

#### §4. Berechnung von Korrelationsfunktionen in der Molekularfeldnäherung

Die Beschreibung der Molekularfeldnäherung ist bis jetzt nicht vollständig, nur der Ordnungsparameter, dh. in unserem Beispiel, die Magnetisierung ist studiert worden. Es gibt jedoch noch andere Größen, die meßbar sind, z.B. Korrelationsfunktionen. Mit Neutronenstreuung kann man die Streuamplitude  $F$  oder den Strukturfaktor bestimmen:

$$\vec{F}(k) = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \vec{S}_i$$

die proportional zur Fouriertransformierten der Spinstruktur ist. Dabei ist  $\vec{r}_i$  die Position des Spins  $\vec{S}_i$ . Die Neutronenstreuung bestimmt eigentlich nur Wirkungsquerschnitte und damit  $|\vec{F}(k)|^2$ . Diese Meßgröße ist die Fouriertransformierte der Paarkorrelationsfunktion

$$|\vec{S}(k)|^2 = \sum_i \sum_j e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \vec{S}_i \vec{S}_j .$$

Die Messung mittelt über längere Zeiten, so daß man den thermischen Mittelwert

$$\langle \vec{S}_i \vec{S}_j \rangle_{therm} = g(i, j)$$

sieht, bzw. dessen Fouriertransformierte. Den Mittelwert  $g$  nennt man Korrelationsfunktion. Da er sich auf zwei Spins bezieht, spricht man von Paarkorrelationsfunktion.

Wie berechnet man solch eine Funktion? Um Schwierigkeiten technischer Art aus dem Wege zu gehen betrachten man wie zuvor nur das Isingmodell, so daß nur eine Vektorkomponente berücksichtigt werden muß, die man dann als Skalar notiert. Es handelt sich um Magneten mit starkem uniaxialen Verhalten. Außerdem soll kein äußeres Magnetfeld vorhanden sein, so daß im paramagnetischen Bereich, dh. für Temperaturen die größer als die kritische sind, die Magnetisierung Null ist. Sonst bekäme man immer einen Beitrag für die Korrelationsfunktion, auch wenn die Spins  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  sehr weit auseinander sind

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty} g(i, j) = \langle \vec{S}_i \rangle \langle \vec{S}_j \rangle$$

mit  $\langle \vec{S}_i \rangle = \langle \vec{S}_j \rangle = \vec{M}/N$ , also gleich der Magnetisierung pro Spin.

Ehe die Rechnung ausgeführt wird, kurz eine Veranschaulichung der Korrelation im “Molekularfeld”-Bild: Der Spin  $\vec{S}_i$  lokalisiert am Ursprung sei ausgerichtet. Dann “fühlen” die Nachbar spins ein effektives Magnetfeld auf Grund der Austauschwechselwirkung, so daß sie ebenfalls ausgerichtet werden. Allerdings ist die Ausrichtung nicht vollständig, weil die thermische Bewegung dies verhindert. Diese partielle Ausrichtung bewirkt eine Ausrichtung der Nachbarn der Nachbar und so weiter. Es ist klar, daß dieser Effekt mit größerer Entfernung vom ausgerichteten Spin am Ursprung immer kleiner wird. Im folgenden geht es darum, diese Reichweite der Ausrichtung und damit der Korrelation zu bestimmen.

Jetzt zur mathematischen Formulierung. Sie ist am einfachsten für eine Spinkette. Allerdings muß man dabei beachten, daß die Molekularfeldnäherung für eindimensionale Thermodynamik eigentlich nicht gültig ist, wie man gleich sehen wird. Die Ausrichtung des Isingspins für  $n = 0$  erreicht man am einfachsten, indem man ein fiktives Magnetfeld  $H_0$  einführt, das nur auf diesen Spin wirken soll. Dann hat man folgende Molekularfeldgleichungen

$$M_n = \tanh\left\{ (J(M_{n-1} + M_{n+1}) + \mu H \delta_{n,0}) / k_B T \right\}$$

wobei das Kroneckersymbol  $\delta_{n,0}$  das Magnetfeld  $H$  nur für  $n = 0$  von Null verschieden läßt. Ersetzt man die Austauschwechselwirkung durch die kritische Temperatur  $T_0 = 2J/k_B$  und führt das effektive Magnetfeld  $h = \mu H/k_B$  ein, dann erhält man in der linearisierten Form

