36 Landau-Theorie der Phasenübergänge

36 Landau Theory of Phase Transitions

36.a Landau-Theorie für kritische Phänomene

36.a Landau Theory for critical phenomena

Eine etwas allgemeinere Formulierung besteht darin, dass man die freie Energie in der Form

In a more general formulation the free energy is written as a volume integral over a density f

$$F = \int \mathrm{d}^3 r f(r) \tag{36.1}$$

schreibt, wobei die Dichte f auch wieder nach Potenzen des nun ortsabhängigen Ordnungsparameters $m(r)$ entwickelt wird,

where this density is again expanded in powers of the now local order-parameter $m(r)$,

$$f(r) = f_0(T) - h(r)m(r) + \frac{1}{2}a(T)m^2(r) + \frac{1}{4}b(T)m^4(r) + \frac{1}{2}c(T)(\nabla m(r))^2. \tag{36.2}$$

Dabei erlauben wir ein ortsabhängiges Magnetfeld $h(r)$. Neu ist in diesem Ausdruck der Gradienten-Term. Er berücksichtigt, dass die Wechselwirkung zwischen Spins kurzreichweitig ist und macht es energetisch günstiger, wenn sich die Magnetisierung von Ort zu Ort nicht verändert. Den wahrscheinlichsten Zustand erhält man wieder durch minimieren der freien Energie. Variieren wir $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, so erhalten wir in linearer Ordnung in $\delta m(r)$

Here we allow an r-dependent magnetic field $h(r)$. The gradient-term is new in this expression. I t takes into account, that the interaction between spins is of short range and that it is energetically advantegeous, if the magnetization does not vary in space. The most probable state is obtained by taking the minimum of the free energy. If we vary $m(r) \to m(r) + \delta m(r)$, then we obtain in linear order in $\delta m(r)$

$$\delta F = \int \mathrm{d}^3 r \delta m(r)[-h(r) + am(r) + bm^3(r) - c\triangle m(r)] \tag{36.3}$$

wobei wir für den Gradienten-Term partiell integriert haben. Für das Minimum muss daher gelten

where we used partial integration for the gradient term. Thus we obtain for the minimum

$$(a + bm(r)^2 - c\triangle)m(r) = h(r) \tag{36.4}$$

Für ein homogenes Magnetfeld $h(r) = H$ erhält man wieder die gleichen ortsunabhängigen Lösungen $M = \langle m(r)\rangle$ wie oben. Wir können hieraus aber auch Aussagen über die Korrelationen

For a homogeneous magnetic field $h(r) = H$ one obtains the same space independent solution $M = \langle m(r)\rangle$ as above. But we may also obtain expressions for the correlations

$$g(r, r') = \langle((m(r) - M)(m(r') - M)\rangle \tag{36.5}$$

erhalten. Hierzu betrachten wir, wie sich ein Erwartungswert $\langle A\rangle$ verändert, wenn wir eine Störung δH zum Hamilton-Operator hinzufügen,

Therefore we consider how the expectation value $\langle A\rangle$ changes if a perturbation δH is added to the Hamiltonian

$$\begin{aligned}
\langle A\rangle &= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta(H_0+\delta H)})} = \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0}) - \beta\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} - \frac{\mathrm{Sp}(A\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} + \frac{\mathrm{Sp}(A\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})}\frac{\mathrm{Sp}(\delta H\mathrm{e}^{-\beta H_0})}{\mathrm{Sp}(\mathrm{e}^{-\beta H_0})} \\
&= \langle A\rangle_0 - \beta(\langle A\delta H\rangle_0 - \langle A\rangle_0\langle\delta H\rangle_0),
\end{aligned} \tag{36.6}$$

wobei wir alle Beiträge linear in δH mitgenommen haben. Wir sehen, dass die Reaktion des Systems auf die Störung durch eine Korrelation beschrieben wird. Mit $A = m(r)$ und $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') m(r')$ folgt dann

where we have kept all contributions linear in δH. We see that the reaction of the system to a perturbation is described by a correlation. One obtains with $A = m(r)$ and $\delta H = -\int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') m(r')$

$$\langle \delta m(r) \rangle = \beta \int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') (\langle m(r) m(r') \rangle - \langle m(r) \rangle \langle m(r') \rangle) = \beta \int \mathrm{d}^3 r' \delta h(r') g(r, r') \tag{36.7}$$

