

9. Phasenübergänge

9.1 Paramagnetismus

Wir betrachten zunächst N wechselwirkungsfreie Teilchen mit Spin $S = 1/2$ und magnetischem Moment μ_0 in einem externen Magnetfeld beschrieben durch

$$H = -2\mu_0 \sum_{i=1}^N \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i .$$

Für Elektronen ist $\mu_0 = g\mu_B/2$, das Bohr'sche Magneton $\mu_B = e\hbar/(2m_e c)$ und $g = 2$. Für ein Feld in z -Richtung betrachten wir nur die z -Komponente $S_{iz} = (1/2)\sigma_i$ mit $\sigma_i = \pm 1$. Damit wird

$$H = -h \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad \text{mit} \quad h = \mu_0 H_z .$$

Die Zustandssumme des Systems ist

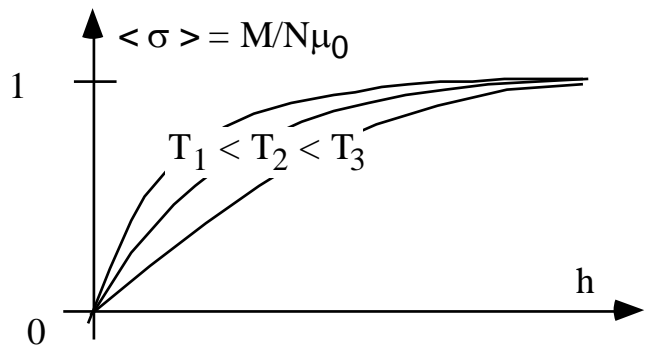
$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{-\beta H} = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{\beta h \sum_i \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma = \pm 1} e^{\beta h \sigma} \right)^N = 2^N \cosh^N(\beta h)$$

Daraus folgt die freie Enthalpie

$$\begin{aligned} G(T, H_z) &= -kT \ln Z \\ &= -kT N [\ln 2 + \ln \cosh(\beta h)] \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} M(T, H_z) &= -\frac{\partial G}{\partial H_z} = N \mu_0 \tanh(\beta h) . \\ &= N \mu_0 \langle \sigma \rangle \end{aligned}$$



Der Mittelwert eines Spins ist also $\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta h)$. Dasselbe Ergebnis erhalten wir aus

$$\langle \sigma_j \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \sigma_j e^{\beta h \sum_i \sigma_i} = \left(\sum_{\sigma_j = \pm 1} e^{\beta h \sigma_j} \right)^{-1} \sum_{\sigma_j = \pm 1} \sigma_j e^{\beta h \sigma_j} = \tanh(\beta h)$$

Für Teilchen mit allgemeinem Spin S gilt $S_{iz} = m_i$; $m_i = -S, -S+1, \dots +S$ und

$$Z_S = \left(\sum_{m=-S}^S e^{2\beta h m} \right)^N = \left\{ \frac{\sinh [(2S+1)\beta h]}{\sinh(\beta h)} \right\}^N .$$

Daraus ist wieder $G(T, H_z)$ und die Magnetisierung direkt zu bestimmen.

9.2 Molekularfeld-Näherung (mean field) für das Ising-Modell

Wir betrachten nun wechselwirkende Spin-1/2 Teilchen im Magnetfeld (in z-Richtung), beschrieben durch das Ising Modell

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i$$

Die Summen laufen über alle Gitterplätze. Die Doppelzählung der Paare in der ersten Summe wird durch den Faktor 1/2 kompensiert. Oft betrachten wir den Fall nächster-Nachbar-Wechselwirkung (nn). Dann ist $J_{ij} = J$ für i, j nächste Nachbarn, und $J_{ij} = 0$ sonst. In 1 Dimension existiert eine exakte Lösung, die keinen Phasenübergang zeigt (siehe Kap. 6). In 2 Dimensionen existiert nur für $h = 0$ eine exakte Lösung (von Onsager, siehe Kap. 9.4.). Sonst brauchen wir Näherungen, z.B. die Molekularfeld-Näherung, Numerik wie Monte-Carlo-Methoden, oder Renormierungsgruppenmethoden, die das singuläre Verhalten am Phasenübergang beschreiben .

Molekularfeld-Näherung

Jeder Spin sieht ein Molekularfeld erzeugt durch das äußere Feld und alle anderen Spins

$$H = - \sum_i h_i(\{\sigma_j\}) \sigma_i \quad \text{mit} \quad h_i(\{\sigma_j\}) = h + \frac{1}{2} \sum_j J_{ij} \sigma_j .$$

In der Molekularfeld-Näherung (MFA) wird

- (1) das lokale, konfigurationsabhängige Feld durch ein mittleres (effektives) Feld ersetzt

$$h_i(\{\sigma_j\}) \rightarrow h_{\text{eff}} = h + \sum_j J_{ij} \langle \sigma_j \rangle ,$$

- (2) $\langle \sigma_j \rangle$ abhängig von h_{eff} berechnet. Dies liefert eine Selbstkonsistenzbedingung für $\langle \sigma_j \rangle$.

Zur Begründung (und Bestimmen der Faktoren) nehmen wir an, dass die Abweichungen vom Mittelwert $\sigma_i - \langle \sigma \rangle$ klein sind. Bei Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung erhalten wir dann

$$H_{\text{MF}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \left\{ \langle \sigma \rangle^2 + 2 (\sigma_i - \langle \sigma \rangle) \langle \sigma \rangle \right\} - h \sum_i \sigma_i .$$

Also

$$H_{\text{MF}} = -\sum_i h_{\text{eff}} \sigma_i + \sum_{ij} J_{ij} \langle \sigma \rangle^2 \quad \text{mit} \quad h_{\text{eff}} = h + \sum_j J_{ij} \langle \sigma \rangle .$$

Wir definieren nun $J_0 \equiv \sum_j J_{ij}$. Für n.n.-Kopplung bei z nächsten Nachbarn gilt $J_0 = z J$.

$$\Rightarrow H_{MF} = - \sum_i (h + J_0 \langle \sigma \rangle) \sigma_i + \frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2.$$

Die Zustandsumme und die weiteren thermodynamischen Größen können nun wie beim paramagnetischen System bestimmt werden,

$$Z = \sum_{\{\sigma_i\}} e^{-\beta H_{MF}} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} \sum_{\{\sigma_i\}} e^{\beta (h + J_0 \langle \sigma \rangle) \sum_i \sigma_i} = e^{-\frac{1}{2} N J_0 \langle \sigma \rangle^2} 2^N \cosh^N(\beta h + \beta J_0 \langle \sigma \rangle)$$

