26 Molekularfeld-Näherung

Es gibt viele Systeme, bei denen zwei Phasen bei Annäherung an den sogenannten kritischen Punkt einander immer ähnlicher werden. Das bekannteste Beispiel ist der kritische Endpunkt der Koexistenzlinie von Flüssigkeit und Dampf. An diesem Endpunkt und bei höheren Temperaturen kann man nicht mehr zwischen zwei Phasen unterscheiden: Man hat nur noch das Gas. Ein anderes Beispiel ist ein Ferromagnet. Unterhalb der Curie-Temperatur ist das System ferromagnetisch. Ob der Magnetismus in der einen oder anderen Richtung ausgerichtet ist, hängt von der Vorgeschichte ab. Erwärmt man den Ferromagneten, so nimmt die Magnetisierung ab, bis sie schließlich am Curie-Punkt kontinuierlich verschwindet. Es gibt weitere Arten kontinuierlicher Phasenübergänge. Ihnen allen ist gemeinsam, dass man sie durch einen Ordnungsparameter beschreibt. Im Falle des Ferromagneten ist das die Magnetisierung, im Falle des Gas-Flüssig-Übergangs die Differenz zwischen der Dichte und der kritischen Dichte. Dieser Abschnitt ist in erheblichem Umfang dem Abschnitt II des Überblicks-Artikels von L.P. Kadanoff et al. in Review of Modern Physics 39 (1967) p. 395 entnommen.

26.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

Landau hat eine allgemeine Formulierung für diese Phasenübergänge gegeben. Er schreibt die freie Energie (wir werden später sehen, dass es sich um ein Zwischending zwischen Hamilton-Funktion und freier Energie handelt) als Integral über den Raum

$$\mathcal{F} = \int \mathrm{d}^3 r f(\mathbf{r}) \tag{26.1}$$

und entwickelt die Dichte $f(\mathbf{r})$ nach Potenzen des "Feldes" $S(\mathbf{r})$,

$$f(\mathbf{r}) = f_0(T) - h(\mathbf{r})S(\mathbf{r}) + a(T)S^2(\mathbf{r}) + b(T)S^4(\mathbf{r}) + c(T)(\nabla S(\mathbf{r}))^2. \tag{26.2}$$

Dabei sei $S(\mathbf{r})$ die Größe (Operator), deren Erwartungswert der Ordnungsparameter ist, den wir mit m bezeichenen, $m = \langle S(\mathbf{r})\rangle$. Wir nehmen an, dass die $S(\mathbf{r})$ klassische Größen sind. Der erste Term $g_0(T)$ ergibt die freie Energie bei verschwindendem Ordnungsparameter. Der zweite Term beschreibt die Ankopplung eines äußeren symmetriebrechenden Felds (im magnetischen Fall eines Magnetfeldes $h = B$). Die weiteren Terme sind gerade in S, da vielfach eine Symmetrie $S \to -S$ besteht, die nur vom hS-Term gebrochen wird.

Wenn $\mathcal{F}$ die freie Energie ist, dann erhält man den wahrscheinlichsten Zustand als Minimum der freien Energie. Wir ersetzen also unter Vernachlässigung aller Fluktuationen S durch den Erwartungswert m und variieren $m(\mathbf{r}) \to m(\mathbf{r}) + \delta m(\mathbf{r})$ und erhalten in erster Ordnung in δm

$$\delta\mathcal{F} = \int \mathrm{d}^3 r \delta m(\mathbf{r})[-h(\mathbf{r}) + 2am(\mathbf{r}) + 4bm^3(\mathbf{r}) - 2c\triangle m(\mathbf{r})] \tag{26.3}$$

Da der Ausdruck für alle $\delta m(\mathbf{r})$ verschwinden muss, folgt

$$(2a + 4bm^2(\mathbf{r}) - 2c\triangle)m(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}). \tag{26.4}$$

Dann ergibt sich aus (26.4) der Ordnungsparameter. Ist die Lösung dieser Gleichung nicht eindeutig, so ist die mit der niedrigsten freien Energie zu wählen. Damit das Verfahren funktioniert, müssen b und c positiv sein. Falls b negativ ist, muss man einen S^6-Term in der freien Energie hinzunehmen. Falls c negativ ist, kann der Ordnungsparameter nicht homogen sein.