Führen wir die Variation in (36.4) durch, so erhalten wir

If we perform the variation in (36.4) then we obtain

$$(a + 3bM^2 - c\triangle)\delta m(r) = \delta h(r). \tag{36.8}$$

Diese Differentialgleichung löst man am besten durch Fouriertransformation. Man findet

This differential equation can be solved by means of the Fourier transform

$$(a + 3bM^2 + cq^2)\delta m_q = \delta h_q \tag{36.9}$$

und daraus

from which one obtains

$$\delta m(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \mathrm{d}^3 q \mathrm{d}^3 r' \frac{\mathrm{e}^{-iq(r-r')}}{a + 3bM^2 + cq^2} \delta h(r') = \frac{1}{4\pi} \int \mathrm{d}^3 r' \frac{\exp(-|r-r'|/\xi)}{|r-r'|} \delta h(r') \tag{36.10}$$

mit der Korrelationslänge

with the correlation length

$$\xi = \sqrt{\frac{c}{a + 3bM^2}} = \begin{cases} (c/a_0)^{1/2}(T - T_\mathrm{c})^{-1/2} & \text{für for } T > T_\mathrm{c},\ h = 0, \\ (c/2a_0)^{1/2}(T_\mathrm{c} - T)^{-1/2} & \text{für for } T < T_\mathrm{c},\ h = 0. \end{cases} \tag{36.11}$$

Die Korrelation wird also am kritischen Punkt langreichweitig und fällt dort nicht exponentiell, sondern algebraisch ab. Die Korrelationslänge wächst selbst mit $\xi \propto 1/\sqrt{|T - T_\mathrm{c}|}$ an, wenn man sich dem kritischen Punkt nähert.

Thus the correlation becomes of long range at the critical point. There it does not decay exponentially but algebraically. The correlation length increases with $\xi \propto 1/\sqrt{|T - T_\mathrm{c}|}$ as one approaches the critical point.

36.b Gültigkeitsbereich der Landau-Theorie

36.b Range of validity of the Landau theory

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

This theory assumes, that the free energy can be expanded in powers of the order-parameter. This holds for many approximations like the van der Waals equation for a fluid or for the molecular field theory by Weiss. These theories yield normally reasonable results as long as one is not too close to the critical point. In the vicinity of this point they yield wrong results.

Ginzburg hat ein Kriterium angegeben, wann die Molekularfeld-Näherung gut ist. Dabei verwendet er 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,

Ginzburg has given a criterion when molcular field theory is good. He uses the following argument: There are considerable fluctuations in the order-parameter. However, one may average over some region. The largest distance across which this is reasonable is the correlation-length. Thus one requires, that the correlation is small in comparison to the square of the order-parameter,

$$\langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle_{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=\xi} \ll m^2. \tag{36.12}$$

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

For simplicities' sake we leave now aside pure number factors, but consider the problem for general dimensionality d of space

$$\frac{k_{\rm B}T_{\rm c}}{c\xi^{d-2}} \ll \frac{|a|}{b}. \tag{36.13}$$

Wir bezeichnen nun die Korrelationslänge bei Temperatur 0 mit ξ_0 und führen die relative Temperaturdifferenz $\tau = \frac{T-T_{\rm c}}{T_{\rm c}}$ ein. Dann können wir $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ und $a = a_0T_{\rm c}\tau$ schreiben, wodurch die Ungleichung die Form

