
Theorie von Phasenübergängen

Die Landau-Theorie

Bastian Brandt¹

¹bastianbrandt@uni-muenster.de

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Die Landau-Theorie | 4 |
| 2.1 | Die Bestimmungsgleichung für die Ordnungsparameterdichte | 4 |
| 2.2 | Die kritischen Exponenten | 6 |
| 2.2.1 | Bestimmung des kritischen Exponenten β | 6 |
| 2.2.2 | Bestimmung des kritischen Exponenten δ | 7 |
| 2.2.3 | Bestimmung der kritischen Exponenten γ und γ' | 8 |
| 2.2.4 | Bestimmung der kritischen Exponenten α und α' | 9 |
| 2.2.5 | Das Fluktuationsverhalten des Ordnungsparameters | 10 |
| 2.2.6 | Bestimmung der kritischen Exponenten ν und ν' | 12 |
| 2.3 | Divergenz der Korrelationslänge und kritische Fluktuationen | 12 |
| 2.4 | Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie | 13 |
| 3 | Der Ferromagnet als Beispiel für die Landau-Theorie | 14 |
| 3.1 | Die Mean-Field-Näherung | 14 |
| 3.2 | Äquivalenz zur Landau-Theorie | 15 |
| 4 | Überblick | 17 |

1 Einleitung

Die theoretische Beschreibung von Phasenübergängen ist ein schwieriges Gebiet in der statistischen Physik. Doch Phasenübergänge spielen auch in anderen Bereichen, wie zum Beispiel der Kern- und Teilchentheorie, eine wichtige Rolle.

Bei einem Phasenübergang nehmen die, in der statistischen Physik systembeschreibenden, makroskopischen Variablen einen neuen Wert an, man sagt das System befindet sich in einer neuen Phase. Der Übergang der makroskopischen Variablen, wie z.B. der Dichte oder der Magnetisierung, zu neuen Werten verläuft bei Phasenübergängen zumeist diskontinuierlich, das Verhalten der makroskopischen Variablen ist also nicht-analytisch.

Typisch ist zudem das Auftreten einer neuen Variablen deren Definition im System vor dem Phasenübergang keinen Sinn macht, deren Wert in diesem Fall also null ist. Ein Beispiel dafür ist der Dichteunterschied beim Phasenübergang vom Gas zur Flüssigkeit, $\Delta\rho = \rho_f - \rho_g$, mit der Dichte der Flüssigkeit ρ_f und der Dichte des Gases ρ_g .

Der neue Parameter beschreibt den Ordnungszustand des Systems, weswegen man ihn als **Ordnungsparameter** Φ bezeichnet. Sein Auftreten ist in allen Systemen die einen Phasenübergang vollziehen absolut gleichartig, er charakterisiert also den Phasenübergang.

Der Wert des Ordnungsparameters geht gegen null am kritischen Punkt, bei dem $T \rightarrow T_C$ geht, also die Temperatur gegen die kritische Temperatur T_C strebt.

Die Phasenübergänge werden grob in zwei Arten von Phasenübergängen eingeteilt und zwar nach der Unstetigkeit der Ableitungen des systembeschreibenden thermodynamischen Potentials $A(T, \dots)$. Wird bereits die erste Ableitung des Potentials unstetig so spricht man von einem **Phasenübergang erster Ordnung**, wird erst die zweite Ableitung unstetig, oder eine höhere, so spricht man von einem **Phasenübergang zweiter Ordnung**, oder einem **kontinuierlichen Phasenübergang**.

Die Frage ist nun inwiefern sich Phasenübergänge unabhängig vom jeweiligen System, also Allgemeingültig, beschreiben lassen. Der erste Ansatz für klassische statistische Systeme und Phasenübergänge zweiter Art, ist die von dem russischen Physiker **Lev Landau** vorgestellte **Landau-Theorie**, die im Folgenden diskutiert wird.

Betrachtet wird dabei ein System, das beschrieben wird über das thermodynamische Potential $A(T, K, \dots)$, wobei T die Temperatur des Systems ist und K eine verallgemeinerte äußere Kraft². Der Ordnungsparameter Φ eines solchen Systems ist gegeben als,

$$\Phi = - \left(\frac{\partial A}{\partial K} \right). \quad (1.1)$$

²Für ein magnetisches System z.B. ein äußeres Magnetfeld B_0 , oder bei einem Gas oder einer Flüssigkeit ein äußerer Druck.

Die **spezifische Wärme** c_K ist für ein solches System definiert als,

$$c_K = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right) \quad (1.2)$$

und für die Suszeptibilität χ_T gilt,

$$\chi_T = - \left(\frac{\partial^2 A}{\partial K^2} \right) = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial K} \right). \quad (1.3)$$

Desweiteren gilt für die **Korrelationsfunktion** $g(\underline{r}, \underline{r}')$ einer beliebigen Dichte ϑ einer Größe Θ ,

$$g(\underline{r}, \underline{r}') = \langle \vartheta(\underline{r}) \cdot \vartheta(\underline{r}') \rangle - \langle \vartheta(\underline{r}) \rangle \cdot \langle \vartheta(\underline{r}') \rangle. \quad (1.4)$$

Sie ist ein Maß für die Fluktuationen der Größe im System.

