_N \\ &= -kT \lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \ln \left\{ \lambda_1^N \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right) \right\} \\ &\approx -kT \ln \lambda_1 . \end{aligned} \tag{98}$$

Aus der freien Enegie können nun alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden [14].

Die Dimension der Transfermatrix hängt ab von der Anzahl der Spinzustände pro Gitterplatz, von der Reichweite der Wechselwirkung und von der Dimension des Gitters. Für das eindimensionale Ising-Modell, bei dem die Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn berücksichtigt wird, ist die Transfermatrix eine 4×4-Matrix. Für kompliziertere Modelle hängt die Nützlichkeit des Formalismus davon ab, ob die Transfermatrix analytisch oder numerisch diagonalisiert werden kann [34]. Für Modelle, deren Raumdimension größer als zwei ist, stellt die Transfermatrix im thermodynamischen Limes eine $\infty \times \infty$-dimensionale Matrix dar.

7 Näherungsmethoden

7.1 Molekularfeld-Näherung

Abgesehen vom sphärischen Modell, das in drei Dimensionen exakt lösbar ist (s. Abschnitt 8), kann gegenwärtig für kein physikalisch sinnvolles Modell von miteinander wechselwirkenden Teilchen die Zustandssumme exakt berechnet werden. Deshalb wird die Verwendung von Näherungsmethoden notwendig. Die Molekularfeld-Näherung[28] stellt den einfachsten und ältesten theoretischen Versuch zur Erklärung von Phasenübergängen dar. Diese Technik wurde von P. E. Weiss (1865-1940) als eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung des Magnetismus entwickelt, und für einen langen Zeitraum war sie die einzige Theorie zur Behandlung von Phasenübergängen [4]. Sie liefert die Basis für viele Vielteilchen-Theorien, die vor 1970 entwickelt wurden.

Die Grundidee der Theorie besteht darin, ein bestimmtes Teilchen zu betrachten und anzunehmen, daß die benachbarten Teilchen ein mittleres molekulares Feld bilden, welches auf das ausgewählte Teilchen wirkt (s. Abb. 12).

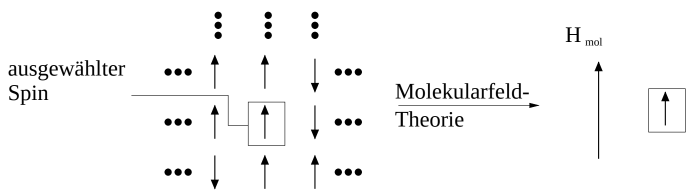


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Molekularfeld-Näherung [7].

Folglich werden bei diesem Vorgehen alle Effekte der Fluktuationen, die über die Längenskala des ausgewählten Bereichs hinausgehen, vernachlässigt. Nur Fluktuationen dieses Bereiches werden berücksichtigt, und falls er nur ein Teilchen enthält, wird durch die beschriebene Methode das Problem vieler wechselwirkender Teilchen auf ein effektives Einteilchenproblem in einem Feld reduziert. Theorien dieser Art können nicht exakt sein. Während die Molekularfeld-Theorie in vielen Anwendungsbereichen auf gute Näherungen führt, wird sie für Systeme in der kritischen Region, in der sich korrelierte Fluktuationen über weite Bereiche erstrecken, ungenau [7]. Für ausreichend große Werte der räumlichen Dimension d ($d > 4$) oder Systeme, die durch eine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung von unendlicher Reichweite gekennzeichnet sind, können die Ergebnisse der Theorie im wesentlichen korrekt sein.[29]

Weil sie so einfach ist und einen weiten Anwendungsbereich hat, nimmt die Molekularfeld-Theorie einen wichtigen Platz in der statistischen Mechanik ein, obwohl sie zu groben, gelegentlich falschen Ergebnissen führt. Bei der Untersuchung komplizierter Systeme, die aus vielen wechselwirkenden Teilchen ($N \sim 10^{23}$) bestehen, stellt sie häufig die einzig mögliche Vorgehensweise dar und dient als Ausgangspunkt für weitergehende Rechnungen. Die bekanntesten Anwendungen der Molekularfeld-Theorie findet man beim Ferromagneten und bei Gasen [34]. Die Behandlung eines Gases mit Hilfe der Molekularfeld-Theorie führt auf die van der Waals'sche Zustandsgleichung.[30]

[28] Engl.: mean-field-approximation.

[29] Für trikritische Phasenübergänge wird die Molekularfeld-Näherung erst für $d \geq 6$ exakt.

[30] Die Herleitung der van der Waals'schen Zustandsgleichung durch Anwendung der Molekularfeld-Theorie wird beschrieben in: Kittel [19] (S. 288-289) und Stanley [31] (S. 76-78).

7.2 Molekularfeld-Näherung für das Ising-Modell

Die grundlegenden Gleichungen der Molekularfeld-Theorie können auf unterschiedliche Weise abgeleitet werden. In der vorliegenden Arbeit wird ein einfacher Zugang gewählt, an welchem die wesentlichen Näherungen, die in der Molekularfeld-Theorie vorgenommen werden, deutlich werden. Um die Ableitungen anschaulicher zu machen, erfolgen sie anhand des Ising-Modells für einen Ferromagneten. Falls zwischen den Spins keine Austauschwechselwirkung bestände (d.h. $J_{ij} = 0$), zerfiele die Zustandssumme des Modells

$$Z(\beta, H) = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{\frac{1}{2}\beta \sum_{i,j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j + \beta H \sum_i \sigma_i} \tag{99}$$

in ein Produkt von Faktoren, von denen jeder einen einzelnen Ising-Spin in einem magnetischen Feld beschreiben würde. Unter dieser Annahme ergibt sich die Magnetisierung zu

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\sum_{\sigma\pm 1} \sigma e^{\beta H \sigma}}{\sum_{\sigma=\pm 1} e^{\beta H \sigma}} = \tanh(\beta H). \tag{100}$$

In der Molekularfeld-Theorie versucht man die Zustandssumme (Gl. (99)), die die Wechselwirkung zwischen den Spins berücksichtigt, durch eine einfachere Zustandssumme ohne Spin-Spin-Wechselwirkungs-Terme anzunähern. Dabei muß so vorgegangen werden, daß in der Näherung die wesentlichen physikalischen Eigenschaften des Systems erhalten bleiben. Das äußere Feld H bewirkt eine von Null verschiedene Magnetisierung $M = \langle\sigma\rangle$, die in der ferromagnetischen Phase auch für $H \to 0$ bestehen bleibt. Deshalb muß der Term $\sum_{i,j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j$, durch den eine von Null verschiedene Magnetisierung berücksichtigt wird, näherungsweise in linearer Form erhalten bleiben. Um die Näherung auszuarbeiten, entwickelt man die Identität

$$\sigma_i\sigma_j = (M + (\sigma_i - M))(M + (\sigma_j - M)) \tag{101}$$

bis zur ersten Ordnung nach Potenzen von $\delta\sigma_i = \sigma_i - M$:

$$M^2 + M(\sigma_i - M) + M(\sigma_j - M) + O((\delta\sigma)^2). \tag{102}$$

Der Exponent in Gleichung (99) kann durch

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\beta \sum_{i,j} J_{ij}(M(\sigma_i + \sigma_j) - M^2) + \beta H \sum_i \sigma_i \\ &= -\frac{1}{2}N\beta J M^2 + \beta(JM + H)\sum_i \sigma_i \end{aligned} \tag{103}$$

angenähert werden. Dabei ist $J = \sum_j J_{ij}$ und N bezeichnet die Gesamtzahl der Gitterplätze.[31] In Gleichung (103) werden die Terme vernachlässigt, durch welche die Korrelationen zwischen benachbarten Spins berücksichtigt werden. Folglich ist die gemachte Näherung sehr grob, da die Spins, die sich auf Gitterplätzen befinden, deren Abstand kleiner als die Korrelationslänge ist, stark korreliert sein sollten. Die Molekularfeld-Theorie kann deshalb nur dann quantitativ eine gute Näherung sein, wenn die Korrelationslänge

[31] J stellt die Summe aller Austauschwechselwirkungen dar, die ein gegebener Spin σ_i erfährt.

klein ist.[32] Mit dem durch die Molekularfeld-Näherung vereinfachten Hamiltonoperator kann die Zustandssumme berechnet werden:

$$Z(\beta, H) \approx e^{-\frac{1}{2}N\beta JM^2}[2\cosh\beta(JM+H)]^N. \tag{104}$$

Für die freie Energie pro Spin bei gegebenem M gilt dann:

$$f_{MF}(M) = \frac{1}{2}JM^2 - \beta^{-1}\ln\cosh\beta(JM+H) + const.\,. \tag{105}$$

Der Wert der Magnetisierung M wird festgelegt durch die Forderung, daß für ihn die Funktion $f_{MF}(M)$ ein Minimum annimmt. Dies ist physikalisch sinnvoll, weil der wahrscheinlichste Wert der Magnetisierung eines Systems in einem äußeren Feld H derjenige ist, für den die freie Energie ein Minimum annimmt.

Differenziert man Gleichung (105) nach M und setzt das Resultat gleich Null, ergibt sich:

$$M = \tanh\beta(JM+H). \tag{106}$$

Diese Gleichung besitzt eine einfache physikalische Bedeutung: Die rechte Seite ist die Magnetisierung eines einzelnen isolierten Spins in einem äußerem Feld $JM + H$. Dieses Feld setzt sich zusammen aus dem angelegten, äußeren Feld H und einem molekularen Feld JM, welches durch die Magnetisierung der übrigen Spins des Systems hervorgerufen wird. Gleichung (106) hat im allgemeinen mehrere Lösungen. Die Graphen (Abb. 13) zeigen $f_{MF}(M)$ in Abhängigkeit von M.[33]

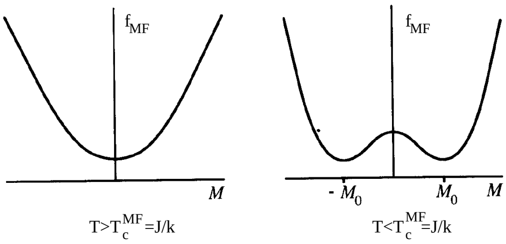


Abbildung 13: Form der freien Energie in der Molekularfeld-Näherung [6].

Für $H = 0$ und kleine M kann man f_{MF} in eine Taylor-Reihe

$$f_{MF} = const. + \frac{1}{2}J(1-\beta J)M^2 + O(M^4) \tag{107}$$

entwickeln, wobei der Koeffizient des Terms in M^4 positiv ist. Der Verlauf des Graphen ist durch das Vorzeichen des quadratischen Terms (s. Abb. 13) bestimmt. Für $T > J/k$ tritt nur für $M = 0$ ein Minimum auf. Dies ist in der paramagnetischen Phase der Fall. Für $T < J/k$ liegen für $M = M_0$ und für $M = -M_0$ Minima vor. Welches Minimum angenommen wird, hängt davon ab, ob man den Grenzwertprozeß $H \to 0_+$ oder $H \to 0_-$ durchführt. Für $H \neq 0$ tritt nur für einen bestimmten Wert von M ein Minimum der freien Energie f_{MF} auf. Da $Z \sim e^{-\beta N f_{min}}$ gilt und der thermodynamische Limes $N \to \infty$ vor dem

[32]Diese Aussage kann mit Hilfe des Ginzburg-Kriteriums präziser gefaßt werden. Eine Bewertung der Näherung aufgrund des Ginzburg-Kriteriums findet man in: Cardy [6] (S. 24-26).

[33]In der Landau-Theorie zeigt die freie Enthalpie dasselbe Verhalten (vgl. Abb. 10).

Grenzwertprozeß $H \to 0$ durchgeführt wird, wird das System im Zustand mit $+M_0$ oder $-M_0$ vorliegen, abhängig davon ob $H \to 0_+$ oder $H \to 0_-$ untersucht wird. Aus den Betrachtungen folgt, daß $T_c^{MF} \equiv J/k$ die kritische Temperatur der Molekularfeld-Näherung ist. Sie hängt nur vom Parameter J ab, der die Summe aller Austauschwechselwirkungen ist, die ein Spin erfährt. Ihre Reichweite und ihre Anisotropie bleiben unberücksichtigt.

Die Abschätzung der kritischen Temperatur durch die Molekularfeld-Theorie ist nur grob möglich, und ihr Wert wird durch diese Theorie häufig zu groß angegeben. Der Grund dafür liegt in der Vernachlässigung der Fluktuationen, die Unordnung innerhalb des Systems hervorrufen. Deshalb bewirken die Fluktuationen eine Absenkung der tatsächlichen kritischen Temperatur gegenüber der, die sich gemäß der Molekularfeld-Theorie ergibt.

Die kritischen Exponenten, die mit der Molekularfeld-Näherung berechnet werden, zeigen einen bemerkenswerten Grad an Universalität. Sie sind nicht nur unabhängig von der Dimension des Systems, sondern auch von nahezu allen weiteren Details. Die Berechnung ihrer Werte beruht nur darauf, daß die freie Energie der Molekularfeld-Theorie in eine analytische Funktion des Ordnungsparameters M entwickelt werden kann:

$$f_{MF}(M) = a + btM^2 + cM^4 + dHM \ldots, \tag{108}$$

wobei a, b, c und d von der Temperatur abhängen. In Gleichung (108) ist die allgemeine Form einer analytischen Funktion angegeben, die mit der Symmetrie des Systems vereinbar ist. Die Landau-Theorie der Phasenübergange basiert auf der Annahme, daß die freie Energie als analytische Funktion des Ordnungsparameters unter Berücksichtigung der Symmetrie des Systems dargestellt werden kann. Da die kritischen Exponenten der Molekularfeld-Theorie nur von dieser Annahme abhängen, entsprechen sie den Landau-Werten.[34]

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Molekularfeld-Theorie insofern erfolgreich ist, als sie in der Regel die Phasendiagramme dreidimensionaler Systeme in guter Näherung bestimmt. Die wesentlichen Eigenschaften des Ferromagnetismus können mit ihr aufgezeigt werden [6].

7.3 Die Renormierungsgruppe

Die modernsten Methoden mit den größten Perspektiven für die Untersuchung von Systemen, die eine sehr große Anzahl von Freiheitsgraden innerhalb der Korrelationslänge besitzen, sind die Methoden, die unter dem Begriff Renormierungsgruppe (RG) zusammengefaßt sind.

Die RG-Techniken finden nicht nur Anwendung beim Studium kontinuierlicher Phasenübergänge, sondern auch in vielen unterschiedlichen physikalischen Forschungsgebieten, wie z.B. der Teilchenphysik, der Kosmologie und der Biophysik [6].

Die Anwendung der RG-Theorie hat zwei Ziele. Zum einen dient sie dazu, die Lösung eines Systems zu erleichtern, d.h. die Berechnung der physikalischen Größen, wie z.B. der kritischen Exponenten oder der Korrelationslänge, zu vereinfachen. Zum anderen können mit ihr Erklärungen für das Entstehen von qualitativen Eigenschaften des kooperativen Verhaltens der Teilchen, wie z.B. für das Phänomen der Universalität, gefunden werden [32].

[34] Vgl. Kapitel 5.

Die RG ist keine Theorie zur Beschreibung der Natur [33]. Sie stellt nur eine Menge theoretischer Ideen dar, die an das zu untersuchende physikalische System angepaßt werden müssen. Ob die Untersuchungen mit Hilfe der RG zu quantitativ richtigen Ergebnissen führen, hängt im hohen Maße von der Natur des Problems ab.

Allen RG-Techniken liegt eine gemeinsame Idee zugrunde. Man versucht, die Parameter, die das System charakterisieren, durch eine (eventuell einfachere) Menge anderer Parameter zu ersetzen. Dabei müssen die entscheidenden physikalischen Aspekte des Problems erhalten bleiben. Dies kann z.B. bei der Untersuchung eines kontinuierlichen Phasenübergangs durch einen coarse-graining Prozeß, bei dem die Details auf der atomaren Skala herausgemittelt werden, geschehen, da die kritischen Eigenschaften nicht von den Details im atomaren Bereich abhängen, sondern durch Fluktuationen mit langer Reichweite bestimmt werden.

Die unterschiedlichen Methoden der RG führen alle zu mathematischen Gleichungen, die RG-Flüsse in bestimmten Parameter-Räumen beschreiben.[35] Die Untersuchung dieser Flüsse und die Aussagen über das physikalische Problem, die aus ihnen abgeleitet werden können, stellen den Kern der RG-Theorie dar.

Die grundlegenden Prinzipien der RG für die Behandlung kritischer Phänomene im Gleichgewicht können anhand der Methode der real-space Renormierung[36] aufgezeigt werden. Mit dieser Methode können Spins, die sich auf einem Gitter befinden, untersucht werden [6]. Im Abschnitt 7.4 ist eine Anwendung für das ein- und zweidimensionale Ising-Modell beschrieben.

Mit Hilfe der Methoden der RG konnte zu Beginn der 70er Jahre die Existenz der Universalitätsklassen sowie der Skalengesetze, die experimentell für kontinuierliche Phasenübergänge beobachtet wurden und die zu Relationen zwischen den kritischen Exponenten führen, erklärt werden. Außerdem folgte aus der RG-Theorie, daß unter bestimmten Voraussetzungen die in der Molekularfeld-Theorie berechneten Exponenten exakt werden, falls die Dimension des Raumes größer als vier ist. Mit RG-Methoden konnte man unter Verwendung von hochentwickelten mathematischen Techniken kritische Exponenten berechnen, die gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen [10].

7.4 Anwendung der Renormierungsgruppen-Theorie auf das ein- und zweidimensionale Ising-Modell

Einige Konzepte der RG-Theorie können anhand des eindimensionalen Ising-Modells veranschaulicht werden, obwohl dieses System keinen Phasenübergang zeigt. Die im folgenden beschriebene Vorgehensweise folgt weitgehend einer Darstellung von H. J. Maris und L. J. Kadanoff [23]. Falls kein äußeres Feld vorhanden ist, gilt für die Zustandssumme:

$$Z(N,K) = \sum_{\substack{\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_N \\ =\pm 1}} e^{K\sum_{i,j}\sigma_i\sigma_j} \tag{109}$$

[35] Zu dieser Aussage vgl. Abschnitt 7.4.

