

## 9 Thermodynamik der Phasenübergänge 2. Art

### 9.1 Ehrenfest-Klassifizierung der Phasenübergänge

Bei Phasenumwandlungen sind die entsprechenden molaren freien Enthalpien  $g(p, T, \dots)$  (bzw. die chemische Potentiale) beider Phasen gleich.

- Bei den Phasenübergängen 1. Ordnung (1. Art) zeigen einige ihrer 1. Ableitungen (z.B. molare Volumen  $\partial g/\partial p$ ) Unstetigkeiten (typischerweise endliche Sprünge). Kennzeichnend sind die endlichen Umwandlungswärmen  $Q_U$ . Solche entsprechen formal einer starken Divergenz der spezifischen Wärmen "  $c_p = \infty$  " .
- Bei Phasenübergängen 2. Ordnung (oder 2. Art) sind die molaren freien Enthalpien und ihre ersten Ableitungen (d.h. molares Volumen, molare Entropie, u.s.w.) stetig, die 2. Ableitungen hingegen haben eine Singularität (z.B. Sprünge in  $c_p$ ).

Man kann sich auch Phasenübergänge höherer Ordnungen vorstellen. Diese wurden aber nie beobachtet. Man unterscheidet deswegen vernünftigerweise nur die Phasenübergänge 1. Art und die kontinuierlichen Phasenübergänge (2. Art).

Die spezifischen Wärmen bei Phasenübergängen 2. Art zeigen typischerweise eine schwache (integrierte) Divergenz

$$c_p \propto \left( \frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^{-\alpha} = |t|^{-\alpha}$$

( $t = (T - T_c)/T_c$  – reduzierte Temperatur) mit  $0 < \alpha < 1$ , die insgesamt der verschwindenden Übergangswärme

$$Q = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} c_p(T) dT \rightarrow 0$$

entspricht. Die Übergänge mit  $\alpha = 0$  entsprechen entweder einem endlichen Sprung von  $c_p$  oder einer logarithmischen Divergenz

$$c_p \propto \ln |T - T_c|$$

(ein  $\lambda$ -Punkt) wie es bei dem Übergang von normalen zur suprafluiden Helium zu beobachten ist.

Ab und zu sind bei Übergängen 1. Art die Umwandlungswärmen so klein, dass die entsprechenden Systeme fast überall (mit Ausnahme der näheren Umgebung der Umwandlungstemperatur) ein für Übergänge 2. Art typisches Verhalten zeigen. Man spricht dabei von *schwachen* Übergängen 1. Art.

Eine solche Situation kann anhand des Verhaltens des van-der-Waals Gases in der Nähe des kritischen Punktes erläutert werden. Wir fangen bei kleineren Dichten (bzw. größeren Volumen), d.h. in der homogenen Gasphase, an. Bei  $T < T_c$  zeigt das System bei entsprechenden Werten des Volumens (oder besser, der mittleren Dichte) Zweiphasenverhalten mit einem Übergang 1. Art mit Entstehung einer neuen Phase (Flüssigkeit), welche durch einen anderen Wert der Dichte als der Dichte in der Gasphase gekennzeichnet ist. Die thermodynamische Variable, die die Phasen am besten unterscheidet lässt, nennt man den *Ordnungsparameter* des Überganges. Im Fall des Gas-Flüssigkeit-Übergangs ist das die Dichte: bei kleineren Dichten hat man es definitiv mit dem Gas, und bei größeren Dichten definitiv mit einer Flüssigkeit zu tun. Bei  $T = T_c$  verschwindet die Verdampfungswärme; der Übergang wird zu einem 2. Art. Oberhalb  $T_c$  gibt es keine Möglichkeit mehr zwischen Phasen zu unterscheiden (man beobachtet mehr oder weniger dichtes Fluid). Nahe am  $T_c$  ( $T < T_c$ ) ist die Verdampfungswärme klein: Das Phasenübergang bleibt 1. Art, wird aber schwächer. Da der Flüssigkeit-Gas-Übergang bei  $T = T_c$  ein Übergang 2. Art ist, redet man oft von der Theorie der Übergänge 2. Art als der *Theorie der kritischen Phänomene*.