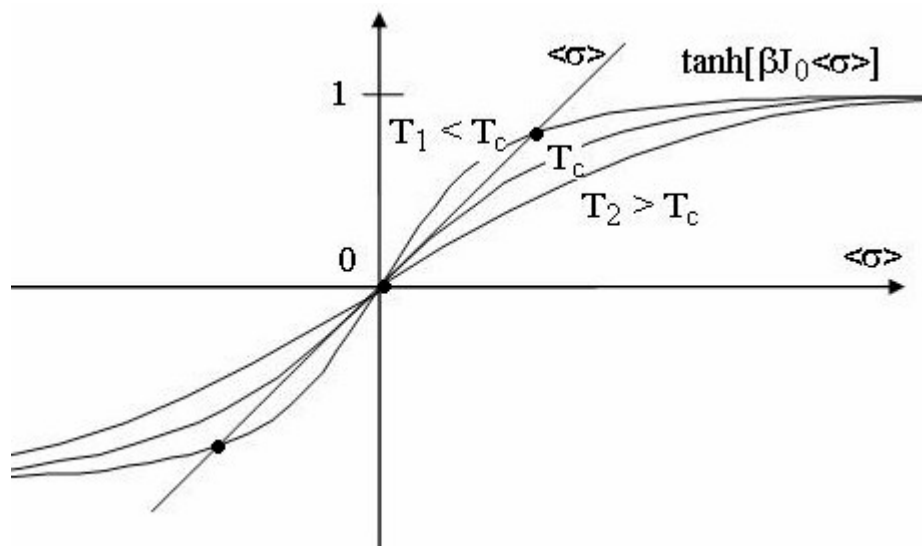
Die Gibbs'sche freie Energie ist nun

$$G(T, H) = -kT \ln Z = N kT \left\{ -\ln 2 - \ln \cosh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)] \right\} + \frac{N J_0}{2} \langle \sigma \rangle^2.$$

Daraus folgt die Magnetisierung $M(T, H) = -\partial G / \partial H$ bzw. der Mittelwert von σ

$$\langle \sigma \rangle = \tanh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)].$$

Wir haben also ein Selbstkonsistenzproblem zu lösen. Die Auflösung der transzendenten Gleichung nach $\langle \sigma \rangle$ ist analytisch nicht möglich. Es bietet sich aber ein graphisches Verfahren an, das hier für $h = 0$ verdeutlicht ist.



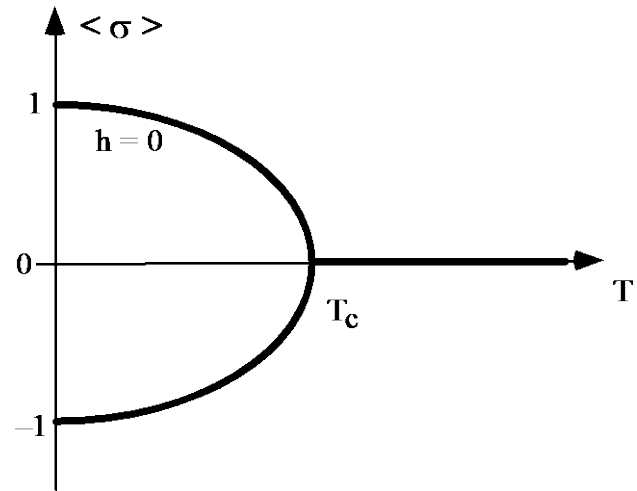
Oberhalb der kritischen Temperatur, $T > T_c$, gibt es nur 1 Lösung: $\langle \sigma \rangle = 0$.

Unterhalb der kritischen Temperatur, $T < T_c$, gibt es 3 Lösungen: $\langle \sigma \rangle = 0$ und $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$, dabei sind nur $\langle \sigma \rangle = \pm \sigma_0$ stabile Lösungen, dagegen ist $\langle \sigma \rangle = 0$ instabil (s.u.).

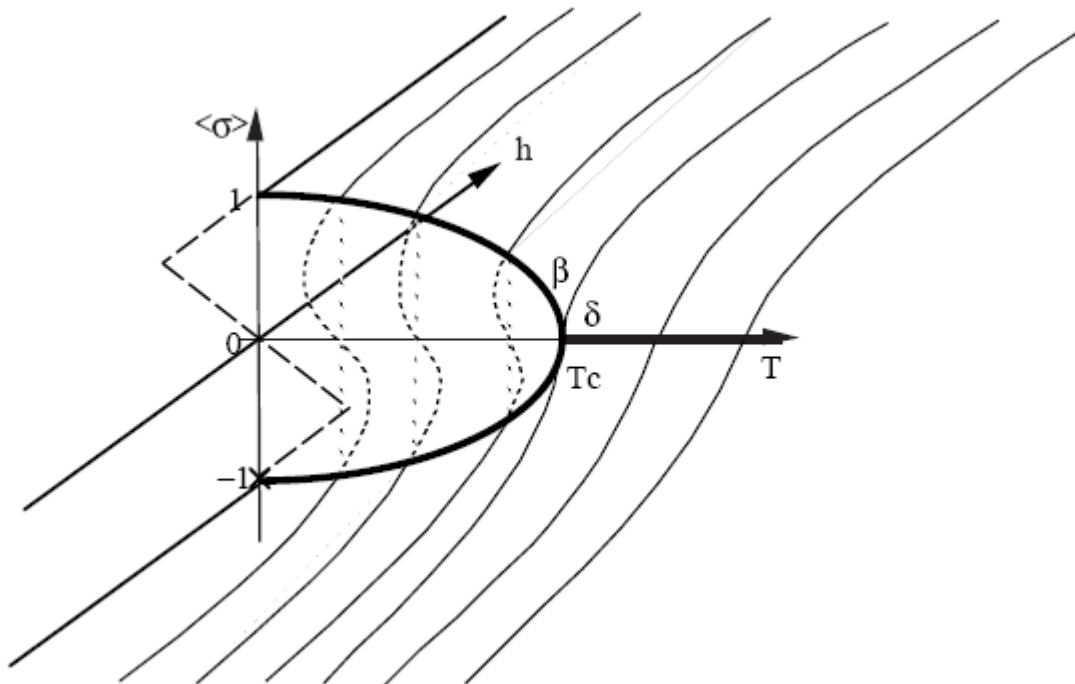
Bei der **kritischen Temperatur** T_c ist die Gerade $\langle \sigma \rangle$ gerade die Tangente der Funktion $\tanh(\beta J_0 \langle \sigma \rangle)$ am Ursprung. Dies bedeutet dass $\beta_c J_0 = 1$, d.h.

$$kT_c = J_0$$

Für $T < T_c$ ist $\langle \sigma \rangle$ auch ohne angelegtes Feld von Null verschieden. Es gibt also eine geordnete Phase mit **spontaner Symmetriebrechung** und **spontaner Magnetisierung** $M = N \mu_0 \langle \sigma \rangle$. Wir können $\langle \sigma \rangle$ als einen **Ordnungsparameter** ansehen. In der ungeordneten Hochtemperaturphase verschwindet der Ordnungsparameter, $\langle \sigma \rangle = 0$. Dagegen ist $\langle \sigma \rangle \neq 0$ in der geordneten Tieftemperaturphase.