2 Die Landau-Theorie

Bei der Landau-Theorie interessiert man sich für das Verhalten des Systems in der Nähe des kritischen Punktes, in diesem Fall also in der Nähe der kritischen Temperatur $T \approx T_C$. In diesem Fall wird der Wert des Ordnungsparameters sehr klein, $\Phi \rightarrow 0$. Man kann also das thermodynamische Potential nach dem Ordnungsparameter entwickeln. Noch zweckmäßiger ist es allerdings jeweils die Dichten der einzelnen Parameter zu betrachten. Es gilt also,

$$\Phi = \int \varphi(\underline{r}) \cdot d^3r, \quad K = \int k(\underline{r}) \cdot d^3r \quad (2.1)$$

$$\text{und} \quad A(T, K, \Phi, \dots) = \int A_D(T, k(\underline{r}), \varphi(\underline{r}), \dots) \cdot d^3r. \quad (2.2)$$

2.1 Die Bestimmungsgleichung für die Ordnungsparameterdichte

Die Potentialdichte $A_D(T, k(\underline{r}), \varphi(\underline{r}), \dots)$ lässt sich dann nach der Ordnungsparameterdichte $\varphi(\underline{r})$ entwickeln, wobei nach Gl. (1.1) gelten muss,

$$\varphi(\underline{r}) = - \left(\frac{\partial A_D}{\partial k} \right). \quad (2.3)$$

Zudem führt man für die Temperatur im allgemeinen eine dimensionslose Variable ϵ ein, die gegen null geht am kritischen Punkt. Sie ist definiert als,

$$\epsilon = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad \text{und} \quad \epsilon \rightarrow 0 \quad \text{wenn} \quad T \rightarrow T_C. \quad (2.4)$$

Führt man die Entwicklung der Ordnungsparameterdichte nun durch so ergibt sich,

$$A = \int_V \left[\underbrace{A_0(\underline{r})}_{(1)} - \underbrace{k(\underline{r}) \cdot \varphi(\underline{r})}_{(2)} + a(T) \cdot \varphi^2(\underline{r}) + c(T) \cdot (\nabla \varphi(\underline{r}))^2 + b(T) \cdot \varphi^4(\underline{r}) + \dots \right] \cdot d^3r. \quad (2.5)$$

Die Entwicklung wird nach dem Glied vierter Ordnung abgebrochen, da der Wert des Ordnungsparameters, und dementsprechend auch der Wert seiner Dichte, sehr klein ist im Bereich der kritischen Temperatur.

Der Term (1) ist die Dichte des Potentials ohne Ordnungsparameter, also für $\Phi = 0$.

Der Term (2) steht für die Wechselwirkungsenergie mit der konjugierten Kraftdichte $k(\underline{r})$ und sorgt zugleich dafür, dass Gl. (2.3) erfüllt ist.

In der Entwicklung treten zudem nur gerade Terme in $\varphi(\underline{r})$ und $k(\underline{r}) \cdot \varphi(\underline{r})$ auf. Dies lässt sich damit begründen, dass der Wert des Potentials sich nicht ändern sollte, wenn es einen gemeinsamen Vorzeichenwechsel der äußeren Kraft und des Ordnungsparameters gibt³. Bei einem magnetischen System ist es nicht sinnvoll, dass das Potential seinen Wert ändert wenn sich das äußere Magnetfeld und die Magnetisierung genau in die andere Richtung ausrichten, beide Richtungen sollten einen gleichen Wert liefern. Eine Entwicklung in der obigen Form liefert genau diese Symmetrie.

Desweiteren werden in der obigen Entwicklung Fluktuationen des Ordnungsparameters nicht berücksichtigt. Dies würde auf Terme der Form $\varphi(\underline{r}) \cdot \varphi(\underline{r}')$ führen, die in der Entwicklung jedoch nicht auftauchen⁴, die alle weiteren Rechnungen allerdings entscheidend erschweren würden. Wie später noch deutlicher wird ist dies eines der größten Probleme der Landau-Theorie.

Der wahrscheinlichste Zustand des Systemes ist der, indem das Potential des Systemes sein Minimum annimmt. Der systembeschreibende Parameter ist in diesem Fall die Ordnungsparameterdichte. Der wahrscheinlichste Wert für sie ist also genau der Wert bei dem das thermodynamische Potential sein Minimum annimmt.

Die Bestimmungsgleichung für die Ordnungsparameterdichte erhält man, ähnlich wie beim Hamiltonschen Prinzip, über Variation des thermodynamischen Potentials nach der Ordnungsparameterdichte. Es ergibt sich,

$$\delta A = \int_V d^3r \cdot \delta \varphi(\underline{r}) \cdot \left[-k(\underline{r}) + 2a(T) \cdot \varphi(\underline{r}) + 4b(T) \cdot \varphi^3(\underline{r}) - 2c(T) \cdot \Delta \varphi(\underline{r}) \right].$$

Die Terme in der Klammer entsprechen jeweils den partiellen Ableitungen der vorherigen

³Man kann sich durchaus auch andere Fälle vorstellen und die Landau-Theorie dementsprechend abwandeln, so dass auch ungerade Terme in φ auftreten können, in der Praxis wird dies auch teilweise getan. Hier wird allerdings nur dieser einfachere Fall betrachtet.

⁴Auch hier gibt es durchaus in der Praxis einige Versuche diese Fluktuationsterme mit in die Landau-Theorie einzubinden. Auch diese werden hier allerdings nicht diskutiert.

Terme nach φ .

