

① Phasenübergänge

In unserer Diskussion der thermodynamischen Potentiale hatten wir festgehalten, daß ebenjene thermodynamische Potentiale im Gleichgewicht (bei festgehaltenen natürlichen Variablen) einem Minimum zustreben. Speziell für die freie Energie hatten wir gesehen, daß diese Minimierung einen Wettstreit zwischen Energie und Entropie, zwischen "Ordnung" und "Unordnung", impliziert:

$$F = E - TS$$

Gewichtung
↓
 $F = E - TS$
↑ ↓
Ordnung Unordnung

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedriger die Ordnung. Diese unterschiedliche Gewichtung kann zur Ausprägung verschiedener Phasen führen. Bei hohen Temperaturen dominiert eine Phase hoher Entropie (und niedriger Energie), bei tiefen Temperaturen eine Phase mit niedriger Entropie (und hoher Energie).

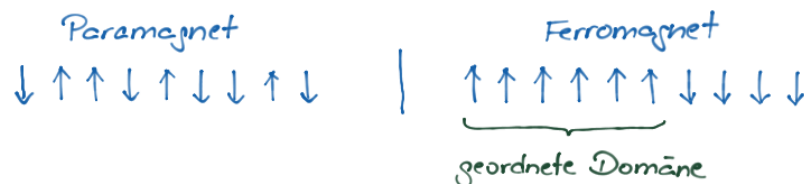
Bei der konkreten Berechnung der freien Energie eines Systems haben wir uns bisher auf Systeme ohne Wechselwirkungen (freie Systeme) beschränkt, d.h. wir haben uns bislang auf Energiefunktionale beschränkt, die sich als einfache Summe über die Freiheitsgrade und ohne das Auftreten von paarweisen (oder komplizierteren) Termen formulieren lassen. Schließt man derartige Wechselwirkungen in die Betrachtung ein, ergeben sich eine Reihe neuerlicher Effekte. Besonders faszinierend ist dabei das Auftreten von Phasenübergängen, bei denen kleine Änderungen der Systemparameter (etwa der Temperatur) dazu führen, daß sich qualitative Eigenschaften des Systems schlagartig verändern.

Beispiele:

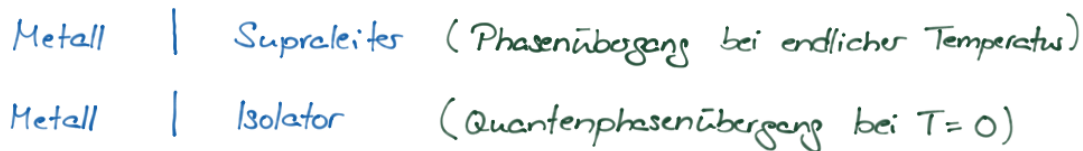
• Phasen der Materie



• Ferromagnetische Phasen



• Quantenmechanische Phasen:

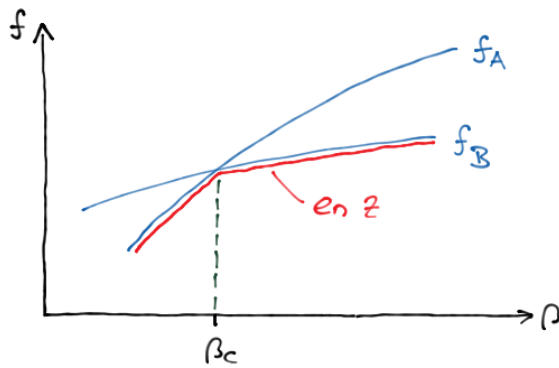
Warum treten Phasenübergänge so plötzlich auf?

Wir wollen annehmen, daß wir einzelne Mikrozustände nach Phasen (A und B) unterscheiden können. Dann können wir die kanonische Zustandssumme Z (und damit auch die freie Energie $F = -k_B T \ln Z$) formulieren als

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = \sum_{r:A} e^{-\beta E_r} + \sum_{r:B} e^{-\beta E_r}$$

$$= e^{-\beta N \underline{f_A(\beta, \lambda)}} + e^{-\beta N \underline{f_B(\beta, \lambda)}} \quad \text{freie Energiedichten } f_A, f_B \sim O(1)$$

$$\stackrel{N \gg 1}{\approx} e^{-\beta N \min[f_A, f_B]} \quad \begin{array}{l} \text{wenn } f_A < f_B \text{ dominiert (für } N \gg 1 \text{) der erste Term,} \\ \text{wenn } f_A > f_B \text{ entsprechend der zweite} \end{array}$$



Die Temperatur, bei der $f_A = f_B$ ist, definiert die kritische Temperatur des Systems.

Im vorliegenden Fall wird sie durch einen "Knick" der freien Energie ($\rightarrow$ Sprung der Entropie $\rightarrow$ latente Wärme) markiert.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen f_A und f_B die gleiche Ableitung bei β_c haben. Dann ergibt sich keine latente Wärme, aber gegebenenfalls zeigen höhere Ableitungen der freien Energie einen Sprung.

Dies führt uns zu einer ersten Klassifikation von Phasenübergängen (Ehrenfest):

Phasenübergang erster Ordnung: freie Energie ist kontinuierlich, ihre erste Ableitung hat bei β_c einen Sprung ($\rightarrow$ latente Wärme)

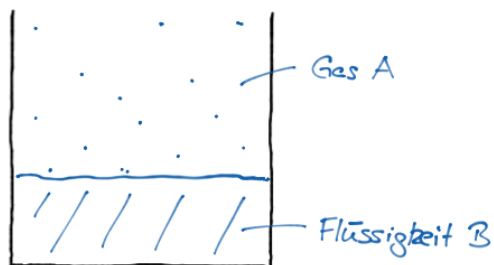
Phasenübergang zweiter Ordnung: freie Energie und ihre erste Ableitung kontinuierlich, zweite Ableitung hat bei β_c einen Sprung

Dieses Ehrenfest'sche Klassifikationsschema ist heute obsolet, da sich Phasenübergänge auch in anderen Nichtanalytischen thermodynamischen Potentiale widerspiegeln, die hier nicht betrachtet werden. Dazu gehören etwa Divergenzen von Ableitungen thermodynamischer Potentiale (wie etwa der spezifischen Wärme = 2. Ableitung der freien Energie).

Heute unterscheiden wir zwischen Phasenübergängen erster Ordnung (latente Wärme) und kontinuierlichen Phasenübergängen, bei denen die spezifische Wärme oder geeignete Suszeptibilitäten divergieren. Kontinuierliche Phasenübergänge lassen sich durch einen sich kontinuierlich ändernden Ordnungsparameter ($\rightarrow$ Landau-Theorie) beschreiben. Zu den kontinuierlichen Phasenübergängen gehören auch topologische Phasenübergänge (Kosterlitz-Thouless), deren Beschreibung mit dem Nobelpreis 2016 ausgezeichnet wurden.

Phasengleichgewichte

Wir betrachten ein System aus Teilchen, die zwei verschiedene Phasen ausprägen können, z.B. flüssig und gasförmig. Teilchen können frei von einer in die andere Phase übergehen und die beiden Phasen befinden sich in einem Gleichgewicht.



Gleichgewicht: Die Zahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergehen, ist gleich der Zahl der Teilchen, die den umgekehrten Schritt machen.

$$N_A + N_B = N = \text{const.}$$

Betrachten wir eine Situation, die durch eine gegebene (konstante) Temperatur und einen gegebenen (konstanten) Druck beschrieben werden kann:

$$T = \text{const.} \quad p = \text{const.}$$

Das thermodynamische Potential mit entsprechenden natürlichen Variablen ist die freie Enthalpie $G(T, p, N) = N \cdot \underbrace{g(T, p)}_{\text{intensiv}}$

Es gilt: $dG = d(E - TS + pV)$

$$= (TdS - pdV + \mu dN) - (TdS + SdT) + (pdV + Vdp)$$

$$= -SdT + Vdp + \mu dN \quad \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \mu$$

wegen $G(T, p, N) = N \cdot g(T, p)$

$$\rightarrow \mu(T, p) = g(T, p)$$

Das chemische Potential entspricht also der freien Enthalpie pro Teilchen.

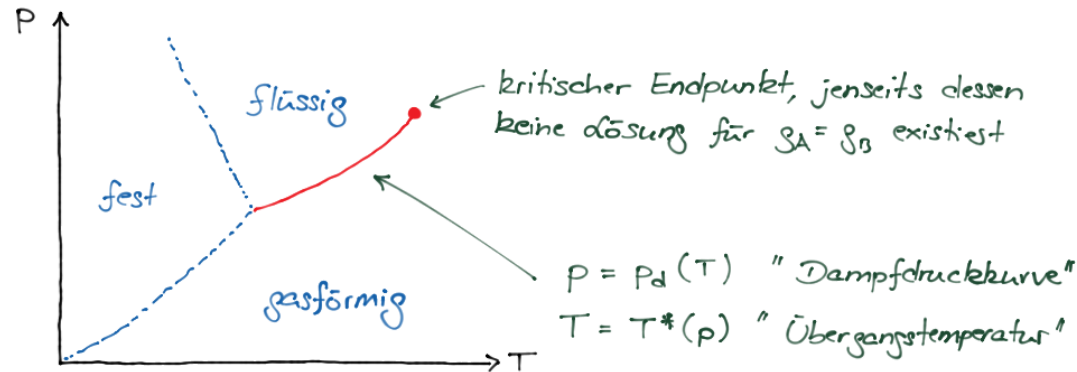
Wenn nun $g_A(T, p)$ bzw. $g_B(T, p)$ die freien Enthalpien (pro Teilchen) in Phase A bzw. Phase B sind, dann gilt für die Gesamtentropie des Systems

$$S_{\text{total}} = -\beta N_A \cdot g_A(T, p) - \beta N_B \cdot g_B(T, p)$$

Diese Gesamtentropie gibt es zu maximieren. Ist $g_A < g_B$ impliziert dies $N_A = N$ und $N_B = 0$, d.h. alle Teilchen des Systems sind in Phase A; für $g_B < g_A$ ist es umgekehrt. Für $g_A = g_B$ ist die Entropie als Funktion von N_A und N_B flach, d.h. die Phasen A und B koexistieren.

$$g_A(T, p) = g_B(T, p) \quad \text{Bedingung für Koexistenz der Phasen}$$

Diese Gleichung definiert dort wo sie eine Lösung hat eine Kurve im (T, p) -Diagramm