Für endliche Felder, $h \neq 0$, sehen die Lösungen wie folgt aus

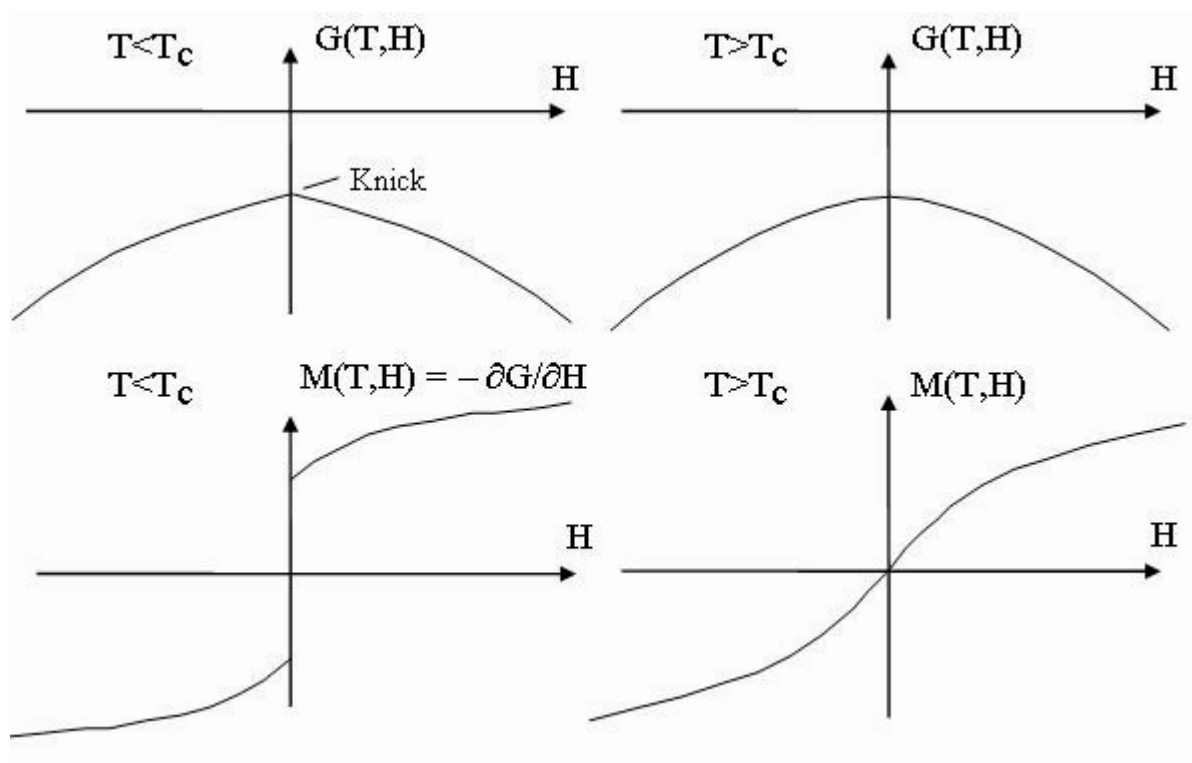


Die ausgezogenen Linien sind die stabilen Lösungen, die gestrichelten Lösungen bezeichnen instabile bzw. metastabile Lösungen.

Da $\langle \sigma \rangle = \tanh [\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)]$, gilt $\cosh[\beta(h + J_0 \langle \sigma \rangle)] = 1/\sqrt{1 - \langle \sigma \rangle^2}$. Damit erhalten wir für die Gibbs'sche freie Energie in Molekularfeld-Näherung

$$G(T, H) = NkT \left[-\ln 2 + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \langle \sigma(T, H) \rangle^2 \right) \right] + \frac{N}{2} kT_c \langle \sigma(T, H) \rangle^2.$$

Damit finden wir für $G(T,H)$ die folgende Skizze (am einfachsten, indem wir von der obigen Skizze für $M(T,H)$ ausgehen und diese über die Relation $M(T,H) = -\partial G / \partial H$ integrieren):



Für die freie Energie erhalten wir

$$F(T,M) = G(T,H(M)) + M H(M) \quad , \quad M = N\mu_0 \langle \sigma \rangle .$$

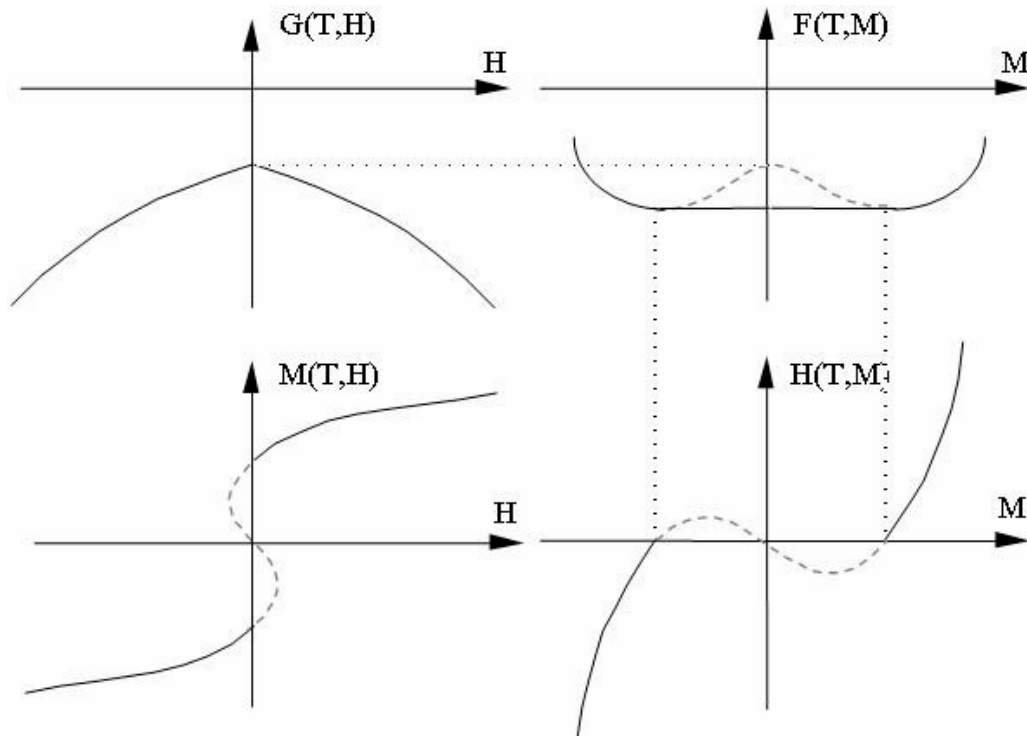
Um $H(M)$ zu eliminieren, lösen wir die Selbstkonsistenzgleichung nach βh auf

$$\beta h = \text{Arth} \langle \sigma \rangle - \beta J_0 \langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} - \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle .$$

Mit Hilfe dieses Ausdrucks können wir $M H \propto \langle \sigma \rangle h$ durch $\langle \sigma \rangle$ ausdrücken und erhalten

$$F(T,M) = N kT \left\{ -\ln 2 + \frac{1}{2} \ln(1 - \langle \sigma \rangle^2) + \frac{1}{2} \langle \sigma \rangle \ln \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{1 - \langle \sigma \rangle} \right\} - \frac{1}{2} N kT_c \langle \sigma \rangle^2 .$$

Das Ergebnis (am einfachsten wieder durch Integration der Relation $H = \partial F(T,M) / \partial M$ zu erhalten) ist unten dargestellt. In dieser Form wäre $F(T,M)$ nicht überall eine konvexe Funktion von M . Wir korrigieren dies durch die Maxwell-Konstruktion. Dies zeigt dann auch, welche Zweige von $M(H)$ thermodynamisch stabil und welche instabil (oder metastabil) sind.