Da A minimal werden soll muss die Variation des Potentials verschwinden, es muss also gelten $\delta A = 0$ für beliebige $\delta \varphi$. Damit dies *immer* erfüllt ist muss die Klammer im Integranden verschwinden, es muss also gelten,

$$-2c(T) \cdot \Delta\varphi(\underline{r}) + 2a(T) \cdot \varphi(\underline{r}) + 4b(T) \cdot \varphi^3(\underline{r}) = k(\underline{r}). \quad (2.6)$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung für die Ordnungsparameterdichte wie sie sich aus der Landau-Theorie ergibt und mit ihr wird im folgenden weitergearbeitet.

2.2 Die kritischen Exponenten

Wichtig für die Theorie von Phasenübergängen sind die sogenannten **kritischen Exponenten**. Sie beschreiben das Verhalten bestimmter Parameter am kritischen Punkt die dort singular werden. Der kritische Exponent ϑ zu einer bestimmten Größe $x(\epsilon)$ ist definiert als,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} x(\epsilon) = \text{const} \cdot |\epsilon|^{-\vartheta}.$$

Die Landau-Theorie erlaubt nun erstmals, diese kritischen Exponenten für beliebige Systeme, die mit der Theorie beschrieben werden können, zu bestimmen.

2.2.1 Bestimmung des kritischen Exponenten β

Hat man eine homogene äußere Kraft so ist es sinnvoll, dass der günstigste Wert für das thermodynamische Fall der ist in dem auch der Ordnungsparameter homogen verteilt ist. Zunächst wird also nach Lösungen der Form, $k(\underline{r}) = k$ und $\varphi(\underline{r}) = \varphi$ gesucht.

Demnach gilt also $\Delta\varphi = 0$ und Gl. (2.6) lautet,

$$\varphi \cdot [2a(T) + 4b(T) \cdot \varphi^2] = k. \quad (2.7)$$

Weiterhin kann man sich nun für den Fall interessieren bei dem ein spontaner Phasenübergang auftritt, der nicht durch eine äußere Kraft K ausgelöst wird, es gilt dann also $k = 0$.

Ist zudem $b(T) > 0$, so lässt sich Gl. (2.7) einfach lösen und man erhält die Lösungen,

$$\varphi = 0 \quad \text{bei } a(T) > 0 \quad (2.8)$$

$$\text{und } \varphi = 0, \quad \varphi_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{a(T)}{2b(T)}} \quad \text{bei } a(T) < 0. \quad (2.9)$$

Das Auftreten neuer Lösungen für den Ordnungsparameter charakterisiert einen Phasenübergang, der in diesem Fall also bei einem Vorzeichenwechsel von $a(T)$ stattfindet.

Da der Phasenübergang bei der kritischen Temperatur stattfindet kann man für $a(T)$ einen Ansatz der Form $a(T) = a_0 \cdot (T - T_C)$ machen, mit $a_0 > 0$. Dieser Ansatz ist natürlich zunächst bis auf die Bedingung für einen Vorzeichenwechsel von $a(T)$ bei T_C vollkommen willkürlich und jede Funktion mit einer ungeraden Potenz von $(T - T_C)$ würde dieser Anforderung entsprechen, in diesem Fall reicht allerdings ein Ansatz in dieser Form für $a(T)$, da man sich in der Nähe der kritischen Temperatur befindet und alle Terme höherer Potenz dementsprechend klein werden.

Der kritische Exponent β ist nun definiert als,

$$\Delta\varphi \sim |T - T_C|^\beta, \quad \text{mit} \quad \Delta\varphi = \varphi_+ - \varphi_-. \quad (2.10)$$

Hier ist $\Delta\varphi$ nach Lösung (2.9) gegeben über,

$$\Delta\varphi = 2 \cdot \sqrt{-\frac{a(T)}{2b(T)}}.$$

In der Nähe der kritischen Temperatur ist $b(T) \approx b(T_C)$ und man kann den obigen Ansatz für $a(T)$ einsetzen. Es ergibt sich somit,

$$\Delta\varphi = 2 \cdot \sqrt{\frac{a_0}{2b(T_C)}} \cdot |T - T_C|^{\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

Vergleicht man die Gleichungen (2.10) und (2.11) so ergibt sich für den kritischen Exponenten β ,

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (2.12)$$

2.2.2 Bestimmung des kritischen Exponenten δ

Der kritische Exponent δ ist definiert über das Verhalten von φ in Abhängigkeit von der Änderung der äußeren Kraft Δk auf der kritischen Isoterme, also bei $T = T_C$. Es gilt,

$$\Delta\varphi \sim |\Delta k|^{\frac{1}{\delta}}. \quad (2.13)$$

Betrachtet wird also nun ein Phasenübergang der durch eine äußere Kraft hervorgerufen wird, es wird also wieder der allgemeine Fall mit $k \neq 0$ betrachtet. Auf der kritischen Isoterme gilt allerdings wegen dem obigen Ansatz für $a(T)$, $a(T_C) = 0$.