Entlang dieser Koexistenzlinie ist per Definition $g_A = g_B$. Die Ableitungen nach T und p können sich aber unterscheiden, d.h. Entropie und spezifisches Volumen v/N unterscheiden sich auf den beiden Seiten $\rightarrow$ Sprung entlang der Linie.

$$\text{Entlang der Koexistenzkurve } g_A(T, p_d(T)) = g_B(T, p_d(T))$$

partielle Ableitung nach der Temperatur T

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial T}\right)_p}_{-s_A} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_A}{\partial p}\right)_T}_{v_A} \cdot \frac{dp_d}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial T}\right)_p}_{-s_B} + \underbrace{\left(\frac{\partial g_B}{\partial p}\right)_T}_{v_B} \cdot \frac{dp_d}{dT}$$

$$\text{denn } dG = -SdT + Vdp \rightarrow dg = -\underbrace{\frac{S}{N}}_s dT + \underbrace{\frac{V}{N}}_v dp$$

$$\rightarrow \frac{dp_d}{dT} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{q}{T(v_A - v_B)} \quad \text{mit } s_A - s_B = \frac{S_A - S_B}{N} = \frac{Q}{TN} = \frac{q}{T}$$

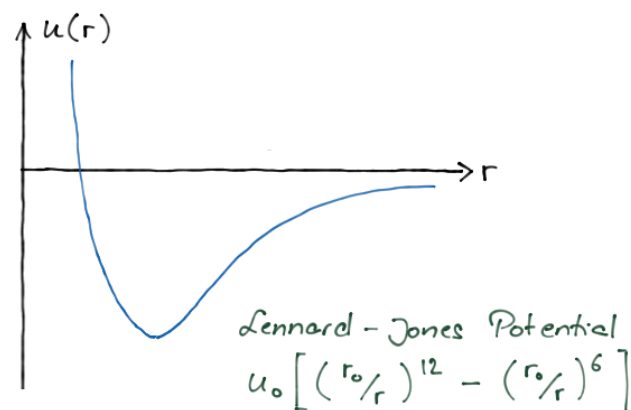
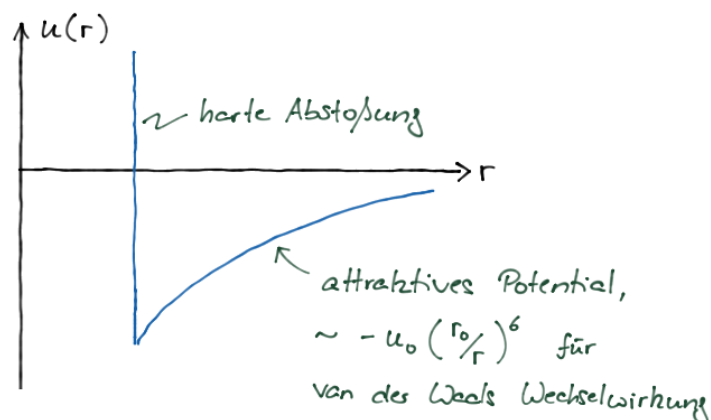
(Clausius - Clapeyron - Gleichung)

Die Clausius-Clapeyron Gleichung verbindet die Steigung der Dampfdruckkurve (zu gegebener Temperatur T) mit dem Unterschied der spezifischen Volumen V/N in den beiden Phasen und dem spezifischen Entropieunterschied der beiden Phasen am Übergangspunkt $S_A - S_B = q/T$.
 Hierbei ist q die spezifische latente Wärme des Übergangs.

Das van der Waals Gas

Wir betrachten ein Gas aus N Teilchen mit einer paarweisen Wechselwirkung

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \underbrace{u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)}_{\text{Wechselwirkung}}$$

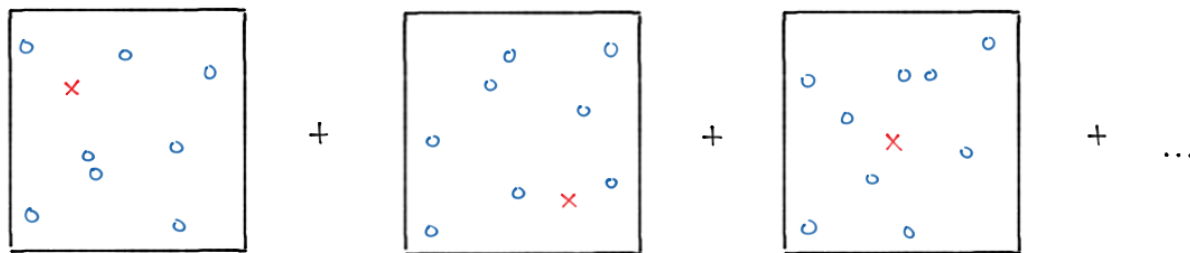


Im folgenden werden wir eine Näherung betrachten, deren Ergebnis nicht von den Details des attraktiven wie repulsiven Parts des Potentials abhängt, deren Existenz aber vorausgesetzt wird.

Für die kanonische Zustandssumme ergibt sich für obiges Energiefunktional

$$Z_1 = \frac{1}{N!} \cdot \frac{1}{h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3 q_i e^{-\beta/2 \sum_{i \neq j} u(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)} \underbrace{\prod_{i=1}^N \int d^3 p_i e^{-\beta \vec{p}_i^2 / 2m}}_{\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}} \quad \text{siehe kinetische Gastheorie (Seite 40)}$$

Um das Integral über die Ortskoordinate zu bestimmen, greifen wir ein Teilchen (beispielsweise $i=1$) heraus und betrachten den Effekt der restlichen Teilchen



× $i=1$

○ $i=2, 3, \dots, N$

Als Näherung nehmen wir an, daß in (fast) jeder Position von $\vec{q}_1$ die Energie

$$\sum_{j \neq 1} u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)$$

gleich ist – in jeder Position ist Teilchen $i=1$ nahe an einigen anderen Teilchen und weiter weg von den restlichen. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Teilchen-Konfigurationen heben sich gegenseitig auf. Wir können daher die restlichen Teilchen $j=2, 3, \dots, N$ effektiv als ein Kontinuum konstanter Dichte betrachten.

$$\sum_{j=2}^N u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|) = \rho \int d^3r u(r) = -2\rho a \quad (\text{Molekularfeld-Näherung})$$

Teilchendichte
Konstante $a > 0$

(Integration des attraktiven Parts)

Wir sollten aber weiterhin berücksichtigen, daß Teilchen $i=1$ nicht in die anderen Teilchen $j=2, 3, \dots, N$ eindringen kann. Damit ergibt sich insgesamt

$$\int d^3q_1 e^{-\beta/2 \sum u(|\vec{q}_j - \vec{q}_1|)} \approx \underbrace{(V - bN)}_{\text{ausgeschlossenes Volumen}} e^{+\beta \rho a} \quad (\text{repulsiver Part})$$

$$\rightarrow Z_1 = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2 N} \cdot (V - Nb)^N e^{N\beta \rho a}$$

Damit erhalten wir für die freie Enugie $F = -k_B T \ln Z$

$$-\beta F = \ln Z = N \ln(V - Nb) + \frac{N^2 \beta a}{V} + \frac{3}{2} N \ln\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right) - \ln N!$$

Aus der freien Enugie können wir den Druck $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ berechnen

$$p = k_B T \frac{\partial(-\beta F)}{\partial V} = k_B T \left(\frac{N}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2 k_B T} \right)$$

$$\rightarrow \left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$

für $a = b = 0$: $pV = N k_B T$ (ideales Gas)

Korrekturen von attraktiven
und repulsiven Part der Wechselwirkung

Die Isothermen $p(V)$ bei fester Temperatur T sind

$$p(V) = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

oder für Volumen $v = V/N$ pro Teilchen

$$p(v) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

van der Waals Gleichung

reduziertes Volumen
(repulsive WW)

reduzierter Druck
(attraktive WW)

Grenzfälle: $v \rightarrow b$: $p \rightarrow \infty$ "hard core", Flüssigkeit

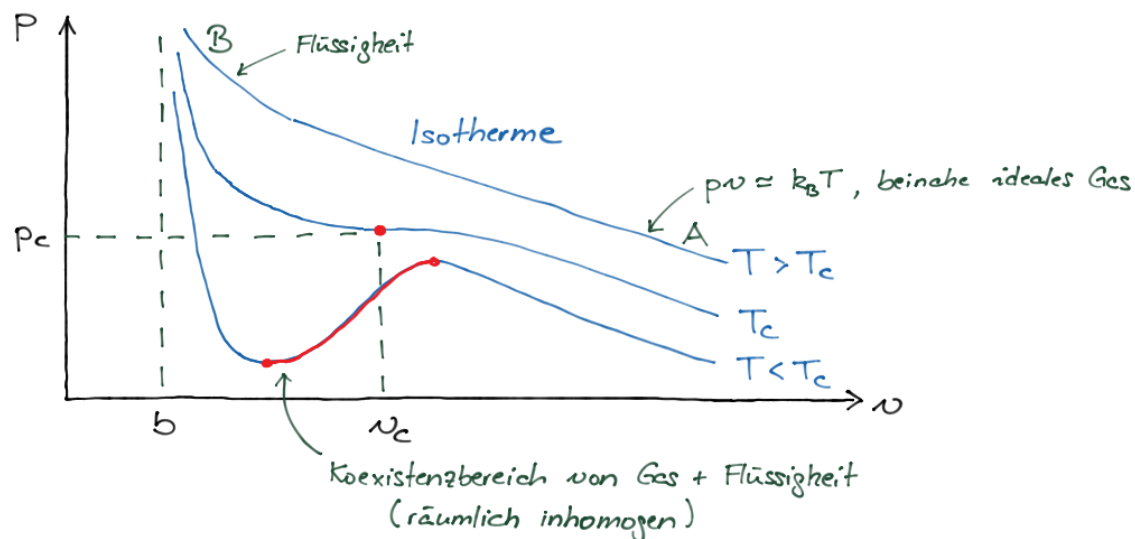
$v \rightarrow \infty$: $p = \frac{k_B T}{v}$ ideales Gas

Betrachten wir weiterhin die Ableitung

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

welche für hinreichend kleine Temperaturen positiv $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$ wird.