[36] Real-space- Renormierungs-Techniken entwickelten sich aus Ideen von L. P. Kadanoff. Der Begriff real-space bezieht sich darauf, daß die Techniken mit Größen verbunden sind, die von den Koordinaten des gewöhnlichen Ortsraumes abhängen [4].

mit $K \equiv \frac{J}{kT}$. Der erste Schritt in dieser Anwendung der RG besteht darin, die Anzahl der Freiheitsgrade um einen endlichen Anteil zu vermindern. Dies erfolgt durch eine Mittelung (Summation) über die Spins.[37] Schreibt man die Zustandssumme in der Form

$$Z(N,K) = \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\ldots,\sigma_N} e^{k(\sigma_1\sigma_2+\sigma_2\sigma_3)} e^{K(\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_5)} \ldots, \tag{110}$$

erkennt man, daß der Spin σ_2 nur im ersten Exponenten auftritt. Man kann die Summation über σ_2 ausführen und erhält:

$$Z(N,K) = \sum_{\sigma_1,\sigma_3,\ldots,\sigma_N} \left[e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)}\right] e^{K(\sigma_3\sigma_4+\sigma_4\sigma_5)} \ldots. \tag{111}$$

Dieser Prozeß kann fortgesetzt werden, indem man über $\sigma_4, \sigma_6, \ldots$ summiert. Es gilt:

$$Z(N,K) = \sum_{\sigma_1,\sigma_3,\sigma_5,\ldots} \left[e^{K(\sigma_1+\sigma_3)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_3)}\right] \left[e^{K(\sigma_3+\sigma_5)} + e^{-K(\sigma_3+\sigma_5)}\right] \cdots. \tag{112}$$

Die Summation bewirkt die Beseitigung jedes zweiten Freiheitsgrades. Im zweiten Schritt versucht man, die Zustandssumme, die nur noch $\sigma_1, \sigma_3, \sigma_5, \ldots$ enthält, umzuformen, so daß sie die Gestalt einer Zustandssumme, die ein Ising-System mit der halben Anzahl ($\frac{N}{2}$) von Spins beschreibt, annimmt. Die Kopplungskonstante $K = \frac{J}{kT}$ bzw. die Temperatur kann ihren Wert dabei ändern. Falls eine solche Umformung möglich ist, kann eine Rekursionsformel entwickelt werden, mit der $Z(N,K)$, ausgehend von einem System mit einer anderen Kopplungskonstante (z.B. $K = 0$), berechnet werden kann. Man versucht folglich, einen Wert K' und eine Funktion $f(K)$ zu finden, so daß für alle möglichen Werte von σ_i und σ_j gilt:

$$e^{K(\sigma_i+\sigma_j)} + e^{-K(\sigma_i+\sigma_j)} = f(K) e^{K'\sigma_i\sigma_j}. \tag{113}$$

Die Funktion $f(K)$ muß unabhängig von σ_i und σ_j sein. Können die Größen K' und $f(K)$ bestimmt werden, gilt für die gesuchte Rekursionsformel:

$$\begin{aligned} Z(K,N) &= \sum_{\sigma_1,\sigma_3,\sigma_5,\ldots} f(K)e^{K'\sigma_1\sigma_3} f(K) e^{K'\sigma_3\sigma_5} \ldots \\ &= [f(K)]^{\frac{N}{2}} Z(K', N/2). \end{aligned} \tag{114}$$

Eine Transformation dieser Art bezeichnet man als Kadanoff-Transformation.

Zur Bestimmung von K' und $f(K)$ betrachtet man zunächst den Fall $\sigma_i = \sigma_j = \pm 1$. Aus Gleichung (113) folgt:

$$e^{2K} + e^{-2K} = f(K) e^{K'}. \tag{115}$$

Für die einzige weitere Möglichkeit $\sigma_i = -\sigma_j = \pm 1$ gilt:

$$2 = f(K) e^{-K'}. \tag{116}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (115) und (116) können nun K' und $f(K)$ bestimmt werden:

$$\begin{aligned} 2e^{2K'} &= e^{2K} + e^{-2K} \\ \Leftrightarrow K' &= \frac{1}{2} \ln \cosh(2K) \end{aligned} \tag{117}$$

[37] Bei den Rechnungen der Molekularfeld-Näherung bleiben im Gegensatz dazu alle Freiheitsgrade bis auf wenige unberücksichtigt.

und

$$\begin{aligned}\frac{[f(K)]^2}{2} &= e^{2K} + e^{-2K} \\ \Leftrightarrow f(K) &= 2\cosh^{1/2}(2K).\end{aligned} \tag{118}$$

Für die freie Energie F des Systems, die eine extensive Größe ist, gilt:

$$-\frac{1}{kT}F = \ln Z = Ng(K), \tag{119}$$

wobei $g(K)$ von der Systemgröße unabhängig ist und N die Teilchenzahl des Systems bezeichnet. Aus der Rekursionsformel (114) folgt:

$$g(K) = \frac{1}{2}\ln f(K) + \frac{1}{2}g(K') \tag{120}$$

oder unter Verwendung von Gleichung (118)

$$g(K') = 2g(K) - \ln[2\cosh^{1/2}(2K)]. \tag{121}$$

Die Gleichungen (117) und (121) sind die wesentlichen Ergebnisse der RG-Untersuchung. Falls die Zustandssumme für einen Wert von K bzw. für eine bestimmte Temperatur bekannt ist, liefern die Gleichungen eine Möglichkeit, Z für weitere Werte rekursiv zu berechnen.

Für die Rekursion oder Renormierung, die sich aus den Gleichungen (117) und (121) ergibt, gilt, daß der Wert der neuen Kopplungskonstanten K' stets kleiner ist als der Wert der alten Konstante K. Es ist möglich, Rekursionsgleichungen abzuleiten, deren Anwendung ein Anwachsen von K bewirkt. Man löst Gleichung (117) nach K auf:

$$K = \frac{1}{2}\cosh^{-1}(e^{2K'}). \tag{122}$$

Setzt man das Resultat (116) in Gleichung (120) ein, erhält man:

$$g(K) = \frac{1}{2}g(K') + \frac{1}{2}\ln 2 + \frac{K'}{2}. \tag{123}$$

Beginnt man mit kleinen Startwerten der Kopplungskonstanten und wendet die Gleichungen (122) und (123) wiederholt an, erhält man $g(K)$ für sukzessiv größer werdende Werte der Kopplungskonstanten. Wählt man einen kleinen Ausgangswert für K', z.B. 0.01, sind die Wechselwirkungen zwischen den Spins vernachlässigbar klein. Für freie Spins ist die Zustandssumme durch die Anzahl der Möglichkeiten, die Spins unterschiedlich anzuordnen, gegeben. Deshalb ist die Näherung

$$Z(0.01, N) \approx Z(0, N) = 2^N \tag{124}$$

möglich, die aufgrund von Gleichung (119) zu

$$g(0.01) \approx \ln 2 \tag{125}$$

K	g(K) Renormierungsgruppe	g(K) exakter Wert
0.01	ln 2	0.693197
0.100334	0.698147	0.698172
0.327447	0.745814	0.745827
0.636247	0.883204	0.883210
0.972710	1.106299	1.106302
1.316710	1.386078	1.386080
1.662637	1.697968	1.697968
2.009049	2.026876	2.026877
2.355582	2.364536	2.364537
2.702146	2.706633	2.706634

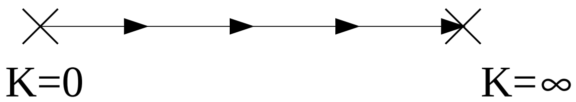
Tabelle 4: Die Werte $g(K)$ für das eindimensionale Ising-Modell wurden näherungsweise mit den Rekursionsformeln (122) und (123) und exakt mit Hilfe von Gleichung (97) unter Verwendung von Gleichung (119) berechnet.

führt. Unter Verwendung der Gleichungen (122) und (123) erhält man:

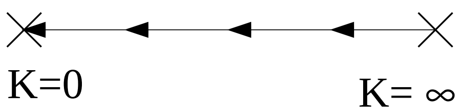
$$\begin{aligned} K &= 0.100334 \\ g(K) &= 0.698147, \end{aligned} \tag{126}$$

die im folgenden Iterationsschritt die Rolle der gestrichenen Größen annehmen. Die Werte, die man durch iterative Rechnung erhält, sind in Tabelle 4 aufgeführt.[38]

Jeder Iterationsschritt erhöht die Genauigkeit der Ergebnisse. Unter Verwendung der Gleichung (122) führt jeder Iterationsschritt zu einer Vergrößerung der Kopplungskonstante.



Iterative Anwendung der Gleichung (117) bewirkt eine Abnahme von K.



[38]Vgl. Maris und Kadanoff [23] (S.665).

Nimmt die Kopplungskonstante K die Werte $K = 0$ oder $K = \infty$ an, führt die Anwendung der Rekursionsformel zu keiner Änderung der Werte mit sich. Diese werden deshalb als Fixpunkte bezeichnet. Aus der Tatsache, daß zwischen den Werten $K = 0$ und $K = \infty$ ein ununterbrochener Fluß besteht, also neben $K = 0$ und $K = \infty$ kein weiterer Fixpunkt vorhanden ist, folgt, daß im eindimensionalen Ising-Modell für endliche Temperaturen kein Phasenübergang auftritt.

Die Elimination von Freiheitsgraden bewirkt einen Übergang des Systems zu einem fast identischen System mit größerer Längenskala. In der beschriebenen Anwendung der RG auf das eindimensionale System bedingt die Beseitigung von Freiheitsgraden eine kleinere Kopplungskonstante. Dies ist physikalisch sinnvoll, da in diesem System außer für den Temperaturwert $T = 0$, für den die Kopplungskonstante unendlich groß wird, keine Ordnung von großer Reichweite besteht. Folglich ist eine größere Längenskala mit einem Zustand geringerer Ordnung und mit einer kleineren Kopplungskonstante verknüpft. Da die Elimination von Freiheitsgraden zu einer Verkleinerung der Kopplungskonstante führt, ist eine Möglichkeit gegeben, vom vorliegenden System zu einem mit geringerer Kopplung zwischen den Spins überzugehen.

Die Fixpunkte $K = 0$ (d.h. $T = \infty$) und $K = \infty$ (d.h. $T = 0$) sind verbunden mit Systemen, die sich im Zustand völliger Unordnung bzw. Ordnung befinden. Völlig geordnete bzw. ungeordnete Systeme zeigen das Phänomen der Skalen-Invarianz (Selbst-Ähnlichkeit), d.h. Betrachtungen auf unterschiedlichen Längenskalen führen auf (statistisch) gleiche Ergebnisse. Die Invarianz bei einer Transformation der Längenskala ist ein wesentliches Kennzeichen eines RG-Fixpunktes. Dies gilt auch für die trivialen Fixpunkte $K = 0$ und $K = \infty$. Ein System, das sich im kritischen Zustand befindet, ist ebenfalls skalen-invariant. Im folgenden wird gezeigt, daß der Punkt des Phasenübergangs im zweidimensionalen Ising-Modell ein Fixpunkt bei den RG-Transformationen ist.

Wie im eindimensionalen Fall wird im zweidimensionalen Ising-Modell zunächst über die Hälfte der Spins summiert. Eine mögliche Wahl der Spins, die im ersten Schritt aufsummiert werden, zeigt Abbildung 14

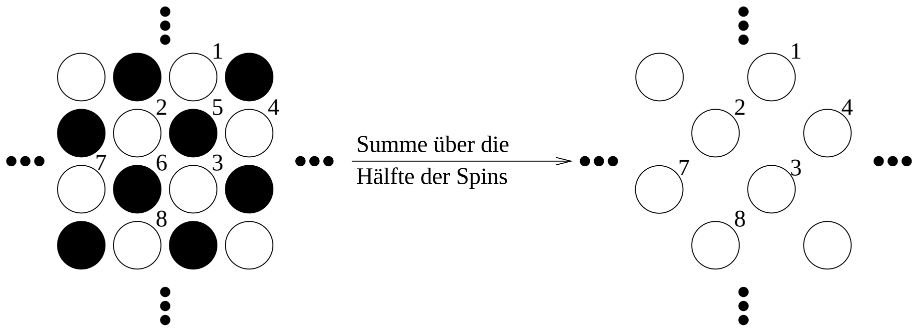


Abbildung 14: Summation über die Hälfte der Spins eines quadratischen Gitters [7].

Schreibt man den Summand der Zustandssumme so, daß jeder zweite Spin nur in einem Boltzmann-Faktor auftritt:

$$Z = \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N} e^{K\sigma_5(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} e^{K\sigma_6(\sigma_2+\sigma_3+\sigma_7+\sigma_8)} \ldots, \qquad (127)$$

führt die Summation über die Hälfte der Spins auf:

$$
\begin{aligned}
Z &= \sum \left[e^{K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} \right] \\
&\quad \times \left[e^{K(\sigma_2+\sigma_3+\sigma_7+\sigma_8)} + e^{-K(\sigma_2+\sigma_3+\sigma_7+\sigma_8)} \right] \dots . \qquad (128)
\end{aligned}
$$

In Gleichung (128) wird über alle übriggebliebenen Spins summiert. Im Gegensatz zum eindimensionalen Ising-Modell ist es nicht möglich, die Zustandssumme (128) so umzuformen, daß sie dieselbe Form wie die ursprüngliche Zustandsumme (127) besitzt. Statt dessen kann man zeigen, daß Gleichung (128) äquivalent zur Zustandssumme eines Systems ist, das durch einen ähnlichen, aber allgemeineren Hamiltonoperator beschrieben wird. Die einfachste, durchführbare Umformung beruht auf dem Ansatz:

$$
\begin{aligned}
e^{K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} + e^{-K(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)} &= f(K) \exp [\, (K_1/2)(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_4 + \sigma_4\sigma_1) \\
&\quad + K_2(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4) + K_3\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4 \,] , \qquad (129)
\end{aligned}
$$

der für alle Werte von $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ und σ_4 gültig sein muß. Es bestehen vier nicht-äquivalente Möglichkeiten, Werte für die vier Spins anzugeben:

$$
\begin{aligned}
\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 &= \pm 1 \\
\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -\sigma_4 &= \pm 1 \\
\sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_3 = -\sigma_4 &= \pm 1 \\
\sigma_1 = -\sigma_2 = \sigma_3 = -\sigma_4 &= \pm 1.
\end{aligned}
$$

Die verschiedenen Spin-Konfigurationen führen auf die folgenden Bedingungen:

$$
\begin{aligned}
e^{4K} + e^{-4K} &= f(K) e^{2K_1+2K_2+K_3} \\
2 &= f(K) e^{-2K_1+2K_2+K_3} \\
e^{2K} + e^{-2K} &= f(K) e^{-K_3} \\
2 &= f(K) e^{-2K_2+K_3}.
\end{aligned}
$$

Die Lösungen dieses Gleichungssystems lauten:

$$
\begin{aligned}
K_1 &= \frac{1}{4} \ln \cosh(4K), \\
K_2 &= \frac{1}{8} \ln \cosh(4K), \\
K_3 &= \frac{1}{8} \ln \cosh(4K) - \frac{1}{2} \ln \cosh(2K), \\
f(K) &= 2 \cosh^{1/2}(2K) \cosh^{1/8}(4K). \qquad (130)
\end{aligned}
$$

Unter Verwendung der Gleichung (129) erhält man für die Zustandssumme (128):

$$
\begin{aligned}
Z(K,N) &= \sum f(K) \{ \exp[(K_1/2)(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_4\sigma_3 + \sigma_4\sigma_1) \\
&\quad + K_2(\sigma_1\sigma_3 + \sigma_2\sigma_4) + K_3\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4] \} \\
&\quad \times f(K) \{ \exp[(K_1/2)(\sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_8 + \sigma_7\sigma_8 + \sigma_7\sigma_2) \\
&\quad + K_2(\sigma_2\sigma_8 + \sigma_7\sigma_3) + K_3\sigma_2\sigma_7\sigma_8\sigma_3] \} \cdots .
\end{aligned}
$$

Für jede Menge bestehend aus vier benachbarten Spins, die in einem Quadrat angeordnet sind (z.B. $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$), enthält die Zustandssumme genau einen Term in geschweiften Klammern. Da es $N/2$ solcher Quadrate gibt, enthält Z einen Faktor $f(K)^{N/2}$. Jedes Paar nächster Nachbarn tritt genau zweimal auf. Das Paar $\sigma_2\sigma_3$ ist z.B. im Boltzmann-Faktor enthalten, der sich bei der Summation über σ_5 ergibt, und in dem jenigen, den die Summation über σ_6 ergibt. Folglich muß in der Zustandssumme der Faktor

$$\exp(K_1 \sum_{nn} \sigma_p\sigma_q) \tag{131}$$

berücksichtigt werden. Jedes aus übernächsten Nachbarn gebildete Spin-Paar (z.B. $\sigma_1\sigma_3$ und $\sigma_2\sigma_4$) tritt einmal in der Zustandssumme auf. Das gleiche gilt für jede Menge bestehend aus vier benachbarten Spins (s.o.). Es gilt also:

$$\begin{aligned} Z(K,N) &= \sum_{\substack{\{\sigma_i=\pm1\} \\ \sigma_1,\dots,\sigma_N}} \exp\left[K \sum_{nn} \sigma_p\sigma_q\right] \\ &= f(K)^{N/2} \sum_{\substack{\{\sigma_i=\pm1\} \\ \sigma_1,\dots,\sigma_{N/2}}} \exp\,[\,K_1 \sum_{nn} \sigma_p\sigma_q \\ &\qquad + K_2 \sum_{nnn} \sigma_p\sigma_q + K_3 \sum_{sq} \sigma_p\sigma_q\sigma_r\sigma_s\,]\,, \end{aligned} \tag{132}$$

wobei die Summationen im Exponenten über Nächste-Nachbar-Paare ($\sum_{nn}$), über Übernächste-Nachbar-Paare ($\sum_{nnn}$) und über die Mengen bestehend aus vier Spins, die ein Quadrat bilden ($\sum_{sq}$), ausgeführt wirde. An diesem Ergebnis zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in der Anwendung der RG-Theorie auf das ein- und zweidimensionale Ising-Modell. Wegen der Anordnung und der Lage der Spins zueinander im zweidimensionalen System bewirkt die Elimination von Freiheitsgraden, daß zwischen den übrigbleibenden Spins eine kompliziertere Wechselwirkung besteht als im ursprünglichen System mit ausschließlich Nächster-Nachbarwechselwirkung. Dies tritt gewöhnlich bei der Behandlung von Systemen mit nicht-trivialer Wechselwirkung auf. Aufgrund der komplizierteren Wechselwirkung können die RG-Techniken nur unter Zuhilfenahme von bestimmten Näherungen angewendet werden. Man führt eine Näherung für den Summanden in Gleichung (132) durch, so daß er die Form des Summanden der Zustandssumme des ursprünglichen Problems annimmt. Die beiden folgenden Näherungen stellen dafür zwei Möglichkeiten dar:

1. Die einfachste Näherung vernachlässigt K_2 und K_3 und führt unter Verwendung der Gleichungen (120) und (130) auf die Rekursionsformeln:

$$K' = \frac{1}{4} \ln\cosh(4K) \tag{133}$$

   und

$$\begin{aligned} & g(K') = 2g(K) - \ln f(K) \\ \Leftrightarrow\quad & g(K') = 2g(K) - \ln[2\cosh^{1/2}(2K)\cosh^{1/8}(4K)]. \end{aligned} \tag{134}$$

Diese Rekursionsgleichungen bewirken bei iterativer Anwendung qualitativ das gleiche Verhalten der Kopplungskonstanten K und der Funktion $g(K)$ wie im eindimensionalen Fall. Es tritt kein Phasenübergang auf, d.h. g(K) ist eine analytische Funktion von K.