Singuläres Verhalten am Phasenübergang T_c

Die Potenzgesetze bzw. das singuläre Verhalten in der Nähe des Phasenübergangs definiert so genannte **kritische Exponenten**. Um sie zu bestimmen, entwickeln wir die oben hergeleitete Relation zwischen h und $\langle \sigma \rangle$ für kleine $\langle \sigma \rangle$

$$\beta h = \frac{1}{2} \ln \frac{1+\langle \sigma \rangle}{1-\langle \sigma \rangle} - \frac{T_c}{T} \langle \sigma \rangle \approx \langle \sigma \rangle \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) + \frac{1}{3} \langle \sigma \rangle^3 + \dots \quad (*)$$

Wir definieren die Größe $\varepsilon \equiv \frac{T-T_c}{T_c} \approx \frac{T-T_c}{T}$, die nahe T_c ein kleiner Parameter ist, und erhalten:

a) Für $h = 0$ und $T < T_c$ gilt $\langle \sigma \rangle^2 = -3\varepsilon$. Unterhalb T_c wächst der Ordnungsparameter also wie die Wurzel $\langle \sigma \rangle \propto (-\varepsilon)^\beta$. Der Exponent wird mit β bezeichnet und ist in Molekularfeld-Näherung

$$\boxed{\beta = 1/2}$$

b) Für $\varepsilon = 0$ (d.h. $T = T_c$) finden wir für die Magnetfeldabhängigkeit $\langle \sigma \rangle^3 = 3\beta h$

$$\Rightarrow \langle \sigma \rangle \propto h^{1/\delta} \quad \text{mit} \quad \boxed{\delta = 3} .$$

c) Zur Berechnung der Suszeptibilität verwenden wir $\partial\langle\sigma\rangle/\partial h = \beta/(\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2)$, was durch Ableiten der oben gegebenen Relation (*) folgt. Oberhalb T_c ist $\langle\sigma\rangle^2 = 0$, unterhalb gilt $\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2 = 2|\varepsilon|$. Daraus folgt

$$\chi_T = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \mu_0^2 N \frac{\partial\langle\sigma\rangle}{\partial h} = \begin{cases} N \frac{\mu_0^2}{kT_c} \frac{1}{\varepsilon} & \text{für } T > T_c \\ N \frac{\mu_0^2}{kT_c} \frac{1}{2|\varepsilon|} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Die Divergenz der Suszeptibilität bei T_c ist beschrieben durch die kritischen Exponenten γ und γ' ,

$$\chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases} . \text{ Dann gilt in MFA} \quad \boxed{\gamma = \gamma' = 1} .$$

d) Die Wärmekapazität bei fester Magnetisierung verschwindet, $C_M = -T \left(\frac{\partial^2 F(T, M)}{\partial T^2} \right)_M = 0$.

Die Wärmekapazität bei festem Feld, $C_H = -T \left(\frac{\partial^2 G(T, H)}{\partial T^2} \right)_H$, bestimmen wir am bequemsten unter Verwendung der thermodynamischen Relation

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

(In Kap 1.7 ist die analoge Relation für $C_p - C_v = -T (\partial V / \partial T)_p^2 / (\partial V / \partial p)_T$ hergeleitet.)

Wieder gewinnen wir die Ableitung $\partial\langle\sigma\rangle/\partial T$ aus der Relation (*). Für $H = 0$ verschwindet es oberhalb T_c . Unterhalb gilt $\frac{\partial\sigma}{\partial T} = \frac{\langle\sigma\rangle}{T_c} \frac{1}{\varepsilon + \langle\sigma\rangle^2} = \frac{\sqrt{3|\varepsilon|}}{T_c} \frac{1}{2|\varepsilon|}$. Daraus folgt in MFA

$$C_H = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \frac{3}{2} N k [1 + O(\varepsilon)] & \text{für } T < T_c \end{cases} \quad \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

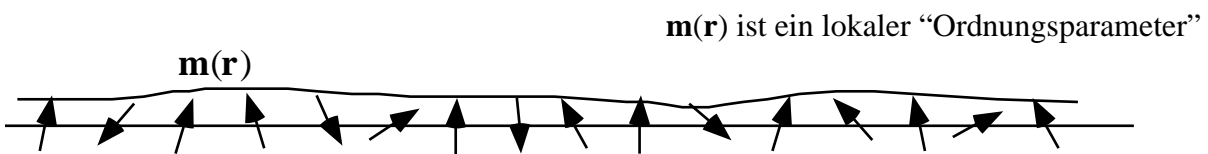
Die Wärmekapazität hat einen Sprung bei T_c . Also ist $\partial G / \partial T$ stetig aber $\partial^2 G / \partial T^2$ unstetig. Dies bedeutet, dass der **Phasenübergang von 2. Ordnung** ist. Das Verhalten von C_H am Phasenübergang definiert kritische Exponenten. Da keine Divergenz vorliegt gilt $\boxed{\alpha = \alpha' = 0}$.

Kritik an der Molekularfeld-Näherung: Die Fluktuationen sind nicht (ausreichend) berücksichtigt. Sie sind besonders groß dicht bei T_c . Dies hat zur Folge, dass das kritische Verhalten und damit die Werte der kritischen Exponenten i. A. durch die MFA nicht korrekt beschrieben sind.

9.3 Die Landau-freie-Energie

1. Das freie-Energie-Funktional

Das Landau-freie-Energie-Funktional ist eine effektive Hamilton-Funktion, die die wesentlichen Eigenschaften von Phasenübergängen enthält. Es ist eine phänomenologische Beschreibung, konstruiert für die Nähe des Phasenübergangs, ist aber auch oft aus mikroskopischen Modellen herleitbar. Als Beispiel betrachten wir ein magnetisches System im Magnetfeld $\mathbf{H} = \mathbf{h}/\mu_0$ mit einer “coarse grained” Magnetisierung $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. Diese ergibt sich durch Mitteln der mikroskopischen Konfiguration über Längen, die groß sind im Vergleich zum Gitterabstand, aber klein im Vergleich zu makroskopischen Längen.