Dies ist ein thermodynamisch instabiler Zustand. Bei kleinerem Volumen muß sich der Druck vergrößern. Anderenfalls kollabiert das System.
kleineres Volumen $\rightarrow$ kleinerer Druck $\rightarrow$ kleineres Volumen $\rightarrow \dots$



Phasenübergang

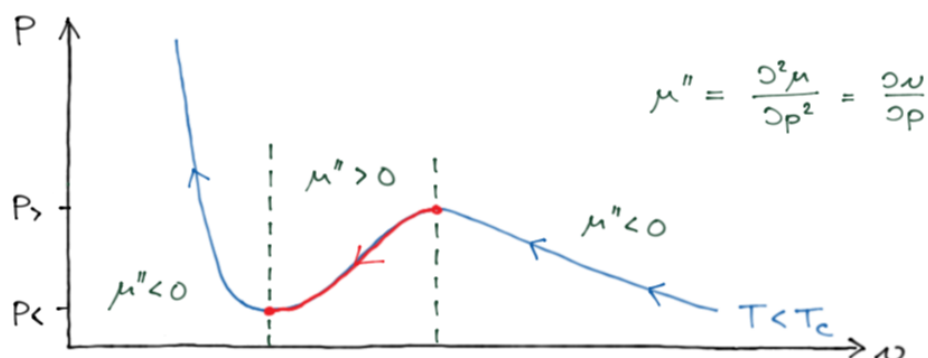
Was bedeutet der instabile Bereich bei $T < T_c$?

Betrachte dazu das chemische Potential $\mu(T, p)$ entlang der Isothermen.

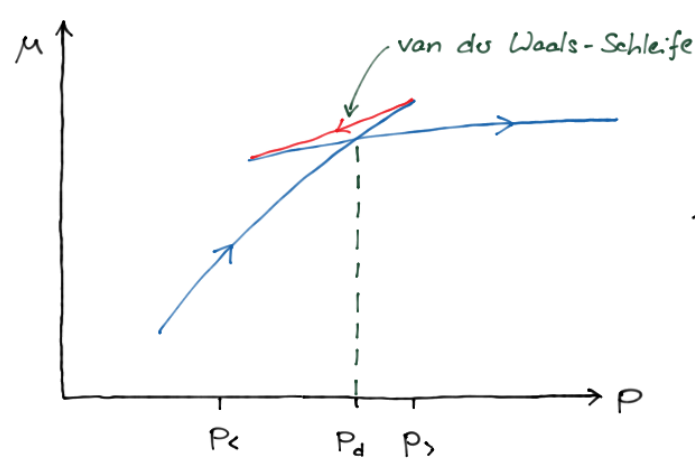
$$d\mu = -s dT + v dp \quad (\text{Gibbs-Durham-Relation})$$

$$\rightarrow v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \frac{\partial v}{\partial p} = \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T$$

Folgen wir nun einer Isothermen mit $T < T_c$ bei Kompression (abnehmendes v)

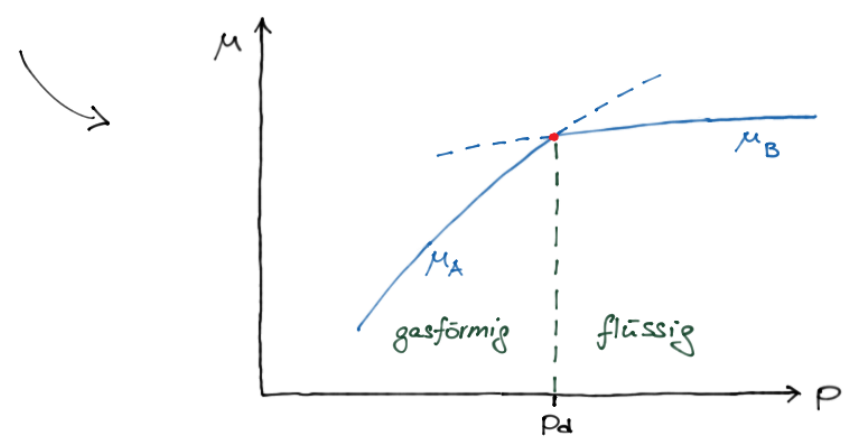
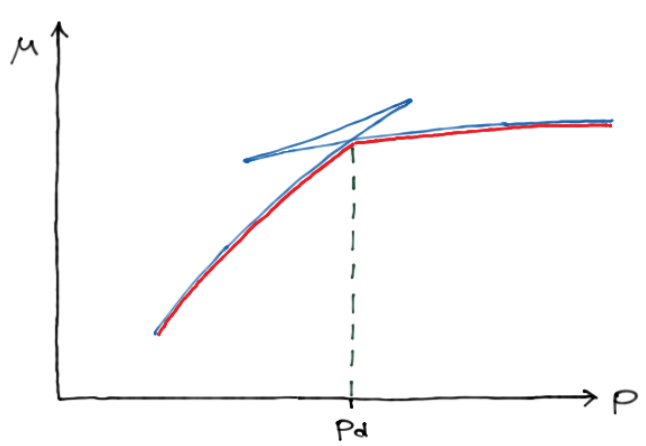


Tragen wir das chemische Potential in Abhängigkeit des Drucks auf, ergibt sich die van der Waals-Schleife



→ $\mu(p, T)$ hat im Intervall (p_c, p_s) insgesamt drei Zweige

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist μ minimal, d.h. nur der unterste Zweig repräsentiert Gleichgewichtszustände



Es gibt bei $p = p_d$ einen Flüssig-Ges-Übergang erster Ordnung.

Bestimmung des kritischen Dampfdrucks (Maxwell-Konstruktion)

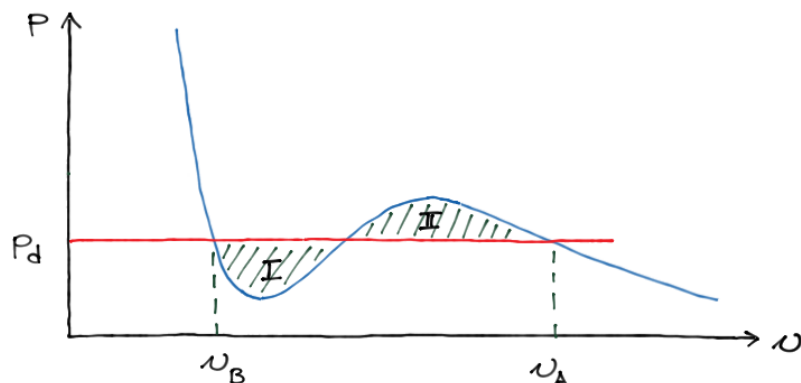
Für die beiden Zweige μ_A, μ_B muß gelten:

$$\mu_A(T, p_d) = \mu_B(T, p_d)$$

Wegen $\mu(T, p) = g(T, p) = \frac{1}{N} (F + pV) = f + p v$ ($f = \frac{F}{N}$ freie Energie pro Teilchen) gilt

$$f_B - f_A = p_d (v_A - v_B) \quad (*)$$

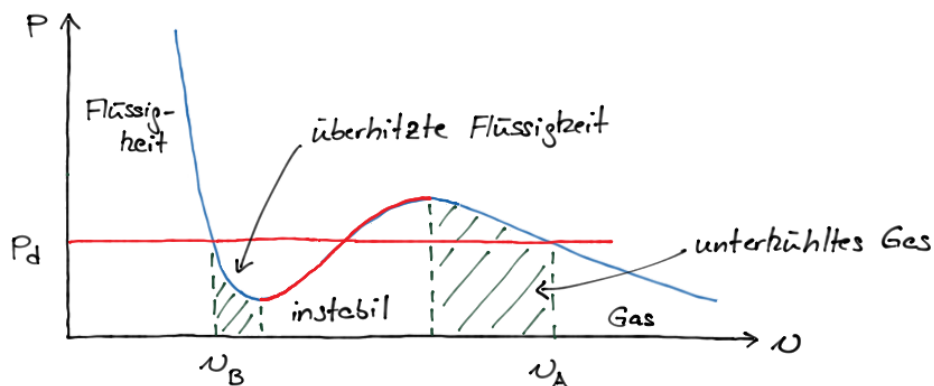
Die Differenz der freien Energien wird durch Integration entlang der Isothermen berechnet



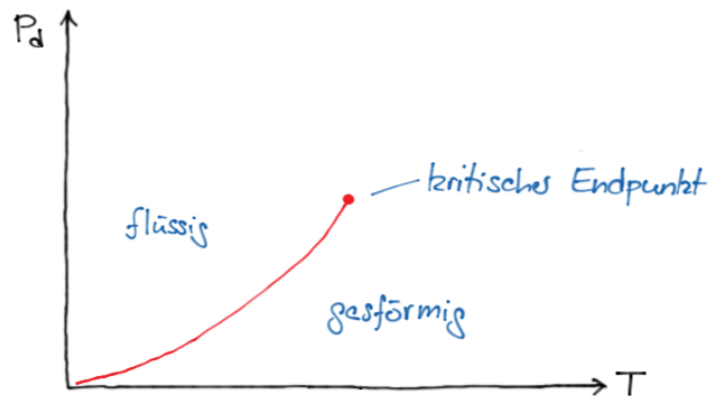
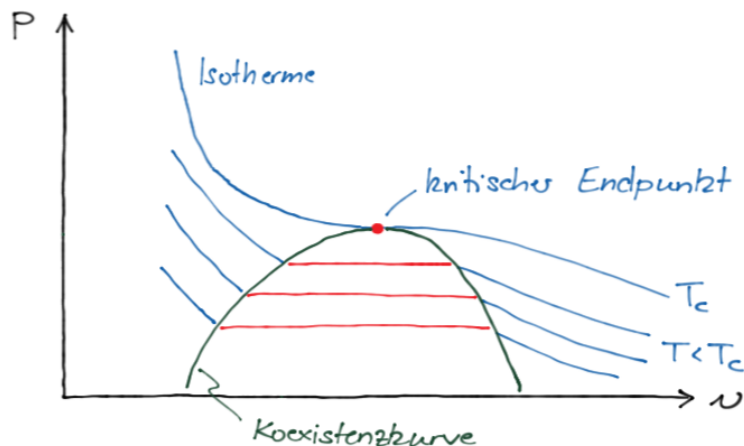
$$f_B - f_A = \int_{v_A}^{v_B} dv \underbrace{\frac{df}{dv}}_{-p} = \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) \xrightarrow{(*)} \int_{v_B}^{v_A} dv p(T, v) = p_d (v_A - v_B)$$

$$\rightarrow \underbrace{\text{Fläche I} = \text{Fläche II}}_{\text{Maxwell-Konstruktion}}$$

Die Maxwell-Konstruktion bestimmt die Lage der wahren Isotherme im Koexistenzgebiet.