2. Um eine bessere Näherung zu erhalten, berücksichtigt man die Kopplungskonstante K_2, durch die die Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn beschrieben wird. K_1 und K_2 ($K_1 > 0$, $K_2 > 0$) bedingen beide eine parallele Ausrichtung der Spins. Deshalb kann K_2 näherungsweise berücksichtigt werden, indem man K_1 auf einen neuen Wert K' erhöht, so daß die Neigung der Spins sich auszurichten unverändert bleibt:[39]

$$K_1 \sum_{nn} \sigma_p \sigma_q + K_2 \sum_{nnn} \sigma_p \sigma_q \approx K'(K_1, K_2) \sum_{nn} \sigma_p \sigma_q. \tag{135}$$

Unter Verwendung von Gleichung (132) folgt:

$$Z(K, N) = [f(K)]^{N/2} Z(K'(K_1, K_2), N/2). \tag{136}$$

Eine genauere Bestimmung von K' ist durch eine Betrachtung der Energie des Systemzustandes, in dem alle Spins ausgerichtet sind, möglich. In einem System mit $N/2$ Spins gibt es N nächste Nachbar-Paare und N Übernächste-Nachbar-Paare. Die Gesamtenergie ist dann:

$$E_{\text{gesamt}} = NkTK_1 - NkTK_2. \tag{137}$$

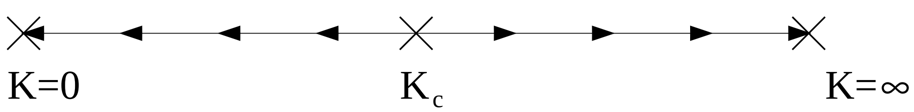
K' wird nun so bestimmt, daß das System mit $N/2$ Spins und mit ausschließlich Nächster-Nachbar-Wechselwirkung die gleiche Gesamtenergie besitzt. Folglich muß gelten:

$$K' = K_1 + K_2. \tag{138}$$

Aus den Gleichungen (130) folgt:

$$K' = (3/8) \ln \cosh(4K). \tag{139}$$

Die Rekursionsformeln (134) und (139) zeigen eine neue Eigenschaft. Das Flußdiagramm wird durch den Fixpunkt $K_c = 0.50698$ in zwei Teile aufgespalten. Wählt man $K > K_c$, folgt aus der Anwendung der Rekursionsgleichung (139) ein stetiges Anwachsen von K, während iteratives Lösen der Gleichung (139) für $K < K_c$ bewirkt, daß sich K dem Wert Null nähert. Der nicht-triviale Fixpunkt K_c stellt einen instabilen Fixpunkt dar, da die Anwendung der Rekursionsgleichung (139) auf ein beliebiges K ($K \neq K_c \neq 0 \neq \infty$) bedingt, daß sich dieses von K_c entfernt. Im Gegensatz dazu stellen die trivialen Fixpunkte $K = 0$ und $K = \infty$ stabile Fixpunkte dar [7].



Für K_c tritt in g (GL. (134)) und Z (Gl. (119)) eine Singularität auf. Der Fixpunkt K_c ist also mit einem Phasenübergang verknüpft. In Anbetracht der groben Näherungsmethode

[39] Die beschriebene Näherungsmethode ähnelt der Vorgehensweise in der Molekularfeld-Theorie.

und der Empfindlichkeit von K_c bezüglich der genauen Koeffizienten (3/8 und 1/4) liefern die Rechnungen eine gute Approximation für K_c. Für den exakten Wert $K_{c,\,exakt}$ gilt:

$$\begin{aligned} K_{c,\,exakt} &= \frac{J}{kT_c} \\ &= 0.44069. \end{aligned} \tag{140}$$

Eine weitere Möglichkeit, den Wert der Näherung zu überprüfen, besteht in der Berechnung der spezifischen Wärme für $T \to T_c$:[40]

$$c \sim \left|1 - \frac{T}{T_c}\right|^{-\alpha} \tag{141}$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= 2 - \ln 2 / \ln(dK'/dK|_{K=K_c}) \\ &= 0.131 \end{aligned} \tag{142}$$

Die aus den Rechnungen der RG-Theorie folgende Divergenz der spezifischen Wärme stimmt qualitativ überein mit dem logarithmischen Divergenzverhalten (d.h. $\alpha = 0$), das durch die exakte Lösung angegeben wird. Um einen genaueren Wert für den kritischen Exponenten α zu erhalten, müssen kompliziertere Näherungen vorgenommen werden. Scheinbar logische Verbesserungen führen teilweise zu schlechteren Werten. Berechnet man z.B. K', wie in 2. beschrieben, und berücksichtigt zusätzlich den Energiebetrag aufgrund von K_3 im Zustand niedrigster Energie, erhält man eine schlechtere Näherung.[41] Die Anwendung der RG-Theorie auf das zweidimensionale Ising-Modell zeigt, daß trotz der groben Näherungen diese Theorie eine geeignete Methode zur Untersuchung von Vielteilchen-Systemen darstellt [23].

[40] Eine Ableitung der hier angegebenen Ergebnisse findet man in: Maris und Kadanoff [23] (S. 656/657).

[41] Näherungsmethoden, die auf genauere Resultate führen, sind beschrieben in: Niemeijer und Van Leeuwen [12].

8 Das sphärische Modell

1947 definierte M. Kac zwei mathematische Modelle: das Gaußsche und das sphärische Modell. Ihre Definition beruhte auf der Idee, die Spins σ_i des Ising-Modells, die nur die diskreten Werte -1 und $+1$ annehmen können, durch Spins mit kontinuierlichem Wertebereich zu ersetzen, um so die im Ising-Modell auftretenden komplizierten Rechnungen zu vereinfachen.[42] Die Lösung Onsagers war zu diesem Zeitpunkt noch mit erheblichen Verständnisproblemen verknüpft. Kac schrieb über die Entstehung des Modells:

> ... I sat down in my study to think about the Ising problem. It soon became obvious that it was not a problem one solves on the spur of the moment, and in the best mathematical tradition, not being able to solve the original problem, I looked around for a similar problem which I could solve. I then proceeded to replace the discrete spins by continuous ones distributed according to the Gaussian distribution. In no time I had the free energy per spin calculated, and to my amazement and pleasure the answer looked remarkably like Onsager's [21].

1952 gelang T. H. Berlin und M. Kac die exakte Lösung des sphärischen Modells für ein-, zwei- und dreidimensionale Gitter.[43] Während man mit dem Gaußschen Modell unterhalb einer kritischen Temperatur keine physikalisch relevanten Resultate erzielt (s. Abschnitt 8.1), ist das sphärische Modell im gesamten Temperaturbereich sinnvoll. Das sphärische Modell zählt zu den wenigen Modellen in der statistischen Mechanik, die in drei Dimensionen exakt lösbar sind und Anwendung bei der Untersuchung realer physikalischer Systeme finden.[44] Die Bedeutung von wichtigen Systemparametern, wie z.B. der räumlichen Dimension, für die Existenz und die Eigenschaften einer ferromagnetischen Phase kann anhand des sphärischen Modells aufgezeigt werden. Darüber hinaus ist es insofern interessant, als es in drei Dimensionen einen Phasenübergang zeigt, für den die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes durch nicht-klassische Exponenten beschrieben wird.

8.1 Die freie Energie des Gaußschen Modells

Im Gaußschen Modell wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit $P(\sigma)\,d\sigma$, für den i-ten Spin σ_i einen Wert im Intervall zwischen σ und $\sigma + d\sigma$ zu finden, durch

$$(2\pi)^{1/2} \exp(-\sigma^2/2)\, d\sigma \tag{143}$$

gegeben ist.

[42] Das Gaußsche und das sphärische Modell unterscheiden sich grundlegend vom Ising-Modell in Hinblick auf ihre Symmetrie. Im thermodynamischen Limes zeigt das sphärische Modell eine $O(n)$-Symmetrie mit $n \to \infty$ (vgl. Abschnitt 8.2).

[43] S. Berlin und Kac [3] (S. 821-835).

[44] In zwei Dimensionen liegen viele Modelle vor, die exakt lösbar sind. Es gibt jedoch neben dem sphärischen Modell nur wenige zweidimensionale Modelle, die in einem äußeren Feld exakt lösbar sind.

Wie beim Ising-Modell betrachtet man ein Gitter $\mathcal{L}$ mit N Gitterplätzen. Jedem Gitterplatz ordnet man einen Spin σ_i zu, der mit seinen nächsten Nachbarn wechselwirkt. Ohne äußeres Feld nimmt die Zustandssumme Z dann die folgende Form an

$$Z = (2\pi)^{-\frac{1}{2}N} \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma_1 \dots d\sigma_N \, \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sigma_i^2 + \frac{J}{kT} \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j \right]. \tag{144}$$

Die zweite Summation erfolgt über alle Paare (i, j) von nächsten Nachbarn. Definiert man den N-dimensionalen Vektor $\vec{\sigma}$ mit den Komponenten $\sigma_1, \dots \sigma_N$, kann man die quadratische Form, die im Exponenten der Zustandssumme auftritt, schreiben als

$$-\frac{1}{2} \vec{\sigma}^T \mathbf{A} \vec{\sigma} \tag{145}$$

mit einer symmetrischen Matrix $\mathbf{A}$, die folgendermaßen definiert ist:

$$A_{n,m} = \delta_{n,m} - (J/kT)\epsilon_{n,m}. \tag{146}$$

$\delta_{n,m}$ bezeichnet das Kronecker Delta, und $\epsilon_{n,m}$ ist eins, falls n und m die Plätze nächster Nachbarn kennzeichnen, und null für alle übrigen Kombinationen von n und m. Da $\mathbf{A}$ eine symmetrische Matrix ist, kann sie durch eine orthogonale Transformation diagonalisiert werden. Nimmt man periodische Randbedingungen an, ist $\mathbf{A}$ eine zyklische $N \times N$-Matrix. Die Eigenvektoren zyklischer Matrizen sind ebene Wellen. Für die s-te Komponente des k-ten Eigenvektors gilt:

$$v_{ks} = p r_k^{s-1}. \tag{147}$$

Dabei ist $r_k = \exp[2\pi i(k-1)/N]$ und p eine Konstante. Die Eigenwerte, die im folgenden mit λ_k bzw. λ_ω bezeichnet werden, lassen sich somit durch eine diskrete Fourier-Transformation einer Reihe oder einer Spalte der Matrix bestimmen. Eine ausführliche Berechnung der Eigenwerte für ein einfach kubisches Gitter enthält Anhang A der vorliegenden Arbeit. Sie lauten:

$$\lambda_\omega(\omega_1, \dots, \omega_d) = 1 - (2J/kT)(\cos\omega_1 + \dots + \cos\omega_d), \tag{148}$$

wobei d die Dimension des Gitters bezeichnet. Die Eigenwerte hängen von der Geometrie des Gitters ab. Für ein kubisch, raumzentriertes Gitter im dreidimensionalen Raum wird z.B. der Term $\cos\omega_1 + \cos\omega_2 + \cos\omega_3$ durch $\cos\omega_1 \cdot \cos\omega_2 \cdot \cos\omega_3$ ersetzt. In der Basis der Eigenvektoren reduziert sich die Berechnung der Zustandssumme (Gl. (144)) auf die Auswertung eines Gaußschen Integrals. Es gilt:

$$\begin{aligned} Z &= \prod_{\omega_1,\dots,\omega_d} \lambda_\omega(\omega_1, \dots, \omega_d)^{-1/2} \\ &= \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{\omega_1} \dots \sum_{\omega_d} \ln \lambda_\omega(\omega_1 \dots \omega_d) \right] \\ &= [\det \mathbf{A}]^{-1/2}. \end{aligned} \tag{149}$$

Daraus berechnet man die freie Energie pro Spin:

$$\frac{f}{kT} = \frac{1}{2N} \sum_{\omega_1} \dots \sum_{\omega_d} \ln \lambda_\omega(\omega_1, \dots, \omega_d). \tag{150}$$

Im thermodynamischen Limes gilt für das eindimensionale Gitter [45]

$$\frac{f}{kT} = \frac{1}{2}\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1 \, \ln(1-(2J/kT)\cos\omega_1), \tag{151}$$

für das zweidimensionale quadratische Gitter

$$\frac{f}{kT} = \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1 \, d\omega_2 \, \ln[1-(2J/kT)(\cos\omega_1+\cos\omega_2)] \tag{152}$$

und für das dreidimensionale einfach kubische Gitter gilt

$$\begin{aligned} \frac{f}{kT} &= \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1 \, d\omega_2 \, d\omega_3 \, \ln[1-(2J/kT) \\ &\quad \times(\cos\omega_1+\cos\omega_2+\cos\omega_3)]. \end{aligned} \tag{153}$$

Man sieht, daß unterhalb der kritischen Temperatur $T_c = 2Jd/k$ (d: Dimension des Gitters) das Modell keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse liefert. Die freie Energie wird komplex. Dies ergibt sich daraus, daß für $T < T_c$ die Matrix (Gl. (146)) nicht positiv definit ist. Folglich divergiert Z für $T < T_c$ [24].

Die physikalische Bedeutung ergibt sich aus der Betrachtung des Hamiltonoperators

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\beta}\sum_i^N \sigma_i^2 - J\sum_{i,j}\sigma_i\sigma_j. \tag{154}$$

Unterhalb der kritischen Temperatur überwiegen die Terme in $\mathcal{H}$, die proportional zu J sind, gegenüber den positiven Beiträgen der ersten Summe, und $\mathcal{H}/N$ kann beliebig kleine negative Werte annehmen für parallel ausgerichtete Spins, deren Werte gegen unendlich streben. Infolgedessen stellt das Gaußsche Modell unterhalb der kritischen Temperatur kein physikalisch sinnvolles Modell dar, da sich die Spins nicht nur parallel ausrichten, sondern auch auf unendlich große Werte anwachsen [4]. Ein interessanter Aspekt der Resultate ist, daß sie formal den Resultaten für die freie Energie ähneln, die sich für das ein- bzw. zweidimensionale Ising-Modell ergeben. Darüber hinaus ist das Gaußsche Modell aufgrund seiner Anwendung in der Landau-Ginzburg-Theorie von Bedeutung.[46]

Der Versuch, die für das Gaußsche Modell auftretende Divergenz zu beheben, führte auf das sphärische Modell.

8.2 Die exakte Lösung des sphärischen Modells

Wie beim Ising- und Gaußschen Modell betrachtet man beim sphärischen Modell ein Gitter $\mathcal{L}$ mit N Gitterplätzen, auf denen sich jeweils ein Spin σ_j befindet, der mit seinen nächsten Nachbarn wechselwirken kann. Für den Hamiltonoperator des Modells gilt:

$$\mathcal{H} = -\frac{J}{2}\sum_{j,l}\sigma_j\sigma_l - H\sum_j \sigma_j, \tag{155}$$

[45] Die Berechnung des Grenzwertes findet man im Anhang B der vorliegenden Arbeit.

[46] Vgl. Binney et al. [4] (S. 188 ff).

wobei die Spins im Gegensatz zum Ising-Modell beliebige reelle Werte annehmen können, die jedoch, um die unphysikalische Divergenz des Gaußschen Modells zu beheben, der Bedingung

$$\sum_{j=1}^{N} \sigma_j^2 = N \tag{156}$$

genügen [2]. Die erste Summation in Gleichung (155) erfolgt über alle Paare von nächsten Nachbarn, die zweite über alle Gitterplätze j. Aufgrund der Bedingung (156) können einige der Spins, aber nicht alle, makroskopische Werte ($\sim \sqrt{N}$) annehmen, so daß $\mathcal{H}/N$ für alle Temperaturen T endlich ist [4]. Der überwiegende Teil der Spin-Konfigurationen, die die Bedingung (156) erfüllen, enthalten keine Spins von makroskopischer Größe.[47] Die Zustandssumme entspricht der des Ising-Modells (Gl. (87)), abgesehen davon, daß die Summation über die σ_i durch eine Integration ersetzt worden ist, die die Bedingung (156) berücksichtigt. Die Zustandssumme lautet dann

$$\begin{aligned} Z(\beta, H) &= \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\sigma_1 \dots, d\sigma_N \\ &\quad \times \exp(\frac{K}{2} \sum_{j,l} \sigma_j \sigma_l + h \sum_j \sigma_j) \delta(N - \sum_j \sigma_j^2) \end{aligned} \tag{157}$$

mit

$$K \equiv J/kT \qquad \text{und } h \equiv H/kT. \tag{158}$$

Ein geometrisches Bild kann die Beziehung zwischen Gaußschem, sphärischem und Ising-Modell verdeutlichen. Die σ_j können als Komponenten eines N-dimensionalen Vektors aufgefaßt werden. Die möglichen Konfigurationen des Ising-Systems mit N Spins werden durch die 2^N Ecken des N-dimensionalen Hyperwürfels repräsentiert. Im sphärischen Modell ersetzt man diese diskrete Menge von Konfigurationen durch ein Kontinuum von Konfigurationen, die durch die N-dimensionale Hypersphäre, die den Hyperwürfel umschreibt, definiert sind (s. Abbildung 15).

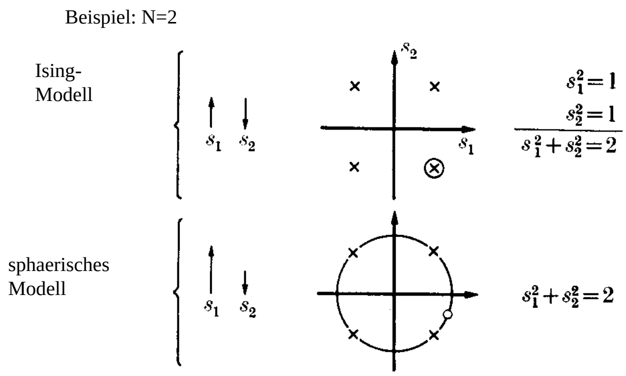


Abbildung 15: Geometrische Darstellung des sphärischen Modells und des Ising-Modells für $N = 2$ [31].

[47] Vgl. Berlin und Kac [3] (S. 825/826).

Die Auswertung der Zustandssumme des Gaußschen Modells erfolgt durch eine Integration über den gesamten N-dimensionalen Raum.