Im einfachsten Fall ist h konstant. Dann erhält man

$$(2a + 4bm^2)m = h. \tag{26.5}$$

Für $h = 0$ hat die Gleichung die Lösungen

$$m = 0, \tag{26.6}$$
$$m = \pm(-a/2b)^{1/2}. \tag{26.7}$$

Die erste Lösung ergibt das Minimum der freien Energie für $a > 0$, die zweite für $a < 0$. Landau macht nun die einfachste Annahme für die Temperatur-Abhängigkeit von a,

$$a(T) = a'(T - T_\mathrm{c}). \tag{26.8}$$

Oberhalb T_c verschwindet der Ordnungsparameter, unterhalb ist er von 0 verschieden. Sein Vorzeichen kann positiv oder negativ sein. Legt man ein schwaches symmetriebrechendes Feld an, so ergibt sich eine Änderung δm des Ordnungs-Parameters für $T > T_\mathrm{c}$ mit

$$2a(m + \delta m) + 4b(m^3 + 3m^2\delta m) = h, \tag{26.9}$$

woraus

$$\begin{array}{llll} \text{für } T > T_\mathrm{c} & a > 0, & m = 0 & \delta m = \frac{h}{2a} = \frac{h}{2a'(T-T_\mathrm{c})}, \\ \text{für } T < T_\mathrm{c} & a < 0, & m = (-a/2b)^{1/2}, & \delta m = \frac{h}{-4a} = \frac{h}{4a'(T_\mathrm{c}-T)} \end{array} \tag{26.10}$$

folgt. Die Suszeptibilität divergiert also mit $|T - T_\mathrm{c}|^{-1}$.

An der kritischen Temperatur ergibt sich aus (26.5) ein Anwachsen der Magnetisierung mit

$$m = \left(\frac{h}{4b}\right)^{1/3}. \tag{26.11}$$

Schließlich beobachten wir noch, dass die freie Energie bei $h = 0$ von der Form

$$\mathcal{F} = \left\{ \begin{array}{ll} V_\mathrm{P} f_0(T) & \text{für } T > T_\mathrm{c} \\ V_\mathrm{P}(f_0(T) - a^2/4b) & \text{für } T < T_\mathrm{c}). \end{array} \right. \tag{26.12}$$

ist. Dieser Extra-Beitrag in der freien Energie führt unter Berücksichtigung von

$$C_\mathrm{h} = -T\partial^2\mathcal{F}/\partial T^2/V_\mathrm{P} \tag{26.13}$$

auf einen Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C = T_\mathrm{c}a'^2/2b$ pro Volumen bei T_c, wobei angenommen wird, dass die zweite Ableitung von $g_0(T)$ stetig ist.