## 9.2 Die Landau-Theorie der Phasenübergänge 2. Art.

Wir betrachten diesen Zugang am Beispiel der Magnetischen Systeme (wofür es anfänglich auch entwickelt war). Andere Anwendungen: vor allem Suprafluidität und Supraleitung.

Bei Ferromagneten in Abwesenheit des äußeren Feldes gibt es bei  $T = T_C$  ( $T_C$  – Curie-Temperatur) einen Übergang aus dem paramagnetischen ( $T > T_C$ ) zum ferromagnetischen ( $T < T_C$ ) Zustand, der durch Entstehung spontaner Magnetisierung  $\mathbf{M}$  im ganzen System oder in seinen makroskopischen Teilen (Domänen) gekennzeichnet ist.  $\mathbf{M}$  wird dabei als Ordnungsparameter betrachtet. Für  $T > T_c$  ist demnach bei  $\mathbf{H} = 0$  auch  $\mathbf{M} = 0$ , bei  $T < T_c$  ist  $\mathbf{M} \neq 0$  auch ohne äußeres Feld. Einfachheitshalber betrachten wir einen stark anisotropen Ferromagneten, wo  $\mathbf{M}$  nur eine Richtung annehmen kann;

$M$  ist der Wert der Magnetisierung in dieser Richtung.

Nach LANDAU (1933) nehmen wir an, dass die freie Energie  $F(T, M)$  des Einphasensystems in der Nähe von  $T_C$  in eine Taylor-Reihe entwickelt werden kann. Die Form ist:

$$F(T, M) = F_0 + AM^2 + BM^3 + CM^4 + \dots$$

Bei  $H = 0$  ist unser System isotrop in dem Sinne dass die beiden mögliche Richtungen von  $M$  gleichberechtigt sind:  $F(M) = F(-M)$ . Daher sind nur die geraden Potenzen von  $M$  in der Entwicklung erlaubt.

Bei  $H = 0$  ist deswegen

$$F(T, M) = F_0 + A(T, V)M^2 + C(T, V)M^4 + \dots$$

In der Nähe des Überganges ist  $M$  klein, und die höheren Glieder spielen keine Rolle. Da  $\partial F/\partial M = H$ , ist ohne äußeres Feld

$$2A(T, V)M + 4C(T, V)M^3 + \dots \simeq M [2A(T, V) + 4C(T, V)M^2] = 0.$$

Diese Gleichung hat entweder eine reelle Lösung  $M = 0$  (bei  $A(T, M)/2C(T, V) > 0$ ) oder 3 reelle Lösungen

$$M = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{A(T, V)/2C(T, V)} \end{cases} \quad (1)$$

Die erste Situation ist klar mit der paramagnetischen Phase, die zweite Situation mit der ferromagnetischen Phase zu identifizieren. Zunächst betrachten wir die Situation bei einem konstanten Volumen:  $A$  und  $C$  sind nur von Temperatur abhängig.

Bei höheren Temperaturen ist die paramagnetische (symmetrische, oder ungeordnete) Phase stabil (d.h.  $(\partial^2 F/\partial M^2)_{T,V} \geq 0$ ). Daher wird angenommen, dass für  $T > T_C$  gilt  $A(T) > 0$ . Bei  $T < T_C$  ist diese Phase instabil (und nicht vorhanden), d.h.  $A(T < T_c) < 0$ . Schlussfolgerung:  $A(T)$  ändert das Vorzeichen bei  $T = T_C$ . Aus der Existenz der ferromagnetischen Phase (mit niedrigerer Symmetrie, d.h. mit der höheren Ordnung) bei  $T < T_C$  folgt dann  $C(T) > 0$ .

**Annahme:**  $A(T)$  und  $C(T)$  sind analytische Funktionen von  $T$  bei  $T = T_C$ , d.h.

$$A(T) = a(T - T_C) + \dots \quad (2)$$

und  $C(T) = C(T_C) + \dots$ . Daher gilt in der Nähe von  $T = T_C$ :

$$F = F_0 + a(T - T_C)M^2 + CM^4 + \dots$$

Bemerkung: Die Annahme über das analytische Verhalten der Koeffizienten ist zwar plausibel, aber nicht unbedingt richtig. Die Landau-Theorie versagt oft in der unmittelbaren Nähe des Überganges.