Die Summe in der Zustandssumme wird entsprechend aufgespalten:

$$Z = \text{tr} e^{-\beta H} = \int D\mathbf{m}(\mathbf{r}) \left\{ \text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\mathbf{m}(\mathbf{r})} \right\}$$

\uparrow \uparrow
 2. Summe über alle 1. Spur über mikroskopische
 Konfigurationen $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ Konfigurationen bei festem $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

$$\text{tr}' e^{-\beta H} \Big|_{\mathbf{m}(\mathbf{r})} = W(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}) e^{-\beta E(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})} = e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})}.$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 Zahl der Zustände mit $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ Energie für freie-Energie-Funktional
 $W = e^{S(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\})/k}$ gegebenes $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ für $\mathbf{m}(\mathbf{r})$

Das “freie-Energie-Funktional” $F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h})$ ist nicht die thermodynamische freie Energie $F(T, \mathbf{M})$ oder Enthalpie $G(T, \mathbf{H})$ sondern ein Funktional der lokalen Magnetisierung $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, über deren Konfigurationen mit $e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})}$ gewichtet zu summieren ist. Die thermodynamischen Potentiale erhalten wir aus der Zustandssumme, nachdem diese Summation ausgeführt ist

$$Z = \int D\mathbf{m}(\mathbf{r}) e^{-\beta F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\})} = e^{-\beta G(T, \mathbf{H})}.$$

Das freie-Energie-Funktional F kann wiederum als Raumintegral eines freie-Energiedichte-Funktional f geschrieben werden

$$F(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, \mathbf{h}) = \int d^d r f(\{\mathbf{m}(\mathbf{r}), \mathbf{h}\}).$$

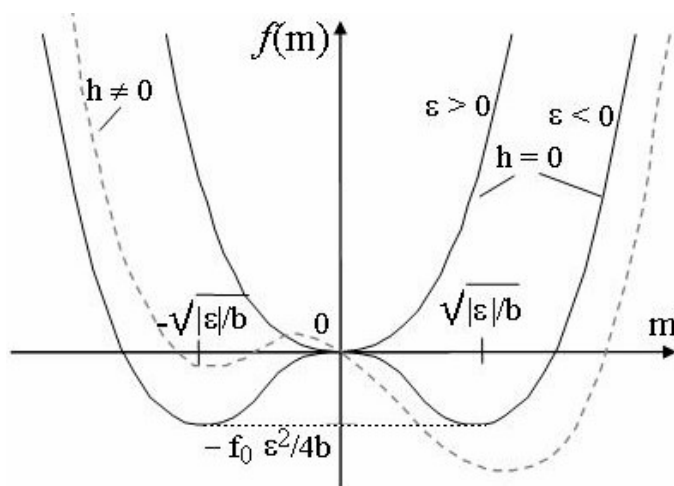
I. A. kennen wir das freie-Energie-Funktional nicht, aber in der Nähe des Phasenüberganges, wo $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ klein ist, können wir es durch eine **Entwicklung** ausdrücken, die weitgehend durch allgemeine Überlegungen und Symmetrien festgelegt ist. Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst ein skalares Feld $m(\mathbf{r})$. Auch vom Magnetfeld soll nur eine Komponente eine Rolle spielen, z.B. $\mathbf{H} = h/\mu_0 \hat{e}_z$. Dann gilt

$$f(\{m(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - h \cdot m(\mathbf{r}).$$

Erläuterungen:

- (1) f_N beschreibt die Eigenschaften der ungeordneten Phase, hat aber nichts mit dem Phasenübergang zu tun. Daher kann f_N oft ignoriert werden.
- (2) Für $h = 0$ können nur gerade Potenzen von m auftreten, da m und $-m$ gleichwertig sind.
- (3) Wir haben eine Gradientenentwicklung gemacht. ξ_0 definiert eine natürliche Längenskala.
- (4) Für $h \neq 0$ kommt ein Feld-Term hinzu, an den m linear ankoppelt.
- (5) $a(T)$ hängt von der Temperatur ab. Wir werden sehen, dass der Phasenübergang (bei T_c) durch ein Verschwinden des Koeffizienten $a(T)$ charakterisiert ist.
- (6) Dagegen können wir b meist als temperaturunabhängig annehmen mit $b > 0$. Sonst muss ein weiterer Term $c m^6$ berücksichtigt werden, da die Stabilität erfordert, dass $f(|m| \rightarrow \pm\infty) \rightarrow \infty$.
- (7) Hier haben wir a, b und m dimensionslos gewählt und geeignet normiert. f_0 enthält die nötige Energieskala.

Für räumlich konstante m erhalten wir also folgendes Bild (mit $a(T) = \varepsilon$):



2. Molekularfeld-Näherung

Die Molekularfeld-Näherung ergibt sich als Sattelpunkt der Funktionalintegralbeschreibung: Der Hauptbeitrag zu Z kommt von dem $m(\mathbf{r})$, das $F(\{m\}, h)$ minimal macht

$$0 = \frac{1}{f_0} \left. \frac{\delta F(\{m\}, h)}{\delta m(\mathbf{r})} \right|_{m_0} = a(T) m_0(\mathbf{r}) + b m_0^3(\mathbf{r}) - \xi_0^2 \nabla^2 m_0(\mathbf{r}) - \frac{h}{f_0} .$$

Eine homogene Lösung für $h = 0$ ist

$$m_0 = \begin{cases} 0 & \text{für } a(T) > 0 \\ \pm \sqrt{|a(T)|/b} & \text{für } a(T) < 0 \end{cases} .$$

Für diese Werte ist $\left. \frac{\delta^2 F}{\delta m^2} \right|_{m=m_0} > 0$, also $F(m_0)$ ein Minimum. Dagegen ist für die bei $a(T) < 0$

ebenfalls existierende Lösung $m_0 = 0$ das Funktional ein lokales Maximum.

Es kommt also zu einem **Phasenübergang**, wenn $a(T)$ von positiven nach negativ wechselt. Nur für $a < 0$ gibt es einen von Null verschiedenen Ordnungsparameter. Die Temperatur, wo $a(T)$ verschwindet, $a(T_c) = 0$, ist die kritische Temperatur T_c . In einer Entwicklung nahe T_c gilt (bis auf einen möglichen konstanten Faktor, der in f_0 absorbiert wird)

$$a(T) = \frac{T - T_c}{T_c} \equiv \varepsilon .$$

Für $T < T_c$ ist also $m_0 = \pm \sqrt{|\varepsilon|/b}$. Dies bedeutet, wir finden, wie zuvor bei der Molekularfeld-Näherung des Ising Modells, den Wert für den **kritischen Exponenten** $\beta = 1/2$.