Wir geben eine anschauliche Argumentation für die Beziehung (26.8). Wir betrachten das System auf einer Skala, auf der wir zur Bestimmung der Dichte $S(\mathbf{r})$ bereits mehrere Spins eines Ising-Modells einbeziehen, das heißt wir mitteln über ein Volumen ΔV mit vielen Spins. Dann beschreibt ein $S(\mathbf{r})$ eine große Anzahl von Konfigurationen, die in dem Volumen ΔV die gleiche Gesamt-Magnetisierung haben. Unser $\mathcal{F}$ enthält sowohl die Energie wie auch die Entropie des Systems. Da die Wechselwirkung des Ising-Modells bilinear ist, erwarten wir Terme proportional $S(\mathbf{r})$, wenn ein Magnetfeld anliegt und proportional S^2 und $(\nabla S(\mathbf{r}))^2$. Da eine parallele Ausrichtung der Spins energetisch günstig ist, ist der Vorfaktor a_1 vor S^2 negativ und der Koeffizient c vor $(\nabla S(\mathbf{r}))^2$ positiv. Dazu kommt dann der Entropie-Beitrag. Man kann diesen nach Potenzen von S^2 entwickeln, $S_\mathrm{ent} = f_0 + a_2S^2 + b_2S^4 + ...$ Da die Entropie mit wachsender Ordnung, d.h. mit wachsendem S^2 abnimmt und zwar immer stärker, sind a_2 und b_2 negativ. Damit ergibt sich in der freien Energie $\mathcal{F} = E - TS$ ein positiver Koeffizient $b = -Tb_2$, aber $a = a_1 - Ta_2$, wobei sowohl a_1 als auch a_2 negativ ist. Man erkennt, dass a für hohe Temperaturen positiv ist, da der Entropie-Term überwiegt. Für tiefe Temperatur ist a negativ, da der Energie-Term überwiegt. Bei $T = T_\mathrm{c}$ heben sie sich im Rahmen der Molekularfeld-Näherung weg.

26.b Korrelationen

Wir betrachten nun die Fluktuationen des Ordnungs-Parameters. Genauer gesagt, wir interessieren uns für die Korrelationen

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle (S(\mathbf{r}) - m)(S(\mathbf{r}') - m)\rangle = \langle S(\mathbf{r})S(\mathbf{r}')\rangle - m^2. \tag{26.14}$$

Diese können wir dadurch erhalten, dass wir uns fragen, um wieviel sich der Ordnungs-Parameter am Ort $\mathbf{r}$ ändert, wenn wir am Ort $\mathbf{r}'$ das h-Feld ändern. Aus

$$\langle A\rangle_\Delta = \frac{\mathrm{tr}(A\exp[(-H + \Delta)/(k_\mathrm{B}T)])}{\mathrm{tr}(\exp[(-H + \Delta)/(k_\mathrm{B}T)])} = \langle A\rangle_0 + \frac{\langle A\Delta\rangle - \langle A\rangle\langle\Delta\rangle}{k_\mathrm{B}T} \tag{26.15}$$

folgt dann in erster Ordnung in δh für $A = S(\mathbf{r})$ und $\Delta = hS(\mathbf{r}')$

$$\delta m(\mathbf{r}) = \delta\langle S(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}\int \mathrm{d}^3r' g(\mathbf{r},\mathbf{r}')\delta h(\mathbf{r}'). \tag{26.16}$$

Ersetzen wir nun in (26.4) $m(\mathbf{r}) \to m(\mathbf{r}) + \delta m(\mathbf{r})$ und $h(\mathbf{r}) \to h(\mathbf{r}) + \delta h(\mathbf{r})$, so folgt

$$(2a + 12bm^2 - 2c\triangle)\delta m(\mathbf{r}) = \delta h(\mathbf{r}). \tag{26.17}$$

Diese Gleichung wird in drei Dimensionen durch

$$g(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{k_\mathrm{B}T}{8\pi c}\frac{\exp(-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\xi)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{26.18}$$

mit

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a+6bm^2}} = \begin{cases} (c/a')^{1/2}(T-T_\mathrm{c})^{-1/2} & \text{für } T > T_\mathrm{c}, h=0, \\ (c/2a')^{1/2}(T_\mathrm{c}-T)^{-1/2} & \text{für } T < T_\mathrm{c}, h=0 \end{cases} \tag{26.19}$$

gelöst. Wir sehen daraus, dass sich die Korrelation bei Annäherung an den kritischen Punkt über große Entfernungen, gegeben durch die Korrelationslänge ξ, erstreckt. In drei Dimensionen fällt die Korrelation am kritischen Punkt mit $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-1}$ ab. In d Dimensionen erfolgt der Abfall mit $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-(d-2)}$.