$$2T M_n = T_0(M_{n-1} + M_{n+1}) + 2h \delta_{n,0} . \quad (*)$$

Die Gültigkeit dieses lineare Gleichungssystem ist also auf den paramagnetische Bereich und auf ein kleines Magnetfelder  $h$  eingeschränkt. Durch einen Ansatz  $M_n = a e^{-b|n|}$  kann man für  $n \neq 0$  die Gleichungen lösen und  $b$  bestimmen

$$T = T_0 \cosh(b) , \quad a (T - T_0 e^{-b}) = h ,$$

während der Koeffizient  $a$  in der zweiten Beziehung durch die Gleichung für  $n = 0$  festgelegt ist. Für kleine Abweichung von der kritischen Temperatur ist mit  $\cosh b \approx 1 + b^2/2 + \dots$

$$b \approx \sqrt{\frac{T - T_0}{T_0/2}} \quad \& \quad a \approx h \sqrt{\frac{1/(2T_0)}{T - T_0}} \quad \text{für} \quad \frac{T - T_0}{T_0} \ll 1 .$$

Man sieht also, daß die Reichweite, die proportional zum Inversen von  $b$  ist, mit der Annäherung an die kritische Temperatur zunimmt. Außerdem verhält sich der Koeffizient  $a$  etwas merkwürdig. Für die magnetische Suszeptibilität muß man jedoch die Magnetisierung aufsummieren, so daß man schließlich  $M_{gesamt} \propto h/(T - T_0)$  zurückerhält, wie man es von einer magnetischen Suszeptibilität erwarten würde. Geht man von der Nummerierung der Gitterplatzn zu wirklichen Entfernungen  $x = n \xi_0$  über, wobei  $\xi_0$  der Abstand zwischen den Spins ist, dann läßt sich die Magnetisierung als

$$M(x) \propto e^{-x/\xi} \quad \text{mit} \quad \xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_0}{T_0/2} \right)^{-1/2}$$

schreiben. Dabei ist  $\nu = 1/2$  der kritische Exponent der Korellationslänge, dh. der Molekularfeldwert des Exponenten. Wichtiger als der genaue Wert dieses Exponenten ist die Tatsache der Divergenz der Korrelationslänge zur kritische Temperatur hin.

Wie löst man nun das technische Problem, die Molekularfeldgleichung für ein zwei oder dreidimensionales Gitter? Ausgangspunkt ist die letzte Gleichung. Man nimmt an, daß  $\xi$  größer als die

Gitter konstante ist und daß man die Funktion  $M(x)$  als Funktion einer kontinuierlichen Variablen auffassen kann

$$M(x \pm \xi_0) = M(x) \pm \xi_0 \frac{dM}{dx} + \xi_0^2 \frac{1}{2} \frac{d^2 M}{dx^2} + \dots ,$$

so daß die Differenzgleichung (\*) zu einer Differentialgleichung wird:

$$-2h \delta_{n,0} = T_0(M_{n-1} + M_{n+1}) - 2T M_n \quad (*)$$

$$\implies -2h \delta(x) = T_0 \xi_0^2 \frac{d^2 M}{dx^2} - 2(T - T_0) M(x) . \quad (**)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist ebenfalls eine Exponentialfunktion

$$M(x) = \frac{h e^{-|x|/\xi}/(2\xi)}{T - T_0} \quad \text{mit} \quad \xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_0}{T_0/2} \right)^{-1/2} ,$$

wie man durch Einsetzen unmittelbar sieht. Dabei ist die temperaturabhängige Korrelationslänge  $\xi$  schon weiter oben gefunden worden als Näherung für kleine Abweichungen von der kritischen Temperatur. Mit anderen Worten, die Kontinuumsapproximation ist in der Nähe des kritischen Punktes verlässlich.

Der Übergang zur Kontinuumsnäherung, wie gerade notiert ((\* zu (\*\*)), ist für zwei- oder dreidimensionale Gitter völlig analog:

$$-6h \delta_{l0} \delta_{m0} \delta_{n0} = T_0 (M_{l-1,m,n} + M_{l+1,m,n} + M_{l,m-1,n} + M_{l,m+1,n} + M_{l,m,n-1} + M_{l,m,n+1}) - 2T M_{l,m,n} \quad (\circ)$$

$$\implies -6h \delta(\vec{r}) = T_0 \xi_0^2 \left( \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{d^2 M}{dy^2} + \frac{d^2 M}{dz^2} \right) - 6(T - T_0) M(\vec{r}) . \quad (\circ\circ)$$