We denote the correlation length at temperature 0 by ξ_0 and introduce the relative temperature difference $\tau = \frac{T-T_{\rm c}}{T_{\rm c}}$. Then we may write $\xi = \xi_0/|\tau|^{1/2}$ and $a = a_0T_{\rm c}\tau$, so that the inequality reads

$$\frac{k_{\rm B}T_{\rm c}|\tau|^{d/2-1}}{c\xi_0^{d-2}} \ll \frac{a_0T_{\rm c}|\tau|}{b} \text{ oder } |\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_{\rm B}b}{ca_0\xi_0^{d-2}} \tag{36.14}$$

annimmt. Wir können nun noch a_0, b und c eliminieren, in dem wir die Korrelationslänge bei Temperatur 0 und den Sprung ΔC in der spezifischen Wärme durch diese Größen ausdrücken,

We may now eliminate a_0, b, and c, by expressing the correlation length at temperature 0 and the jump ΔC of the specific heat by these quantities,

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{c}{a_0T_{\rm c}}}, \quad \Delta C = T_{\rm c}\frac{a_0^2}{b}. \tag{36.15}$$

Wir erhalten dann

Then we obtain

$$|\tau|^{2-d/2} \gg \frac{k_{\rm B}}{\xi_0^d\Delta C}. \tag{36.16}$$

Tatsächlich ist für $d = 3$ noch ein numerischer Faktor einzufügen. Nach der vorhergehenden Rechnung wäre das $1/(16\pi{\rm e})$ 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

For $d = 3$ one should multiply by a numerical factor. According to the preceeding calculation this would be $1/(16\pi{\rm e})$ for $d = 3$. Ginzburg and Levanyuk gave a more careful argument and find, that the Landau-theory should be valid for $|\tau|$ larger then

$$\tau_{\rm c} = \frac{1}{32\pi^2}\left(\frac{k_{\rm B}}{\Delta C\xi_0^3}\right)^2 \tag{36.17}$$

gut sein sollte. Der Faktor ξ_0^6 im Nenner von $\tau_{\rm c}$ 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 $\tau_{\rm c} \approx 10^{-14}$ folgt. Im flüssigen Helium hat man ein ξ_0, das dem Abstand der Atome entspricht. Es folgt $\tau_{\rm c} \approx 1$. 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 $\tau_{\rm c} \approx 10^{-2}$ folgt. Im Antiferromagneten haben die Magnetfelder der Spins die Tendenz, sich gegenseitig wegzuheben. Daher ist dort $\tau_{\rm c}$ relativ groß. In Ferroelektrika hat Ginzburg $\tau_{\rm c} \approx 10^{-4}$ abgeschätzt. Für Antiferroelektrika erwartet man wieder größere $\tau_{\rm c}$.

The factor ξ_0^6 in the denominator of $\tau_{\rm c}$ indicates that with increasing range of the interaction, which yields a larger correlation length ξ_0, the region inside which Landau theory is invalid can become very small. This holds in particular for conventional superconductors. In tin one finds $\xi_0 = 2300$ Å and $\Delta C = 0.8 \times 10^4$ erg/cm^{3}K, from which $\tau_{\rm c} \approx 10^{-14}$ follows. In liquid helium one has a ξ_0, which corresponds to the distance of the atoms. As a result $\tau_{\rm c} \approx 1$. The jump of the specific heat in iron is $\Delta C \approx 3 \times 10^7$erg/cm^3 K and $\xi_0 = 2$ Å, from which one obtains $\tau_{\rm c} \approx 10^{-2}$. The magnetic fields of the spins in antiferromagnets have the tendency, to cancel each other. Thus $\tau_{\rm c}$ is relatively large. Ginzburg has estimated $\tau_{\rm c} \approx 10^{-4}$ for ferroelectrica. For antiferroelectrica one expects larger values of $\tau_{\rm c}$.

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 (36.16) $|\tau|$ hoch einem negativen Exponenten. Das heißt, dann ist die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes nicht mehr von der Landau-Theorie ausgeschlossen. In vier Raumdimensionen ist $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Da sich unterhalb dieser Dimension die kritischen Phänomene von denen der Molekularfeld-Näherung unterscheiden, bezeichnet man $d = 4$ auch als obere kritische Dimension.