Die Suszeptibilität und der damit verbundene kritische Exponent sind

$$\chi \propto \left. \frac{\partial m_0}{\partial h} \right|_{h=0} = \frac{1/f_0}{\varepsilon + 3b m_0^2(T)} \propto \begin{cases} 1/\varepsilon & \text{für } T > T_c \\ 1/(2|\varepsilon|) & \text{für } T < T_c \end{cases} \Rightarrow \gamma = \gamma' = 1 .$$

Für die h -Abhängigkeit bei T_c ($\varepsilon = 0$) finden wir

$$m_0(h, T_c) = \sqrt[3]{h/bf_0} \Rightarrow \delta = 3 .$$

In der MFA drücken wir das Funktionalintegral approximativ durch den Wert am Sattelpunkt aus (wir können das Integral aber auch besser auswerten, siehe Kap. 9.4.) und erhalten so für die Zustandssumme und das entsprechende thermodynamische Potential

$$Z \approx e^{-\beta F(m_0, h)} \Rightarrow G(T, H) \approx F\{m_0, h\} .$$

D.h.

$$G(T, H=0) \approx F\{m_0, 0\} = F_N + f_0 V \left(\frac{1}{2} \varepsilon m_0^2 + \frac{1}{4} b m_0^4 \right)$$

$$= \begin{cases} F_N & \text{für } T > T_c \\ F_N - \frac{f_0 V}{4b} \varepsilon^2 & \text{für } T < T_c \end{cases}$$

Der erste Beitrag F_N ist regulär bei T_c . Damit erhalten wir für die Wärmekapazität

$$C_{H=0} = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \begin{cases} C_N & \text{für } T > T_c \\ C_N + \frac{V f_0}{2 b} \frac{T}{T_c^2} & \text{für } T < T_c \end{cases} \Rightarrow \alpha = \alpha' = 0.$$

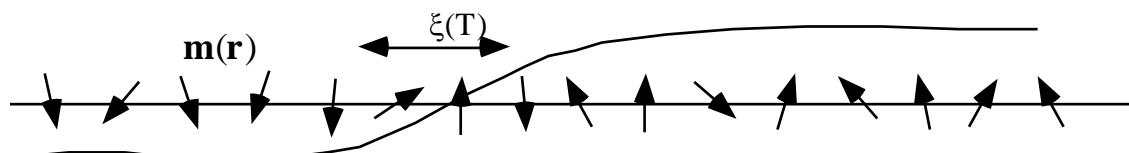
Sie hat einen Sprung bei T_c , divergiert aber nicht, d.h. der zugehörige kritische Exponent verschwindet. Alle hier gefundenen kritischen Exponenten sind also dieselben wie die der MFA des Ising Modells.

Mit dem Landau'schen freie-Energie-Funktional können wir auch **inhomogene Lösung** beschreiben, z.B. eine Domänenwand bei x_0 , die Bereiche mit $m = +m_0$ für $x \rightarrow \infty$ von anderen mit $m = -m_0$ für $x \rightarrow -\infty$ trennt. (Hier betrachten wir eine 1-dimensionale Abhängigkeit bei $T < T_c$ und $h = 0$.) Eine Lösung der DGL

$$-|\varepsilon| m(x) + b m^3(x) - \xi_0^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} m(x) = 0,$$

die die Randbedingungen erfüllt, ist

$$m(x) = m_0 \tanh \frac{x - x_0}{2\xi(T)} \quad \text{mit} \quad m_0 = \sqrt{|\varepsilon|/b} \quad \text{und} \quad \xi(T) = \xi_0 / \sqrt{2\varepsilon}.$$



Die Skala der räumlichen Variationen $\xi(T)$ divergiert beim Phasenübergang. Mehr dazu s. u..

3. Korrelationsfunktion

Neben dem Mittelwert m_0 sind auch die Fluktuationen, d.h. die Stärke und Korrelationen der Abweichungen $\delta m(\mathbf{r}) = m(\mathbf{r}) - m_0$ interessant. Sie sind charakterisiert durch die Korrelationsfunktion

$$G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \langle m(\mathbf{r}) m(\mathbf{r}') \rangle - \langle m_0 \rangle^2 = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{r}') \rangle .$$

Um sie zu bestimmen, entwickeln wir das Landau-freie-Energie-Funktional um den Sattelpunkt bis zur zweiten Ordnung

$$F[\{m\},h] \approx F[m_0,h] + \frac{f_0}{2} \int d^d r \delta m(\mathbf{r}) [\varepsilon + 3b m_0^2 - \xi_0^2 \nabla^2] \delta m(\mathbf{r}) .$$

Es gibt keinen linearen Term, da m_0 ein Extremum ist. Zur Abkürzung definieren wir den Koeffizienten

$$A \equiv \varepsilon + 3b m_0^2 = \begin{cases} \varepsilon & \text{für } h = 0 \text{ und } T > T_c \\ 2|\varepsilon| & \text{für } h = 0 \text{ und } T < T_c \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F[\{m\},h] &= F_0 + \frac{f_0}{2} \int d^d r \delta m(\mathbf{r}) (A - \xi_0^2 \nabla^2) \delta m(\mathbf{r}) \\ &= F_0 + \frac{f_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \delta m(\mathbf{k}) (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2) \delta m(-\mathbf{k}) . \end{aligned}$$

Die letzte Form ergibt sich nach Fourier-Transformation. Im Fourier-Raum ist die Berechnung der Korrelationsfunktion nun reduziert auf die Berechnung eines Mittelwertes mit einer Gauß'schen Verteilung (siehe auch das Gauß'sche Modell in Kap.9.4). Es folgt

$$\begin{aligned} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') \rangle &= \frac{1}{Z_0} \left[\prod_{\mathbf{k}''} \int d m(\mathbf{k}'') \right] \delta m(\mathbf{k}) \delta m(\mathbf{k}') e^{-\beta \frac{f_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2) |\delta m(\mathbf{k})|^2} \\ &= \delta_{\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \frac{kT}{f_0 (A + \xi_0^2 \mathbf{k}^2)} . \end{aligned}$$

Das Ergebnis ist konsistent mit dem Gleichverteilungssatz. Die spezielle Form der Korrelationsfunktion im \mathbf{k} -Raum wird als **Ornstein-Zernike-Form** bezeichnet. Durch Rück-Fourier-Transformation (in d Dimensionen) erhalten wir

$$\begin{aligned} \Rightarrow G(\mathbf{r}) = \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle &= \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \langle \delta m(\mathbf{k}) \delta m(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{k^2 + 1/\xi_0^2(T)} \\ &= \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \frac{r^{2-d}}{(2\pi)^d} \int d^d \Omega q^{d-1} dq \frac{e^{iq\Omega}}{q^2 + r^2/\xi_0^2(T)} \quad \text{mit } r = |\mathbf{r}|, q = k r, \Omega = \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{kr} . \end{aligned}$$

Hier wurde die temperaturabhängige Korrelationslänge $\xi(T) = \xi_0/\sqrt{A}$ eingeführt, d.h.

$$\xi(T) = \begin{cases} \xi_0/\sqrt{\varepsilon} & \propto \varepsilon^{-\nu} & \text{für } T > T_c \\ \xi_0/\sqrt{2|\varepsilon|} & \propto |\varepsilon|^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \end{cases}.$$

Sie divergiert nahe T_c . Die so definierten kritischen Exponenten sind in der betrachteten Näherung $\boxed{\nu = \nu' = 1}$.