Die partielle Differentialgleichung ( $\circ\circ$ ) ist von der Form der Poissongleichung für ein elektrostatische Potential  $V$  mit einer Punktladung  $q$  im Ursprung. Diese Gleichung

$$-4\pi q \delta(\vec{r}) = \Delta V(\vec{r})$$

stimmt also mit ( $\circ\circ$ )

$$-\frac{h}{T - T_0} \delta(\vec{r}) = \frac{6T_0 \xi_0^2}{(T - T_0)} \left( \frac{d^2 M}{dx^2} + \frac{d^2 M}{dy^2} + \frac{d^2 M}{dz^2} \right) - M(\vec{r}) . \quad (\circ\circ)$$

überein, wobei die Korrelationslänge  $\xi = \xi_0 \sqrt{6T_0/(T - T_0)}$  bis auf einen numerischen Faktor dieselbe Form hat wie für die Spinkette. Der Unterschied zur Potentialgleichung der Elektrostatik besteht aber nicht im Faktor  $\xi^2$  vor dem Laplaceoperator  $\Delta$  sondern in der Existenz des zweiten Termes auf der rechten Seite von ( $\circ\circ$ ).

Es ist leicht einzusehen, was dieser zweite Term bedeutet. Benutzt man die die Analogie zur Elektrostatik, dann bedeutet  $\Delta V = -\text{div} \vec{E}$  mit  $\vec{E} = \text{grad} V$ . Die Bedingung  $\Delta V = 0$ , die überall

außer im Koordinatenursprung gültig ist, bedeutet also, daß der elektrische Fluß nicht versickern kann. Mit  $-\Delta M = \operatorname{div}(-\operatorname{grad}M) = -M/\xi^2$  sieht man, daß der entsprechende Fluß  $-\operatorname{grad}M$  nicht erhalten ist, weil die "Divergenz" von  $-\operatorname{grad}M$  nicht Null ist. Die Vorzeichen sind so, daß der Fluß versickert, so daß man anstelle des Coulombpotentials  $M(\vec{r}) \propto 1/r$  die folgende Lösung für  $(\infty)$  erhält:

$$M(\vec{r}) = \frac{h/\xi^2}{T - T_0} \frac{e^{-r/\xi}}{4\pi r}$$

die einem "abgeschirmten" Coulombpotential entspricht. Diese Gleichung kann man leicht überprüfen, indem man  $\Delta M(r) = (r M(r))''/r$  benutzt, eine Beziehung, die gültig ist, falls die Funktion  $M(r)$  nur von  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  abhängt. Dies ist der Fall, weil alle drei Richtungen im Raum gleichberechtigt sind. Diese Probleme von abgeschirmten Coulombladungen treten z.B. in Elektrolyten auf, wo die Ionenladungen durch die Umgebung frei beweglicher anderer Ionen abgeschirmt werden. Hier ist die Interpretation eigentlich einfacher, die "Abschirmung" ist der schwindenden Einfluß des Molekularfeldes auf Grund der thermischen Unordnung. Nur am kritischen Punkt wird es wirklich langreichweitig.

Wie sieht die mathematische Formulierung für Temperaturen die kleiner als die kritische Temperatur aus? Diese Problem stellt sich, wenn man die spontane Ordnung, die sich bei solchen Temperaturen einstellt, lokal stört. Es ist zweckmäßiger diese Fragestellung zurückzustellen, um von einer besseren mathematischen Formulierung auszugehen. Es handelt sich um die GINZBURG-LANDAU-Ansatz für die Freie Energie. Wie aus der klassischen Mechanik bekannt, ist es oft zweckmäßiger von der HAMILTON- oder LAGRANGEFUNKTION auszugehen, um die Bewegungsgleichungen zu erzeugen, als sich die detaillierte Balance der Kräfte zu überlegen . . .

## §5 GINZBURG–LANDAU Energie für Phasenübergänge zweiter und erster Ordnung

Im folgenden geht es darum, die verschiedenen Ergebnissen aus den vorangegangenen Abschnitten zusammenzufassen. Im Abschnitt §3 ist ein Ausdruck für die Freie Energie hergeleitet worden

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B N} \approx \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{T}{12} M^4 - \mu H M ,$$

wobei  $M$  die Magnetsisierung pro Spin bedeutet, so daß, Homogenität vorausgesetzt, dies die gesamte Freie Energie ist, wenn man mit der Anzahl der Spins  $N$  multipliziert. Eine weitere Voraussetzung ist, daß  $|T - T_0|/T \ll 1$  sein sollte, damit die Entwicklung jenseits von  $M^4$  vernachlässigt werden kann.