We have performed the calculation for general dimension. This does not only yield an estimate for two-dimensional layers. We realize: If $d > 4$, then on the left hand side of equation (36.16) $|\tau|$ appears with a negative exponent. That is in such high dimensions the immediate vicinity of the critical point is no longer excluded from Landau theory. In four dimensions one has $|\tau|^{2-d/2} = 1$. Since below this dimension the critical phenomena differ from molecular field theory, $d = 4$ is called upper critical dimension.

36.c Potenzgesetze und kritische Exponenten

36.c Power laws and critical exponents

Bereits um die Jahrhundertwende (1900) war bekannt, dass das Molekularfeld-Verhalten etwa der van der Waals-Gleichung das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes nicht korrekt beschreibt. (Zur Geschichte der kritischen Phänomene siehe J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)
Beispielsweise hatte man experimentell gefunden, dass die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit nicht durch $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ mit $\beta = 1/2$ beschrieben wird, sondern mit $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Auch die anderen Größen, wie Suszeptibilität, spezifische Wärme, Korrelationen zeigten Gesetze mit anderen Potenzen,

Already at the turn of the century (1900) it was known, that the molecular field behavior as e.g. of the van der Waals equation does not describe the behavior in the vicinity of the critical point correctly. (For the history of critical phenomena see J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)

For example one had observed experimentally that the density of a gas or a liquid is not desribed by $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ with $\beta = 1/2$, but by $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Similarly other quantities like susceptibility, specific heat, correlations showed laws with different powers,

$$\begin{array}{ll}
\text{spezifische Wärme / specific heat} & C \propto \tau^{-\alpha} \\
\text{Ordnungsparameter bei / order parameter at } h = 0 & m \propto \tau^{\beta} \\
\text{Suszeptibilität / susceptibility} & \chi \propto \tau^{-\gamma} \\
\text{Ordnungsparameter bei / order parameter at } T = T_c & m \propto h^{1/\delta} \\
\text{Korrelation bei / correlation at } T_c & g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{2-d-\eta} \\
\text{Korrelationslänge / correlation length} & \xi \propto \tau^{-\nu}.
\end{array} \tag{36.18}$$

Man bezeichnet die Größen α, β, γ, δ, η und ν als kritische Exponenten. In der folgenden Tabelle zeigen wir einige Werte von kritischen Exponenten

One calls α, β, γ, δ, η, and ν critical exponents. In the following table we show some values of critical exponents

Exponent	Molekularfeld molecular field	Ising-M.	Ising-M.	Heisenberg-M.	sphärisches M. spherical model
		$d = 2$	$d = 3$	$d = 3$	$d = 3$
α	0(Sprung / jump)	0(ln)	0.109	−0.116	−1
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2
γ	1	7/4	1.241	1.387	2
δ	3	(15)	4.82	4.80	5
η	0	1/4	0.031	0.033	0
ν	1/2	1	0.630	0.705	1

(36.19)

Zunächst haben wir die Molekularfeld-Werte angegeben. Als nächstes die des zweidimensionalen Ising-Modells. Onsager gelang 1944 die Lösung dieses Modells. Er fand, dass die spezifische Wärme eine logarithmische Singularität hat. Weitere Rechnungen, vor allem von Yang (1952), brachten auch die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität. Allerdings kennt man die exakte Lösung nur für $h = 0$. Man erkannte hieraus, wie auch aus Rechnungen für das sphärische Modell (Berlin und Kac 1952), dass die kritischen Exponenten sich durchaus von den Molekularfeld-Werten unterscheiden können. Es sei bemerkt, dass die Werte für das dreidimensionale Ising-Modell auch für Flüssigkeiten am kritischen Punkt zutreffen sollten. Man sieht, dass Verschaffelts Exponent $\beta = 0.3434$, der tatsächlich nicht so präzis gemessen wurde, gut mit dem $\beta = 0.325$ für das Ising-Modell übereinstimmt.