Obwohl die im sphärischen Modell vorgenommene Näherung mathematisch plausibel ist, bleibt die Bedingung $\sum_{j=1}^{N} \sigma_j^2 = N$ dennoch unphysikalisch, da sie eine Kopplung zwischen Spins impliziert, unabhängig davon, wie weit die Spins auf dem Gitter $\mathcal{L}$ voneinander entfernt sind. 1968 konnte H. E. Stanley zeigen, daß im thermodynamischen Limes und ohne äußeres Feld die freie Energie des sphärischen Modells mit der des verallgemeinerten Heisenberg-Modells mit n-dimensionalen klassischen Spins im Grenzwert $n \to \infty$ übereinstimmt.[48] Für den Hamiltonoperator des verallgemeinerten klassischen Heisenberg-Modells gilt:

$$\mathcal{H}^{(n)} = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{\sigma}_i^{(n)} \vec{\sigma}_j^{(n)}, \tag{159}$$

wobei $\vec{\sigma}_i^{(n)}$ ein n-dimensionaler Vektor der Länge $n^{1/2}$ ist und J_{ij} vom Abstand der Gitterpunkte i und j abhängt.[49] Für alle Temperaturen gilt:

$$\lim_{N,n\to\infty} (Nn)^{-1} \ln Z_{N,Heisenberg}^{(n)}(\beta, 0) = \lim_{N\to\infty} N^{-1} \ln Z_N(\beta, 0), \tag{160}$$

wobei die Reihenfolge der Grenzwertprozesse beliebig ist [11]. Durch diese Äquivalenz wurden Einwände gegen das sphärische Modell beseitigt, was zur Folge hatte, daß es als physikalisch sinnvolles Modell zur Beschreibung kritischer Phänomene anerkannt wurde. Außerdem ist dieses Ergebnis von Bedeutung, da bestimmte kritische Eigenschaften der Systeme, die durch die Hamiltonoperatoren $\mathcal{H}^{(n)}$ (Gl. (159)) mit $n = 1, 2, 3\ldots$ beschrieben werden, monotone Funktionen von n sind.[50] Folglich sind die kritischen Eigenschaften des Heisenberg-Modells mit dreidimensionalen Spins, das für viele physikalische Systeme ein realistisches Modell darstellt, aber nicht lösbar ist, von einer Seite durch die kritischen Eigenschaften des Ising-Modells (eindimensionale Spins) und von der anderen Seite durch die des sphärischen Modells (unendlich-dimensionale Spins) beschränkt [30].

8.2.1 Die freie Energie des sphärischen Modells

Die hier angegebene Vorgehensweise zur Lösung des sphärischen Modells folgt im wesentlichen der Darstellung von R. J. Baxter [2]. Zur Berechnung der Zustandssumme des sphärischen Modells (Gl. (157)) führt man einen zusätzlichen Faktor

$$\exp[aN - a\sum_j \sigma_j^2] \tag{161}$$

im Integranden ein. Dabei ist a eine Konstante, die zunächst noch unbestimmt ist. Aufgrund der Deltafunktion verändert der zusätzliche Faktor den Wert der Zustandssumme nicht. Unter Verwendung der Identität im Distributionssinn

$$\delta(x) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} ds\, \exp(isx) \tag{162}$$

[48] Vgl. Stanley [30] (S. 718-722).

[49] Heisenberg hat nur den Fall $n = 3$ für quantisierte Spins betrachtet. Deshalb kann das hier angegebene Modell als verallgemeinertes klassisches Heisenberg-Modell bezeichnet werden. Äquivalente Bezeichnungen sind $O(n)$- bzw. n-Vektor-Modell.

[50] 1968 konnte Stanley zeigen, daß der Wert der kritischen Temperatur und der kritischen Exponenten α, γ und ν monoton von n abhängt [29].

kann die Zustandssumme folgendermaßen geschrieben werden:

$$
\begin{aligned}
Z(\beta, H) &= (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} d\sigma_1 \, \ldots \, d\sigma_N \int_{-\infty}^{\infty} ds \, \exp \left[\frac{K}{2} \sum_{j,l} \sigma_j \sigma_l \right. \\
&\left. \quad + h \sum_j \sigma_j + (a + is)N - (a + is) \sum_j \sigma_j^2 \right]. \qquad (163)
\end{aligned}
$$

Das Argument der Exponentialfunktion enthält lineare und quadratische Formen in den Spin-Variablen $\sigma_1, \ldots, \sigma_N$. Deshalb ist eine Darstellung durch Matrizen möglich. Man definiert den N-dimensionalen Vektor $\vec{\sigma}$ mit den Komponenten $\sigma_1, \ldots, \sigma_N$ und die symmetrische $N \times N$-Matrix $\mathbf{V}$, für die gilt

$$
\begin{aligned}
\vec{\sigma}^T \mathbf{V} \vec{\sigma} &= \sum_j \sum_l \sigma_j V_{jl} \sigma_l \\
&= (a + is) \sum_j \sigma_j^2 - \frac{K}{2} \sum_{j,l} \sigma_j \sigma_l. \qquad (164)
\end{aligned}
$$

Außerdem definiert man einen N-dimensionalen Vektor $\vec{h}$, dessen Komponenten alle gleich h sind. Die Zustandssumme läßt sich dann in folgender Form schreiben:

$$
Z(\beta, H) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} ds \, \exp[-\vec{\sigma} \mathbf{V} \vec{\sigma} + \vec{h} \vec{\sigma} + (a + is)N]. \qquad (165)
$$

Der Wert des Mehrfach-Integrals ist von der Reihenfolge der Integration unabhängig, wenn das Integral absolut konvergiert. Dies wird erzielt, indem man die Konstante a ausreichend groß wählt, weil dann die Eigenwerte von $\mathbf{V}$ einen positiven Realteil besitzen (vgl. Gl. (172)). Zur Ausführung der Integration geht man von den Integrationsvariablen $\vec{\sigma} = (\sigma_1, \ldots, \sigma_N)$ über zu den neuen Integrationsvariablen $\vec{t} = (t_1, \ldots, t_N)$:

$$
\vec{t} = \vec{\sigma} - \frac{1}{2} \mathbf{V}^{-1} \vec{h}. \qquad (166)
$$

Es gilt:

$$
\begin{aligned}
&- \quad \vec{\sigma}^t \mathbf{V} \vec{\sigma} + \vec{h}^t \vec{\sigma} \\
&= \quad -(\vec{t}^T + \frac{1}{2} \vec{h}^T \mathbf{V}^{-1}) \mathbf{V} (\vec{t} + \frac{1}{2} \mathbf{V}^{-1} \vec{h}) + \vec{h}^T \vec{t} + \frac{1}{2} \vec{h}^t \mathbf{V}^{-1} \vec{h} \\
&= \quad -\vec{t}^T \mathbf{V} \vec{t} + \frac{1}{4} \vec{h}^T \mathbf{V}^{-1} \vec{h}. \qquad (167)
\end{aligned}
$$

Da die Jakobideterminante der Transformation den Wert Eins hat, gilt für die Zustandssumme:

$$
\begin{aligned}
Z(\beta, H) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \ldots \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{t} \int_{-\infty}^{\infty} ds \, \exp[-\vec{t}^T \mathbf{V} \vec{t} \\
&\quad + \frac{1}{4} \vec{h}^T \mathbf{V}^{-1} \vec{h} + (a + is)N]. \qquad (168)
\end{aligned}
$$

Durch eine orthogonale Transformation kann die symmetrische Matrix $\mathbf{V}$ auf Diagonalgestalt gebracht werden, und die Integration über $\vec{t} = (t_1, \ldots, t_N)$ zerfällt in der Basis der Eigenvektoren in N Gaußsche Integrale der Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\lambda_\omega x^2} = \sqrt{\pi/\lambda_\omega}, \tag{169}$$

wobei λ_ω die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{V}$ bezeichnet. Für die Zustandssumme gilt dann:

$$\begin{aligned} Z(\beta, H) &= \frac{1}{2}\pi^{\frac{1}{2}N-1} \int_{-\infty}^{+\infty} ds\, [\det \mathbf{V}]^{-1/2} \\ &\quad \times \exp\left[(a+is)N + \vec{h}^T \mathbf{V}^{-1} \vec{h}/4\right]. \end{aligned} \tag{170}$$

Die Matrix $\mathbf{V}$ (Gl. (164)) hängt von der Variablen s und der Struktur des Gitters $\mathcal{L}$ ab, auf dem sich die Spins befinden. Um die weitere Auswertung der Zustandssumme möglichst einfach zu gestalten, wählt man ein d-dimensionales hyper-kubisches Gitter mit Seitenlängen vom L-fachen des Abstandes zwischen zwei Gitterpunkten. Folglich ist die Anzahl der Spins

$$N = L^d. \tag{171}$$

Um die Bestimmung der Eigenwerte von $\mathbf{V}$ zu vereinfachen, nimmt man periodische Randbedingungen an. Dann ist $\mathbf{V}$ eine zyklische Matrix, deren Eigenvektoren ebene Wellen sind (vgl. Gl. (147)). Da nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt wird, sind die Matrixeinträge $V_{j,l}$ nur von Null verschieden, falls $j = l$ ist ($V_{jl} = a + is$) oder j und l die Indizes benachbarter Spins bezeichnen ($V_{jl} = \frac{K}{2}$).[51] Die Eigenwerte der zyklischen Matrix $\mathbf{V}$ haben dann die Form:[52]

$$\lambda_\omega(\omega_1, \ldots, \omega_d) = a + is - K(\cos\omega_1 + \ldots + \cos\omega_d). \tag{172}$$

In einer Dimension gilt für die N Eigenwerte der Matrix $\mathbf{V}$

$$\lambda_\omega = a + is - K \cos\frac{2\pi\omega}{L} \tag{173}$$

mit $\omega = 0, 1, \ldots, N-1$. In zwei Dimensionen gilt

$$\lambda_\omega = a + is - K(\cos\frac{2\pi\omega}{L^2} + \cos\frac{2\pi\omega}{L}) \tag{174}$$

und in drei Dimensionen

$$\lambda_\omega = a + is - K(\cos\frac{2\pi\omega}{L^3} + \cos\frac{2\pi\omega}{L^2} + \cos\frac{2\pi\omega}{L}). \tag{175}$$

Die Determinante von $\mathbf{V}$ ist das Produkt der Eigenwerte. Folglich gilt:

$$\ln\det\mathbf{V} = \sum_{\omega=0}^{N-1} \ln\lambda_\omega(\omega_1, \ldots, \omega_d). \tag{176}$$

[51]Diese Einschränkung ist nicht notwendig, da das Modell auch mit allgemeineren Wechselwirkungen gelöst werden kann (vgl. G. S. Joyce in: Domb und Green [11] (S. 375-400)).

[52]Eine detaillierte Berechnung der Eigenwerte enthält Anhang A der vorliegenden Arbeit.

Für großes N (d.h. großes L) möchte man die Summe in Gleichung (176) näherungsweise durch ein Integral ersetzen.[53] In der Umgebung von $\omega_1 = \omega_2 = \ldots = \omega_d = 0$ könnte dies Schwierigkeiten bereiten (in Abschnitt 8.3 werden diese Schwierigkeiten diskutiert). Betrachtet man nur von Null verschiedene Werte des äußeren Feldes h, wird sich die Ersetzung als unbedenklich erweisen.

Unter Verwendung der Gleichungen (171) und (172) erhält man:

$$\begin{aligned} \ln\det\mathbf{V} &= N\frac{1}{(2\pi)^d}\int_0^{2\pi}\ldots\int_0^{2\pi} d\omega_1\ldots d\omega_d \\ &\quad \times \ln[a+is-K(\cos\omega_1+\ldots+\cos\omega_d)] \\ &= N[\ln K + g(z)] \end{aligned} \tag{177}$$

mit

$$z \equiv (a+is-Kd)/K \tag{178}$$

und

$$\begin{aligned} g(z) &\equiv (2\pi)^{-d}\int_0^{2\pi}\ldots\int_0^{2\pi} d\omega_1\ \ldots, d\omega_d \\ &\quad \times \ln[z+d-\cos\omega_1-\ldots-\cos\omega_d]. \end{aligned} \tag{179}$$

Die Berechnung des Übergangs von der Summation (Gl. (176)) zur Integration (Gl. (177)) ist durchgeführt im Anhang B dieser Arbeit.

Der Integrand in Gleichung (179) wird für $z = 0$ durch die Integration bis $\omega_1 = \omega_2 = \ldots = \omega_d = 0$ bzw. $\omega_1 = \omega_2 = \ldots = \omega_d = 2\pi$ singulär. Falls $h \neq 0$ ist, benötigt man $g(z)$ nur im Wertebereich $z > 0$ (vgl. die folgende Rechnung, insbesondere Bedingung (193)). Für $h = 0$ und $d > 2$ liegt für $z = 0$ ein kritischer Punkt des sphärischen Modells vor (vgl. Abschnitt 8.2.3 und Abschnitt 8.3).

Zum konstanten Eigenvektor v_0 gehört der kleinste Eigenwert:

$$\lambda_0 = a + is - Kd \tag{180}$$

(vgl. Gl. (173)-(175)). Folglich gilt für den konstanten Vektor $\vec{h} = (h, \ldots, h)$ unter Berücksichtigung von Gleichung (178):

$$\vec{h}^T\mathbf{V}^{-1}\vec{h} = (Kz)^{-1}\vec{h}^T\vec{h} = Nh^2/Kz. \tag{181}$$

Unter Verwendung der Gleichungen (177) und (181) nimmt die Zustandssumme (Gl.(170)) folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} Z(\beta,H) &= \frac{1}{2}\pi^{\frac{1}{2}N-1}\int_{-\infty}^{\infty} ds \\ &\quad \exp\left[-\frac{1}{2}N\{\ln K + g(z)\} + (a+is)N + \frac{Nh^2}{4Kz}\right]. \end{aligned} \tag{182}$$

[53] Eine genaue Diskussion dieser Näherung kann mit Hilfe der Euler-MacLaurin-Technik erfolgen (vgl. Ziff et al. [35] (Appendix B)).

Nach dem Übergang von der Integrationsvariablen $s = \frac{zK-a+Kd}{i}$ zu der neuen Integrationsvariablen z ($\frac{ds}{dz} = \frac{K}{i}$) gilt

$$Z(\beta, H) = (K/2\pi i)(\pi/K)^{\frac{1}{2}N} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} dz \, \exp[N\Phi(z)], \tag{183}$$

wobei

$$\Phi(z) = Kz + Kd - \frac{1}{2}g(z) + h^2/4Kz \tag{184}$$

ist und $c = (a - Kd)/K$. Aus Gleichung (172) folgt, daß alle Eigenwerte von $\mathbf{V}$ nur positive Realteile haben, falls $a > Kd$ gilt. Deshalb muß c positiv sein. Die Funktion $\Phi(z)$ ist analytisch für $Re(z) > 0$. Unter Verwendung des Cauchyschen Integralsatzes und zusätzlicher Berücksichtigung, daß $Re[\Phi(z)] \to -\infty$ für $|Im(z)| \to \infty$ gilt, kann man zeigen, daß das Integral in Gleichung (183) für alle positiven Werte c den gleichen Wert annimmt [2].

Einschub: Sattelpunktmethode

Im Limes für große N kann das Integral mit Hilfe der Sattelpunktmethode[54] ausgewertet werden. Man betrachtet das Integral

$$\int_\gamma dz \, \exp[N\Phi(z)] \tag{185}$$

für einen Integrationsweg γ, auf dem der Realteil von $\Phi(z)$ bei Annäherung an die beiden Integrationsgrenzen gegen $-\infty$ strebt. Für große positive Werte von N liefern die Abschnitte des Integrationsweges, für die $Re[\Phi(z)]$ große negative Werte annimmt, einen um so geringeren Beitrag desto größer N ist. Man versucht, durch Deformation des Integrationsweges in der komplexen Ebene zu erreichen, daß sich der Teil des Weges, der für den Wert des Integrals bei großem N entscheidend ist, möglichst eng auf einen Punkt zusammenzieht, d.h. man sucht einen Integrationsweg, für den $Re[\Phi(z)]$ von einem maximalen Wert für beide Richtungen des Weges stark abfällt. Man setzt $z = x + iy$ und betrachtet $Re[\Phi(z)]$ als Fläche über der $x-y-$Ebene. Ist es nun möglich, einen Integrationsweg zu definieren, der über einen Sattelpunkt führt und beiderseits des Sattelpunktes steil zu großen negativen Werten von $Re[\Phi(z)]$ abfällt, hat man den gesuchten Weg gefunden. Für große Werte von N wird dann nur noch die Umgebung des Sattelpunktes einen entscheidenden Beitrag zum Integral liefern. Man ersetzt das Integral I (Gl. (185)) näherungsweise durch den Wert des Integrals in der Umgebung des Sattelpunktes z_0. Es gilt die folgende Näherungsformel:[55]

$$I(z) \sim \sqrt{\frac{2\pi}{|N\Phi''(z_0)|}} e^{N\Phi(z_0)}. \tag{186}$$

Die Kurven schnellsten Abstiegs sind durch die orthogonalen Trajektorien der Niveaulinien $Re[\Phi(z)] = const.$ gegeben, d.h. durch die Kurven $Im[\Phi(z)] = const.$. In einem Sattelpunkt verschwinden die entlang der Kurve $Im[\Phi(z)] = const.$ genommenen Ableitungen der Funktionen $Re[\Phi(z)]$ und $Im[\Phi(z)]$. Deshalb gilt für einen Sattelpunkt [8]:

$$\Phi'(z_0) = 0. \tag{187}$$

[54] Engl.: method of steepest descent.

[55] Eine Ableitung der Näherungsformel findet man in: Binney et al. [4] (S. 393).

Diese Betrachtungen werden nun im Detail auf Gleichung (184) angewendet. Man betrachtet zunächst die Funktion

$$\begin{aligned}\Phi(z) &= Kz + Kd - \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\int_o^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi} d\omega_1 \ldots d\omega_d \\ &\quad \times \ln[z + d - \cos\omega_1 - \ldots \cos\omega_d] + \frac{h^2}{4Kz}\end{aligned} \tag{188}$$

für reelle positive z. Unter der Voraussetzung, daß $K > 0$ und $h \neq 0$ ist, gilt:

$$\begin{aligned}\Phi(z) \to \infty \qquad &\text{für } z \to 0 \qquad \text{und} \\ &\text{für } z \to \infty,\end{aligned} \tag{189}$$

da $g(z) < \ln(z + 2d)$ für $z \to \infty$ ist. Demnach muß $\Phi(z)$ für einen positiven Wert z_0 ein Minimum besitzen. Aus den Gleichungen (184) und (179) folgt, daß für $z > 0$

$$\begin{aligned}\Phi''(z) &= \frac{1}{2}\frac{1}{(2\pi)^d}\int_0^{2\pi}\cdots\int_0^{2\pi} d\omega_1 \ldots d\omega_d \, \frac{1}{(z + d - \cos\omega_1 - \ldots - \cos\omega_d)^2} \\ &\quad + \frac{h^2}{2Kz^3} > 0\end{aligned} \tag{190}$$

ist. Somit existiert nur ein Minimum in diesem Wertebereich von z. Man wählt für die Konstante c den Wert z_0. Führt man die Integration entlang des gegebenen Integrationsweges durch, gilt aufgrund der Laplace-Gleichung ($\Delta Re[\Phi(z)] = 0]$), daß $Re[\Phi(z)]$ an der Stelle $z = z_0$ ein Maximum hat. Für große N trägt nur das Maximum wesentlich zum Integral bei. Unter Verwendung der Näherungsformel (186) erhält man für die Zustandssumme (Gl. 183):

$$Z(\beta, H) \approx (K/2\pi i)(\pi/K)^{\frac{1}{2}N} e^{N\Phi(z_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{|N\Phi''(z_0)|}}. \tag{191}$$

Daraus läßt sich die freie Energie pro Gitterplatz im thermodynamischen Limes berechnen:

$$\begin{aligned}-f/kT &= \lim_{N\to\infty} N^{-1} \ln Z(\beta, H) \\ &= \frac{1}{2}\ln(\pi/K) + \Phi(z_0).\end{aligned} \tag{192}$$

Der Parameter z_0 ist durch die Bedingung $\Phi'(z_0) = 0$ definiert. Deshalb gilt nach Gleichung (184):

$$K - h^2/4Kz_0^2 = \frac{1}{2}g'(z_0). \tag{193}$$

Da nur eine eindeutige Lösung z_0 existiert, bestimmen die Gleichungen (184), (192) und (193) f als Funktion von K und h unter der Voraussetzung, daß $K > 0$ gilt und $h \neq 0$ ist.