Aus Gl. (2.7) ergibt sich somit direkt,

$$\varphi^3 = \frac{k}{4b(T_C)}$$

und somit für die Änderung $\Delta\varphi$ bei einer Änderung Δk ,

$$\Delta\varphi = \left(\frac{1}{4b(T_C)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot |\Delta k|^{\frac{1}{3}}. \quad (2.14)$$

Vergleicht man nun wieder die Gleichungen (2.13) und (2.14) so ergibt sich direkt,

$$\delta = 3. \quad (2.15)$$

2.2.3 Bestimmung der kritischen Exponenten γ und γ'

Die Bestimmung der beiden kritischen Exponenten γ und γ' wird nun schon um einiges schwieriger. Diese sind nämlich definiert über das Verhalten der Suszeptibilitätsdichte $\chi(r)$. Dabei gilt für die Suszeptibilität Ψ ,

$$\Psi = \int \chi(r) \cdot d^3r \quad \text{und} \quad \Psi = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial K} \right).$$

Somit gilt also für die Suszeptibilitätsdichte,

$$\chi(r) = \left(\frac{\partial\varphi(r)}{\partial k(r)} \right). \quad (2.16)$$

In diesem Fall werden wieder die homogenen Lösungen für φ und k gesucht, somit ist nach Gl. (2.16) auch die Suszeptibilitätsdichte homogen, es gilt also $\chi(r) = \chi$.

Die kritischen Exponenten sind nun definiert als,

$$\chi \sim \epsilon^{-\gamma} \quad \text{mit} \quad \epsilon > 0, \quad \varphi = \varphi_C \quad (2.17)$$

$$\text{und} \quad \chi \sim |\epsilon|^{-\gamma'} \quad \text{mit} \quad \epsilon < 0, \quad \varphi = \varphi_C. \quad (2.18)$$

Leitet man nun Gl. (2.7) partiell nach k ab, so ergibt sich,

$$2a(T) \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial k} + 4b(T) \cdot \frac{\partial\varphi^3}{\partial k} = 2a(T) \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial k} + 12b(T) \cdot \varphi^2 \cdot \frac{\partial\varphi}{\partial k} = 1$$

Mit Gl. (2.16) ergibt sich dann eine Bestimmungsgleichung für die Suszeptibilitätsdichte. Es gilt,

$$2a(T) \cdot \chi + 12b(T) \cdot \varphi^2 \cdot \chi = 1. \quad (2.19)$$

Für die Bereiche $\epsilon > 0$ und $\epsilon < 0$ nimmt φ_C jeweils unterschiedliche Werte an, nämlich

Lösung (2.8) für $\epsilon > 0$ und Lösung (2.9) für $\epsilon < 0$. Dies führt zu zwei unterschiedlichen Bestimmungsgleichungen für die Suszeptibilitätsdichte, es gilt also,

$$2a_0 \cdot (T - T_C) \cdot \chi = 1 \quad \text{bei } \epsilon > 0 \quad (2.20)$$

$$\text{und} \quad 2a_0 \cdot (T - T_C) \cdot \chi - 6a_0 \cdot (T - T_C) \cdot \chi = 1 \quad \text{bei } \epsilon < 0 \quad (2.21)$$

Beide Gleichungen lassen sich recht einfach lösen und man erhält,

$$\chi = \frac{1}{2a_0 \cdot T_C \cdot \epsilon} \quad \text{mit } \epsilon > 0 \quad (2.22)$$

$$\text{und} \quad \chi = \frac{1}{4a_0 \cdot T_C \cdot |\epsilon|} \quad \text{mit } \epsilon < 0. \quad (2.23)$$

Vergleicht man die Gleichungen (2.17) und (2.22) und die Gleichungen (2.18) und (2.23) so ergibt sich,

$$\gamma = \gamma' = 1. \quad (2.24)$$

2.2.4 Bestimmung der kritischen Exponenten α und α'

Die kritischen Exponenten α und α' sind definiert über das Verhalten der spezifischen Wärme c_k im Bereich der kritischen Temperatur. Sie sind definiert als,

$$c_k \sim \epsilon^{-\alpha} + b \quad \text{mit } \epsilon > 0 \quad (2.25)$$

$$\text{und} \quad c_k \sim |\epsilon|^{-\alpha'} + b' \quad \text{mit } \epsilon < 0. \quad (2.26)$$

Die spezifische Wärme ist definiert als,

$$c_k = -\frac{T}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right).$$

Zudem wird in diesem Fall die Dichte des thermodynamischen Potentials in einem konstanten Volumen betrachtet, es gilt also $A_D = \frac{a}{V}$. Man kann dann für die spezifische Wärme schreiben,

$$c_k = -T \cdot \left(\frac{\partial^2 A_D}{\partial T^2} \right).$$

Wenn man nun wieder homogene Lösungen voraussetzt, also $\nabla \varphi = 0$, und den Grenzfall $\epsilon \rightarrow 0$ bei $k = 0$ und somit $a(T) = a_0 \cdot (T - T_C)$, $b(T) \approx b(T_C)$ und $\varphi \approx \varphi_C$, so gilt für A_D nach der Entwicklung aus Gl. (2.5),

$$A_D = A_0 + a(T) \cdot \varphi_C^2 + \dots \quad (2.27)$$

Dabei wurden diesmal alle Terme der $O(\epsilon^3)$ vernachlässigt, da der Grenzfall alle Terme höherer Ordnung sehr klein werden lässt.