Im vorigen Abschnitt ist die Ortsabhängigkeit der Magnetsisierung betrachtet worden. Wenn man einen Term zur Freien Energie hinzufügt,

$$\xi^3 f/k_B = 3T_0 \xi_0^2 (\nabla M)^2 + \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{T}{12} M^4 - \mu H M , \quad (*)$$

wobei es günstiger ist, von einer Energiedichte  $f$  statt einer Energie pro Spin  $\mathcal{F}/N$  auszugehen ( $\xi^3$  ist das "Volumen" eines Spins), dann lassen sich die Ergebnisse des letzten Abschnittes wiedergewinnen. Die Gesamtenergie ist dann ein Integral über das Volumen des Magneten

$$\mathcal{F} = \int_V d^3 r f \quad \Longrightarrow \quad \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta M(\vec{r})} = -6T_0 \xi_0^2 \Delta M + (T - T_0) M + \frac{T}{3} M^3 - \mu H = 0 \quad (**)$$

und das Minimum der Freien Energie erhält man durch die Ableitung, eine Funktionalableitung, wie sie in allen Problemen der Variationsrechnung auftritt. Vernachlässigt man den kubischen Term und beschränkt sich auf  $T - T_0 > 0$ , dann erhält man die Gl.(oo) in §4

$$-\mu H/(T - T_0) = \xi^2 \Delta M - M \quad \text{mit} \quad \xi^2 = 6T_0 \xi_0^2/|T - T_0|$$

zurück. Man sieht, daß der Faktor  $3T_0 \xi_0^2$  als Vorfaktor des Gradiententerms in (\*) gerade so gewählt worden ist, damit die Korrelationslänge  $\xi$  richtig reproduziert wird.

Für  $T - T_0 < 0$  kann man den kubischen Term nicht weglassen, aber man braucht kein externes Magnetfeld  $H$ , um eine Lösung  $M \neq 0$  zu finden. Zunächst die Gleichung, die nur eine Umschreibung von (\*\*) ist,

$$-\xi^2 \Delta M - M + \frac{T}{3(T - T_0)} M^3 = 0 , \quad (***)$$

wobei für die Korrelationslänge der Absolutbetrag der Temperaturdifferenz benutzt werden muß, wie weiter oben notiert. Offensichtlich ist  $M = \pm \sqrt{3(T - T_0)/T}$  eine Lösung, wie in §3 diskutiert. Von nur einer Variablen abhängige Lösungen kann man leicht finden. So ist z.B.  $\tanh(x)'' = \tanh^3(x) - \tanh(x)$ , so daß

$$M(x) = \sqrt{3(T - T_0)/T} \tanh(x/\xi)$$

eine Lösung ist. Die Magnetisierung ändert sich vom negativen Gleichgewichtswert zum positiven an der Stelle  $x = 0$ . Die Breite auf der sich die Änderung der Magnetisierung abspielt ist von der Größenordnung der Korrelationslänge  $\xi$ . Die Lösung beschreibt also eine “Wand” analog zur Blochschen Wand in einem Ferromagneten.

Die Form (\*) der freien Energiedichte ist die generelle Form in der Nähe des Phasenübergangs zweiter Ordnung, allerdings mit anderen Koeffizienten, wobei der Koeffizient von  $M^2$  immer bei der kritischen Temperatur das Vorzeichen wechselt. Diese Ginzburg–Landau Form der Energiedichte ist von grundlegender Bedeutung für die Analyse der kritischen Phänomene.

Besonders erfolgreich war diese Näherung für die Analyse der Supraleiter zweiter Art. Statt  $M$  verwendet man eine Wellenfunktion  $\psi$ , so daß (\*\*\*) die Form einer nichtlinearen Schrödinger Gleichung annimmt. Da im Supraleiter die Cooperpaare das Kondensat bilden, die die Ladung  $2e$  tragen, erhält man

$$\left( \frac{\xi_0}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right)^2 \psi(\vec{r}) - a(T_c - T) \psi(\vec{r}) + b |\psi|^2 \psi(\vec{r}) = 0 .$$

Dabei ist  $\vec{A}$  das Vektorpotential, für das eigentlich auch noch eine Gleichung notiert werden müßte. Die Supraleitung soll hier jedoch nicht weiter diskutiert werden. Sie ist hier nur als Beispiel angeführt worden, um die Flexibilität des Ginzburg–Landau Ansatzes zu zeigen. Weiter ist es von Interesse zu sehen, daß die Schrödinger Gleichung als phänomenologische in der Thermodynamik auftaucht.