Der Ordnungsparameter in der Nähe des Phasenüberganges verhält sich deswegen wie

$$M = \begin{cases} 0 \\ \pm \sqrt{\frac{a}{2C}} \sqrt{T_C - T} \end{cases} .$$

Die Freie Energie der Gleichgewichtsphase (wo  $M$  als interner Parameter sich frei einstellen kann, und durch Gl'en (1) und (2) gegeben wird) ist deswegen

$$F = \begin{cases} F_0(T) & \text{für } T > T_C \\ F_0(T) - \frac{a^2}{2C}(T_C - T)^2 + \dots & \text{für } T < T_C \end{cases}$$

und ist zusammen mit ihrer 1. Ableitung bei  $T = T_C$  stetig. Die Entropie und der Druck bleiben bei dem Phasenübergang stetig, z.B.

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,M} = \begin{cases} S_0(T) & \text{für } T > T_C \\ S_0(T) + \frac{a^2}{C}(T_C - T) + \dots & \text{für } T < T_C \end{cases} .$$

Die Zweite Ableitung der Entropie erfährt einen endlichen Sprung:

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, M_{GG}, T > T_C} - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{V, M_{GG}, T < T_C} = -\frac{a^2}{B}$$

wobei  $M_{GG}$  der entsprechende Gleichgewichtswert der Magnetisierung ist. Der Sprung in der spezifischen Wärme ist z.B.

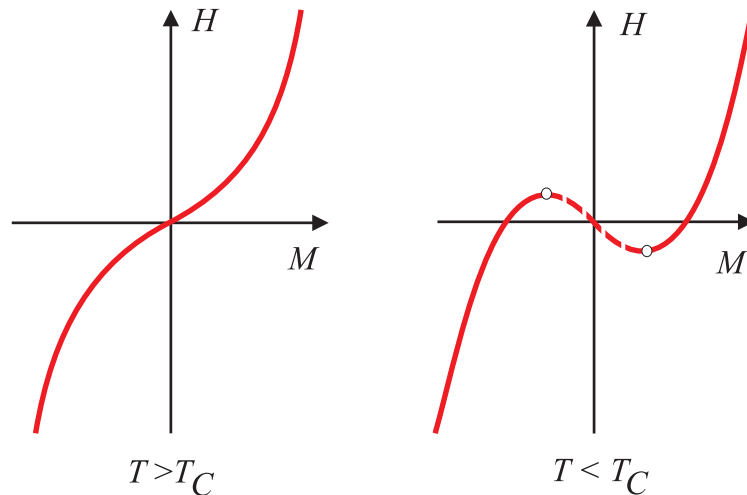
$$\Delta C_V = T \Delta \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) = T_C \frac{a^2}{C}.$$

Die Sprünge in der Kompressibilität  $\kappa = -V^{-1}(\partial V/\partial p)$  und im isochoren Druckkoeffizient  $\beta = p^{-1}(\partial p/\partial T)$  sind mit der  $V$ -Abhängigkeit von  $a$  und  $C$  (und dadurch diejenige von  $T_C$ ) verbunden. Es gilt (mit  $\tau = T_C - T$ ), z.B.  $\Delta\beta = p^{-1}\Delta(\partial p/\partial T)_V = p^{-1}\Delta(\partial S/\partial V)_T = p^{-1}\frac{\partial}{\partial V}[(a^2/C)\tau]_T$ .

Unter dem Einfluss des Magnetfeldes ändert sich die Gleichgewichtsbedingung. Da  $(\partial F/\partial M) = H$  gilt, so ist

$$2a(T - T_C)M + 4CM^3 = H.$$

Für  $T > T_C$  gibt es zu jedem  $H$ -Wert nur ein  $M$ -Wert. Für  $T < T_C$  kann es drei entsprechende Werte geben.



Allerdings entspricht der Teil der Kurve zwischen dem Maximum und dem Minimum den thermodynamisch instabilen Zuständen, da  $\partial H/\partial M < 0$  ist. Für  $T < T_C$  findet ein Phasenübergang I. Art statt (wie bei der VdW-Gleichung). Dies ist ein Übergang in der Orientierung von  $M$  mit einem möglichen Koexistenzbereich (2 verschiedene stabile Werte von  $H$  bei gleichen  $M$ ) und mit den durch Kreise markierten Extrema der Kurve durchgehende Spinodale.