Im Falle von $\epsilon > 0$ gilt, $\varphi_C = 0$ und somit,

$$\left(\frac{\partial^2 A_D}{\partial T^2}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad c_k = 0. \quad (2.28)$$

Ist $\epsilon < 0$ so ist $\varphi_C^2 = -\frac{a(T)}{2b(T)}$ und es ergibt sich mit $a(T) = a_0 \cdot (T - T_C)$,

$$\left(\frac{\partial^2 A_D}{\partial T^2}\right) = -\frac{a_0^2}{2b(T_C)} \quad \rightarrow \quad c_k = \frac{T_C \cdot a_0^2}{2b(T_C)}. \quad (2.29)$$

In beiden Fällen ist das Ergebniss unabhängig von der Temperatur und somit auch von ϵ . Dies impliziert nach den Definitionen (2.25) und (2.26) die kritischen Exponenten,

$$\alpha = \alpha' = 0. \quad (2.30)$$

2.2.5 Das Fluktuationsverhalten des Ordnungsparameters

Um die beiden letzten verbleibenden Exponenten ν und ν' bestimmen zu können benötigt man die Korrelationslänge ξ . Diese erhält man aus der Korrelationsfunktion $g(\underline{r}, \underline{r}')$. Diese soll im Folgenden bestimmt werden.

Es existiert zunächst ein Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion und der Antwort der Ordnungsparameterdichte, $\delta \langle \varphi(\underline{r}) \rangle$, auf eine Variation der konjugierten Kraft $\delta k(\underline{r})$. Es gilt,

$$\delta \langle \varphi(\underline{r}) \rangle = \frac{1}{kT} \cdot \int g(\underline{r}, \underline{r}') \cdot \delta k(\underline{r}') \cdot d^3 r'. \quad (2.31)$$

Der Beweis dieser Beziehung lässt sich im klassischen kanonischen Ensemble recht einfach durchführen und dann auch auf allgemeine Systeme verallgemeinern, er ist allerdings umfangreich, so dass er an dieser Stelle nicht diskutiert wird.

Sind die Fluktuationen nicht zu groß so gilt $\langle \varphi(\underline{r}) \rangle = \varphi(\underline{r})$. Bei einer homogenen Variation der äußeren Kraft δk gilt für die Suszeptibilitätsdichte nach Gl. (2.16),

$$\delta \langle \varphi(\underline{r}) \rangle = \chi_T(\underline{r}) \cdot \delta k \quad \rightarrow \quad \frac{\delta \langle \varphi(\underline{r}) \rangle}{\delta k}.$$

Nach Gl. (2.31) mit homogener Variation gilt also für die Suszeptibilitätsdichte,

$$\chi_T(\underline{r}) = \frac{1}{kT} \cdot \int g(\underline{r}, \underline{r}') \cdot d^3 r'. \quad (2.32)$$

Die makroskopische Suszeptibilität Ψ_T ergibt sich über,

$$\Psi_T = \int \chi_T(\underline{r}) \cdot d^3r.$$

Setzt man χ_T in diesen Ausdruck ein so ergibt sich also,

$$\Psi_T = \frac{1}{kT} \cdot \int \int g(\underline{r}, \underline{r}') \cdot d^3r \cdot d^3r' = \frac{1}{kT} \cdot (\langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2). \quad (2.33)$$

Die makroskopische Suszeptibilität entspricht der Reaktion auf äußere Störungen des Systems, wohingegen die rechte Seite der Gleichung für die inneren Fluktuationen des Ordnungsparameters und somit den inneren Fluktuationen des Systems entspricht. Die obige Gleichung verknüpft also beides miteinander. Die Gleichung ist ein spezielles Beispiel für das bekannte **Fluktuations-Dissipations-Theorem**.

Benötigt wird nun eine Bestimmungsgleichung für die Korrelationsfunktion $g(\underline{r}, \underline{r}')$. Um diese zu bekommen betrachtet man zunächst wieder die Bestimmungsgleichung für die Ordnungsparameterdichte, jetzt in der allgemeinen Form, Gl. (2.6). Diese wird nun variiert. Es ergibt sich,

$$\left[-2c(T) \cdot \Delta \frac{\partial \varphi(\underline{r})}{\partial \varphi} + 2a(T) \cdot \frac{\partial \varphi(\underline{r})}{\partial \varphi} + 4b(T) \cdot \frac{\partial \varphi^3(\underline{r})}{\partial \varphi} \right] \cdot \delta \varphi(\underline{r}) = \delta k.$$

Ist nun wieder der wahrscheinlichste Wert für die Ordnungsparameterdichte gleich dem thermischen Mittelwert, gilt also $\varphi = \langle \varphi \rangle$ so folgt aus der obigen Gleichung,

$$-2c(T) \cdot \Delta \delta \langle \varphi \rangle + 2a(T) \cdot \delta \langle \varphi \rangle + 12b(T) \cdot \langle \varphi \rangle^2 \cdot \delta \langle \varphi \rangle = \delta k.$$

Setzt man nun noch Gl. (2.31) ein so ergibt sich,

$$\begin{aligned} \left[2a + 12b \cdot \langle \varphi \rangle^2 - 2c \cdot \Delta \right] & \int g(\underline{r}, \underline{r}') \cdot \delta k(\underline{r}') \cdot d^3r' \\ & = kT \cdot \int \delta(\underline{r} - \underline{r}') \cdot \delta k(\underline{r}') \cdot d^3r'. \end{aligned}$$

Die Variation $\delta k(\underline{r})$ ist absolut beliebig. Dementsprechend muss die obige Gleichung auch für die Koeffizienten gelten. Es ergibt sich also als Bestimmungsgleichung für die Korrelationsfunktion,

$$\left[2a + 12b \cdot \langle \varphi \rangle^2 - 2c \cdot \Delta \right] \cdot g(\underline{r}, \underline{r}') = kT \cdot \delta(\underline{r} - \underline{r}'). \quad (2.34)$$

Diese Gleichung ist die definierende Gleichung für eine Greens-Funktion zugehörig zum links stehenden Operator, wobei $g(\underline{r}, \underline{r}')$ die entsprechende Greens-Funktion ist. Diese

lässt sich nach der üblichen Methode zur Bestimmung von Greens-Funktionen ausrechnen⁵. Es ergibt sich als Lösung,

$$g(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{kT}{8\pi \cdot c} \cdot \frac{e^{-\frac{|\underline{r}-\underline{r}'|}{\xi(\epsilon)}}}{|\underline{r}-\underline{r}'|}. \quad (2.35)$$

Die Funktion $\xi(\epsilon)$ ist dabei wieder genau die Korrelationslänge.