First we have given the molecular field values. Next those of the two-dimensional Ising model. Onsager was able to give the solution of the model in 1944. He found, that the specific heat has a logarithmic singularity. Further calculations, in particular those by Yang (1952) determined the spontaneous magnetization and the susceptibility. However, the solution is only known for $h = 0$. One realized from these calculations as well as from those for the spherical model (Berlin and Kac 1952), that the critical exponents can be different from those of molecular field theory. It should be noted, that the values for the three-dimensional Ising model should also apply to liquids at the critical point. One sees, that Verschaffelt's exponent $\beta = 0.3434$, which was actually not measured that precisely, agrees well with $\beta = 0.325$ for the Ising model.

Wir können dieses Verhalten nicht in dieser Vorlesung herleiten. Aber wir können kurz andeuten, was zu tun ist: Wir hatten in (36.1, 36.2) eine freie Energie für das System eingeführt. Diese Interpretation war zu einfach. Tatsächlich handelt es sich um ein Zwischending zwischen freier Energie und Hamilton-Funktion. Betrachtet man es als Hamilton-Funktion, so hat man über alle Freiheitsgrade $m(r)$ auszuintegrieren. Diese Ausintegration führt leicht zu Divergenz-Problemen. Im Fourier-Raum hat man sich auf die Brillouinzone zu beschränken.

Within this course we cannot derive this behavior. But we would like to indicate shortly, what has to be done: In (36.1, 36.2) we had introduced the free energy for the system. The interpretation given was to simple. Actually it is something intermediate between free energy and Hamiltonian function. If we consider it as a Hamiltonian, then one has to integrate all $m(r)$. These integration may lead to problems with divergencies. In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone.

Man kann nun so vorgehen, dass man die Fourier-Komponenten mit den größten Wellenvektoren q ausintegriert. Es bleibt dann ungefähr eine Wechselwirkung der gleichen Form wie in (36.2) bestehen, aber die Koeffizienten a, b und c werden sich ändern. Versieht man nun $m(r)$ mit einem geeigneten Faktor und skalt man auch die Länge um, so dass man für die nicht ausintegrierten Fourier-Komponenten wieder einen Wellenvektor-Bereich hat, der der ursprünglichen Brillouinzone entspricht, so kann man es schaffen, Konstanten a, b und c zu finden, die konstant bleiben. Für diese Werte wird das System selbstähnlich. Beim Umskalen sieht es sich auf allen Skalen ähnlich. Es beschreibt den kritischen Punkt und zum Beispiel den algebraischen Zerfall der Korrelation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

In Fourier space one has to confine oneself to the Brillouin zone. One may proceed in such a way, that one integrates the Fourier components with the largest wave-vectors q. Then there remains an interaction approximately of the same form as in (36.2), only the coefficients a, b and c will change. If one multiplies $m(r)$ with an appropriate factor and rescales the length, so that one again obtains the same region of wave-vectors for those Fourier components, which are not yet integrated, then it is possible to find a set of interaction constants a, b and c, which stay constant. For these constants the system is self-similar. Upon rescaling it looks similar to itself at all scales. Then it describes the critical point and for example the algebraic decay of the correlation $\langle m(r)m(r')\rangle$.

Weicht man dann etwas von diesen Kopplungs-Konstanten ab, so kann man verfolgen, wie sich diese Abweichungen verändern. Sie beschreiben dann das kritische Verhalten mit seinen kritischen Exponenten. Das Verfahren der Ausintegration der Fourierkomponenten mit den größten Wellenvektoren und das Umskalen bezeichnet man als Renormierungsgruppe.

If one deviates a little bit from these coupling constants, then one can pursue, how these deviations change. They describe the critical behavior with its critical exponents. The procedure of integration over the Fourier components with the largest wave-vectors and the rescaling is called the renormalization group.