Die Suszeptibilität

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \lim_{M \rightarrow M(H=0)} \left( \frac{\partial H}{\partial M} \right)_T^{-1} = \frac{1}{2a(T - T_C) + 12CM^2}.$$

Im paramagnetischen Bereich  $T > T_C$  ist  $\lim_{H \rightarrow 0} M = 0$  und

$$\chi = \frac{1}{2a(T - T_C)};$$

in ferromagnetischen Bereich  $T < T_C$  ist  $\lim_{H \rightarrow 0} M = \sqrt{-a(T - T_C)/2C}$ ; daher

$$\chi = \frac{1}{4a(T_C - T)}.$$

Die Suszeptibilität divergiert bei  $T \rightarrow T_C$ . Das bedeutet allerdings nicht, dass  $M$  als Funktion von  $H$  divergiert und weist lediglich auf nichtanalytisches Verhalten von  $M(H)$  hin. Für  $T = T_C$  gilt

$$4CM^3 = H$$

so dass

$$M = \left(\frac{H}{4C}\right)^{1/3}.$$

### 9.3 Die Schwächen der Landau-Theorie. Die nichtklassischen Kritischen Exponenten.

Bei den Ferromagnetika beschreibt die Landau-Theorie adäquat die Situation für einen ziemlich breiten Bereich der Parameter, versagt aber im kleinen *Fluktuationsbereich* in unmittelbarer Nähe des Überganges: das experimentell gemessene Verhalten in diesem engen Bereich unterscheidet sich von dem oben diskutierten. Grund: in unmittelbarer Nähe des Überganges kann man die Fluktuationen des Ordnungsparameters nicht mehr vernachlässigen, d.h. die räumliche Homogenität des Systems ist nicht mehr gewährleistet. Bei Supraleitern ist der Fluktuationsbereich so eng, dass er praktisch (experimentell) irrelevant ist.

Die Landau-Theorie schlägt potenzartige Abhängigkeiten (Singularitäten oder Divergenzen) der thermodynamischen Parameter in der Nähe des Übergangs vor. Die entsprechenden Exponenten der Potenzgesetze werden die *kritischen Exponenten* genannt. Dieses Resultat ist durch Experimente und numerische Simulationen bestätigt; die experimentellen Werte unterscheiden sich aber von der Vorhersagen der Landau-Theorie.

Die Kritische Exponenten der Landau-Theorie (Ordnungsparameter  $M$ ) sind die gleichen wie bei dem Flüssigkeit-Gas Phasenübergang im kritischen Punkt (d.h.  $T \rightarrow T_c$  bei der fixierten Stoffmenge), gegeben durch die Van-der-Waals Gleichung (Ordnungsparameter  $\Delta\rho = \rho_F - \rho_G$ , die Unterschied der Dichten zweier Phasen). Die beiden Modelle geben die gleiche Werte der kritischen Exponenten, die als *Mean-Field* oder Landau-Werte bezeichnet

werden. Im Folgenden werden wir die Ordnungsparameter durch  $\mu$  ( $\mu = M$  oder  $\mu = \rho_F - \rho_G$ ) bezeichnen. Die Mean-Field (MF) und die experimentelle Werte der Exponenten für magnetischen Übergang und für Flüssigkeit-Gas-Übergang sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Exp.	Flüssig-Gas	Magnetisch	Temp.-Bereich	MF	Exper.
$\alpha'$	$C_p \sim (-t)^{\alpha'}$	$C_H \sim (-t)^{\alpha'}$	$T < T_c$	0 <sup>*)</sup>	0.1
$\alpha$	$C_p \sim (-t)^\alpha$	$C_H \sim (-t)^\alpha$	$T > T_c$	0	0.1
$\beta$	$\Delta\rho \sim (-t)^\beta$	$M \sim (-t)^\beta$	$T < T_c$	1/2	0.3 ÷ 0.4
$\gamma'$	$\kappa_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma'}$	$T < T_c$	1	1.2
$\gamma$	$\kappa_T \sim (-t)^{-\gamma}$	$\chi_T \sim (-t)^{-\gamma}$	$T > T_c$	1	1.2 ÷ 1.3
$\delta$	$p - p_c \sim (\Delta\rho)^\delta$	$H \sim  M ^\delta \text{sign } M$	$T = T_c$	3	4.2

\*) Endlicher Sprung.