Ein wesentlicher Punkt ist, daß man über die Koeffizienten des Ginzburg–Landau Ansatzes frei verfügen kann, um sie den experimentellen Ergebnissen anzupassen. Damit wird man das Problem los, Modelle zu konstruieren, in die viele Parameter eingehen würden, die man aber niemals aus den experimentellen Resultaten bestimmen könnte. So ist die Berechnung der Übergangstemperatur  $T_0$  oder  $T_c$  für einen Supraleiter ein Problem, daß eigentlich nicht lösbar ist, weil die Elektron–Phonon Kopplung und die Abstoßung der Elektronen nicht so genau bekannt sind, um die Übergangstemperatur zu berechnen ...

Einer der wichtigsten Punkte in der Ginzburg–Landau Entwicklung ist die Symmetrie und die Frage, ob eine Phasenübergang erster oder zweiter Art ist. Im Falle des Isingmodells ist der Ordnungsparameter (die Magnetisierung) eine skalare Größe und damit tritt als Symmetrieelement nur  $M \rightarrow -M$  auf, falls kein Magnetfeld vorhanden ist. Bestände diese “Spiegelungssymmetrie” nicht, dann müßte ein kubischer Term in der Ginzburg–Landau Entwicklung erscheinen:

$$\frac{\mathcal{F}_{mod}}{k_B N} \approx a \frac{T - T_0}{2} M^2 + \frac{b}{3} M^3 + \frac{c}{4} M^4 ,$$

wobei die Gradiententerme zur Vereinfachung weggelassen worden sind. Aus  $d\mathcal{F}_{mod}/dM = 0$  bestimmt man den Ordnungsparameter zu

$$(a(T - T_0) + bM + cM^2)M = 0 \implies M_0 = 0 , M_{\pm} = [ -b \pm \sqrt{b^2 - 4ac(T - T_0)} ] / 2c .$$

Allerdings kann man den Formeln nicht unmittelbar entnehmen, bei welcher Temperatur der Übergang in geordnete Phase, gegeben durch  $M_-$ , sein wird. Für hohe Temperaturen ist  $M_0 = 0$  mit  $\mathcal{F}_{mod} = 0$  die Lösung. Erfüllt man also gleichzeitig die Gleichung  $\mathcal{F}_{mod} = 0$  und  $d\mathcal{F}_{mod}/dM = 0$ , dann kann man den Ordnungsparameter und die Übergangstemperatur bestimmen. Es ist

$$\left. \begin{array}{l} a(T - T_0)/2 + bM/3 + cM^2/4 = 0 \\ a(T - T_0) + bM + cM^2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} a(T - T_0) + bM/3 = 0 \\ bM/3 + cM^2 = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \tilde{M} = -\frac{2}{3}b/c \\ \tilde{T} = T_0 + \frac{2}{9}b^2/ac \end{array}$$

so daß die Übergangstemperatur  $\tilde{T}$  größer als  $T_0$ , der fiktiven Ordnungstemperatur für den Übergang zweiter Ordnung ohne den kubischen Term. Das wichtigste ist jedoch, daß der Ordnungsparameter beim Übergang schon mit einem endlichen Wert  $\tilde{M}$  anfängt. Der Übergang ist also diskontinuierlich, dh. von erster Ordnung. Eine latente Wärme würde sich in einem Knick der freien Energie bemerkbar machen. Die Rechnung hierfür soll aber an dieser Stelle unterschlagen werden. Nicht jeder Phasenübergang erster Ordnung läßt sich durch eine Ginzburg–Landau Entwicklung. Die Phasen müssen schon miteinander verknüpft sein und der Sprung im Ordnungsparameter darf nicht zu groß sein. Nicht für alle Phasenübergänge erster Art gelten diese Voraussetzungen.

Kehren wir zu den Phasenübergängen zweiter Ordnung zurück! In der naiven Form, wie wir bis jetzt den Ginzburg–Landau Ansatz benutzt haben, ist er nichts weiter als die Molekularfeldnäherung. Damit erhält man kritische Exponenten, die nicht mit den experimentellen Ergebnissen und auch nicht mit den exakten Resultaten z.B. mit Onsagers Lösung des zweidimensionalen Isingmodells übereinstimmen. So ist der kritische Exponent für die spontane Magnetisierung  $M \propto (\Delta T)^\beta$  für einen dreidimensionalen Magneten  $\beta = 0,32 \dots 0,37$  während man für das zweidimensionale Isingmodell  $\beta = 1/8$  hat. Wie wir gesehen haben ist der Molekularfeldwert  $\beta = 1/2$ , also nicht richtig!

Daß die Molekularfeldanalyse im Detail zu fehlerhaften Resultaten führt, ist nicht schwierig einzusehen. Wir kommen darauf in den folgenden Abschnitten zurück. Die korrekte Berechnung der kritischen Indices ist aber ein kompliziertes technisches Problem, so daß es hier nicht behandelt werden kann.