8.2.2 Zustandsgleichung und innere Energie des sphärischen Modells

Die Magnetisierung des Systems hängt vom Parameter z_0 ab. Unter Verwendung der Definition (184) und Berücksichtigung, daß z_0 von h abhängt, differenziert man die freie Energie (192) nach h bei festem K:

$$-\frac{d}{dh}\left(\frac{f}{kT}\right) = \frac{h}{2Kz_0} + \Phi'(z_0)\frac{dz_0}{dh}. \tag{194}$$

Da z_0 durch die Bedingung $\Phi'(z_0) = 0$ definiert ist, nimmt Gleichung (194) aufgrund des Zusammenhangs (2) und der Definition (158) die vereinfachte Form

$$M = h/2Kz_0 = H/2Jz_0 \tag{195}$$

an, wobei M die Magnetisierung pro Gitterplatz ist. Mit Hilfe von Gleichung (195) eliminiert man z_0 in Gleichung (193). Unter Verwendung der Definitionen für K und h (158) erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{J}{kT} - \left(\frac{H}{kT}\right)^2 \frac{kT}{4J}\left(\frac{2JM}{H}\right)^2 &= \frac{1}{2}g'\left(\frac{H}{2JM}\right) \\ \Leftrightarrow \quad 2J(1-M^2) &= kTg'(H/2JM). \end{aligned} \tag{196}$$

Dies ist die Zustandsgleichung des sphärischen Modells, da sie eine Beziehung zwischen den Zustandsvariablen M, H und T angibt.

Die innere Energie pro Gitterplatz ist

$$u = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}(f/T), \tag{197}$$

wobei die Differentiation bei festem J und H ausgeführt wird. Unter Verwendung der Gleichungen (158), (184) und (192) erhält man:

$$\begin{aligned} u &= T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{2}k\ln\left(\frac{\pi kT}{J}\right) + \frac{J}{T}z_0 + \frac{J}{T}d - \frac{1}{2}g(z_0)k + \frac{H^2}{4TJz_0}\right] \\ &= \frac{1}{2}kT - J(z_0+d) - \frac{H^2}{4Jz_0} + kT^2\Phi'(z_0)(\partial z_0/\partial T). \end{aligned} \tag{198}$$

Berücksichtigt man, daß $\Phi'(z_0) = 0$ gilt, und eliminiert z_0 mit Hilfe von Gleichung (195), ergibt sich

$$u = \frac{1}{2}kT - Jd - \frac{1}{2}H(M + M^{-1}). \tag{199}$$

Somit hat man eine exakte Beziehung zwischen der inneren Energie und der Magnetisierung gefunden.

Die Zustandsgleichung (196) enthält die Funktion $g'(z_0)$, die man durch Differenzieren von Gleichung (179) bestimmt:

$$g'(z) = (2\pi)^{-d}\int_0^{2\pi} \cdots \int_0^{2\pi} d\omega_1 \ldots, d\omega_d \frac{1}{z + d - \cos\omega_1 - \ldots - \cos\omega_d}. \tag{200}$$

Das Mehrfach-Integral kann mit Hilfe der Beziehung

$$\lambda^{-1} = \int_0^\infty dt\, \exp(-\lambda t) \tag{201}$$

umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} g'(z) &= (2\pi)^{-d} \int_0^{2\pi} \ldots \int_0^{2\pi} d\omega_1 \ldots, d\omega_d \int_0^\infty dt \\ &\quad \times \exp\left\{-t(z + d - \cos\omega_1 - \ldots \cos\omega_d)\right\}. \end{aligned} \tag{202}$$

Unter der Voraussetzung, daß $Re(z) > 0$ ist, konvergiert das Integral, so daß die Vertauschung der Integrationsreihenfolge möglich ist. Die Integrationen über $\omega_1, \ldots, \omega_d$ können mit Hilfe von

$$I_0(t) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\omega\, \exp(t\cos\omega) \tag{203}$$

ausgeführt werden, wobei $I_0(t)$ die modifizierte Besselfunktion ist. Demnach gilt:

$$g'(z) = \int_0^\infty dt\, \exp[-t(z+d)]\, [I_0(t)]^d\,. \tag{204}$$

Diese Darstellung ist zur Untersuchung der Abhängigkeit der thermodynamischen Funktionen von der Dimension des Gitters geeignet. Die Dimension d ist nicht auf ganze Zahlen beschränkt, sondern kann beliebige reelle Werte annehmen. Um Aussagen über $g'(z)$ machen zu können, muß das Konvergenzverhalten des Integrals (204) untersucht werden. Für die modifizierte Besselfunktion gilt die Abschätzung:

$$\begin{aligned} I_0(t) &= (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\omega\, e^{t\cos d\omega} \\ &\leq e^t. \end{aligned} \tag{205}$$

Folglich gilt für $g'(z)$:

$$\begin{aligned} |g'(z)| &= \left| \int_0^\infty dt\, e^{-t(z+d)} [I_0(t)]^d \right| \\ &= \left| \int_0^\infty dt\, e^{-tRe(z)} e^{-itIm(z)} [I_0(t)e^{-t}]^d \right| \\ &\leq \left| \int_0^\infty dt\, e^{-tRe(z)} \right| \\ &= \left| -\frac{1}{Re(z)} e^{-tRe(z)} \Big|_0^\infty \right| \\ &= \frac{1}{Re(z)} \qquad < \infty \qquad \text{für Re}(z) > 0. \end{aligned} \tag{206}$$

Das Integral konvergiert für $Re(z) > 0$, und $g'(z)$ ist analytisch in der rechten Halbebene. Insbesondere für reelle positive z ist $g'(z)$ analytisch und strebt monoton gegen den Wert Null für $z \to \infty$. Die kritischen Eigenschaften des sphärischen Modells werden folglich durch das Verhalten von $g'(z)$ für kleine positive z bestimmt.

Man unterteilt den Integrationsbereich:

$$\begin{aligned} g'(z) &= \int_0^R dt\, \exp[-t(z+d)][I_0(t)]^d + \int_R^\infty dt\, \exp[-t(z+d)][I_0(t)]^d \\ &\equiv A(z) + B(z), \end{aligned} \tag{207}$$

wobei R eine positive Konstante ist. Für $z = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} A(0) &= \int_0^R dt\, e^{-td}[I_0(t)]^d \\ &\leq \int_0^R dt\, e^{-td} e^{td} \\ &= R \qquad < \infty. \end{aligned} \tag{208}$$

Da für große t

$$I_0(t) = \frac{e^t}{\sqrt{2\pi t}} \left[1 + \frac{1}{8t} + O(t^{-2}) \right] \tag{209}$$

gilt, erhält man für $B(0)$:

$$B(0) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}d}} \int_R^\infty \left[\frac{1}{t^{\frac{1}{2}d}} + \frac{d}{8t^{\frac{1}{2}d+1}} + O\left(\frac{1}{t^{\frac{1}{2}d+2}} \right) \right] dt. \tag{210}$$

Daraus folgt, daß das Integral $g'(0)$ (Gl. 204) für $d \leq 2$ divergiert und für $d > 2$ konvergiert:

$$\begin{aligned} g'(0) &= \infty \qquad \text{für } 0 < d \leq 2, \\ &< \infty \qquad \text{für } d > 2. \end{aligned} \tag{211}$$

Für $d > 2$ benötigt man im folgenden das Verhalten von $g'(0) - g'(z)$ für kleine z. Man differenziert zunächst $g'(z)$ und betrachtet die Ableitung an der Stelle $z = 0$:

$$\begin{aligned} |A'(0)| &= \left| -\int_0^R dt\, te^{-td}[I_0(t)]^d \right| \\ &\leq \int_0^R dt\, te^{-td} e^{td} \\ &= \frac{R^2}{2} \qquad < \infty, \end{aligned} \tag{212}$$

$$B'(0) = -\frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}d}} \int_R^\infty dt \left[\frac{1}{t^{\frac{1}{2}d-1}} + \frac{d}{8t^{\frac{1}{2}d}} + O\left(\frac{1}{t^{\frac{1}{2}d+1}} \right) \right]. \tag{213}$$

Daraus folgt für $g''(0)$:

$$\begin{aligned} g''(0) &= \infty \qquad \text{für } 0 < d \leq 4, \\ &< \infty \qquad \text{für } d > 4. \end{aligned} \tag{214}$$

Für $d < 4$ erhält man $g''(z)$ näherungsweise für kleine z, indem man in Gleichung (209) die Terme der Ordnung t^{-1} vernachlässigt und sie dann in die Ableitung von $g'(z)$ (Gl. (204)) einsetzt:

$$\begin{aligned} g''(z) &\approx -(2\pi)^{-\frac{1}{2}d} \int_0^\infty dt\, t^{1-\frac{1}{2}d} e^{-tz} \\ &\approx -(2\pi)^{-\frac{1}{2}d} \Gamma(2-d/2) z^{\frac{1}{2}d-2}. \end{aligned} \tag{215}$$

Dabei bezeichnet $\Gamma(x) \equiv \int_0^\infty dt\, t^{x-1} e^{-t}$ die Gamma-Funktion.

Um $g''(z)$ näherungsweise für $d = 4$ zu bestimmen, berechnet man zunächst $g'''(z)$. Nach Gleichung (204) gilt:

$$g'''(z) = \int_0^\infty dt\, t^2 e^{-tz} [I_0(t) e^{-t}]^4. \tag{216}$$

Unter Verwendung von Gleichung (209) und Vernachlässigung der Terme der Ordnung t^{-1} ergibt sich näherungsweise für $g(z)'''$:

$$g'''(z) \approx \frac{1}{(2\pi)^2 z} \qquad \text{für kleine } z. \tag{217}$$

Durch Integration von Gleichung (217) erhält man:

$$g''(z) \approx (2\pi)^{-2} \ln z \qquad \text{für } z \to 0. \tag{218}$$

Man definiert die positiven Koeffizienten A_d durch

$$\begin{aligned} A_d &= (2\pi)^{-\frac{1}{2}d} (d/2-1)^{-1} \Gamma(2-d/2) \qquad \text{für } 2 < d < 4, \\ &= (2\pi)^{-2} \qquad \text{für } d = 4, \\ &= -g''(0) \qquad \text{für } d > 4. \end{aligned} \tag{219}$$

Aus den Gleichungen (214), (215) und (218) folgt für kleine z:

$$\begin{aligned} g'(0) - g'(z) &\approx (2\pi)^{-\frac{1}{2}d} \Gamma(2-d/2) \int_0^z dz'\, z'^{\frac{1}{2}d-2} \\ &= A_d z^{\frac{1}{2}d-1} \qquad \text{für } 2 < d < 4, \\ g'(0) - g'(z) &\approx -\frac{1}{(2\pi)^2} \lim_{\epsilon \to 0+} \int_\epsilon^z dz'\, \ln z' \\ &= -A_4 \lim_{\epsilon \to 0+} [z \ln z - z - \epsilon \ln \epsilon + \epsilon] \\ &\approx A_4 z \ln(1/z) \qquad \text{für } d = 4, \\ g'(0) - g'(z) &\approx A_d z \qquad \text{für } d > 4. \end{aligned} \tag{220}$$

Bei der Berechnung der Näherungsformel für $d = 4$ wurde die Regel von de l'Hospital angewendet. Die Gleichung für $d > 4$ ergibt sich aus der Taylor-Entwicklung der Funktion $g'(z)$ um den Punkt 0.

8.2.3 Auftreten eines kritischen Punktes für $d > 2$

Man betrachtet den Fall, daß T und die Kopplungskonstante und somit auch K (Gl. (158)) feste Werte haben. Dann erhält man aus den Gleichungen (195) und (158) die Funktion $M(H)$ in Abhängigkeit vom Parameter z_0, der eine Funktion des äußeren Feldes h ist. Um das Verhalten dieser Funktionen zu verstehen, zeichnet man beide Seiten der Gleichung (193) als Funktion von z im nicht-negativen Wertebereich. Die Abbildung 16 zeigt zwei typische Graphen.

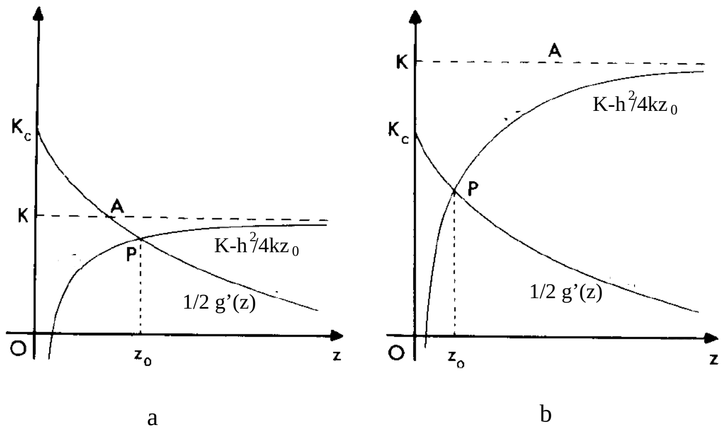


Abbildung 16: Graphische Darstellung der beiden Seiten der Gleichung (193) als Funktion von z. Der Schnittpunkt P entspricht der Lösung z_0 der Gleichung (193) [2].

Die z-Koordinate des Schnittpunktes P der beiden Kurven ist die Lösung z_0 der Gleichung (193). Unter der Voraussetzung, daß $h \neq 0$ ist, ist z_0 von Null verschieden und eine gerade analytische Funktion von h. Demzufolge ist M eine ungerade analytische Funktion von H (Gl. (195)), falls $H \neq 0$ ist. Geht h^2 gegen den Wert Null, strebt der Graph, der die linke Seite der Gleichung (193) repräsentiert, asymptotisch gegen die Stufenfunktion OKA (s. Abb. 16). Der Schnittpunkt der beiden Kurven bewegt sich im Koordinatensystem nach links, und seine Grenzposition ist der Schnittpunkt von OKA mit dem Graph von $\frac{1}{2}g'(z)$. Abhängig davon, ob die Grenzposition von P auf der horizontalen Linie KA oder auf der vertikalen Linie OK liegt, sind zwei Fälle zu unterscheiden. Man definiert K_c bzw. T_c durch

$$K_c = \frac{J}{kT_c} = \frac{1}{2}g'(0). \tag{221}$$

Der erste Fall tritt auf, falls $T > T_c$ ist. Der zweite Fall ergibt sich für $T < T_c$.

1. Fall: $T > T_c$

Nimmt man an, daß $T > T_c$ gilt, dann ist $K < K_c = \frac{1}{2}g'(0)$ (Abb. 16 a). Mit $h^2 \to 0$ geht $P \to A$, und aufgrund von Gleichung (193) strebt z_0 gegen einen von Null verschiedenen Wert w, der durch

$$\frac{1}{2}g'(w) = K \tag{222}$$

gegeben ist. Für ausreichend kleine Werte von h kann der Term $h^2/4Kz_0^2$ in Gleichung (193) als Störung betrachtet und die Gleichung iterativ gelöst werden. Damit ist z_0 eine von Null verschiedene, gerade Funktion von h. Aufgrund der Gleichungen (195) und (158) folgt dann, daß M eine ungerade Funktion von H an der Stelle $H = 0$ ist. Der Graph der Funktion hat dann die abgebildete Form (Abb. 17).

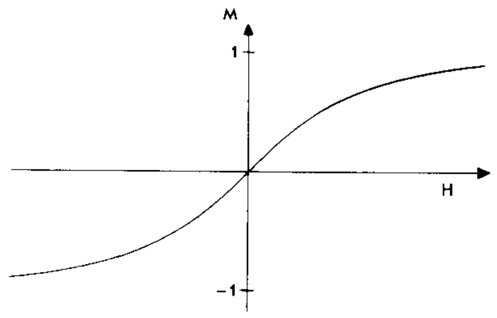


Abbildung 17: $M(H)$ für $T > T_c$ [2].

Für $h = 0$ tritt keine spontane Magnetisierung und damit auch kein Phasenübergang auf.

Wenn $d \leq 2$ ist, hat K_c einen unendlichen Wert (vgl. Gl.(211)). Deshalb ist K immer kleiner als K_c, so daß das sphärische Modell für $d \leq 2$ keinen Phasenübergang zeigt.

2. Fall: $T < T_c$

Für $d > 2$ hat K_c einen endlichen Wert, und aus $T < T_c$ folgt $K > K_c$. Zeichnet man die linke bzw. die rechte Seite von Gleichung (193) als Funktion von z unter der Bedingung $T < T_c$, ergeben sich Graphen der Form wie in Abbildung 16 b. Für $h^2 \to 0$ strebt der Schnittpunkt P gegen den Punkt $(0, K_c)$ und folglich z_0 gegen den Wert Null. Aus Gleichung (193) folgt unter Verwendung der Näherungsformeln (220):

$$\lim_{h \to 0} |h|/z_0 = [4K(K - K_c)]^{1/2}. \tag{223}$$

Aus den Gleichungen (195), (221) und (158) folgt dann:

$$\begin{aligned} \lim_{h \to 0} M &= \operatorname{sgn}(H) \frac{[K(K - K_c)]^{1/2}}{K} \\ &= \operatorname{sgn}(H) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2} \\ &\equiv \operatorname{sgn}(H) M_0. \end{aligned} \tag{224}$$

$M(H)$ hat einen Sprung an der Stelle $H = 0$ (s. Abb. 18).

Es tritt eine spontane Magnetisierung M_0 auf. Für $d > 2$ zeigt das sphärische Modell also ferromagnetisches Verhalten. Für $H = 0$ und $T = T_c$, wobei T_c durch Gleichung (221) definiert ist, tritt ein kritischer Punkt (Curie-Punkt) auf [2].