Grund: in der Landau-Theorie werden die thermischen Schwankungen nicht berücksichtigt. Nahe am Übergang ist  $F(M)$  eine sehr "flache" Funktion, so dass verschiedene Teile des Systems unterschiedliche Werte von  $M$  annehmen können ohne dass die gesamte freie Energie merklich ansteigt, d.h. es bestehen lokale Fluktuationen des Ordnungsparameters. Im makroskopischen (abgesehen von  $T = T_c$ ) ist das System homogen. Die typische Längenskala ab welcher das System als homogen angesehen werden kann heisst der Korrelationsradius  $\xi$ :

$$\xi \simeq \begin{cases} (-t)^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \\ t^{-\nu} & \text{für } T > T_c \end{cases}$$

und divergiert bei  $T_c$ . Die Entstehung der makroskopischen Inhomogenitäten nahe an  $T_c$  ist für den Gas-Flüssigkeit Übergang experimentell als *kritische Opaleszenz* leicht zu beobachten. Diese Fluktuationen können quantitativ durch die Korrelationsfunktion der lokalen Magnetisierungen (Dichten) beschrieben werden, entweder auf mesoskopischem Niveau

$$G_c(r) = \langle M(0)M(\mathbf{r}) \rangle - \langle M \rangle^2$$

(Mittlung über alle Positionen des Ausgangspunktes 0 im Systemvolumen) oder auf mikroskopischen Niveau, wobei man statt  $M$  das Magnetmoment ("Spin") des entsprechenden Atoms benutzt. Die Korrelationsfunktionen können

in Streuexperimenten experimentell gemessen werden. Bei grösseren Abständen (für  $t \neq 0$ ) fällt die Funktion  $G_c(r)$  im wesentlichen exponentiell ab:  $G_c(r) \propto \exp(-r/\xi)$ .

Die Exponenten  $\alpha, \alpha', \gamma, \gamma', \nu, \nu'$  u.s.w. werden die *kritischen Exponenten* genannt. Sowohl Experimente als auch theoretische und numerische Resultate zeigen, dass die entsprechenden Exponenten an beiden Seiten des Übergangs gleich sind:  $\alpha = \alpha', \gamma = \gamma', \nu = \nu'$ .

Die Kombinationen kritischer Exponenten unterliegen einigen Ungleichungen, z.B.

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2.$$

Beweis: Es gilt

$$C_H - C_M = T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \chi_T^{-1}$$

(für ein magnetisches System) bzw.

$$C_p - C_V = TV \alpha^2 \kappa_T^{-1} = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

für das fluide System. Da aus thermodynamischen Stabilität  $C_M \geq 0$  folgt, so gilt

$$C_H \geq T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 / \chi_T. \quad (3)$$

Für  $t \rightarrow -0$  hat man

$$\begin{aligned} C_H &\propto (-t)^{-\alpha}, \\ \chi_T &\propto (-t)^{-\gamma}, \\ \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H &\propto \frac{\partial}{\partial t} (-t)^\beta \simeq (-t)^{\beta-1}. \end{aligned}$$

Daher für kleine negative  $t$

$$(-t)^{-\alpha} \geq \text{const } (-t)^{2\beta-2} (-t)^\gamma,$$

oder  $(-t^{-1})^{\alpha+\gamma} \geq \text{const } (-t^{-1})^{2-2\beta}$ , d.h.  $\alpha + \gamma \geq 2 - 2\beta$  oder

$$\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$$

(RUSHBROOK, 1963).