Der kritische (End-) Punkt



Die kritische Isotherme hat einen Wendepunkt mit

$$\frac{\partial p}{\partial v} \underset{\text{(I)}}{=} 0 = \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \underset{\text{(II)}}{=}$$

$$\rightarrow \frac{k_B T_c}{(v_c - b)^2} = \frac{2a}{v_c^3} \text{ (I)} \quad \text{und} \quad \frac{2k_B T_c}{(v_c - b)^3} = \frac{6a}{v_c^4} \text{ (II)} \quad \text{dividiere beide Gleichungen durcheinander}$$

$$\frac{\text{I/II}}{\rightarrow} \frac{1}{2}(v_c - b) = \frac{1}{3}v_c \rightarrow \underline{v_c = 3b}$$

$$\rightarrow \underline{k_B T_c = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b}} \quad \rightarrow \underline{p_c = \frac{1}{27} \cdot \frac{a}{b^2}}$$

Damit gilt für die kritischen Parameter T_c, v_c und p_c unabhängig von a, b

$$\frac{p_c \cdot v_c}{k_B T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad \text{vgl. reale Gase} \quad \frac{p_c v_c}{k_B T_c} = \begin{cases} 0.230 & \text{H}_2\text{O} \\ 0.292 & \text{O}_2 \\ 0.304 & \text{H}_2 \end{cases}$$

Entwicklung in der Nähe des kritischen Punktes

Die Parameter a, b in der van der Waals Gleichung können durch die (messbaren) Größen T_c und v_c ersetzt werden. Dazu betrachten wir die dimensionslosen Variablen $p^* = P/P_c$, $v^* = v/v_c$ und $T^* = T/T_c$. Diese erfüllen die Zustandsgleichung

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{(v^*)^2}$$

gibt in guter Näherung
für viele reale Gase!

Entwicklung um den kritischen Punkt:

$$p^* = 1 + \Delta p^* \quad v^* = 1 + \Delta v^* \quad T^* = 1 + \Delta T^*$$

$$\rightarrow \Delta p^* = \frac{8(1 + \Delta T^*)}{2 + 3\Delta v^*} - \frac{3}{(1 + \Delta v^*)^2} - 1$$

$$= 4(1 + \Delta T^*)(1 + \frac{3}{2}\Delta v^*)^{-1} - 3(1 + \Delta v^*)^{-2} - 1$$

$$\approx 4(1 + \Delta T^*)(1 - \frac{3}{2}\Delta v^* + \frac{9}{4}(\Delta v^*)^2 - \frac{27}{8}(\Delta v^*)^3)$$

$$- 3(1 - 2\Delta v^* + 3(\Delta v^*)^2 - 4(\Delta v^*)^3) - 1$$

$$\approx 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* + \text{höhere Terme } \Delta T^*(\Delta v^*)^{n=2,3}$$

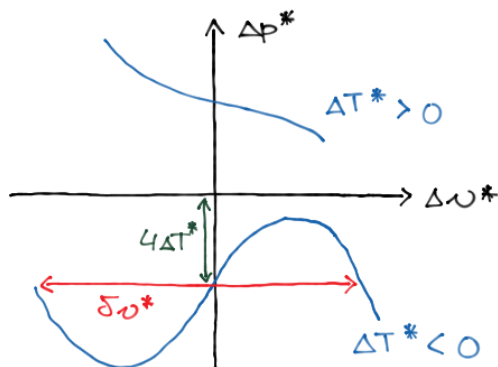
$$+ \Delta v^* \underbrace{(-6 + 6)}_{=0} + (\Delta v^*)^2 \underbrace{(9 - 9)}_{=0} + (\Delta v^*)^3 \underbrace{\left(-\frac{27}{2} + 12\right)}_{=-\frac{3}{2}}$$

$$\rightarrow \underline{\Delta p^* \approx 4\Delta T^* - 6\Delta T^*\Delta v^* - \frac{3}{2}(\Delta v^*)^3 + \text{höhere Terme}}$$

Aus diesem Ergebnis lassen sich verschiedene thermodynamische Größen in der Nähe des kritischen Punktes bestimmen.

(i) Dampfdruckkurve

Δp^* ist dritter Ordnung und damit antisymmetrisch in Δv^*



$$\Delta v^* = 0 \rightarrow \Delta p^* = 4 \Delta T^*$$

für $\Delta T^* < 0$

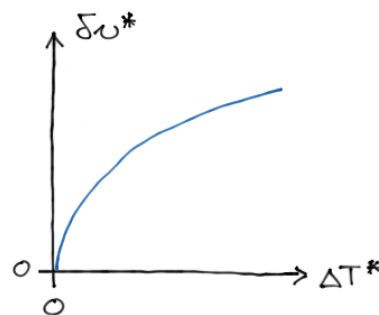
(ii) Koexistenzkurve

Entlang der Dampfdruckkurve $p_d(T)$ gilt: $\Delta p_d = \Delta p^* = 4 \Delta T^*$

$$\rightarrow 6 \Delta T^* \delta v^* = -\frac{3}{2} (\delta v^*)^3$$

$$\rightarrow \delta v^* = \pm \sqrt{-4 \Delta T^*} \quad \text{für } \Delta T^* < 0, \text{ d.h. } T < T_c$$

$$\rightarrow v_{\text{Gas}}^* - v_{\text{Flüssigkeit}}^* = 2 \sqrt{-\Delta T^*} = \underline{2 |\Delta T^*|^{1/2}}$$

(iii) kritische Isotherme

Für $\Delta T^* = 0$ gilt $\underline{\Delta p^* = -\frac{3}{2} (\Delta v^*)^3}$

(iv) isotherme Kompressibilität

$$\frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* - \frac{9}{2} (\Delta v^*)^2$$

Betrachten wir den Grenzfall $\Delta T^* \rightarrow 0$ für $\Delta T^* > 0$ und $\Delta T^* < 0$.

$\Delta T^* > 0$: setze $v = v_c \leftrightarrow \Delta v^* = 0$

$$\rightarrow \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* \rightarrow 0 \quad \text{für } \Delta T^* \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \kappa_T &= -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)^{-1} = -\frac{1}{v} \cdot \frac{v_c}{p_c} \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*} \right)^{-1} \\ &= \underline{\underline{\frac{1}{6 p_c} \cdot (\Delta T^*)^{-1}}} \end{aligned}$$

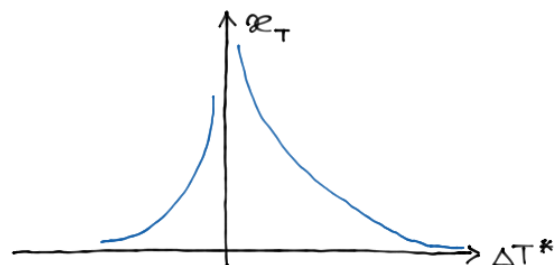
$\Delta T^* < 0$: δv^* liegt auf der Koexistenzkurve

$$\rightarrow (\delta v^*)^2 = -4 \Delta T^*$$

$$\rightarrow \frac{\partial p^*}{\partial v^*} = -6 \Delta T^* - \frac{9}{2} (\delta v^*)^2 = +12 \Delta T^* \rightarrow 0 \text{ für } \Delta T^* \rightarrow 0$$

(analog zu oben) $\rightarrow \alpha_T = -\frac{1}{12 p_c} (\Delta T^*)^{-1} = \frac{1}{12 p_c} |\Delta T^*|^{-1}$ wegen $\Delta T^* < 0$

Die Kompressibilität α_T divergiert also sowohl für $T > T_c$ ($\Delta T^* > 0$) als auch für $T < T_c$ ($\Delta T^* < 0$) bei Annäherung an die kritische Temperatur T_c wie $1/T$. Allerdings unterscheiden sich die Vorfaktoren.



Bei Annäherung an den kritischen (End-) Punkt lassen sich also eine Reihe von Größen durch einfache Potenzgesetze beschreiben. Diese definieren die sogenannten kritischen Exponenten:

$$\left. \begin{aligned} v_{\text{Gas}}^* - v_{\text{Flüssigkeit}}^* &\sim |\Delta T^*|^\beta & \beta &= \frac{1}{2} \\ \Delta p^* &\sim |\Delta v^*|^\delta & \delta &= 3 \\ \alpha_T &\sim |\Delta T^*|^{-\gamma} & \gamma &= 1 \end{aligned} \right\} \text{van der Waals Theorie}$$

Experimentell findet man in der Tat, daß die kritischen Exponenten für alle Gase die gleichen Werte annehmen $\rightarrow$ universelles Verhalten. Allerdings weichen die experimentell bestimmten Werte von den Vorhersagen der van der Waals Theorie ab

$\beta \approx 0.325$ $\gamma \approx 1.24$ $\delta \approx 4.82$ (experimentell)

Diese Diskrepanz begründet sich in der Molekularfeldnäherung, welche speziell Fluktuationen in der Wechselwirkungsenergie einzelner Teilchen vernachlässigt.

Die Skalenrelation

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

gibt sowohl für die van der Waals-Exponenten als auch für die experimentell gemessenen Werte. Diese Beobachtung motiviert uns, eine modifizierte Zustandsgleichung zu postulieren

$$\Delta p^* = c_1 \cdot \Delta T^* + c_2 (\Delta T^*)^\delta (\Delta v^*) + c_3 (\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightarrow \begin{cases} \text{kritische Isotherme: } \Delta p^* \sim |\Delta v^*|^\delta \\ \text{Kompressibilität: } \left(\frac{\partial p^*}{\partial v^*}\right)^{-1} \sim |\Delta T^*|^{-\delta} \end{cases}$$

Damit folgt für die Koexistenzkurve:

$$0 = c_2 (\Delta T^*)^\delta (\Delta v^*) + c_3 (\Delta v^*)^\delta$$

$$\rightarrow (\Delta v^*)^{\delta-1} \sim (\Delta T^*)^\delta$$

$$\rightarrow \beta = \frac{\delta}{\delta-1} \quad \text{oder} \quad \delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}$$

Die Berechnung der kritischen Exponenten ist ein wiederkehrendes Motiv der statistischen Physik. Zahlreiche Methoden wurden hierfür entwickelt, insbesondere das Konzept der Renormierung und die sogenannte Renormierungsgruppe.

