

Berech: $H^n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \Phi_{ij} n_i n_j$ $n_i = 0, 1$

Gittergas $= -\epsilon \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j$ nächst-Nachbar-WW
(z: Zahl der
nächst-Nachbar)

Traße: $s_i = 2n_i - 1 \rightarrow s_i = +1, -1$

$\Rightarrow H^S = -\frac{\epsilon}{4} \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j - \frac{\epsilon z}{4} \sum_{i=1}^M s_i - \frac{\epsilon M z}{8}$

$N = \sum_{i=1}^M n_i$ Reaktionsgröße
(graphonomisch) Zahl der
Gitterplätze

Von Interesse: $\beta = \frac{\langle N \rangle}{M}$

Meanfield-Approximation:

benutze $H^n = -\frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M n_i n_j$ $n_i = 0, 1$

benutze Variationsprinzip.

Variationsfunktionale: $\Phi = \langle \tilde{H} - H_0 \rangle_0 + F_0$

mit $\tilde{H} = H^n - \mu N$ chem. Potential

$= H^n - \mu \sum_{i=1}^M n_i$

Zur Erinnerung

$Z_0 = \int e^{-\beta H_0} e^{-\beta \mu N} d\mathbf{n}$

da wir großkanonisch rechnen wollen!!

und $H_0 = \sum_{i=1}^M n_i \psi_i$ ← Molekularfeld

nicht-wechselwirkendes System

$$S_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{\sum_{\{n_i\}} e^{-\beta H_0}} = \prod_{i=1}^M S_{0,i} \quad \text{mit} \quad S_{0,i} = \frac{e^{-\beta n_i \psi_i}}{\sum_{n_i=0,1} e^{-\beta n_i \psi_i}}$$

fallweise!!

$$= \frac{e^{-\beta n_i \psi_i}}{Z_{0,i}}$$

$$F_0 = -k_B T \ln Z_0$$

$$= -k_B T \sum_i \ln Z_{0,i}$$

$$\langle \dots \rangle_0 = \sum_{\{n_i\}} S_0 \dots$$

$$\Rightarrow \phi = -\frac{\epsilon}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \langle n_i n_j \rangle_0$$

$$- \sum_i \langle n_i \rangle_0 \psi_i - k_B T \sum_{i=1}^M \ln Z_{0,i}$$

$$- \mu \sum_{i=1}^M \langle n_i \rangle_0$$

Variation:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \psi_k} \stackrel{!}{=} 0 \quad \forall k=1, \dots, M$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\epsilon}{2} \sum_i \sum_{j=1}^M \frac{\partial \langle n_i \rangle_0}{\partial \psi_k} \langle n_j \rangle_0 \cdot \sum_{i=1}^M \delta_{ij}$$

$$- \sum_i \frac{\partial \langle n_i \rangle_0}{\partial \psi_k} \psi_i - \sum_i \langle n_i \rangle_0 \frac{\partial \psi_i}{\partial \psi_k}$$

$$-\sum_i \frac{\partial \ln Z_{oi}}{\partial \psi_k} - \mu \sum_i \frac{\partial \langle n_i \rangle_0}{\partial \psi_k} \stackrel{!}{=} 0$$

$-\beta \langle n_i \rangle_0 \delta_{ik}$

In den verbleibenden Termen können wir die-
fallweise $\frac{\partial \langle n_i \rangle_0}{\partial \psi_k}$ einfach kürzen

$$\Rightarrow -\varepsilon \sum_{j=1}^Z \langle n_j \rangle_0 - \psi_k - \mu = 0$$

$$\Rightarrow \psi_k = -\varepsilon \sum_{j=1}^Z \langle n_j \rangle_0 - \mu$$

= ψ unabhängig von k !!

Das Molekulenfeld ist also proportional
zur mittleren Besetzungszahl der Nachbarplätze!

homogenes System: $\langle n_j \rangle_0 = \langle n \rangle$

$$\Rightarrow \psi = -\varepsilon Z \langle n \rangle - \mu$$

Zurück zur mittleren Dichte bzw. Besetzungszahl

$$\langle n_k \rangle_0 = \frac{\sum_{n_k=0,1} n_k e^{-\beta n_k \epsilon_k}}{\sum_{n_k} e^{-\beta n_k \epsilon_k}}$$

$$= \frac{e^{-\beta \epsilon_k}}{1 + e^{-\beta \epsilon_k}}$$

Homogenität:

$$\langle n \rangle_0 = \frac{e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}} = \frac{e^{\beta(\epsilon \langle n \rangle_0 + \mu)}}{1 + e^{\beta(\epsilon \langle n \rangle_0 + \mu)}}$$

⇒ Selbstkonsistenzgleichung!