2.2.6 Bestimmung der kritischen Exponenten ν und ν'

Nun wo die Korrelationsfunktion und somit auch die Korrelationslänge bekannt ist können die beiden letzten noch verbleibenden kritischen Exponenten berechnet werden. Diese sind definiert als,

$$\xi \sim \epsilon^{-\nu} \quad \text{mit } \epsilon > 0 \quad (2.36)$$

$$\text{und } \xi \sim |\epsilon|^{-\nu'} \quad \text{mit } \epsilon < 0. \quad (2.37)$$

Für die Korrelationslänge ergibt sich aus der Korrelationsfunktion,

$$\xi(\epsilon) = \left(\frac{c}{a(T)}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{c}{a_0 T_C}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \epsilon^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } \epsilon > 0 \quad (2.38)$$

$$\text{und } \xi(\epsilon) = \left(\frac{-c}{2a(T)}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{c}{2a_0 T_C}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot |\epsilon|^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit } \epsilon < 0. \quad (2.39)$$

Durch Vergleich ergeben sich also die kritischen Exponenten,

$$\nu = \nu' = \frac{1}{2}. \quad (2.40)$$

2.3 Divergenz der Korrelationslänge und kritische Fluktuationen

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Korrelationslänge abhängig ist von $\epsilon^{-\frac{1}{2}}$. Am kritischen Punkt geht ϵ gegen 0, somit divergiert die Korrelationslänge,

$$\epsilon \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \xi \rightarrow \infty.$$

Dies führt dazu, dass die Korrelationsfunktion, Gl. (2.35) nur noch mit $|\underline{r}-\underline{r}'|^{-1}$ abfällt. Die einzelnen Bereiche sind also viel stärker korreliert, was sich in **kritischen Fluktuationen** äußert die den Phasenübergang auslösen.

Ebenso wie die Korrelationslänge divergiert auch die Suszeptibilität mit $\chi_T \sim |\epsilon|^{-1}$. Ein Divergieren der Suszeptibilität ist also immer verknüpft mit kritischen Fluktuationen und einem Phasenübergang.

⁵Zunächst Fourier-Transformation und dann lösen der algebraischen Gleichung und anschließende Rücktransformation mit nichttrivialer Integration.

2.4 Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

In der Landau-Theorie werden einige Annahmen gemacht und gewisse Näherungen durchgeführt. Diese schränken natürlich den Gültigkeitsbereich der Theorie stark ein. Die Frage ist nun also, in welchem Bereich ist die Theorie eine gute Näherung?

Die erste Einschränkung bezieht sich auf den Wert des Ordnungsparameters. Dieser muss klein genug sein, dass die Entwicklung aus Gl. (2.5) nach dem vierten Glied abgebrochen werden darf. Der Wert des Ordnungsparameters ändert sich mit der Temperaturdifferenz von der kritischen Temperatur. Damit die Entwicklung also Gültigkeit haben kann darf diese Differenz nicht zu groß sein.

Zudem müssen sich die Parameter a , b und c in der Nähe des kritischen Punktes harmlos Verhalten, d.h. sie dürfen nicht singular werden, damit das thermodynamische Potential endlich bleibt. Dies ist allerdings in der Regel erfüllt und stellt deshalb ein eher untergeordnetes Problem dar.

Das größte Problem der Landau-Theorie ist, dass Fluktuationen wie bereits beschrieben in Gl. (2.5) nicht berücksichtigt wurden. Diese wurden nur über das Fluktuation-Dissipationstheorem berücksichtigt wodurch man sehen konnte, dass genau diese kritischen Fluktuationen den Phasenübergang vollziehen.

Am kritischen Punkt wiederlegt also die Landau-Theorie ihre Annahmen selbst und verliert deshalb ihre Gültigkeit. Ein weiteres Problem ist, dass bei großen Fluktuationen der thermische Mittelwert des Ordnungsparameters nicht mehr seinem wahrscheinlichsten Wert entspricht. Die Annahme $\varphi = \langle \varphi \rangle$ die mehrfach explizit ausgenutzt wurde ist also ebenfalls nicht mehr gültig.