Ferromagnetismus

Ein zweites fundamentales Beispiel eines (thermischen) Phasenübergangs ist das Auftreten von Ferromagnetismus, der spontanen Formation von mikroskopischen Domänen gleichartig ausgerichteter magnetischer Momente. Theoretisch lässt sich das auftretende Ferromagnetismus beschreiben anhand mikroskopischer Modelle wechselwirkender Spinsysteme. Dazu gehört insbesondere das Ising-Modell, dessen Diskussion Modellcharakter für die Behandlung von Phasenübergängen ist.

Phänomenologie

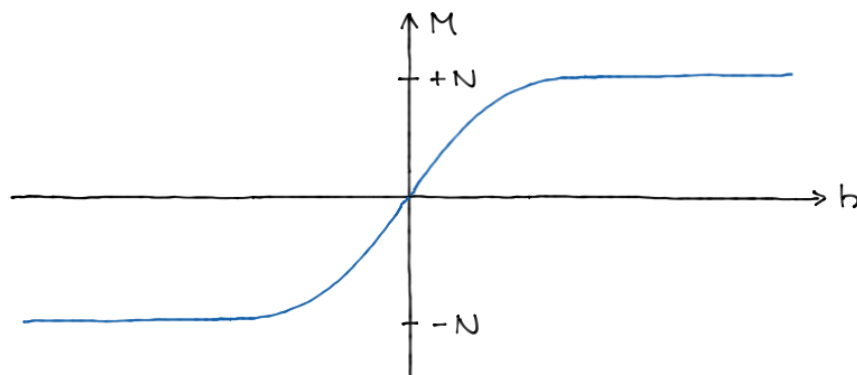
Wir erinnern uns zunächst an den idealen Paramagneten unabhängiger Spins $S_i = \pm 1$ im Magnetfeld B , deren Energie gegeben ist durch

$$E = -h \sum_i S_i \quad \text{mit } h = \mu_B \cdot B$$

$$\rightarrow Z_1 = \left(\sum_{S_i = \pm 1} e^{\beta h S_i} \right)^N = \left(2 \cosh(\beta h) \right)^N \quad (\text{siehe Aufgabe 15, Blatt 5})$$

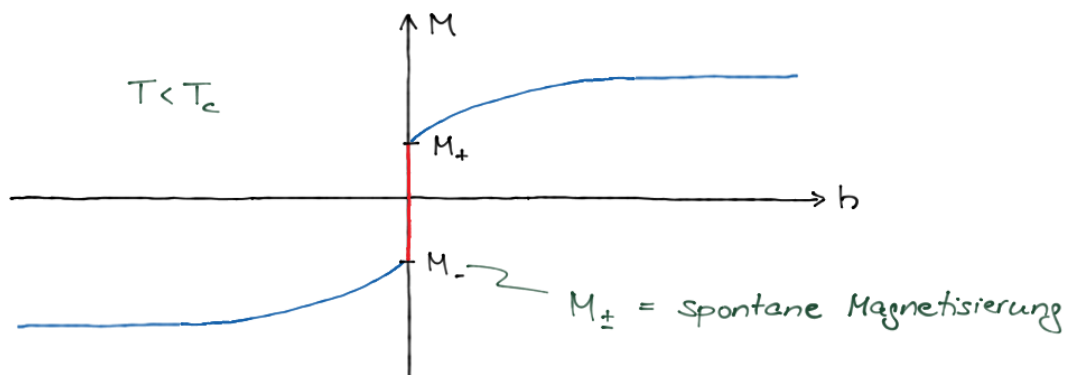
Für die Magnetisierung $M = N \langle S_i \rangle$ ergibt sich damit

$$M = k_B T \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial h} = N \cdot \tanh(\beta h) = \underline{N \cdot \tanh\left(\frac{h}{k_B T}\right)}$$

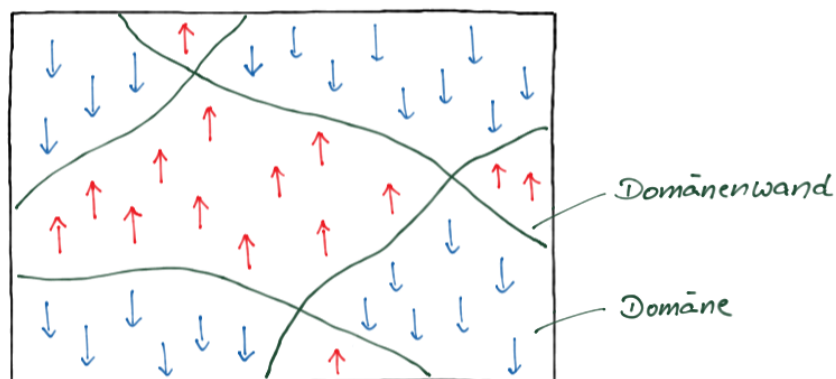


Die Spins werden durch das externe magnetische Feld ausgerichtet und produzieren ein meßbares (makroskopisches) magnetisches Moment – dies geschieht für alle Temperaturen gleichermaßen.

Bei ferromagnetischen Materialien (z.B. Eisen) hingegen bleibt unterhalb einer kritischen Temperatur, $T < T_c$, selbst bei verschwindendem äußeren Feld $h=0$ eine endliche Magnetisierung erhalten.



Hierbei handelt es sich um eine spontane Symmetriebrechung – für $h=0$ gibt es keine Vorzugsrichtung, dennoch richten sich die magnetischen Momente (Spins) mehrheitlich aus. Bei Abkühlung bei $h=0$ bilden sich Domänen unterschiedlicher spontaner Magnetisierung.

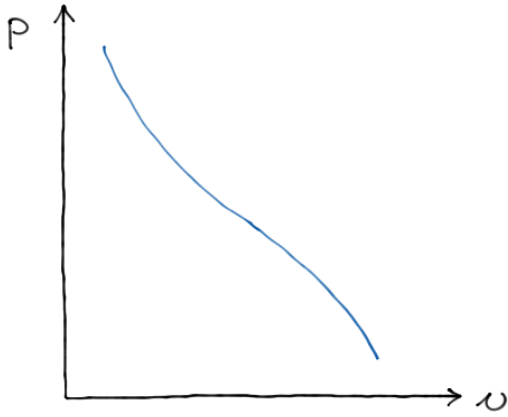


Derartige Domänen (oder Weiss'sche Bezirke) bilden sich bei niedrigen Temperaturen, sobald einige benachbarte Spins sich durch Zufall entlang der gleichen Orientierung ausrichten und Spins in der Umgebung "mitziehen". Derartige Regionen werden begrenzt durch Domänenwände, die sich etwa an und entlang von Kristalldefekten ausbilden.

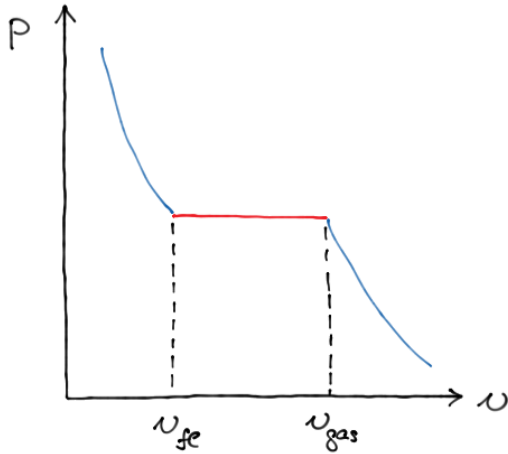
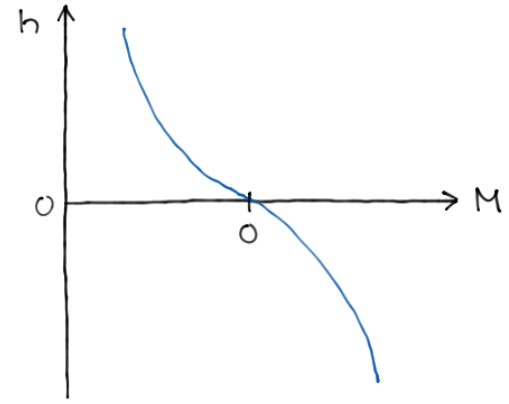
Analogie zum Flüssig-Gas-Übergang

(P. Curie 1895)

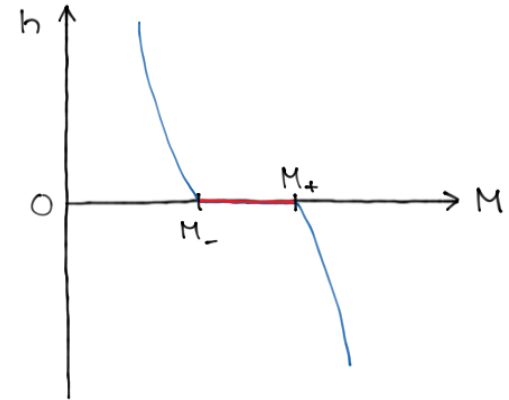
-119-



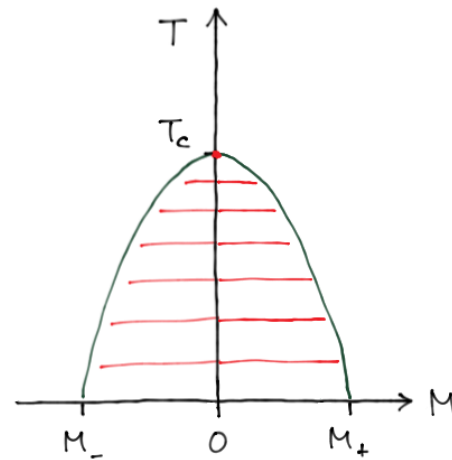
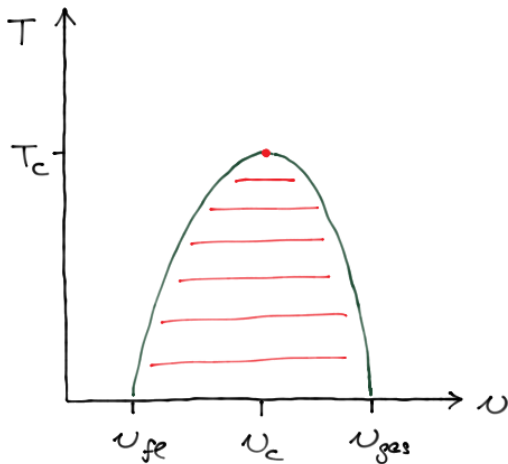
$$T > T_c$$



$$T < T_c$$



Koexistenzkurven



→

Magnetisierung $\hat{=}$ Volumen
Magnetfeld $\hat{=}$ Druck

← Ordnungsparameter, der zwischen den beiden Phasen unterscheidet

Aufgrund dieser Analogie können wir für die kritischen Exponenten ansetzen

$$\Delta M = M_+ - M_- \sim (T_c - T)^\beta \quad T \rightarrow T_c$$

$$M(h, T = T_c) \sim |h|^{1/\delta}, \quad |h| \rightarrow 0$$

Suszeptibilität $\chi = \frac{\partial M}{\partial h} \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad T \rightarrow T_c$
 entspricht der Kompressibilität $\alpha_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$

spezifische Wärme $C_v \sim |T - T_c|^{-\alpha}, \quad T \rightarrow T_c$

Welche Werte nehmen die kritischen Exponenten für den Ferromagneten an? Eine Möglichkeit wäre, daß die kritischen Exponenten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ tatsächlich dieselben Werte wie für den Flüssig-Gas-Übergang annehmen. Dies ist tatsächlich, wie wir im folgenden noch diskutieren werden, der Fall für bestimmte uniaxiale Ferromagnete (deren magnetische Momente eine Vorzugsorientierung besitzen $\rightarrow$ Ising Spins).