26.c Gültigkeits-Bereich der Landau-Theorie

Diese Theorie nimmt an, dass man die freie Energie nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickeln kann. Dies gilt für viele Theorien wie der van der Waals Gleichung für eine Flüssigkeit oder der Weissschen Molekularfeldtheorie. Wir haben auch die Supraleitung in dieser Form behandelt. Diese Theorien geben in der Regel korrekte Aussagen, so lange man nicht zu nahe am kritischen Punkt ist. In der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes ergeben sie aber falsche Ergebnisse.

Ginzburg hat ein Kriterium angegeben, wann die Molekularfeld-Näherung gut ist. Dabei verwendet man folgendes Argument: Man hat erhebliche Fluktuationen des Ordnungsparameters. Jedoch kann man diese über ein Gebiet mitteln. Der größte Abstand, über den das sinnvoll ist, ist die Korrelationslänge. Man verlangt daher, dass die Korrelation klein ist gegen das Quadrat des Ordnungs-Parameters,

$$\langle\delta S(\mathbf{r})\delta S(\mathbf{r}')\rangle_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll m^2. \tag{26.20}$$

Wir lassen nun der Einfachheit halber alle Zahlenfaktoren weg, betrachten das Problem aber für allgemeine Dimension d des Raums. Dann ergibt die Ungleichung zunächst

$$\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}}{c\xi^{d-2}} \ll \frac{|a|}{b}. \tag{26.21}$$

Wir bezeichnen nun die Korrelationslänge bei Temperatur 0 mit ξ_0 und führen die relative Temperaturdifferenz $\tau = \frac{T-T_\mathrm{c}}{T_\mathrm{c}}$ ein. Dann können wir $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ und $a = a'T_\mathrm{c}\tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

$$\frac{k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}|\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a'T_\mathrm{c}|\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}b}{ca'\xi_0^{d-2}} \tag{26.22}$$

annimt. Wir können nun noch a', b und c eliminieren, in dem wir die Korrelationslänge bei Temperatur 0 und den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme durch diese Größen ausdrücken,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a'T_\mathrm{c}}}, \quad \Delta C = T_\mathrm{c}\frac{a'^2}{b}. \tag{26.23}$$

Wir erhalten dann

$$|\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_\mathrm{B}}{\xi_0^d\Delta C}. \tag{26.24}$$

Tatsächlich ist für $d = 3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi \mathrm{e})$ für $d = 3$. Ginzburg und Levanyuk haben eine etwas sorgfältigere Argumentation durchgeführt und kommen zu dem Ergebnis, dass die Landau-Theorie für $|\tau|$ größer als

$$\tau_\mathrm{c} = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{k_\mathrm{B}}{\Delta C \xi_0^3}\right)^2 \tag{26.25}$$

gut sein sollte. Der Faktor ξ_0^6 im Nenner von τ_c zeigt an, dass mit wachsender Reichweite der Kräfte, die zu einer größeren Korrelationslänge ξ_0 führt, der Bereich, in dem die Landau-Theorie nicht gilt, sehr klein werden kann. Dies gilt insbesondere für konventionelle Supraleiter. In Zinn findet man $\xi_0 = 2300$ Å und $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, woraus $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_\mathrm{c} \approx 1$. In Eisen ist der Sprung in der spezifischen Wärme $\Delta C \approx 3 \times 10^7$ erg/cm^3 K und $\xi_0 = 2$ Å, woraus $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort τ_c relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_\mathrm{c} \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere τ_c.

Wir haben die obige Rechnung für allgemeine Dimension durchgeführt. Damit haben wir nicht nur eine Abschätzung für zweidimensionale Schichten. Wir sehen noch etwas anderes: Wenn nämlich $d > 4$, dann steht auf der linken Seite der Gleichung (26.24) $|\tau|$ hoch einem negativen Exponenten. Das heißt, dann ist die Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr von der Landau-Theorie ausgeschlossen. In vier Raumdimensionen ist $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Tatsächlich ist dies ein Grenzfall für die Landau-Theorie, auf den wir zurückkommen werden.