Allgemein kann man sagen, dass die Landau-Theorie nur gültig ist wenn die kritischen Fluktuationen vernachlässigbar klein sind gegen den Mittelwert des Ordnungsparameters, d.h. wenn gilt,

$$\langle (\varphi - \langle \varphi \rangle)^2 \rangle \ll \langle \varphi \rangle^2. \quad (2.41)$$

Diese Ungleichung kann man nun mit einigen Sätzen eine andere Gestalt geben. Dieser Vorgang ist allerdings recht umfangreich und wird hier deshalb nicht durchgeführt. Es ergibt sich die Ungleichung,

$$\frac{4a_0b}{c^2} k_B T_C \cdot |T - T_C|^{\frac{d}{2}-2} \ll 1 \quad \text{mit} \quad T \xrightarrow{>} T_C. \quad (2.42)$$

Diese Ungleichung bezeichnet man als das **Ginzburg-Kriterium** für die Gültigkeit der Landau-Theorie.

d ist dabei die Dimension des Systems. Ist $d > 4$ so ist der Exponent des Betrages immer größer als 0 und umso näher man T an T_C herangehen lässt, desto kleiner wird die linke Seite. Das Ginzburg-Kriterium ist also immer erfüllbar!

Ist $d = 4$ so hängt die Gültigkeit der Landau-Theorie von den Vorfaktoren ab.

Ist $d < 4$ so wird die linke Seite immer größer wenn $T \rightarrow T_C$ läuft, das Kriterium ist also immer verletzt. Eine Besonderheit gibt es allerdings für die Theorie der Supraleitung. In diesem Fall ist $d < 4$ aber der Vorfaktor so gering, dass das Ginzburg-Kriterium noch bis nahe an die kritische Temperatur erfüllt ist.

3 Der Ferromagnet als Beispiel für die Landau-Theorie

Ein gutes Beispiel für ein spezielles System das äquivalent ist zur Landau-Theorie ist das Modell des Ferromagneten in der **Mean-Field-Näherung**. Diese Äquivalenz soll hier exemplarisch gezeigt werden. Dabei werden allerdings die Rechnungen nicht exakt nachvollzogen sondern die einzelnen Schritte werden nur plausibel gemacht.

3.1 Die Mean-Field-Näherung

Der allgemeinste Ansatz um ein ferromagnetisches System beschreiben zu können ist das Heisenberg-Modell mit dem **Heisenberg-Operator**,

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \hat{J}_{ij} \cdot \underline{J}_i \cdot \underline{J}_j + \frac{1}{\hbar} g_j \mu_B \cdot \sum_i \underline{J}_i \cdot \underline{B}_0. \quad (3.43)$$

\underline{J}_i und \underline{J}_j sind dabei die Spin-Operatoren der einzelnen Atome im Ferromagneten an den jeweiligen Gitterplätzen. \hat{J}_{ij} sind die sogenannten Austauschintegrale und beschreiben die Stärke der WW zwischen den einzelnen Spins. Der letzte Term des Operators ist der WW-Term der Spins mit dem äußeren Feld \underline{B}_0 .

Bei der Mean-Field-Näherung werden nun die Fluktuationen vernachlässigt. Dies ist der entscheidende Punkt der Näherung. Am Anfang wurde bereits gesagt, dass die Landau-Theorie nur eine Theorie für klassische statistische Systeme ist. Der Ferromagnet ist allerdings ein quantenmechanisches System. Durch die Vernachlässigung der Fluktuationen wird er allerdings wieder zu einem näherungsweise klassischen System.

Vernachlässigt man also die Fluktuationen so werden die Drehimpulsaustauschterme unterdrückt. Nimmt man zusätzlich an, dass es sich um einen homogenen Ferromagneten handelt und dass das äußere Magnetfeld in z -Richtung liegt, d.h. $\underline{B}_0 = B_0 \cdot \underline{e}_z$, so erhält man den **Mean-Field-Heisenberg-Operator**,

$$H_{MFN} = \frac{1}{\hbar} g_j \mu_B \cdot \sum_{i=1}^N \underline{J}_i \cdot \underline{B}_{eff}. \quad (3.44)$$

\underline{B}_{eff} ist das effektive Magnetfeld, $\underline{B}_{eff} = B_0 \cdot \underline{e}_z + B_A \cdot \underline{e}_z$, dabei wiederum ist B_A das sogenannte Austauschfeld, $B_A = -2 \langle J_z \rangle \frac{\hbar}{g_j \mu_B} \cdot \sum_j \hat{J}_{ij}$.

In der Quantenmechanik gibt es nun für \underline{J}_i nur gequantelte Eigenwerte, also Einstellungsmöglichkeiten, zum effektiven Magnetfeld \underline{B}_{eff} , nämlich genau $(2J + 1)$. Diese

werden charakterisiert über die Eigenwerte m_i , es gilt

$$\underline{J}_i \cdot \underline{B}_{eff} = \hbar m_i \cdot B_{eff} \quad \text{mit} \quad m_i = -J, -J + 1, \dots, J.$$

Der Hamilton-Operator schreibt sich also als,

$$H_{MNF} = g_j \mu_B B_{eff} \cdot \sum_{i=1}^N m_i. \quad (3.45)$$

Mit diesem Hamilton-Operator kann man nun die Zustandssumme des Systems einfach berechnen. Es ergibt,

$$Z(T, B_{eff}) = \left[\frac{\sinh\left(\beta b \cdot \left[J + \frac{1}{2}\right]\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}\beta b\right)} \right]^N. \quad (3.46)$$

Dabei wurde ein neuer Parameter eingeführt, nämlich $b = g_j \mu_B B_{eff}$. Für die Magnetisierung gilt allgemein,

$$M(T, B_{eff}) = \frac{1}{V\beta} g_j \mu_B \cdot \frac{d}{db} \ln Z. \quad (3.47)$$

Berechnet man diese so ergibt sich,

$$M(T, B_0) = \frac{N}{V} g_j \mu_B J \cdot B_j(\beta g_j \mu_B J B_{eff}). \quad (3.48)$$

Dabei ist $B_j(x)$ die sogenannte **Brillouin-Funktion**. Es gilt,

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{2J+1}{2J} \cdot x\right) - \frac{1}{2J} \cdot \coth\left(\frac{1}{2J} \cdot x\right). \quad (3.49)$$

Dies ist also die resultierende Magnetisierung eines Ferromagneten in Mean-Field-Näherung.