Diese Übereinstimmung der kritischen Exponenten bezeichnet man als Universalität.

Mikroskopischer Ursprung

Die mikroskopische Ursache für den Ferromagnetismus sind Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten. Um den Ursprung dieser Wechselwirkungen zu verstehen, sollten wir zunächst klären, wie die magnetischen Momente überhaupt entstehen.

Dazu müssen wir einen Ausflug in die relativistische Quantenmechanik machen. Dort zeigt sich (bei der Lösung der Dirac-Gleichung, einer relativistischen Verallgemeinerung der Schrödinger-Gleichung), daß Elektronen neben ihrer elektrischen Ladung ein magnetisches Dipolmoment, einen sogenannten Spin, besitzen.

In Materialien mit vollständig gefüllten Elektronenschalen summieren sich diese magnetischen Momente der Elektronen zu Null, da die Spins $\uparrow, \downarrow$ immer paarweise auftreten ($\rightarrow$ Pauli Prinzip); es tritt kein Magnetismus auf. In Materialien mit teilweise gefüllten Elektronenschalen hingegen können sich magnetische Phänomene wie Paramagnetismus und Ferromagnetismus ausbilden.

Die dominante Wechselwirkung zwischen den magnetischen Dipolmomenten ungepaarter Elektronen ist nicht etwa eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung sondern die Coulombwechselwirkung im Zusammenspiel mit der Austauschsymmetrie. Betrachte dazu zunächst die kollektiven Zustände zweier Spins

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), |\downarrow\downarrow\rangle \quad \begin{array}{l} \text{symmetrischer } S=1 \text{ Zustand} \\ \rightarrow \text{Ortswellenfunktion antisymmetrisch} \end{array}$$

$S^z=1 \qquad S^z=0 \qquad S^z=-1$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \begin{array}{l} \text{antisymmetrischer } S=0 \text{ Zustand} \\ \rightarrow \text{Ortswellenfunktion symmetrisch} \end{array}$$

Mit den Ortswellenfunktionen $\phi_a(r_1)$ und $\phi_b(r_2)$ der beiden Elektronen ergibt sich eine Gesamtwellenfunktion im Ortsraum von

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_a(r_1) \phi_b(r_2) \overset{\downarrow S=0}{\pm} \phi_a(r_2) \phi_b(r_1))$$

$\uparrow S=1$

Für die Coulomb-Energie ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \langle \psi | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi \rangle &= \underbrace{\int d^3r_1 \int d^3r_2 |\phi_a(r_1)|^2 \cdot |\phi_b(r_2)|^2 \cdot \frac{e^2}{r_{12}}}_{I} \\ &\quad \pm \underbrace{\int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_a(r_1) \phi_b(r_1) \phi_a(r_2) \phi_b(r_2) \cdot \frac{e^2}{r_{12}}}_{J} \end{aligned}$$

Wenn das zweite Integral positiv ist, haben die $S=1$ Tripletzustände eine um $2J$ geringere Energie als $S=0$ Singletzustände.

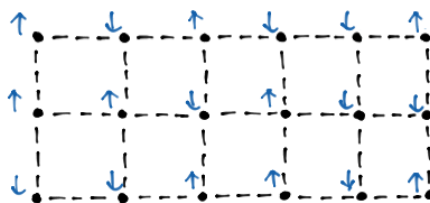
Ising - Modell

Das einfachste, aber sehr "reiche" Modell des Ferromagnetismus ist 1923 von Ernst Ising im Rahmen seiner Dissertation formuliert worden. Er betrachtet hierfür einen uniaxialen Ferromagneten, d.h. ein System mit einer ausgewiesenen Vorzugsrichtung - die elementaren Spins können sich parallel oder antiparallel zu dieser Richtung ausrichten. $S_i = \uparrow, \downarrow$ wird auch als Ising-Spin, binärer Spin oder Z_2 -Spin bezeichnet.

Ising - Modell in 1D

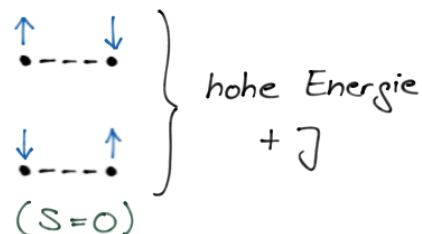
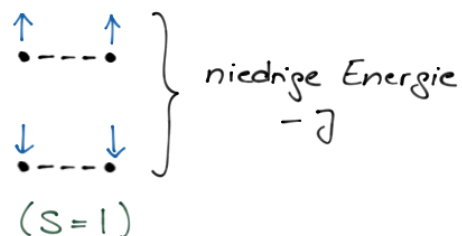


Ising Modell in 2D



usw. in 3D, 4D, ...

Benachbarte Spins sind gekoppelt mit einer Wechselwirkung, die unterscheidet



Das Energiefunktional des Ising Modells lässt sich damit für binäre Spins $S_i = \pm 1$ schreiben als

$$\mathcal{H}_{\text{Ising}} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i$$

Summe über benachbarte Spins

Während sowohl der mikroskopische Ursprung der Spins als auch ihrer paarweisen Wechselwirkung quantenmechanischer Natur ist, betrachten wir im Ising Modell nur klassische Variablen.

In räumlichen Dimensionen $d \geq 2$ zeigt das Ising-Modell einen Phasenübergang zwischen einer Hochtemperaturphase

Spins zeigen Magnetisierung in Richtung des Feldes h ,
für verschwindendes Feld $h=0$ verschwindet auch Magnetisierung $\langle S_i \rangle = 0$
(Paramagnet)

und einer Tieftemperaturphase

Auch bei verschwindendem Magnetfeld $h=0$ ist $\langle S_i \rangle \neq 0$
→ spontane Symmetriebrechung, Ferromagnetismus

Curie - Weiss - Theorie (Molekularfeldnäherung)

Die exakte Lösung des Ising Modells über eine Berechnung der Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathbf{s}} e^{-\beta H(\mathbf{s}, J, h)}$$

↑
Summe über Spin-Konfigurationen

ist in einer räumlichen Dimension (1d) einfach (Ising 1924), in 2d relativ anspruchsvoll (Onsager 1944) und in 3d bis heute ungelöst.

Statt dieser exakten Lösung(en) diskutieren wir zunächst eine einfache, aber sehr effektive Näherung - die Molekularfeldnäherung (mean field approximation).

Idee: Jeder Spin richtet sich aus im mittleren Feld (mean field) seiner Nachbarn

$$\begin{aligned} \rightarrow E_{\text{Ising}} &= -J \sum_i S_i \underbrace{\left(\sum_j S_j \right)}_{\text{Summe über Nachbarn}} - h \sum_i S_i \\ &= z \cdot \langle S_j \rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} z = \# \text{ Nachbarn} = \text{Koordinationszahl des Gitters} \\ z = 2d \text{ für hyperkubische Gitter} \end{array} \right. \\ &= z \cdot m \\ &\quad \rightarrow m = M/N = \text{Magnetisierung pro Spin} \end{aligned}$$

Die Molekularfeldnäherung ersetzt also

$$\sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j \rightarrow \sum_i S_i \langle S_j \rangle \cdot z$$

den benachbarten Spin S_j durch dessen Erwartungswert bzw. durchschnittliche Magnetisierung für alle z Nachbarn. Da für das ursprüngliche Ising Modell die Kopplungen zwischen Nachbarn gleich sind, ist das System invariant unter Verschiebung um eine Gitterkonstante (Translationsinvariant) und wir erwarten

$$\langle S_j \rangle = \langle S_i \rangle = m = M/N \quad \forall i, j$$

Diese Mittelwerts-Näherung vernachlässigt Fluktuationen der Spins ($\rightarrow$ Varianz).

Damit ergibt sich für die Energie in der Molekularfeldnäherung

$$E_{\text{Ising}} = - \underbrace{(h + Jzm)}_{h_{\text{eff}}} \sum_i S_i$$

$h_{\text{eff}} \rightarrow$ entspricht idealem Paramagneten in effektivem Feld

In der Molekularfeldnäherung erhalten wir also ein "effektives" Modell eines idealen (nicht-wechselwirkenden) Paramagneten in einem modifizierten Feld

$$h_{\text{eff}} = h + Jzm$$

welches von einem bislang noch unbestimmten Parameter $m = \langle S_i \rangle$ abhängt.