Auf gleichen Wege ist es möglich, aus thermodynamischen Identitäten und Ungleichungen die weiteren Ungleichungen für die kritischen Exponenten bekommen, wie z.B.

$$\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2$$

(GRIFFITHS, 1965),

$$\gamma(\delta + 1) \geq (2 - \alpha)(\delta - 1),$$

(sog. 2. Ungleichung von Griffiths) und

$$\gamma - \beta(\delta - 1) \geq 0.$$

Es gibt noch zwei wichtige Ungleichungen die  $\nu$  beinhalten und deswegen nicht aus der Thermodynamik des Gleichgewichts (sondern aus der sog. Fluktuation-Dissipation-Theoremen) folgen. Diese beziehen sich auf der Eigenschaften der Korrelationsfunktion

$$d\nu \geq 2 - \alpha$$

mit  $d$  - Dimension des Raums (JOSEPHSON, 1967) und

$$\gamma \leq (2 - \eta)\nu$$

(FISHER, 1969) wobei  $\eta$  noch ein kritischer Exponent ist, der die räumlichen Korrelationen des Ordnungsparameters in verschiedenen Teilen des Systems am makroskopischen Abstand  $r$  voneinander bei  $t = 0$  beschreibt: für  $t \rightarrow 0$   $G_c(r, t) \simeq 1/r^{d-2+\eta}$ .

Wenn man alle diese Ungleichungen für die experimentellen Werte der Parameter betrachtet, so sind die Unterschiede von der exakten Gleichheit der linken und rechten Seiten unbedeutend. Die bekannten kritischen Exponenten eines exakt lösbaren 2-dimensionalen ISING-Modells (ONSAGER, 1944)

$$d = 2, \quad \alpha = 0, \quad \beta = 1/8, \quad \gamma = 7/4, \quad \delta = 15, \quad \nu = 1, \quad \eta = 1/4$$

erfüllen die Identitäten ebenfalls. Das gleiche ist der Fall für verwandte, exakt lösbare Modelle.

Es gilt daher:

$\alpha + 2\beta + \gamma = 2$	Rushbrook-Identität
$\gamma = \beta(\delta - 1)$	Griffiths-Identität
$\gamma(\delta + 1) = (2 - \alpha)(\delta - 1)$	2. Identität von Griffiths
$\gamma = (2 - \eta)\nu$	Fischer-Identität
$d\nu = 2 - \alpha$	Josephson-Identität

Die Erklärung dieser Identitäten war ein großer Triumph der Theorie der Phasenübergänge.

Die Landau-Theorie entspricht

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \nu = 1/2, \quad \eta = 0$$

(die Werte von  $\nu$  und  $\eta$  folgen aus dem erweiterten Ansatz, der sog. Ginzburg-Landau-Theorie, die die Fluktuationen teilweise berücksichtigt). Aus der Josephson-Gl. folgt dann  $d = 4$ : die Landau-Theorie wäre im vierdimensionalen Raum exakt.

Bemerkung: Nicht alle Identitäten sind wirklich verwunderlich. Führen wir eine umgekehrte Reihenfolge der Grenzübergängen durch: zunächst setzen wir  $H > 0$  und machen den Übergang  $t \rightarrow -0$  und erst dann nehmen wir  $H \rightarrow 0$ . Unmittelbar bei  $T = T_c$  gilt nicht die lineare Beziehung  $M = \chi H$  sondern der Zusammenhang

$$|M| \propto |H|^{1/\delta}.$$

Dieses gilt auch für  $t \neq 0$  wenn die Felder (Magnetisierungen) groß genug sind. Benutzen wir das nun auch nahe am  $T_c$  so bekommen wir

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \propto H^{1/\delta-1} = M^{1-\delta}$$

Nehmen wir an, dass dies auf beiden Seiten des Überganges gilt. Da für  $t \rightarrow -0$   $H \rightarrow 0$  gilt, verhält sich die Magnetisierung wie  $M \propto (-t)^\beta$ . Somit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \propto (-t)^{-\beta(\delta-1)}.$$

Daher ist  $\gamma = \beta(\delta - 1)$ . Wenn wir diesen Wert in die Rushbrook Identität einsetzen, so erhalten wir diejenige von Griffiths.