3.2 Äquivalenz zur Landau-Theorie

Betrachtet wird nun wie bei der Landau-Theorie das System im Bereich des kritischen Punktes, d.h. $T \vec{<} T_C$, $B_0 \approx_> 0$ und $M \approx M_S$, der spontanen Magnetisierung.

In diesem Fall gilt immer $\beta g_j \mu_B J B_{eff} \ll 1$. Dies ist genau das Argument der Brillouin-Funktion und sie kann dann in einer Potenzreihe entwickelt werden. Es gilt,

$$B_j(x) = \frac{J+1}{3J} \cdot x - \frac{J+1}{3J} \cdot \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} \cdot x^3 + \dots$$

Setzt man diese Entwicklung in Gl. (3.48) ein so ergibt sich für die Magnetisierung,

$$M(T, B_0) \approx M_S \approx M_0 \cdot \left[\frac{J+1}{3J} \beta g_j \mu_B J \cdot (B_0 + B_A) - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} \cdot (\beta g_j \mu_B J \cdot (B_0 + B_A))^3 \right].$$

Wenn man nun B_0 wählt, dass gilt $B_0 \ll B_A$, was ohne Probleme immer möglich ist, so kann man B_0 gegen B_A in der (...)³-Klammer vernachlässigen. Es gilt dann also,

$$M_S \approx \frac{C}{\mu_0 T} B_0 + \frac{T_C}{T} M_S - \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} \frac{C}{\mu_0 T} (\beta g_j \mu_B J)^2 (\mu_0 \lambda M_S)^3. \quad (3.50)$$

Dabei wurden die beiden neuen Konstanten

$$C = \frac{N}{V} (g_j \mu_B)^2 \mu_0 \frac{J(J+1)}{3k_B} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{2\hat{J}_0 \hbar^2}{\mu_0 (g_j \mu_B)^2} \quad \text{definiert.}$$

Führt man nun den zur konjugierten Kraft B_0 gehörigen Ordnungsparameter ein, das spontane magnetische Moment $m_S = VM_S$, so kann man diese Gleichung weiter umschreiben zu,

$$B_0 \approx m_S \cdot (2a(T) + 4b(T) \cdot m_S^2). \quad (3.51)$$

Dabei wurden die folgenden Abkürzungen verwendet,

$$a(T) = a_0 \cdot (T - T_C), \quad a_0 = \frac{\mu_0}{2CV}, \quad b(T) = \frac{2J^2 + 2J + 1}{120J^2} \left(\frac{g_j \mu_B J}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{\mu_0 T_C}{CV} \right)^3.$$

Vergleicht man nun Gl. (3.51) mit der Gl. (2.7) und berücksichtigt, dass gilt $\varphi \hat{=} m_S$ und $B_0 \hat{=} k$ so erkennt man, dass beide Gleichungen und somit auch die **Theorien äquivalent sind**. Alle Ergebnisse, auch die kritischen Exponenten, können also exakt übernommen werden.

Vergleicht man die kritischen Exponenten aus Experiment und Theorie so ergeben sich einigermaßen große Übereinstimmungen. Diese sind in der folgenden Tabelle gezeigt.

| kritischer Exponent | Wert in Landau-T. und Mean-Field-T. | Experimenteller Wert |
|---------------------|-------------------------------------|----------------------|
| α, α' | 0 | 0 |
| β | 0,5 | 0,34 |
| γ, γ' | 1 | 1,38 |
| δ | 3 | $\geq 4,2$ |
| ν, ν' | 0,5 | 0,65 |

4 Überblick

Die Landau-Theorie ist eine Theorie für Phasenübergänge zweiter Ordnung in klassischen thermodynamischen Systemen, oder in Systemen die in erster Näherung als klassische Systeme angesehen werden können wie die Mean-Field-Theorie des Ferromagneten. Sie ist die erste Theorie die eine allgemeine Vorhersage für die kritischen Exponenten in den betreffenden Systemen macht.

Erweiterungen der Landau-Theorie lassen sich auch auf Phasenübergänge erster Ordnung anwenden, oder auch auf Systeme für die die gemachten Annahmen zunächst keine Gültigkeit haben.

Viele bereits vorher durchgerechneten Modellsysteme, wie z.B. die Mean-Field-Theorie des Ferromagneten, die Theorie des Van-der-Waals Gases und andere, entsprechen in ihrer theoretischen Formulierung der Landau-Theorie, die im Prinzip nur eine Verallgemeinerung dieser Spezialfälle darstellt.

Die Probleme der Landau-Theorie sind jedoch umfassend und sie wiederlegt sich beim Phasenübergang, also am kritischen Punkt selbst. Genau an dem Punkt an dem sie das System zu beschreiben versucht. Dementsprechend sind die Vorhersagen die sich mit ihr machen lassen, insbesondere für die kritischen Exponenten, sehr ungenau.

Vor allem für Systeme deren Dimension kleiner ist als 4, also viele der realen Systeme, ist die Landau-Theorie keine gute Näherung.