Andererseits können wir für diesen effektiven idealen Paramagneten die Magnetisierung wie oben (Seite 117) bestimmen

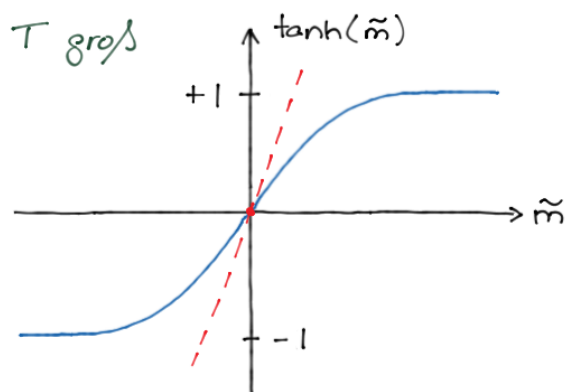
$$\underline{m} = \langle S_i \rangle = \tanh(\beta h_{\text{eff}}) = \tanh(\beta h + \beta Jz \cdot \underline{m})$$

$\hookrightarrow$ nichtlineare Selbstkonsistenzbedingung

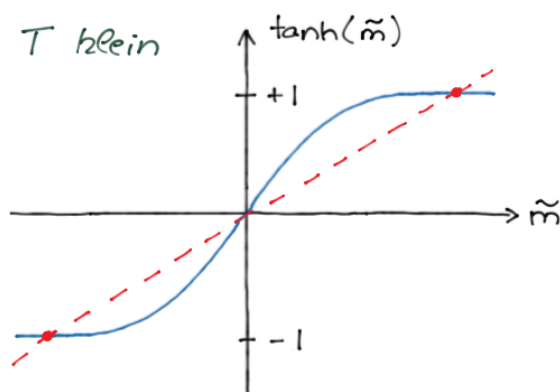
Diese Gleichung beschreibt eben jene Magnetisierung $m = \tanh(\beta h_{\text{eff}})$, die sich einstellen muß, so daß auf jeden Spin ein effektives Feld h_{eff} wirkt und damit just die Magnetisierung m erzeugt $\rightarrow$ selbstkonsistente Gleichung.

Für $h=0$ lässt sich diese Gleichung mit einer einfachen graphischen Methode lösen. Mit $\tilde{m} = \beta J z \cdot m$ lässt sich die Selbstkonsistenzgleichung

$$\frac{k_B T}{J z} \tilde{m} = \tanh(\tilde{m})$$



→ eine Lösung $\tilde{m} = 0$



→ zwei Lösungen $\tilde{m} = m^+, m^-$
(Schnittpunkt bei $\tilde{m}=0$ ignoriert)

Diese graphische Lösung unterscheidet also zwei Regimes:

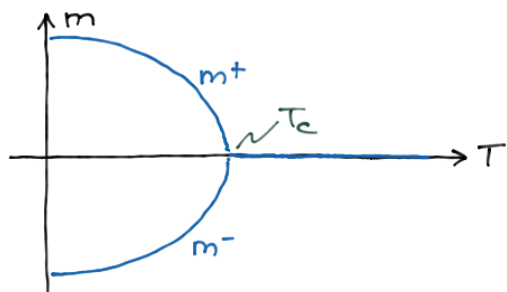
$$\frac{k_B T}{J z} > 1 \rightarrow \text{Hochtemperaturphase } m = 0 \quad \text{Paramagnet}$$

$$\frac{k_B T}{J z} < 1 \rightarrow \text{Tiefemperaturphase } m = \begin{cases} m^+ \\ m^- \end{cases} \quad \text{Ferromagnet}$$

Die kritische Temperatur für den Übergang zwischen Paramagnet und Ferromagnet ist

$$T_c = J z / k_B$$

Die Lösungen als Funktion von T



Die Magnetisierung m wird auch als Ordnungsparameter des ferromagnetischen Übergangs bezeichnet.

Kritische Exponenten (Molekularfeldnäherung)

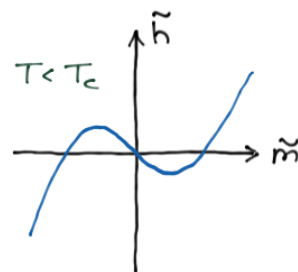
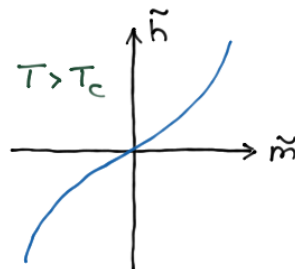
(i) Magnetisierung

$$\frac{k_B T}{Jz} \tilde{m} = \tanh(\tilde{m} + \beta h) \rightarrow \frac{T}{T_c} \cdot \tilde{m} \approx \tilde{m} + \beta h - \frac{1}{3} \tilde{m}^3 + \dots$$

$$\rightarrow \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \tilde{m} + \frac{1}{3} \tilde{m}^3 = \beta h = \tilde{h}$$

$$\bullet T > T_c : \tilde{m} = 0$$

$$\bullet T < T_c : \tilde{m}^2 = 3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \left. \vphantom{\frac{T}{T_c}} \right\} \text{für } \tilde{h} = 0$$



$$\rightarrow \tilde{m} = \sqrt{\frac{3}{T_c}} \cdot |T - T_c|^{\frac{1}{2}} \rightarrow \beta = \frac{1}{2}$$

$$\text{Zudem sehen wir für } T = T_c : \tilde{m} \sim h^{\frac{1}{3}} \rightarrow \delta = 3$$

(ii) Suszeptibilität

$$\tilde{m} = \frac{T_c}{T} \left(\tilde{m} + \beta h - \frac{1}{3} \tilde{m}^3 \right) \rightarrow \frac{\partial \tilde{m}}{\partial h} \approx \frac{T_c}{T} \left(\frac{\partial \tilde{m}}{\partial h} + \beta - \tilde{m}^2 \frac{\partial \tilde{m}}{\partial h} \right)$$

$$\rightarrow \frac{\partial \tilde{m}}{\partial h} = \frac{\beta \cdot \frac{T_c}{T}}{1 - \frac{T_c}{T} + \frac{T_c}{T} \tilde{m}^2}$$

$$\chi = \frac{\partial m}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{T}{T_c} \cdot \frac{\partial \tilde{m}}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{1}{k_B T} \cdot \left(1 - \frac{T_c}{T} [1 - \tilde{m}^2] \right)^{-1}$$

$$= \begin{cases} \frac{1}{k_B T} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right)^{-1} = \frac{1}{k_B} (T - T_c)^{-1} & \text{für } T > T_c \\ & \tilde{m} = 0 \\ \frac{1}{k_B T} \left(1 - \frac{T_c}{T} \left[-2 + 3 \frac{T}{T_c} \right] \right)^{-1} = \frac{1}{2k_B} |T - T_c|^{-1} & T < T_c \end{cases}$$

$\delta = 1 \leftarrow$

Wir finden also in der Molekularfeldnäherung des Ising Modells exakt dieselben kritischen Exponenten wie für das van-der-Waals Gas. Auch hier werden wieder Fluktuationen vernachlässigt. Dennoch korrekt für $d > 4$.

Das eindimensionale Ising Modell

Das Ising Modell in einer räumlichen Dimension unterscheidet sich fundamental von Ising Modellen in zwei und höheren räumlichen Dimensionen. Während letztere einen Phasenübergang aus einer geordneten Phase bei einer endlichen kritischen Temperatur zeigen, ist es für das 1d Ising Modell so, daß für jede endliche Temperatur $T > 0$ jede magnetische Ordnung durch thermische Fluktuationen zerstört wird.

Dies läßt sich anhand eines einfachen Arguments zeigen:

$d=1$: Betrachte eine (periodische) Kette von Ising Spins



Wie ändert sich die freie Energie, wenn wir eine solche $\downarrow$ -Domäne in eine Kette von $\uparrow$ -Spins einfügen? Tatsächlich müssen wir dazu nur die beiden Domänenwände betrachten.

Änderung Energie $\Delta E = 2J$ pro Domänenwand

Änderung Entropie $\Delta S \sim k_B \ln N$ — " —

$$\rightarrow \Delta F = \Delta E - T \cdot \Delta S = 4J - T \cdot 2k_B \ln N \underline{\underline{< 0}} \quad \text{für } N \rightarrow \infty$$

Für hinreichend große Systeme ($N \rightarrow \infty$) gewinnt das System freie Energie durch das Einfügen von Domänenwänden (ein primär entropischer Effekt). Diese ProLiferation von Domänenwänden bei jeder endlichen Temperatur destabilisiert jede Form von ferromagnetischer Ordnung.

$d=2$: Betrachten wir ein Quadratgitter (mit periodischen Randbedingungen)



Auch in diesem Fall brauchen wir lediglich die Domänenwände zu betrachten

Änderung Energie $2J \cdot e$

Änderung Entropie $\ln [\# \text{ geschlossene Pfade der Länge } e] = \ln [z^e]$

$z \leq 3$



$$\rightarrow \Delta F = \Delta E - T \Delta S = 2J \cdot e - T \cdot k_B e \cdot \ln z$$

$$= e \underbrace{(2J - T k_B \ln z)}$$

Vorzeichenwechsel bei $T_c = \frac{2J}{k_B \ln z}$

Für $T > T_c$ wird die freie Energie durch Hinzufügen einer Domäne/Domänenwand verringert ($\rightarrow$ Proliferation von Domänen, Destabilisierung magnetischer Ordnung), wohingegen für $T < T_c$ die freie Energie beim Einfügen einer Domäne zunimmt ($\rightarrow$ energetische Stabilisierung der magnetischen Ordnung).

$\rightarrow$ Es gibt einen Phasenübergang bei endlicher Temperatur.

Die Existenz eines solchen Phasenübergangs bei endlicher Temperatur lässt sich über obiges Argument auf die Dimensionalität der Domänenwände ($\triangleq$ Anregungen) zurückführen:

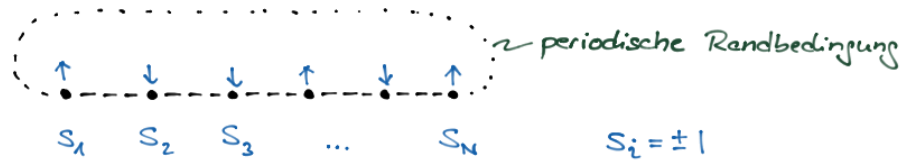
- punktförmig (1d Ising) $\rightarrow$ kein Phasenübergang
- linienförmig (2d Ising) $\rightarrow$ Phasenübergang

Exakte Lösung des eindimensionalen Ising Modells (E. Ising 1925)

-129-

Wenngleich das eindimensionale Ising-Modell keinen Phasenübergang bei endlicher Temperatur zeigt, ist es doch ein hochgradig instruktives Modell, da es sich relativ einfach exakt lösen lässt. Die dabei entwickelte Technik des sogenannten Transformieren ist von fundamentaler Bedeutung - nicht nur für die erheblich komplexere Lösung des 2d Ising Modells sondern auch für eine Vielzahl anderer Systeme.