Zur Vollständigkeit: Mean-field-Näherung für Vektorspins

Startpunkt:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j - \sum_i \underline{h}_i \cdot \underline{S}_i \quad (|\underline{S}_i|=1)$$

äußeres Feld

$\sum_{\alpha=1}^3 \sum_j d_{ij}^{\alpha} S_j^{\alpha}$

Zur

$$\text{Tr} e^{-\beta H}$$

„Dreidimensional“
klassisch
Rotation auf Erdbahnbogen

$\{s\}$
 und $\text{Tr}_{\{s\}} \dots = \int ds_1 \dots \int ds_N$ mit $\int ds_i = \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_{-1}^1 d(\cos\theta_i)$
 Koppelstern:

$$e^{i/2 \sum_{ij} J_{ij} \sum_{\alpha} s_i^{\alpha} s_j^{\alpha}}$$

$$= \left(\frac{1}{\sqrt{\pi^N \sqrt{2 \det J}}} \right) \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} x_i (J^{-1})_{ij} x_j}$$

$$\times e^{\sum_i J_i \cdot s_i}$$

Hubbard-Stratonvitch

Einsatz in Z_N . Die Spur (Integral) über die Spins lässt sich ausführen!

$$\text{Tr}_{\{s\}} e^{\sum_i (x_i + \beta h_i) s_i}$$

$$= \int ds_1 e^{(x_1 s_1 + \beta h_1 s_1)} \dots \int ds_N e^{(x_N s_N + \beta h_N s_N)}$$

$$= \prod_{i=1}^N \int ds_i e^{(x_i + \beta h_i) s_i}$$

$$= \prod_{i=1}^N 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos\theta_i) e^{(x_i + \beta h_i) (\cos\theta_i)}$$

$$= \prod_{i=1}^N 2\pi \int_{-1}^1 \frac{1}{|x_i|} e^{(x_i + \beta h_i) \cos\theta_i} \quad \text{mit } y_i = x_i + \beta h_i$$

$$= \prod_{i=1}^N \frac{c_{Fi}}{|x_{Fi}|} \sinh(x_{Fi})$$

$$\Rightarrow Z_N = \left(\frac{1}{\sqrt{\prod_{i=1}^N |\det J_i|}} \right)^3 \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-S(x_1, \dots, x_N)}$$

$$\text{mit } S = \frac{1}{2\beta} \sum_{ij} x_i (J^{-1})_{ij} x_j - \sum_i \ln \left(\frac{c_{Fi}}{|x_{Fi}|} \sinh(x_{Fi}) \right)$$

Sattelpunktsnäherung:

$$Z_N \approx e^{-S(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \dots, \tilde{x}_N)}$$

↳ dort, wo S extremal wird!

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x_k^{\beta}} \right|_{\tilde{x}} \stackrel{!}{=} 0$$

$$k = 1, \dots, N$$

$$\beta = 1, \dots, 3$$

$$\boxed{x_i = \tilde{x}_i + \delta x_i}$$

$$\Rightarrow \beta^{-1} \tilde{x}_i^\alpha = \sum_j J_{ij} \frac{\tilde{x}_j^\alpha}{|\tilde{x}_i|} \left(\coth h \left(\frac{|\tilde{x}_i|}{|\tilde{x}_i|} - \frac{1}{|\tilde{x}_i|} \right) \right)$$

Magnetisierung am Platz i

$$m_i^\alpha = - \frac{\partial F}{\partial h_i^\alpha} \underset{= \langle s_i^\alpha \rangle}{=} \underset{\text{Meanfield!}}{=} - \frac{\partial F^{SP}}{\partial h_i^\alpha} = -k_B T \frac{\partial S}{\partial h_i^\alpha}$$

Free Energy am Sattelpunkt:
 $F^{SP} = k_B T S(\tilde{x}_i - \tilde{x}_i)$

beachte:

Wie vorher berechnet,
 ist S am Sattelpunkt
 eine Funktion von \tilde{x}_i
 und damit von h_i !!

Man erhält:

$$m_i^\alpha = \underbrace{\left(\coth h \left(\frac{|\tilde{x}_i|}{|\tilde{x}_i|} - \frac{1}{|\tilde{x}_i|} \right) \right)}_{L(x)} \cdot \frac{\tilde{x}_i^\alpha}{|\tilde{x}_i|}$$

$$\text{mit } \tilde{x}_i = \tilde{x}_i + h_i$$

$$= \beta \sum_{ij} J_{ij} m_j + h_i$$

\Rightarrow Selbstkonsistenzgleichung!

Beachte: $L(x)$ ist die sog. Langevinfunktion.
 Diese entspricht dem klass. Grenzfalle
 der Brillouinfunktion, die wir
 bei der Diskussion quantenmechan.
 paramagnet. Systeme kennen gelernt hatten!

III. Phasenübergänge

„Geburtsstunde“ der modernen Theorie der Phasenübergänge.

1873: Dissertation von J.D. van der Waals
→ Kondensation realer Gase

1907: P. Weiss: Weiss'sches Modell des
Ferromagnetismus

beides Molekularfeld-Theorie!

III.1. Einige Begriffe

Phase $\hat{=}$ Zustandsform eines makroskopischen
Systems im Gleichgewicht

Stabilität einer Phase hängt von äußeren Parametern
z.B. Temperatur, Dichte, Feldstärke...

Unterschiede zw. den Phasen eines Systems
sind z.B.

- Dichte
- Kristallstruktur (flüssig – fest, versch. kristalline Phasen)
- Magnetisierung (paramagn. Phase,
Ferromagnet, antiferromagnet...)
- Elektr. Dipolmoment (ferroelektr. Festkörper)

- Elektr. Leitfähigkeit (Isolatoren, Metalle, Supraleiter)
(Transportgröße !!)

Diese Merkmale werden häufig als Ordnungsparameter verwendet!

Größe, die in der einen Phase Null und in der anderen ungleich Null ist !!