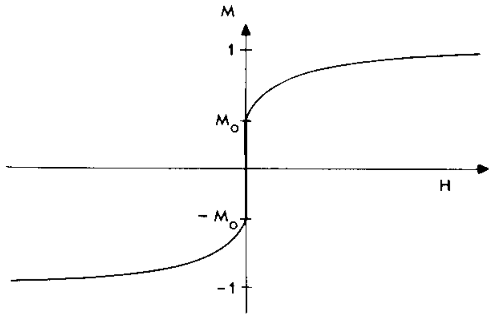


Abbildung 18: $M(H)$ für $T < T_c$ [2].

Die Bestimmung der kritischen Temperatur des sphärischen Modells ist mit Hilfe des verallgemeinerten Watson-Integrals[56]

$$W(d,\tau) \equiv (2\pi)^{-d} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\omega_1 \dots d\omega_d \left(1 - \frac{1}{\tau d} \sum_{j=1}^{d} \cos\omega_j \right)^{-1} \tag{225}$$

möglich [24]. Aufgrund der Definition (221) gilt:

$$\begin{aligned} \frac{2J}{kT_c} &= g'(0) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{1}{d} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} d\omega_1 \dots d\omega_d \frac{1}{1 - \frac{1}{d}\sum_{j=1}^{d} \cos\omega_j} \\ &= \frac{1}{d} W(d,1). \end{aligned} \tag{226}$$

Die Tabelle verzeichnet die kritische Temperatur des sphärischen Modells für $d = 1, \dots, 7$.[57]

Tabelle 5: Kritische Temperatur des sphärischen Modells in d Dimensionen.

d	1	2	3	4	5	6	7
$kT_c/2Jd$	0	0	0.6595	0.8068	0.871	0.900	0.916

Diese Resultate stimmen überein mit dem allgemeingültigen Theorem von Mermin-Wagner-Hohenberg:[58] In einem System mit kontinuierlicher Symmetrie kann (bei sehr allgemeinen Annahmen über die Art der Wechselwirkung) für $d \leq 2$ keine spontane Symmetriebrechung auftreten [18].

[56] S. Mattis [24] (S. 40-47) und die darin enthaltenen Referenzen.

[57] Die Tabelle wurde entnommen aus: Mattis [24] (S. 43).

[58] Einen Beweis dieses Theorems für das n-Vektor-Modell mit nächster Nachbarwechselwirkung findet man in: Itzykson und Drouffe [18] (S. 216 ff).

8.2.4 Die kritischen Exponenten α, β, γ und γ'

Innere Energie und kritische Exponenten

Man betrachtet Gleichung (199) für $H \to 0$ und $T < T_c$. M hat dann den Wert M_0 ($M_0 \neq 0$), so daß

$$u = u_- = \frac{1}{2}kT - Jd \tag{227}$$

gilt. Für $T > T_c$ strebt M gegen den Wert Null. Aufgrund der Gleichung (195) strebt H/M gegen $2Jw$, wobei w durch Gleichung (222) gegeben ist. Folglich gilt:

$$u = u_+ = \frac{1}{2}kT - Jd - Jw. \tag{228}$$

Die innere Energie u, die im Bereich tiefer Temperaturen $T < T_c$ durch Gleichung (227) gegeben ist, ist analytisch für $T = T_c$. Die Definition der kritischen Exponenten α und α' (30) beruht auf der Annahme, daß für $T \to T_{c+}$ bzw. $T \to T_{c-}$ die spezifische Wärme ein divergentes Verhalten zeigt, das durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Es kann jedoch der Fall auftreten, daß die spezifische Wärmekapazität für $T \to T_{c+}$ bzw. $T \to T_{c-}$ endlich bleibt und sie dennoch keine analytische Funktion für $T = T_c$ ist. Dies gilt z.B., wenn die Funktion für die kritische Temperatur einen Sprung hat.[59] Um einen Exponenten zu erhalten, der ein solches Verhalten charakterisiert, geht man folgendermaßen vor:

Man bezeichnet die freie Energie ohne äußeres Magnetfeld im Temperaturbereich $T > T_c$ bzw. $T < T_c$ mit $f_+(0,T)$ und $f_-(0,T)$ und setzt diese Funktionen analytisch in die komplexe Ebene bzgl. der Variablen T fort. Den singulären Teil der freien Energie, aus dem die kritischen Exponenten abgeleitet werden können, definiert man durch

$$f_s(0,T) = f_+(0,T) - f_-(0,T) \tag{229}$$

und entsprechend den singulären Teil der inneren Energie durch

$$u_s(T) = u_+(T) - u_-(T). \tag{230}$$

In unmittelbarer Umgebung der kritischen Temperatur kann dieser Teil der freien Energie in der Regel durch ein Potenzgesetz beschrieben werden. α kann definiert werden durch

$$f_s(0,T) \sim t^{2-\alpha} \qquad \text{für } t \to 0. \tag{231}$$

Da

$$\begin{aligned} u(H,T) &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T}[f(H,T)/T] \\ &= f(H,T) - T\frac{\partial f(H,T)}{\partial T} \end{aligned}$$

gilt, folgt unter Verwendung der Definition (231) für die spezifische Wärmekapazität:

$$\begin{aligned} c(H,T) &= \frac{\partial}{\partial T}u(H,T) \\ &= -T\frac{\partial^2 f(H,T)}{\partial T^2} \\ &\sim T_c t^{-\alpha} + t^{1-\alpha}. \end{aligned}$$

[59] Vgl. die Definition der kritischen Exponenten in: Binney et al. [4] (S. 6/7).

Für kleine t gilt dann:[60]

$$u_s(T) \sim t^{1-\alpha}. \tag{232}$$

Setzt man die Resultate für u_- (227) und u_+ (228) in die Gleichung (230) für $T > T_c$ ein, erhält man

$$u_s(T) = -Jw. \tag{233}$$

Aus den Gleichungen (220), (221) und (222) folgt, daß w für $t \to 0$ gegen den Wert Null strebt. Es gilt:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}g'(0) - \frac{1}{2}g'(w) &= \frac{J}{kT_c} - \frac{J}{kT} \\ &= \frac{J}{kT_c}\frac{t}{1+t} \\ &\approx \frac{J}{kT_c}t. \end{aligned} \tag{234}$$

Daraus folgt unter Verwendung der Näherungen für $g'(0) - g'(w)$ (Gl. (220)) für das asymptotische Verhalten von w:

$$\begin{aligned} w &\sim t^{2/(d-2)} \qquad \text{für } 2 < d < 4 \\ &\sim t/\ln(t^{-1}) \qquad \text{für } d = 4 \\ &\sim t \qquad \text{für } d > 4. \end{aligned} \tag{235}$$

Die Beziehung (232) wird erfüllt für $d \neq 4$ durch

$$\begin{aligned} \alpha &= -(4-d)/(d-2) \qquad \text{für } 2 < d < 4 \\ &= 0 \qquad \text{für } d > 4. \end{aligned} \tag{236}$$

Spontane Magnetisierung und der kritische Exponent β

Für die spontane Magnetisierung des sphärischen Modells gilt nach Gleichung (224):

$$M_0 = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{237}$$

Aus dem Vergleich dieses Ergebnisses mit der Definition des kritischen Exponenten β (Gl. (33)) folgt, daß

$$\beta = 1/2 \tag{238}$$

ist.[61]

Für die magnetische Suszeptibilität gilt nach den Gleichungen (2) und (6):

$$\chi(H,T) = \frac{\partial M(H,T)}{\partial H}. \tag{239}$$

[60] Da die innere Energie pro Gitterplatz u_s in der Regel beschränkt ist, gilt für den Exponenten α: $\alpha \leq 1$.

[61] Der hier berechnete Wert für β stimmt mit dem Wert überein, der sich aus der Molekularfeld-Theorie ergibt.

Differenzieren von Gleichung (196) und Verwendung der Gleichung (195) ergibt:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial H}[2J(1-M^2)] = \frac{\partial}{\partial H}[kTg'(H/2JM)] \\ \Leftrightarrow \quad & -\frac{8J^2M^2}{kTg''(H/2JM)} = \chi^{-1} - \frac{H}{M} \\ \Leftrightarrow \quad & \chi^{-1} = 2Jz_0 - 8JKM^2/g''(z_0). \end{aligned} \tag{240}$$

Betrachtet man im Temperaturbereich $T > T_c$ den Grenzübergang $H \to 0$, strebt M gegen den Wert Null und z_0 gegen w. Demnach gilt

$$\chi^{-1} = 2Jw. \tag{241}$$

Aus den Gleichungen (235) folgt, daß χ gegen unendlich strebt für $T \to T_{c+}$. Falls $d \neq 4$ ist, kann das asymptotische Verhalten durch Potenzgesetze von der Form (31) mit

$$\begin{aligned} \gamma \quad & = 2/(d-2) \qquad && \text{für } 2 < d < 4 \\ & = 1 && \text{für } d > 4 \end{aligned} \tag{242}$$

beschrieben werden. Andererseits gilt für $T < T_c$ und $H \to 0$, daß z_0 gegen den Wert Null strebt. Für $d \leq 4$ ist $g''(0)$ unendlich gemäß Gleichung (214). Aufgrund der Gleichung (240) ergibt sich dann

$$\chi \to \infty \qquad \text{für } H \to 0. \tag{243}$$

Für $d \leq 4$ ist die Suszeptibilität ohne äußeres Magnetfeld für alle Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur unendlich. Die Definition für den kritischen Exponenten γ' (31) ist nicht anwendbar. Für $d > 4$ nimmt $g''(0)$ endliche Werte an und nach Gleichung (240) erhält man

$$\chi^{-1} = -8JKM_0^2/g''(0). \tag{244}$$

Demnach ist χ für kleine t proportional zu M_0^{-2}. Aufgrund von Gleichung (224) gilt dann:

$$\chi \sim t^{-1}.$$

Folglich kann das Verhalten von χ für kleine t durch ein Potenzgesetz der Form (31) beschrieben werden mit

$$\gamma' = 1 \qquad \text{für } d > 4. \tag{245}$$

8.2.5 Kritische Zustandsgleichung

Unter Verwendung der Definition (221) nimmt die Zustandsgleichung (196) folgende Form an:

$$\begin{aligned} g'(0) - g'(H/2JM) &= \frac{2J}{kT_c} + \frac{2J}{kT}(M^2 - 1) \\ &= 2J(M^2 + t)/kT. \end{aligned} \tag{246}$$

Für kleine Werte von H und $t \equiv \frac{T-T_c}{T_c}$ kann T auf der rechten Seite der Gleichung durch T_c ersetzt werden. Die linke Seite kann näherungsweise durch die Gleichungen (220) ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} A_d \left(\frac{H}{2JM}\right)^{\frac{1}{2}d-1} &\approx 2K_c(M^2+t) \qquad \text{für } 2<d<4, \\ A_d \frac{H}{2JM} &\approx 2K_c(M^2+t) \qquad \text{für } d>4. \end{aligned}$$

Das Auflösen der Gleichungen nach H ergibt:

$$\begin{aligned} H &\approx 2JM\left[2K_c(M^2+t)/A_d\right]^{2/d-2} \\ &\approx 2JMM^{\frac{2+d}{d-2}-1}\left[2K_c\left(1+\frac{t}{M^2}\right)/A_d\right]^{2/(d-2)} \qquad \text{für } 2<d<4, \\ H &\approx (4JK_c/A_d)M(M^2+t) \\ &\approx (4JK_c/A_d)MM^2\left(1+\frac{t}{M^2}\right) \qquad \text{für } d>4. \end{aligned} \tag{247}$$

Die Größen J, K_c und A_d sind Konstanten, so daß die Zustandsgleichung von der Form

$$H/kT_c = M|M|^{\delta-1}h_s(t|M|^{-1/\beta}) \tag{248}$$

ist. Dabei ist $\beta = 1/2$ in Übereinstimmung mit Gleichung (238). Für δ gilt:

$$\begin{aligned} \delta &= (d+2)/(d-2) \qquad \text{für } 2<d<4 \\ &= 3 \qquad \text{für } d>4. \end{aligned} \tag{249}$$

Die Skalierungsfunktion h_s kann unter Verwendung der Resultate (242) und Vernachlässigung der multiplikativen Konstanten bestimmt werden. Es gilt:

$$h_s(t|M|^{-1/\beta}) = (1+t|M|^{-1/\beta})^\gamma, \tag{250}$$

falls $d \neq 4$ ist. Die Voraussagen über die Form der kritischen Zustandsgleichung, die sich aus der Skalierungs-Hypothese[62] ergeben, sind im sphärischen Modell erfüllt. Folglich sollten auch die Skalierungsrelationen zwischen den kritischen Exponenten

$$\gamma = \gamma' = \beta(\delta-1) \tag{251}$$

und

$$\alpha + 2\beta + \gamma' = 2 \tag{252}$$

erfüllt sein.[63] Das Einsetzen der Ergebnisse des Abschnitts 8.2.4 und des Resultats (249) in die Gleichungen (251) und (252) zeigt, daß die kritischen Exponenten des sphärischen Modells die Skalierungs-Relationen erfüllen.

[62] Engl.: scaling hypothesis.

[63] Die Skalierungs-Hypothese besagt, daß das experimentell beobachtbare Verhalten eines Systems in der Nähe des kritischen Punktes durch eine vereinfachte Form der thermodynamischen Potentiale beschrieben werden kann. Die Skalierungs-Hypothese führt zu Relationen zwischen den kritischen Exponenten und spezielle Voraussagen über die Form der Zustandsgleichung. Eine nähere Erläuterung der Skalierungs-Hypothese findet man in: Stanley [31] (Kapitel 11).

Für $d < 4$ variieren die Exponenten mit Ausnahme von β mit der Dimension, während sie für $d > 4$ die klassischen konstanten Werte annehmen. Es wird allgemein angenommen, daß dies auch für die kritischen Exponenten des Ising-Modells zutrifft, allerdings mit anderen Exponenten für $d < 4$. Tabelle 6 enthält eine Zusammenstellung der kritischen Exponenten, die sich für das sphärische Modell in drei Dimensionen, für das Ising-Modell in zwei bzw. drei[64] Dimensionen und für die Molekularfeld-Näherung ergeben.[65]

Tabelle 6: Kritische Exponenten des sphärischen Modells, des Ising-Modells und der Molekularfeld-Näherung.

	sphärisches Modell $d = 3$	Ising-Modell $d = 2$	Ising-Modell $d = 3$	Molekularfeld-Näherung
α	-1	0(log)	$0.119 \pm .006$	0
β	$1/2$	$1/8$	$0.326 \pm .004$	$1/2$
γ	2	$7/4$	$1.239 \pm .003$	1
δ	5	15	$4.80 \pm .05$	3
η	0	$1/4$	$0.024 \pm .007$	0
ν	1	1	$0.627 \pm .002$	$1/2$

8.3 Analogie zwischen sphärischem Modell und idealem Bosegas

Bei der beschriebenen Behandlung des sphärischen Modells enthält der Hamiltonoperator des Modells (Gl. (155)) ein symmetriebrechendes Feld ($h \neq 0$). Die Lösung des sphärischen Modells erfolgt auch häufig ohne Einführung eines solchen Feldes. Um die für $T = T_c$ ($d > 2$) auftretende Singularität mathematisch zu behandeln, wird der Zustand mit Impuls Null gesondert betrachtet.

Bei der Berechnung der Zustandssumme (Abschnitt 8.2.1) wurde die Summe (Gl. (176)) durch das Integral (Gl. (177)) ersetzt. Für $z_0 > 0$ (Gl. (178)), d.h. für $T > T_c$, ist dies möglich, da die Summe keinen singulären Term enthält.[66] Für $d > 2$ hat das sphärische Modell eine endliche kritische Temperatur und somit eine nicht-triviale Tieftemperaturphase. Für $z_0 = 0$ (Gl. (178)) wird der zum kleinsten Eigenwert

$$\lambda_0(\omega_1 = \ldots = \omega_d = 0) = a + is - Kd \tag{253}$$

gehörende Term in der Summe (Gl. (176)) singulär. Das Integral (Gl. 177) unterscheidet sich dann von der Summe. Bevor der thermodynamische Limes ausgeführt wird, spaltet man die Summe (Gl. (176)) in den Term $\ln \lambda_0$, den man separat behandelt, und den Rest

[64] Die Bestimmung der Exponenten β, γ und δ für das dreidimensionale Ising-Modell erfolgt durch Anwendung der Monte-Carlo-Methode. Mit diesen Werten berechnet man α, δ und η unter Verwendung der Skalierungs-Relationen.

[65] Auf eine Betrachtung der Korrelations-Exponenten ν und η, die in Abschnitt 4.4 definiert wurden, wird hier verzichtet. Die Daten der Tabelle wurden entnommen aus: Binney et al. [4] (S. 82).