$d^d\Omega$ beschreibt die Winkelintegration in d Dimensionen. Für 3 Dimensionen ist das Integral bekannt, da es die Form des abgeschirmten Coulomb-Potenzials (Yukawa Potenzial) liefert. In d Dimensionen ist es proportional zu $x^{d/2-1} K_{d/2-1}(x)$. Dabei ist $x = r/\xi(T)$ und $K_\nu(x)$ eine modifizierte Bessel-Funktion mit dem asymptotischen Verhalten

$$K_\nu(x) \rightarrow \begin{cases} \sqrt{\frac{\pi}{2x}} e^{-x} & \text{für } x \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2} \Gamma(\nu) \left(\frac{x}{2}\right)^{-\nu} & \text{für } x \rightarrow 0 \end{cases}.$$

Wir finden also für große Abstände im Vergleich zu $\xi(T)$, bis auf einen numerischen Faktor α von der Ordnung 1,

$$G(r,T) \xrightarrow{r/\xi \gg 1} \alpha \frac{kT}{f_0} \frac{\xi(T)^{(3-d)/2}}{\xi_0^2} r^{(1-d)/2} e^{-r/\xi(T)},$$

d.h. die Korrelationsfunktion zerfällt exponentiell auf der Skala der Korrelationslänge $\xi(T)$.

Genau bei T_c , wo $\xi(T) = \infty$, zerfällt sie wie $G(r,T_c) \propto r^{2-d}$. Das singuläre Verhalten der Korrelationsfunktion genau bei der Übergangstemperatur ist beschrieben durch einen weiteren kritischen Exponenten η

$$\boxed{G(r,T_c) \propto r^{2-d-\eta}}.$$

In der betrachteten Näherung gilt $\boxed{\eta = 0}$.

(Bemerkung: Für $r \rightarrow 0$ divergiert der hier gegebene Ausdruck für $G(r,T_c)$ in $d \geq 2$ Dimensionen. Terme höherer Ordnung in der Gradientenentwicklung des freien Energiefunktionalen würden dies korrigieren.)

4. Fluktuationen, Ginzburg-Kriterium

Die Frage, wie gut die Molekularfeld-Näherung ist, hängt davon ab, wie groß die Fluktuationen im Vergleich zum Mittelwert (bei $T < T_c$) sind. Nachdem die räumlichen Korrelationen bis zu Abständen $\xi(T)$ bestehen, ist es vernünftig $r \approx \xi(T) = \xi_0 / \sqrt{2|\varepsilon|}$ als Vergleich zu wählen. Wir betrachten das Verhältnis

$$\frac{\langle \delta m(r = \xi(T)) \delta m(0) \rangle}{m_0^2} \approx \frac{kT}{f_0 \xi_0^2} \frac{\xi(T)^{2-d}}{|\varepsilon|/b} \approx \frac{kT_c}{f_0 \xi_0^d} b |\varepsilon|^{(d-4)/2} \xrightarrow{|\varepsilon| \rightarrow 0} \begin{cases} 0 & \text{für } d > 4 \\ \infty & \text{für } d < 4 \end{cases} .$$

D.h. in der Nähe des Phasenübergangs für $|\varepsilon| \rightarrow 0$ verschwinden die relativen Fluktuationen für $d > 4$, und die Molekularfeld-Näherung ist eine gute Näherung. Dagegen werden für $d < 4$ die Fluktuationen wichtig bei T_c , und die Molekularfeld-Näherung reicht nicht aus. Die Frage, wie relevant dies ist, hängt aber auch noch von dem Vorfaktor ab. Dieser kann sehr klein sein.

Z.B. haben wir in einem 3-dimensionalen Supraleiter (das günstigste Beispiel)

$$\xi_0 \approx \hbar v_F / kT_c, \quad f_0 \approx D(\varepsilon_F) (kT_c)^2, \quad b \approx 1, \quad T_c \approx 10\text{K}, \quad E_F = kT_F \approx k 10^4 \text{K}$$

$$\Rightarrow \frac{\langle \delta m(r = \xi(T)) \delta m(0) \rangle}{m_0^2} \approx \frac{(kT_c)^4}{\hbar^3 v_F^3 D(\varepsilon_F) (kT_c)^2} |\varepsilon|^{-1/2} \approx \left(\pi \frac{kT_c}{E_F} \right)^2 |\varepsilon|^{-1/2} \approx 10^{-5} |\varepsilon|^{-1/2}$$

Hier haben wir die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermi-Kante durch den bekannten Ausdruck $D(\varepsilon_F) = \frac{m^2 v_F}{2\pi^2 \hbar^3}$ ausgedrückt. Das Beispiel zeigt, dass kritische Fluktuation erst extrem nahe bei T_c für $|\varepsilon| \leq (\pi kT_c / E_F)^4 \approx 10^{-10}$ wichtig werden. Dagegen gilt dies für 2-dimensionale Supraleiter schon für $|\varepsilon| \leq kT_c / E_F \approx 10^{-3}$. Und bei magnetischen Phasenübergängen sind Fluktuationen in der Regel immer wichtig.

5. Allgemeine Ordnungsparameter

n Komponenten in d Dimensionen: Oben haben wir die einfachste Situation betrachtet, wo der Ordnungsparameter ein Skalar ist. Wenn der Ordnungsparameter ein Vektor ist, z.B. die Magnetisierung im Heisenberg-Modell, oder allgemeiner n Komponenten hat $\mathbf{m} = (m_1, m_2, \dots, m_n)$, können wir wieder das freie-Energiefunktional entwickeln. Aber nun sind weitere Kombinationen beim Gradiententerm möglich

$$f = f_N + f_0 \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon \mathbf{m}^2 + \frac{1}{4} b (\mathbf{m}^2)^2 + \frac{1}{2} \xi_0^2 \sum_{i,j=1}^d \alpha_{ij} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial r_j} \right\} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m} ,$$

wobei α_{ij} ein symmetrieabhängiger Tensor ist. In isotropen Systemen und kubischen Kristallen gilt $\alpha_{ij} = \delta_{ij}$. In kubischen Kristallen ist auch ein quartischer Term wie $\frac{1}{4} b' \sum_{v=1}^n m_v^4$ erlaubt.

Supraleitung: (“Ginzburg-Landau Theorie”) In Supraleitern ist der Ordnungsparameter ein komplexes, skalares Feld. Weiterhin koppeln die Teilchen mit Ladung $2e$ an das elektromagnetische Feld

$$f = f_N + f_0 \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon |\psi|^2 + \frac{1}{4} b |\psi|^4 + \frac{1}{2\hbar^2} \xi_0^2 \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{2e}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 \right\} + \frac{H^2}{8\pi} .$$

Der letzte Term beschreibt die magnetische Energiedichte.