## 9.4 Die Skalenhypothese

(WIDOM, 1965). Die Identitäten lassen sich (nur) erklären, wenn man annimmt, dass die freie "magnetische Enthalpie"  $F^*(T, H) = F - MH$  nahe am kritischen Punkt ganz spezielle Eigenschaften aufweist (wie immer, nehmen wir im magnetischen System an, dass  $V$  konstant bleibt, so dass es nur 2

relevante Variablen gibt). Führen wir nun die Dichte der magnetischen freien Enthalpie ein:  $f(t, h) = V^{-1}F^*(T, H)$  (hier habe ich den dimensionslosen Wert des Magnetfeldes  $h = H/H_{char}$  eingeführt, wobei  $H_{char}$  irgendein charakteristischer Wert ist (weiterhin unwichtig). Widom stellte eine Hypothese auf, dass in der Nähe von  $T_c$

$$f(t, h) = t^{1/y} \psi \left( \frac{h}{t^{x/y}} \right), \quad (4)$$

wobei  $\psi(z)$  irgendeine, hinreichend oft differenzierbare Funktion einer Variablen ist. Dies ist äquivalent zur Annahme dass  $f(t, h)$  eine verallgemeinerte homogene Funktion ist, d.h.

$$\lambda f(t, h) = f(\lambda^y t, \lambda^x h).$$

Zu erklären, *warum* das so ist, war ein grosser Triumph der statistischen Physik.

Unter der Annahme der Beziehung (4) hat man

$$M \propto - \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)_{t, h \rightarrow 0} = - \frac{t^{1/y}}{t^{x/y}} \underbrace{\psi'(0)}_{\text{Zahl}} \propto t^{(1-x)/y}.$$

Andererseits gilt:  $M \propto t^\beta \Rightarrow \boxed{\beta = (1-x)/y}$ . Gleichermäßen hat man

$$\chi \propto - \left( \frac{\partial^2 f}{\partial h^2} \right)_{t, h \rightarrow 0} \propto t^{(1-2x)/y} \psi''(0).$$

Da  $\chi \propto t^{-\gamma} \Rightarrow \boxed{\gamma = (2x-1)/y}$ . Die spezifische Wärme bei  $H = 0$

$$C_{H=0} = -T \left( \frac{\partial^2 F^*}{\partial T^2} \right)_{H=0} \propto - \frac{1}{T_c} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ t^{1/y} \psi \left( \frac{h}{t^{x/y}} \right) \right] = - \frac{\psi(0)}{T_c} \frac{1}{y} \frac{1-y}{y} t^{1/y-2}.$$

=0 da  $h=0$

$C_H \propto t^{-\alpha} \Rightarrow \boxed{\alpha = 2 - 1/y}$ . Kombinieren:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = \frac{(2y-1) + 2(1-x) + (2x-1)}{y} = 2.$$

Um an den Wert von  $\delta$  zu gelangen schreiben wir

$$f(t, h) = h^{1/x} \psi_1 \left( \frac{h}{t^{x/y}} \right) \quad (5)$$

mit  $\psi_1(z) = z^{-1/x} \psi(z)$  (zukünftige Hausaufgabe!), und nehmen an, dass  $\psi_1(z)$  bei  $z \rightarrow \infty$  einen endlichen Grenzwert besitzt. Dann gilt:

$$M(H, T_c) \propto - \left( \frac{\partial f}{\partial h} \right)_{t=0, h} \propto h^{(1/x-1)} \frac{\psi_1(z \rightarrow \infty)}{x}.$$

Daher  $\boxed{\delta = x/(1-x)}$ . So wird z.B. bewiesen dass

$$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2.$$

Bemerkung: Die Identitäten von Fischer und von Josephson beschreiben die Eigenschaften der Korrelationsfunktion, KADANOFF, 1966. Um das Verhalten von Korrelationsfunktion zusammenzufassen nimmt man daher an, dass

$$G_c(r, t) \simeq \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \Phi [r/\xi(t)] = \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \Phi (\text{const } r |t|^\nu)$$

mit  $\Phi(z) \rightarrow \text{const}$  für  $z \rightarrow 0$  und  $\Phi(z) \propto z^{d-2+\eta} e^{-z}$  für  $z \rightarrow \infty$ . Die Josephson-Identität  $\nu = (2-\alpha)/d$  vorausgesetzt, bekommt man die Fischer-Identität aus der Fluktuations-Dissipationsbeziehung  $\chi \propto \int G_c(r) d^d \mathbf{r}$  (nicht im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik zu beweisen).

Das beste **Literaturquelle** zum Thema ist: J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher and M.E.J. Newman, *The theory of Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1992.