[66] Falls ein symmetriebrechendes Feld vorhanden ist, ist die Ungleichung $z_0 > 0$ immer erfüllt.

der Summe auf, dessen Wert man im thermodynamischen Limes durch das Integral (Gl. 177) bestimmt. Folglich wird die Gleichung (193) für $T \leq T_c$ ($d > 2$ und $h = 0$) durch

$$\frac{J}{kT} = \frac{1}{2Nz_0} + \frac{1}{2}g'(z_0) \tag{254}$$

ersetzt. Drückt man $g'(z_0)$ (Gl. (200))in Gleichung (254) durch das Watson-Integral (225)

$$g'(z_0) = \frac{1}{z_0 + d}W(d,\tau) \tag{255}$$

mit $\tau = \frac{z_0+d}{d}$ aus, nimmt Gleichung (254) folgende Form an:

$$\frac{1}{2}kT\frac{1}{N(\tau-1)} + \frac{1}{2}kT\tau^{-1}W(d,\tau) = Jd. \tag{256}$$

Im zweiten Term kann $\tau = 1$ ($z_0 = 0$) gesetzt werden und $W(d,1)$ mit Hilfe der Gleichung für die kritische Temperatur (Gl. (226)) eliminiert werden:

$$\frac{1}{2}kT\frac{1}{N(\tau-1)} + Jd\frac{T}{T_c} = Jd. \tag{257}$$

Um die physikalische Bedeutung des ersten Terms zu verstehen, betrachtet man die Darstellung der Spins $\sigma_0, \ldots, \sigma_{N-1}$ im Impulsraum. Die Spins $\sigma_0, \ldots, \sigma_{N-1}$ sind dann als Summe von Normalmoden gegeben:

$$\sigma_j = N^{-1/2}\sum_{\omega=0}^{N-1} x_\omega \exp\left(\frac{-2\pi i\omega j}{N}\right) \tag{258}$$

mit $j = 0, \ldots, N-1$. Für die Amplituden $x_\omega = x^*_{-\omega}$ der Normalmoden $\exp\left(\frac{2\pi i\omega j}{N}\right)$ gilt:

$$x_\omega = N^{-1/2}\sum_{j=0}^{N-1} \sigma_j \exp\left(\frac{2\pi i\omega j}{N}\right). \tag{259}$$

Für die Summe über die N-Spins einer Konfiguration gilt:

$$\sum_{j=0}^{N-1} \sigma_j = N^{1/2}x_0, \tag{260}$$

wobei x_o die Amplitude der Mode mit Impuls Null bezeichnet. Im sphärischen Modell gilt für die thermischen Mittelwerte der Amplitudenquadrate der Normalmoden:[67]

$$\langle x_\omega^2\rangle = \frac{1}{2\lambda_\omega}, \tag{261}$$

wobei λ_ω ($\omega = 0, \ldots, N-1$) die Eigenwerte der $N \times N$-Matrix $\mathbf{V}$ sind, die die Wechselwirkung der Spins beschreibt (Gl. (172)). Insbesondere gilt für das Amplitudenquadrat der Mode mit Impuls Null:

$$\begin{aligned}\langle x_0^2\rangle &= \frac{1}{2\lambda_0(\omega_1 = \ldots = \omega_d = 0)} \\ &= \frac{1}{2(a + is - Kd)} \\ &= \frac{kT}{2Jd(\tau-1)}\end{aligned} \tag{262}$$

[67]Vgl. Mattis [24] (S. 36).

mit $K \equiv \frac{J}{kT}$ und $\tau \equiv \frac{z+d}{d}$. Folglich definiert man den Ordnungsparameter M_0[68] durch

$$NM_0^2 \equiv \langle x_0^2 \rangle = \frac{kT}{2Jd(\tau-1)}. \tag{263}$$

Setzt man die Definition (263) in Gleichung (257) ein, erhält man M_0 in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$|M_0| = \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \tag{264}$$

Im Impulsraum hat die sphärische Bedingung (156) folgende Form:

$$\begin{aligned} & \langle x_0^2 \rangle + \sum_{\omega=1}^{N-1} \langle x_\omega^2 \rangle = N \\ \Leftrightarrow \quad & \frac{kT}{2Jd(\tau-1)} + \frac{kT}{2Jd\tau} \sum_{\substack{\omega_1,\ldots,\omega_d \\ \omega_1=\ldots=\omega_d \neq 0}} \frac{1}{1 - \frac{1}{\tau d}\sum_{j=1}^d \cos\omega_j} = N, \end{aligned} \tag{265}$$

wobei in der Summe $\sum_{\substack{\omega_1,\ldots,\omega_d \\ \omega_1=\ldots\omega_d \neq 0}}$ alle Kombinationen der ω_j mit Ausnahme von $\omega_1 = \ldots = \omega_d = 0$ berücksichtigt werden. Für $T > T_c$ wird die Bedingung (265) für unterschiedliche Temperaturen T durch Variation von τ ($\tau > 1$) erfüllt. Jedes $\langle x_\omega^2 \rangle$ ist von Ordnung Eins (einschließlich $\langle x_0^2 \rangle$). Für $T = T_c$ nimmt τ in der Summe $\sum_{\omega_1=1}^{N-1} \langle x_\omega^2 \rangle$ seinen minimalen Wert ($\tau = 1$) an. Damit die sphärische Bedingung (265) auch im Temperaturbereich $T < T_c$ erfüllt ist, muß $\langle x_0^2 \rangle$ anwachsen ($\langle x_0^2 \rangle \sim O(N)$). Nach Gleichung (265) gilt:

$$\langle x_0^2 \rangle = N - \sum_{\omega=1}^{N-1} \langle x_\omega^2 \rangle. \tag{266}$$

Daraus folgt unter Verwendung der Gleichungen (263) und (264):

$$\sum_{\omega=1}^{N-1} \langle x_\omega^2 \rangle = N \frac{T}{T_c} \qquad \text{für } T < T_c. \tag{267}$$

Mit abnehmender Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit der Spin-Konfigurationen mit von Null verschiedenem Impuls ab. Für $T = 0$ befindet sich das System im Zustand mit Impuls Null, d.h. im Zustand geringster Energie, in dem alle Spins parallel ausgerichtet sind. Kleine Änderungen der hier angegebenen Wechselwirkungen können dazu führen, daß das Verhalten in der Nähe von $T = 0$ wesentlich abgeändert ist.[69]

Bei der Berechnung der physikalischen Größen des idealen Bose-Gases im thermodynamischen Limes findet die hier beschriebene Vorgehensweise, d.h. die separate Behandlung des Zustandes mit Impuls Null, ebenfalls Anwendung (vgl. Anhang C) [24].

[68] In einem magnetischen System ist der Ordnungsparameter üblicherweise definiert als die spontane Magnetisierung pro Spin (vgl. Gl. (41)). Da hier kein äußeres Feld vorhanden ist, kann diese Definition nicht angewendet werden (vgl. Gl. (42)). Als Ordnungsparameter benutzt man hier: $M_0^2 \equiv \left\langle \left(\frac{\sum_{j=0}^{N-1} \sigma_j}{N} \right)^2 \right\rangle$.

[69] Dies gilt auch für Bose-Gase. Berücksichtigt man, abweichend vom idealisierten Fall, Wechselwirkungen zwischen den Bosonen, weist der Grundzustand eine geringere Besetzung in der Nähe von $T = 0$ auf [15].

9 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt einige grundlegende Eigenschaften der Phasenübergänge und stellt Methoden für ihre theoretische Beschreibung vor. Insbesondere enthält die Arbeit eine detaillierte Darstellung der exakten Lösung des sphärischen Modells.

Nach einer Erläuterung des Begriffs des Phasenübergangs an alltäglichen physikalischen Beispielen wurden diskontinuierliche und kontinuierliche Phasenübergänge unterschieden. Allgemein definiert man Phasenübergänge dadurch, daß die freie Energie im thermodynamischen Limes als Funktion ihrer Parameter ein nicht-analytisches Verhalten zeigt.

Anhand der durch die Maxwell-Konstruktion modifizierten van der Waals'schen Zustandsgleichung wurde der Phasenübergang flüssig→gasförmig als ein Beispiel für einen diskontinuierlichen Phasenübergang vorgestellt (Kapitel 3). Das van der Waals'sche System beschreibt viele wesentliche Züge der Phasenübergänge flüssig→gasförmig realer Systeme. Die Darstellung in den sich anschließenden Kapiteln konzentrierte sich auf kontinuierliche Phasenübergänge.

In Kapitel 4 wurden einige fundamentale Kennzeichen und Konzepte zur Beschreibung der kontinuierlichen Phasenübergänge erklärt. In der Regel sind kontinuierliche Phasenübergänge mit der spontanen Brechung der Symmetrie in der Tieftemperaturphase verbunden. Um die Strukturänderung bei kontinuierlichen Phasenübergängen quantitativ zu beschreiben, wurde ein Ordnungsparameter definiert. Während sich der Ordnungsparameter für einen diskontinuierlichen Phasenübergang sprunghaft ändert, ist seine Änderung bei einem kontinuierlichen Phasenübergang stetig. Der Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Zustandsgrößen von ihren kritischen Werten kann in der Nähe des kritischen Punktes durch Potenzgesetze beschrieben werden. Diese bestimmen das singuläre Verhalten der Ableitungen der freien Energie nach ihren Parametern. Das Auftreten von Potenzgesetzen (die jeweiligen Potenzen sind durch die kritischen Exponenten gegeben) resultiert daraus, daß in der Nähe des kritischen Punktes im System jede Längenskala verlorengeht. Die kritischen Exponenten sind universelle Größen in dem Sinne, daß ihre Werte nur von der vorliegenden Symmetrie, der Dimension des Systems und des Ordnungsparameters und wenigen anderen globalen Eigenschaften abhängen, nicht aber von den Details der mikroskopischen Wechselwirkung.

Der physikalische Grund für das nicht-analytische Verhalten der freien Energie ist das starke Anwachsen der Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes. Strebt die Temperatur gegen ihren kritischen Wert, wächst die Korrelationslänge bei kontinuierlichen Phasenübergängen über alle Grenzen.[70] Dies bedeutet, daß unendlich viele Freiheitsgrade stark miteinander gekoppelt sind. Um quantitative Aussagen auf mikroskpischer Ebene möglich zu machen, wurden Korrelationsfunktionen eingeführt.

Ein tieferes Verständnis der bei Phasenübergängen auftretenden Symmetriebrechung ermöglicht die phänomenologische Landau-Theorie, die auf viele Phasenübergänge angewendet werden kann (Kapitel 5). Sie beschreibt die thermodynamischen Zustandsfunktionen in der Umgebung des kritischen Punktes näherungsweise als Funktionen der Temperatur (evtl. des chemischen Potentials oder eines äußeren Feldes) mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung, die vom Ordnungsparameter abhängt. In der Landau-Theorie bleiben Fluktuationen unberücksichtigt (die Landau-Ginzburg-Verallgemeinerung, die Fluktuationen näherungsweise einschließt, wurde nicht besprochen). Deshalb kann mit dieser Theorie die

[70]Im Gegensatz dazu bleibt die Korrelationslänge bei diskontinuierlichen Phasenübergängen endlich.

Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes in niedrigen Raumdimensionen nur näherungsweise beschrieben werden.

Bei der Untersuchung von Phasenübergängen kommt einfachen Modellen eine zentrale Bedeutung zu. Da die kontinuierlichen Phasenübergänge durch das Phänomen der Universalität gekennzeichnet sind, besteht die berechtigte Annahme, daß mit den für einfache Modelle berechneten kritischen Exponenten das Verhalten eines realen Systems in gewissen Bereichen exakt beschrieben werden kann, falls das Modell und das reale System sich in derselben Universalitätsklasse befinden. Eines der einfachsten Modelle zur Beschreibung von Phasenübergängen ist das Ising-Modell, das nicht nur historisch eine wichtige Rolle beim Verständnis von Phasenübergängen gespielt hat, sondern als physikalisch sinnvolles Modell auch heute noch eine zentrale Stellung in der Phänomenologie einnimmt. Seine Definition und seine Lösung in einer räumlichen Dimension wurden ausführlich erläutert (Kapitel 6).

Da die Berechnung der Zustandssumme selbst für einfache Hamiltonoperatoren, wie z. B. für den des Ising-Modells in drei Dimensionen, sehr schwierig oder unmöglich ist, werden Näherungsmethoden erforderlich. In Kapitel 7 wurden zwei Näherungsmethoden anhand des Ising-Modells erklärt. Die Molekularfeld-Theorie beruht auf der Idee, ein bestimmtes Teilchen zu betrachten und anzunehmen, daß die benachbarten Teilchen ein mittleres Feld bilden, das auf das ausgewählte Teilchen wirkt. Man versucht damit, das Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem zu reduzieren. Da in der Theorie Fluktuationen keine Berücksichtigung finden, wird sie für ein- und zweidimensionale Systeme in der kritischen Region ungenau.[71] Sie ist jedoch insofern erfolgreich, als sie für (hypothetische) Systeme, deren räumliche Dimension größer als vier ist, die kritischen Exponenten exakt angibt und die Phasendiagramme dreidimensionaler Systeme qualitativ richtig bestimmt.

Die modernste Methode mit den größten Perspektiven für die Untersuchung kritischer Phänomene ist die Methode der Renormierungsgruppe (RG), die auf der Annahme beruht, daß ein System am kritischen Punkt unter Skalentransformationen invariant wird. Mit den RG-Techniken können langreichweitige Fluktuationen berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wurden einige grundlegende Ideen der RG zunächst am eindimensionalen Ising-Modell veranschaulicht, bevor eine Behandlung des zweidimensionalen Modells erfolgte.

Das sphärische Modell stellt eine vereinfachende Modifikation des Ising-Modells dar, bei dem die diskrete Z_2-Symmetrie durch eine kontinuierliche $O(n)$-Symmetrie ($n \to \infty$) ersetzt wird. Es kann für beliebige Raumdimensionen sowohl in einem äußeren Feld als auch ohne ein solches gelöst werden. Für $d \leq 2$ zeigt das Modell in Übereinstimmung mit dem Theorem von Mermin-Wagner-Hohenberg keinen Phasenübergang. Für den in drei Dimensionen auftretenden Phasenübergang wird die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Größen durch nicht-klassische Exponenten beschrieben. Für $d > 4$ nehmen die Exponenten die konstanten klassischen Werte an. Die Skalierungs-Hypothese und die aus ihr folgenden Relationen zwischen den kritischen Exponenten sind im sphärischen Modell erfüllt. Die Lösung erfolgt mit Hilfe der Sattelpunktmethode und unter Verwendung der modifizierten Besselfunktion. Ein interessanter Aspekt des kritischen Verhaltens des sphärischen Modells besteht darin, daß es dem des idealen Bose-Gases gleicht. Unterhalb der kritischen Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der räumlich

[71] Dies trifft, wie bereits erwähnt wurde, auch auf die Landau-Theorie zu, die eine spezielle Form der Molekularfeld-Theorie ist.

konstanten Spin-Konfiguration gegenüber derjenigen für das Auftreten der räumlich modulierten Spin-Konfigurationen (Abschnitt 8.3) sehr große Werte an. Der Phasenübergang des sphärischen Modells kann qualitativ als ein Kondensations-Phänomen betrachtet werden.

A Bestimmung der Eigenwerte einer zyklischen Matrix

Man betrachtet die zyklische Matrix $\mathbf{M}$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} c_0 & c_1 & c_2 & \dots & c_{N-2} & c_{N-1} \\ c_{N-1} & c_0 & c_1 & \dots & c_{N-3} & c_{N-2} \\ c_{N-2} & c_{N-1} & c_0 & \dots & c_{N-4} & c_{N-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ c_1 & c_2 & c_3 & \dots & c_{N-1} & c_0 \end{pmatrix}. \tag{268}$$

Für die Eigenvektoren $\vec{v}$ und die Eigenwerte λ der Matrix $\mathbf{M}$ gilt:

$$\mathbf{M}\vec{v} = \lambda\vec{v}. \tag{269}$$

Die Eigenvektoren zyklischer Matrizen sind ebene Wellen. Für die s-te Komponente des k-ten Eigenvektors gilt:

$$v_{ks} = \omega^{ks} \tag{270}$$

mit $\omega = e^{\frac{2\pi i}{N}}$. Für die Elemente M_{js} der Matrix $\mathbf{M}$ gilt:

$$M_{js} = c_{s-j}, \tag{271}$$

wobei alle Indizes die Werte $0, 1, \dots, N-1 \bmod N$ annehmen. Aus den Gleichungen (269), (270) und (271) können die Eigenwerte bestimmt werden:

$$\begin{aligned} \sum_{s=0}^{N-1} c_{s-j}\omega^{ks} &= \sum_{s=0}^{N-1} M_{js}v_{ks} = \sum_{s'=0}^{N-1} c_{s'}\omega^{k(s'+j)} \\ &= \omega^{kj}\sum_{s'=0}^{N-1} c_{s'}\omega^{ks'} \equiv v_{kj}\lambda_k \end{aligned} \tag{272}$$

mit $s' = s - j$. Nimmt man nun an, daß die Matrix $\mathbf{M}$ nicht nur zyklisch, sondern auch symmetrisch ist, gilt $c_k = c_{N-k}$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \lambda_k &= c_0 + \sum_{s=1}^{\frac{N}{2}-1} c_s\left(\omega^{ks} + \omega^{k(N-s)}\right) + c_{N/2}\omega^{k\frac{N}{2}} \\ &= c_0 + 2\sum_{s=1}^{\frac{N}{2}-1} c_s \cos\left(\frac{2\pi ks}{N}\right) + c_{N/2}\cos(k\pi) \quad \text{für } N \text{ gerade,} \end{aligned} \tag{273}$$

da $\omega^{kN} = 1$. Es gilt offensichtlich, daß $\lambda_k = \lambda_{N-k}$ ist, falls N gerade ist. Demnach tritt jeder Eigenwert zweimal auf, ausgenommen λ_0 und $\lambda_{N/2}$.

Für die Einträge der zyklischen, symmetrischen $N \times N$-Matrix $\mathbf{M}$, die im sphärischen und Gaußschen Modell die Wechselwirkung zwischen Paaren von nächsten Nachbarn auf einem Gitter mit N Plätzen und periodischen Randbedingungen beschreibt, gilt:

$$M_{js} = \begin{cases} \frac{K}{2} & \text{falls } \sigma_j \text{ und } \sigma_s \text{ nächste Nachbarn sind} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Für ein eindimensionales Gitter sind dann nach Gleichung (271) alle Matrixeinträge bis auf c_1 und c_{N-1}, die den Wert $K/2$ haben, gleich Null. Dann gilt für die Eigenwerte nach Gleichung (273):

$$\lambda_k = K \cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right). \tag{274}$$

Im zweidimensionalen Raum betrachtet man ein rechteckiges Gitter mit n_1 Plätzen in einer Reihe und n_2 Reihen. Der i-te Platz ist bestimmt durch das Zahlenpaar (p, q) und durch die räumlichen Koordinaten (x, y). Die Gitterkonstante bezeichnet man mit a. Es gilt:

$$\begin{aligned} x &= pa, \\ y &= qa, \\ i &= p + qn_1, \end{aligned}$$

wobei $p = 0, 1, \ldots, n_1 - 1$ ist und $q = 0, 1, \ldots, n_2 - 1$.

Im zweidimensionalen Fall sind die Einträge $c_1, c_{n_1}, c_{N-n_1}, c_{N-1}$ gleich $K/2$, während alle übrigen Einträge der Matrix den Wert Null haben. Folglich gilt:

$$\lambda_k = K(\cos\frac{2\pi k}{N} + \cos\frac{2\pi n_1 k}{N}). \tag{275}$$

Das dreidimensionale Gitter umfaßt n_1 Plätze in einer Reihe, n_2 Reihen in einer Ebene und n_3 Ebenen. Jeder Platz i ist gekennzeichnet durch das Zahlentripel (p, q, s) und durch die räumlichen Koordinaten (x, y, z). Es gilt:

$$\begin{aligned} i &= p + qn_1 + sn_1n_2, \\ x &= pa, \\ y &= qa, \\ z &= sa, \end{aligned}$$

wobei $p = 0, 1, \ldots, n_1 - 1$ ist, $q = 0, 1, \ldots, n_2 - 1$ und $s = 0, 1, \ldots, n_3 - 1$. Für die Einträge der Matrix $\mathbf{M}$, die die Wechselwirkung in drei Dimensionen beschreibt, gilt

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{n_1} = c_{n_1 n_2} = c_{N-n_1 n_2} \\ &= c_{N-n_1} = c_{N-1} = K/2. \end{aligned}$$

Die übrigen c_i haben den Wert Null.