Betrachten wir also das 1d Ising Modell mit periodischen Randbedingungen



Wir schreiben mit $\tilde{J} = \beta J$ und $\tilde{h} = \beta h$ für die Hamiltonfunktion

$$-\beta \mathcal{H}_{\text{Ising}} = \tilde{J} (S_1 S_2 + S_2 S_3 + \dots + \underbrace{S_N S_1}_{\text{periodische Randbedingung}}) + \tilde{h} (S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_N)$$

und entsprechend für die Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathbf{r}} e^{-\beta E_{\mathbf{r}}} = \prod_{i=1}^N \left(\sum_{S_i = \pm 1} \right) \exp \left\{ \tilde{J} \sum_{i=1}^N S_i S_{i+1} + \tilde{h} \sum_{i=1}^N S_i \right\} \quad \text{mit } S_{N+1} = S_1$$

Diese Zustandssumme faktorisiert "fast" in $Z = (Z_i)^N$. Eine solche einfache Lösung durch Faktorisierung wird verhindert dadurch, daß benachbarte Spins wegen der Ising-Wechselwirkung $S_i S_{i+1}$ nicht komplett unabhängig voneinander sind.

Idee: Wir können aber rekursiv vorgehen und definieren Z_N^+ und Z_N^- als die Zustandssummen einer Kette von N Ising Spins mit letztem Spin $S_N = \pm 1$.

$$\begin{aligned} Z_1^+ &= e^{\tilde{h}} & Z_2^+ &= e^{\tilde{h}} (e^{\tilde{h} + \tilde{J}} + e^{-\tilde{h} - \tilde{J}}) \\ & & & \swarrow S_2 = +1 \quad \searrow S_1 = +1 \quad \searrow S_1 = -1 \\ Z_1^- &= e^{-\tilde{h}} & Z_2^- &= e^{-\tilde{h}} (e^{\tilde{h} - \tilde{J}} + e^{-\tilde{h} + \tilde{J}}) \end{aligned}$$

Damit können wir schreiben

$$\begin{pmatrix} z_2^+ \\ z_2^- \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} e^{\tilde{h}+\tilde{J}} & e^{\tilde{h}-\tilde{J}} \\ e^{-\tilde{h}-\tilde{J}} & e^{-\tilde{h}+\tilde{J}} \end{pmatrix}}_{\text{Transformatrix } T} \begin{pmatrix} z_1^+ \\ z_1^- \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} z_1^+ \\ z_1^- \end{pmatrix}$$

Die Transformatrix T beschreibt wie ein System aus N Spins in ein System aus $N+1$ Spins "transferiert" wird. Dabei betrachten wir zunächst offene Randbedingungen.

$$\begin{pmatrix} z_{N+1}^+ \\ z_{N+1}^- \end{pmatrix} = T \cdot \begin{pmatrix} z_N^+ \\ z_N^- \end{pmatrix} = T^N \begin{pmatrix} z_1^+ \\ z_1^- \end{pmatrix}$$

Wir können die Transformatrix auch schreiben als

$$T = \begin{pmatrix} T_{++} & T_{+-} \\ T_{-+} & T_{--} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad T_{ss'} = e^{\tilde{J}ss' + \tilde{h}s}$$

Damit lässt sich dann die Zustandssumme als Produkt von Transformatrizen formulieren

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_{s_1 s_2 \dots s_N} \prod_{i=1}^N e^{\tilde{J}s_i s_{i+1} + \tilde{h}s_i} = \sum_{s_1 s_2 \dots s_N} \overbrace{T_{s_1 s_2} T_{s_2 s_3} T_{s_3 s_4} \dots T_{s_N s_1}}^{(T^N)_{s_1 s_1}} \\ &\quad \text{periodische Randbedingung} \\ &= \sum_{s_1} (T^N)_{s_1 s_1} = \text{Tr}(T^N) \end{aligned}$$

Die Spur $\text{Tr}(T^N)$ kann leicht berechnet werden, wenn wir zunächst T diagonalisieren

$$\text{Tr}(T^N) = \text{Tr} \begin{pmatrix} \lambda_+^N & 0 \\ 0 & \lambda_-^N \end{pmatrix} = \lambda_+^N + \lambda_-^N$$

wobei λ_+ und λ_- die Eigenwerte von T sind. Letztere werden bestimmt via

$$\det(T - \lambda I) = 0 \rightarrow \lambda_{\pm} = e^{\tilde{J}} \left[\cosh(\tilde{h}) \pm \underbrace{\sqrt{\sinh^2(\tilde{h}) + e^{-4\tilde{J}}}}_{\geq 0} \right]$$

Wenn aber $\lambda_+ > \lambda_-$ ist, gilt $\lambda_+^N \gg \lambda_-^N$. Damit

$$Z = (\lambda_+)^N \quad \text{und} \quad F = -k_B T N \cdot \ln \lambda_+$$

Nebenrechnung: $\det(T - \lambda I) = 0$

-131-

$$\rightarrow (e^{\tilde{J}+\tilde{h}} - \lambda)(e^{\tilde{J}-\tilde{h}} - \lambda) - e^{-2\tilde{J}} = 0$$

$$\rightarrow \lambda^2 - 2\lambda e^{\tilde{J}} \cosh(\tilde{h}) + e^{2\tilde{J}} - e^{-2\tilde{J}} = 0$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \lambda_{\pm} &= \frac{1}{2} \left(2e^{\tilde{J}} \cosh(\tilde{h}) \pm \sqrt{4e^{2\tilde{J}} \cosh^2(\tilde{h}) - 4(e^{2\tilde{J}} - e^{-2\tilde{J}})} \right) \\ &= e^{\tilde{J}} \cosh(\tilde{h}) \pm e^{\tilde{J}} \sqrt{\sinh^2(\tilde{h}) + e^{-4\tilde{J}}} \end{aligned}$$

Aus der so berechneten Zustandssumme und freien Energie lassen sich nun thermodynamische Observablen berechnen.

(i) Magnetisierung

$$\begin{aligned} M &= \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{s_1, s_2, \dots, s_N} \left(\sum_i s_i \right) e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \tilde{h}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{h}} \ln Z = N \cdot \frac{\partial}{\partial \tilde{h}} \ln \lambda_+ \end{aligned}$$

$$\rightarrow \langle s_i \rangle = \frac{\partial}{\partial \tilde{h}} \ln \lambda_+ = 0 \quad \begin{array}{l} \text{da sowohl } \cosh(\tilde{h}) \text{ als auch } \sinh^2(\tilde{h}) \text{ bei } \tilde{h}=0 \\ \text{eine verschwindende Ableitung haben} \end{array}$$

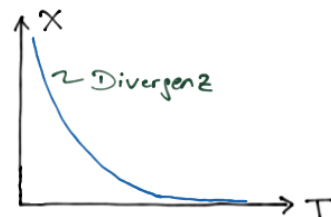
$\uparrow$
 für β endlich,
 d.h. $T > 0$

$\rightarrow$ Das 1d Ising Modell zeigt keine spontane Magnetisierung für $h=0, T>0$.

(ii) Suszeptibilität

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_{h=0} = \beta \left. \frac{\partial m}{\partial \tilde{h}} \right|_{\tilde{h}=0} = \beta \frac{\partial^2}{\partial \tilde{h}^2} \ln \lambda_+ \Big|_{\tilde{h}=0} = \underline{\beta e^{2\beta J}}$$

Die Suszeptibilität divergiert für $\beta \rightarrow \infty, T \rightarrow 0$.



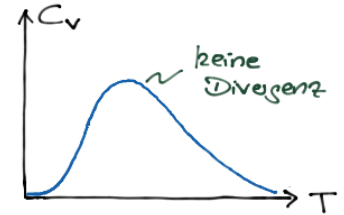
Dies bedeutet, daß das 1d Ising Modell bei $T=0$ einen Phasenübergang hat. Der (geordnete) $T=0$ Grundzustand ist also prinzipiell zu unterscheiden von den (ungeordneten) Zuständen bei endlicher Temperatur!

(iii) spezifische Wärme

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = - \frac{1}{k_B T^2} \partial_\beta \langle E \rangle = + \frac{1}{k_B T^2} \partial_\beta^2 \ln Z = \frac{N}{k_B T^2} \partial_\beta^2 \ln \lambda_+$$

$$\stackrel{\substack{\zeta \\ \hbar=0}}{=} \frac{N}{k_B T^2} \partial_\beta^2 \ln(2 \cosh(\beta J)) = \frac{N}{k_B T^2} \partial_\beta (J \cdot \tanh(\beta J)) = \frac{N J^2}{k_B T^2} \cdot \frac{1}{\cosh^2(\beta J)}$$

Die spezifische Wärme verschwindet sowohl für $T \rightarrow 0$ als auch für $T \rightarrow \infty$. Dazwischen zeigt sie einen nicht-monotonen Verlauf, so daß das System zwischen den extremen Temperaturen Entropie "freisetzen" kann.



Das zweidimensionale Ising Modell

Das 2d Ising Modell wurde 1944 von Lars Onsager (Nobelpreis 1968 für Onsager-Relationen) exakt gelöst (für $h=0$). Seine technisch hochvussierte Lösung beruht auf einer Konstruktion von $2^L \times 2^L$ Transfermatrizen. Eine technisch viel einfachere und insgesamt zugänglichere Lösung wurde 1964 von Schultz, Lieb und Mattis entwickelt, die das Ising Modell auf ein System freier Fermionen abbildet.

Die kritische Temperatur des 2d Ising Modells wurde 1941 erstmals (anhand eines Dualitätsarguments) von Kramers und Wannier berechnet

$$\sinh\left(\frac{2J}{k_B T_c}\right) = 1 \quad \rightarrow \quad k_B T_c / J = 2.269185... = \frac{1}{\ln(1+\sqrt{Q})}$$

$Q=2$

Onsagers exakte Lösung erlaubt überdies die Berechnung der kritischen Exponenten

$$\alpha = 0 \quad \beta = \frac{1}{8} \quad \gamma = \frac{7}{4} \quad \delta = 15$$

Beachte, daß diese nicht mit jenen der Molekularfeldnäherung übereinstimmen. Letztere sind nur für räumliche Dimensionen $d > 4$ exakt (krit. Exponenten sind dimensionsabhängig)

$$\beta = \frac{1}{8} \quad \rightarrow \quad m = \left(1 - \frac{1}{\sinh^4(2\beta J)}\right)^{1/8}$$