Für die Eigenwerte gilt dann nach Gleichung (273):

$$\lambda_k = K(\cos\frac{2\pi k}{N} + \cos\frac{2\pi n_1 k}{N} + \cos\frac{2\pi n_1 n_2 k}{N}). \tag{276}$$

B Berechnung des Grenzwertes $\lim_{N\to\infty} N^{-1}\sum_{k=0}^{N-1}\ln(a+is-\lambda_k)$

Bei der Berechnung der freien Energie des Gaußschen Modells (Abschnitt 8.1) und des sphärischen Modells (Abschnitt 8.2.1) wird bei der Summation über die Eigenwerte λ_k im thermodynamischen Limes der obige Grenzwert benötigt. Die Rechnung für das ein- und zweidimensionale Gitter werden im folgenden detailliert angegeben. Die Vorgehensweise beruht auf der Darstellung von Berlin und Kac [3]. Man betrachtet zunächst die Summe

$$S(f) = \lim_{N\to\infty} N^{-1}\sum_{k=0}^{N-1} f(\tilde{\lambda}_k). \tag{277}$$

Dabei ist $f(\tilde{\lambda}_k)$ eine Funktion der $\tilde{\lambda}_k \equiv \frac{\lambda_k}{K}$ (vgl. Gl. (274)-(276)). Der größte Eigenwert λ_k tritt für $k=0$ auf. Nimmt man an, daß die Funktion $f(z)$ analytisch ist, wenn $z > \lambda_0$ ist, gilt für $S(f)$:

$$\begin{aligned} S(f) &= \lim_{N\to\infty}[N^{-1}f(\tilde{\lambda}_0) + N^{-1}\sum_{k=1}^{N-1} f(\tilde{\lambda}_k)] \\ &= \lim_{N\to\infty} N^{-1}\sum_{k=1}^{N-1} f(\tilde{\lambda}_k), \end{aligned} \tag{278}$$

falls $f(\tilde{\lambda}_0)$ endlich ist. Diese Betrachtung ist notwendig, da die entscheidende Singularität der interessierenden Funktion

$$f(\tilde{\lambda}_k) = \ln(a+is-K\tilde{\lambda}_k) \tag{279}$$

für $\tilde{\lambda}_0$ auftritt (vgl. Abschnitt 8.3).

Berechnung des Grenzwertes für das eindimensionale Gitter:

Für die Eigenwerte λ_k des eindimensionalen Gitters gilt nach Gleichung (274):

$$\lambda_k = K\cos\left(\frac{2\pi k}{N}\right) \equiv \tilde{\lambda}_k K \tag{280}$$

mit $k = 0, 1, \ldots, N-1$. Man unterteilt das Intervall $[0; 2\pi]$ in N gleiche Intervalle der Größe

$$\frac{2\pi}{N} = \Delta\omega_1. \tag{281}$$

Unter Verwendung der Definition $\omega_1 = k\Delta\omega_1$ kann die Summe in Gleichung (278) folgendermaßen geschrieben werden:

$$N^{-1}\sum_{k=1}^{N-1} f(\tilde{\lambda}_k) = \frac{1}{2\pi}\sum_{\omega_1=\Delta\omega_1}^{2\pi-\Delta\omega_1} f(\cos\omega_1)\Delta\omega_1. \tag{282}$$

Führt man den Grenzübergang $N\to\infty$ (d.h. $\Delta\omega_1 \to 0$) aus, erhält man:[72]

$$\begin{aligned} S(f) &= \lim_{\Delta\omega_1\to 0}\frac{1}{2\pi}\sum_{\omega_1=\Delta\omega_1}^{2\pi-\Delta\omega_1} f(\cos\omega_1)\Delta\omega_1 \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1\, f(\cos\omega_1). \end{aligned} \tag{283}$$

[72] Die bei der Ersetzung der Summe durch das Integral auftretenden Korrekturterme verschwinden wie N^{-1}, wie man mit Hilfe der Euler-MacLaurin-Formel sehen kann (vgl. Ziff et al. [35]).

Für $f(\tilde\lambda_k)=\ln(a+is-K\tilde\lambda_k)$ gilt dann:

$$\lim_{N\to\infty} N^{-1}\sum_{k=1}^{N-1}\ln(a+is-\lambda_k)=\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\omega_1\ln(a+is-K\cos\omega_1). \tag{284}$$

Berechnung des Grenzwertes für das zweidimensionale Gitter:

Nach Gleichung (275) gilt:

$$\lambda_k=K(\cos\frac{2\pi k}{N}+\cos\frac{2\pi n_1 k}{N})\equiv\tilde\lambda_k K \tag{285}$$

mit $k=0,1,\ldots,N-1$. n_1 bezeichnet die Anzahl der Plätze in einer Reihe und n_2 die Anzahl der Reihen. $N=n_1n_2$ ist die Gesamtzahl der Gitterplätze. Setzt man

$$k=k_2+k_1n_2 \tag{286}$$

mit $k_1=0,1,\ldots,n_1-1$ und $k_2=0,1,\ldots,n_2-1$, gilt:

$$\frac{2\pi k}{N}=\frac{2\pi k_2}{n_2n_1}+\frac{2\pi k_1}{n_1} \tag{287}$$

und

$$\frac{2\pi n_1 k}{N}=\frac{2\pi k_2}{n_2}+2\pi k_1. \tag{288}$$

Berücksichtigt man, daß k_1 eine ganze Zahl ist, erhält man für $\tilde\lambda_k\equiv\frac{\lambda_k}{K}$:

$$\tilde\lambda_k=\cos\left(\frac{2\pi k_2}{n_1n_2}+\frac{2\pi k_1}{n_1}\right)+\cos\left(\frac{2\pi k_2}{n_2}\right). \tag{289}$$

Zur Bestimmung des Grenzwertes (Gl. (278)) spaltet man die Summe in zwei Teile auf:

$$N^{-1}\sum_{k=1}^{N-1}f(\tilde\lambda_k)=N^{-1}\sum_{\substack{k_2=1\\k_1=0}}^{n_2}f(\tilde\lambda_{k_2})+N^{-1}\sum_{k_1=1}^{n_1-1}\sum_{k_2=0}^{n_2-1}f(\tilde\lambda_{k_2+k_1n_2}). \tag{290}$$

Sei $\Delta\omega_2=\frac{2\pi}{n_2}$ und $\omega_2=\frac{2\pi k_2}{n_2}$. Dann gilt:

$$\tilde\lambda_{k_2+k_1n_2}=\cos\left(\frac{\omega_2}{n_1}+\frac{2\pi k_1}{n_1}\right)+\cos\omega_2. \tag{291}$$

Da ω_2 nur Werte im Intervall $[0;2\pi]$ annimmt, strebt $\frac{\omega_2}{n_1}$ im Grenzwert für großes n_1 gegen den Wert Null. Für großes n_2 kann die Summe

$$\sum_{k_2=0}^{n_2-1}f(\tilde\lambda_{k_2+k_1n_2})$$

$$=\quad\frac{n_2}{2\pi}\sum_{\omega_2=0}^{2\pi-\Delta\omega_2}f(\cos\frac{2\pi k_1}{n_1}+\cos\omega_2)\Delta\omega_2 \tag{292}$$

in guter Näherung durch den führenden Integralterm

$$\frac{n_2}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\omega_2 f(\cos\frac{2\pi k_1}{n_1}+\cos\omega_2) \tag{293}$$

ersetzt werden.

Für die in der ersten Summe der Gleichung (290) enthaltenen $\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \ldots, \tilde{\lambda}_{n_2}$ gilt aufgrund von Gleichung (291):

$$\tilde{\lambda}_k = 1 + \cos\omega_2, \tag{294}$$

da $\frac{\omega_2}{n_1}$ für großes n_1 gegen den Wert Null strebt und $k_1 = 0$ ist. Demzufolge kann Gleichung (290) für großes $N = n_1 n_2$ näherungsweise durch

$$\frac{1}{2\pi n_1} \int_0^{2\pi} d\omega_2\, f(1+\cos\omega_2)$$
$$+ \frac{n_2}{2\pi N} \sum_{k_1=1}^{n_1-1} \int_0^{2\pi} d\omega_2\, f\left(\cos\frac{2\pi k_1}{n_1} + \cos\omega_2\right) \tag{295}$$

ersetzt werden.

Die Summation über k_1 führt auf ein zweites unabhängiges Integral. Man definiert:

$$\Delta\omega_1 \equiv \frac{2\pi}{n_1}$$

und

$$\omega_1 \equiv \frac{2\pi k_1}{n_1}.$$

Für großes n_1 kann die Summation in Gleichung (295) näherungsweise durch das Integral ersetzt werden:

$$\frac{1}{2\pi n_1} \int_0^{2\pi} d\omega_2 f(1+\cos\omega_2) + \frac{n_2 n_1}{(2\pi)^2 N} \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1\, d\omega_2\, (\cos\omega_1 + \cos\omega_2).$$

Im Grenzwert $N \to \infty$ ($\frac{n_1}{n_2} = const.$) ergibt sich dann für $S(f)$ (Gl. (278)):

$$S(f) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1\, d\omega_2\, f(\cos\omega_1 + \cos\omega_2)$$

und für $f(\tilde{\lambda}_k) = \ln(a + is - K\tilde{\lambda}_k)$

$$\lim_{N\to\infty} N^{-1} \sum_{k=0}^{N-1} \ln(a+is-\lambda_k) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1\, d\omega_2 \ln[a+is-K(\cos\omega_1+\cos\omega_2)].$$

Für das dreidimensionale Gitter ergibt eine analoge Rechnung [3]:

$$\lim_{N\to\infty} N^{-1} \sum_{k=0}^{N-1} \ln(a+is-\lambda_k)$$
$$= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} d\omega_1\, d\omega_2\, d\omega_3 \ln[a+is-K(\cos\omega_1+\cos\omega_2+\cos\omega_3)].$$

C Bose-Einstein-Kondensation

Man betrachtet nicht-relativistische Bosonen mit Masse m. Die Ein-Teilchen-Zustände mit Impuls $\vec{p}$ haben die Energie

$$\epsilon(p) = \frac{p^2}{2m}. \tag{296}$$

Für die mittlere Anzahl von Bosonen im Einteilchenzustand mit Energie ϵ gilt:

$$\langle n_\epsilon \rangle = \frac{1}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1}, \tag{297}$$

wobei z die Fugazität des Gases ist, die mit dem chemischen Potential μ durch Gleichung

$$z \equiv \exp(\mu/kT) \tag{298}$$

in Beziehung steht. Für die Teilchenzahl gilt:

$$N(T, V, \mu) = \sum_\epsilon \langle n_\epsilon \rangle. \tag{299}$$

In einem makroskopischen Volumen V ist das Spektrum der Einteilchenenergiezustände ϵ des Systems nahezu kontinuierlich. Deshalb möchte man die Summe über die diskreten Energien durch ein Integral ersetzen [13]. Dies erfolgt unter Verwendung der Einteilchenzustandsdichte $a(\epsilon)$ in der Umgebung einer gegebenen Energie ϵ:

$$a(\epsilon)\, d\epsilon = \{(2\pi V/h^3)(2m)^{3/2}\epsilon^{1/2}\}\, d\epsilon, \tag{300}$$

wobei h die Planck-Konstante ist.[73] Beim Übergang von der Summe (299) zum Integral wird jeder Energiezustand ϵ mit der Zustandsdichte $a(\epsilon)$ gewichtet. Der Grundzustand $\epsilon = 0$ erhält dabei aber das Gewicht Null. Dies ist eine schlechte Approximation, weil sich für $T < T_c$ eine makroskopische Anzahl von Teilchen im Grundzustand befindet. Deshalb muß der Zustand $\epsilon = 0$ bei der Ersetzung der Summe durch das Integral separat behandelt werden und erhält das Gewicht Eins, während der Rest der Summe durch das entsprechende Integral berechnet wird. Folglich gilt:[74]

$$\frac{N}{V} = \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{d\epsilon\, \epsilon^{1/2}}{z^{-1}e^{\beta\epsilon} - 1} + \frac{1}{V}\frac{z}{1-z}. \tag{301}$$

Für $z \ll 1$ ist der letzte Term in Gleichung (301) von der Ordnung $1/N$ und kann deshalb vernachlässigt werden. Strebt z gegen den Wert Eins, kann der Term $z/(1-z)V$, der identisch ist mit N_0/V (N_0: Anzahl der Teilchen im Grundzustand $\epsilon = 0$), einen beträchtlichen, nicht zu vernachlässigenden Anteil der Größe N/V bilden. Das Phänomen, daß sich eine makroskopische Zahl von Teilchen in einem einzelnen Quantenzustand ($\epsilon = 0$) befindet, ist bekannt als Bose-Einstein-Kondensation. Für gegebene Werte von V und T ist die Anzahl der Teilchen, die sich in angeregten Zuständen befinden, beschränkt:[75]

$$N_\epsilon \leq V \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \zeta(3/2), \tag{302}$$

[73] Die Ableitung der Zustandsdichte $a(\epsilon)$ findet man in: Pathria [25] (S. 39-40).
[74] Die hier beschriebene Aufteilung der Summe wird genauer diskutiert in: Ziff et al. [35].
[75] Vgl. Pathria [25] (S.176-180)

wobei $\zeta(x) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^x}$ die Riemannsche Zetafunktion ist. Falls die Anzahl der Teilchen eines Systems kleiner als dieser Grenzwert ist, sind nahezu alle Teilchen des Systems über die angeregten Zustände verteilt ($N_\epsilon \approx N$). Überschreitet aber die Anzahl der Teilchen eines Systems diesen Grenzwert, werden sich in den angeregten Zuständen

$$N_\epsilon = V\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\zeta(3/2) \tag{303}$$

Teilchen befinden und alle übrigen

$$N_0 = N - \{V\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\zeta(3/2)\} \tag{304}$$

Teilchen gehen in den Grundzustand. Aus Gleichung (302) ergibt sich die Bedingung für das Auftreten von Bose-Einstein-Kondensation:

$$N > VT^{3/2}\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}\zeta(3/2). \tag{305}$$

Erniedrigt man die Temperatur bei konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl, tritt unterhalb der Temperatur

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk}\left(\frac{N}{V\zeta(3/2)}\right)^{2/3} \tag{306}$$

das Phänomen der Bose-Einstein-Kondensation auf. Für $T < T_c$ kann das ideale Bose-Gas als eine Mischung aus zwei Komponenten verstanden werden:[76]

1. Die gasförmige Phase enthält $N_\epsilon = N(T/T_c)^{3/2}$-Teilchen, die über die angeregten Zustände verteilt sind.

2. Die kondensierte Phase besteht aus $N_0 = (N - N_\epsilon)$-Teilchen, die sich im Grundzustand $\epsilon = 0$ befinden [25].

[76]Man beachte aber, daß man bestimmte Teilchen nicht einer der beiden Komponenten zuordnen kann und daß auch beim freien Bose-Gas die beiden Komponenten räumlich nicht getrennt sind.

Literatur

[1] M. N. Barber, Phys. Rep. 59, 375 (1980).

[2] R. J. Baxter: *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, London 1982.

[3] T. H. Berlin und M. Kac, Phys. Rev. 86, 821 (1952).

[4] J. I. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher und M. E. J. Newman: *The Theory of Critical Phenomena. An Introduction to the Renormalization Group*, Clarendon Press, Oxford 1992.

[5] H. B. Callen: *Thermodynamics And An Introduction To Thermostatistics*, John Wiley & Sons, New York 1985.

[6] J. Cardy: *Scaling and Renormalization in Statistical Physics*, Cambridge University Press 1996.

[7] D. Chandler: *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press 1987.

[8] R. Courant und D. Hilbert: *Methoden der Mathematischen Physik I*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1968.

[9] G. M. D'Ariano, A. Montorsi und M. G. Rasetti: *Integrable Systems In Statistical Mechanics*, Volume 1, World Scientific Publishing, Singapore 1995.

[10] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer und B. Roulet: *Grundlagen der Statistischen Physik*, Walter de Gruyter, Berlin 1994.

[11] C. Domb und Green: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2, Academic Press, London 1976.

[12] C. Domb und Green: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 6, Academic Press, London 1976.

[13] T. Fließbach: *Statistische Physik*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1995.

[14] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker: *Thermodynamik und Statistische Physik*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1993.

[15] A. Griffin, D. W. Snoke und S. Stringari (Hrsg.): *Bose-Einstein Condensation*, Cambridge University Press 1995.

[16] J. D. Gunton und M. J. Buckingham, Phys. Rev. 166, 1952 (1968).

[17] K. Huang: *Statistical Mechanics*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1987.

[18] C. Itzykson und J.-M. Drouffe: *Statistical Field Theory*, Vol. 1, Cambridge University Press 1991.

[19] Ch. Kittel und H. Kröner: *Physik der Wärme*, 3. Auflage, R. Oldenbourg Verlag, München 1989.

[20] L. D. Landau und E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band V, 5. Auflage, Akademie-Verlag, Berlin 1979.

[21] M. Kac, Phys. Today 17, 40 (1964).

[22] M. Le Bellac: *Quantum and Statistical Field Theory*, Clarendon Press, Oxford 1991.

[23] H. J. Maris und L. Kadanoff, Am. J. Phys. 46(6), June 1978.

[24] D. C. Mattis: *The Theory of Magnetism II*, Springer-Verlag, Berlin 1985.

[25] R. K. Pathria: *Statistical Mechanics*, Pergamon Press, Oxford 1993.

[26] P. Pfeuty und G. Toulouse: *Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomena*, John Wiley & Sons, London 1977.

[27] F. Reif: *Statistische Physik und Theorie der Wärme*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin 1987.

[28] H. Römer und T. Filk: *Statistische Mechanik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1994.

[29] H. E. Stanley, Phys. Rev. Letters 20, 589 (1968).

[30] H. E. Stanley, Phys. Rev. 176, 718 (1968).

[31] H. E. Stanley: *Introduction To Phase Transitions and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford 1971.

[32] K. G. Wilson und J. Kogut, Phys. Rep. 12, 75-200, No. 2, (1974).

[33] K. G. Wilson, Scientific American, 241, 140 (1979).

[34] J. M. Yeomans: *Statistical Mechanics of Phase Transitions*, Clarendon Press, Oxford 1992.

[35] R. M. Ziff, G. E. Uhlenbeck und M. Kac, Phys. Rep. 32C, 169 (1977).

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. G. von Gehlen möchte ich mich für die interessante Themenstellung und für die intensive und gute Betreuung meiner Examensarbeit bedanken.

Klaus Krebs, Martin Weber, Birgit Wehefritz, Michael Pröbsting, Ulrich Bilstein und Peter Arndt danke ich für zahlreiche Diskussionen über die Physik der Phasenübergänge.

Wolfgang Mader, Markus Hoffmann und Kerstin Hesse danke ich für die Unterstützung in computer-technischen Fragen.

Susanne Diallo, Familie Wethkamp, Sylvia Cordie und Wolfgang Mader möchte ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit danken.

Ich versichere, daß ich diese schriftliche Hausarbeit - einschließlich beigefügter Zeichnungen, Kartenskizzen und Darstellungen - selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen der Arbeit, die dem Wortlaut oder dem Sinnn nach anderen Werken entnommen sind, habe ich in jedem Fall unter Angabe der Quelle deutlich als Entlehnung kenntlich gemacht.