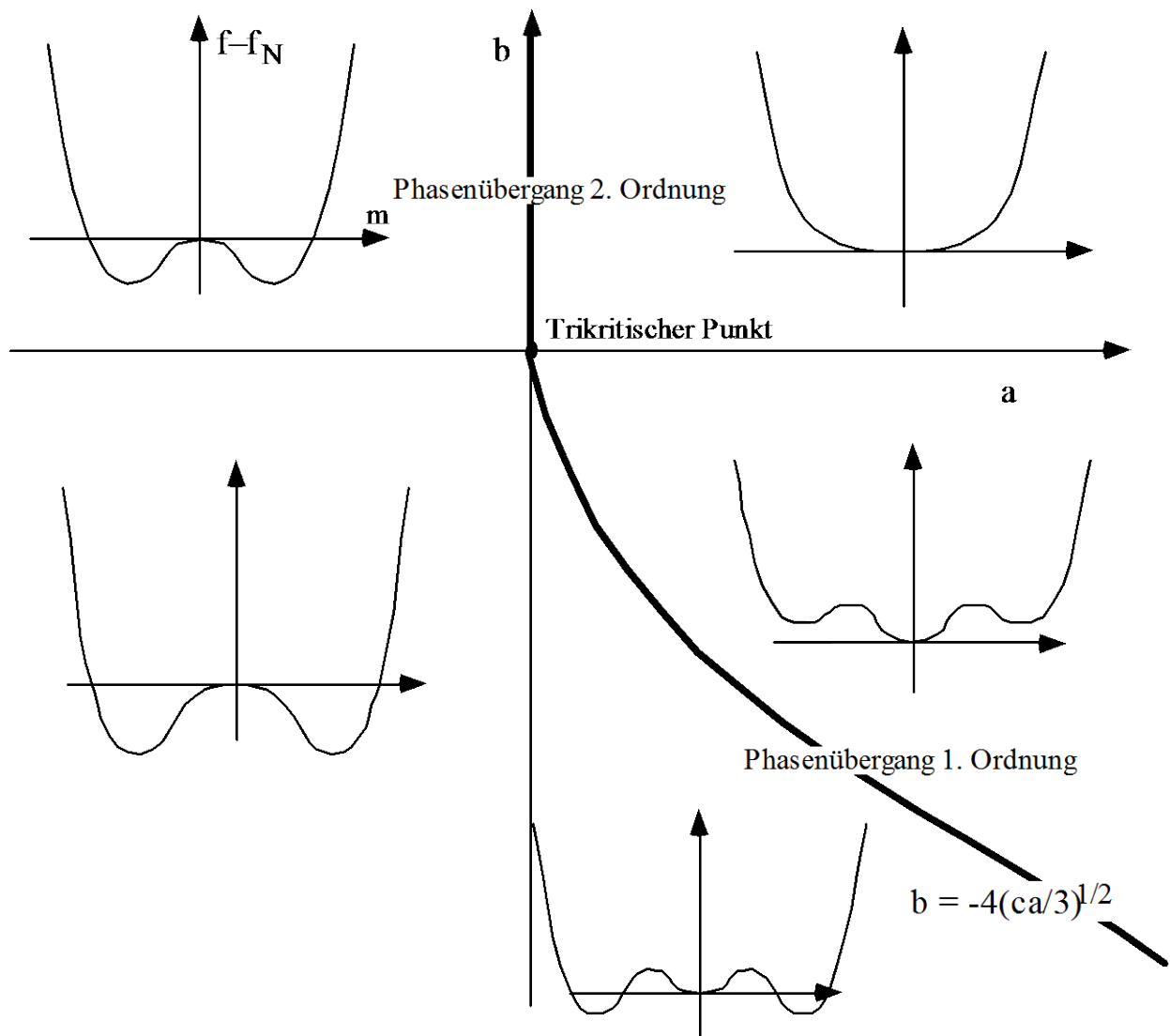
Weitere Beispiele mit zunehmend komplexem Ordnungsparameter sind
– **flüssige Kristalle, superflüssiges ^3He , ...**

6. Phasenübergang 1. Ordnung

Wenn der Koeffizient b negativ ist, muss die Entwicklung des freie-Energie-Funktional weiter getrieben werden, bis eine Form gefunden ist, die garantiert ist, dass $f(m \rightarrow \pm\infty, h) \rightarrow \infty$. Wenn der nächste Entwicklungskoeffizient $c > 0$ erfüllt, gilt daher

$$f(\{\mathbf{m}(\mathbf{r})\}, h) = f_N + f_0 \left\{ \frac{a(T)}{2} m^2(\mathbf{r}) + \frac{b(T)}{4} m^4(\mathbf{r}) + \frac{c(T)}{6} m^6(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \xi_0^2 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 \right\} - \mathbf{h} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) .$$

Damit ergibt sich nun für $c > 0$ das folgende Bild, abhängig vom Vorzeichen von $a(T)$ und $b(T)$. Es enthält auch einen Phasenübergang 1. Ordnung, bei dem ein diskontinuierlicher Übergang von vom Minimum bei $m_0 = 0$ zu einem der beiden mit $m_0 \neq 0$ stattfindet.



9.4 Weitere Modelle

1. Onsager-Lösung des 2-dimensionalen Ising-Modells ($h = 0$)

Zum Vergleich und um einige Trends zu zeigen, zitieren wir die Ergebnisse der von Onsager gefundenen exakten Lösung des 2-dimensionalen Ising Modells ohne Feld (eine Herleitung findet sich in Appendix B von Stanley and in Feynman 'Statistical Mechanics')

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J \sigma_i \sigma_j \quad .$$

Die exakte Lösung liefert die Bedingung für die Übergangstemperatur

$$\sinh \frac{2J}{kT_c} = 1, \text{ d.h. } kT_c = \frac{2}{\ln(\sqrt{2}+1)} J \approx 2,269 J.$$

In Molekularfeld-Näherung in 2 Dimensionen (mit $z = 4$ nächsten Nachbarn) finden wir dagegen $kT_c^{MF} = 4J$, d.h. $kT_c = 0.567 kT_c^{MF}$. Hier sehen wir einen allgemein Trend: Die MFA vernachlässigt Fluktuationen und überschätzt daher T_c .

Spezifische Wärme:
$$C_H(T, H=0) = -\frac{2k}{\pi} \left(2 \frac{J}{kT_c}\right)^2 \ln \left| \frac{T - T_c}{T} \right| + \text{regulär} .$$

Im Gegensatz zur MFA divergiert die spezifische Wärme bei T_c , allerdings nur logarithmisch d.h. der kritische Exponent bleibt $\alpha = 0$.

Magnetisierung:
$$\langle \sigma(T, H=0) \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } T > T_c \\ \left[1 - 1/\sinh^4(2J/kT)\right]^{1/8} & \text{für } T \leq T_c \end{cases} \Rightarrow \underline{\beta = 1/8} .$$

Auch dieses Ergebnis weicht von der MFA ab.

2. Das Gauß'sche Modell

Eine Entwicklung des Landau-Funktional um ein Extremum bis zur quadratischen Ordnung (z.B. im Rahmen einer Sattelpunktsnäherung) liefert ein Gauß'sches Modell, das dann exakt ausgewertet werden kann. Konkret betrachten wir ein System oberhalb T_c in d Dimensionen

$$F = \int d^d r \left\{ f_0 \left[\frac{\varepsilon}{2} m^2 + \frac{1}{2} \xi_0^2 (\nabla m)^2 \right] - m h \right\} .$$

Nach Reskalierung $r/\xi_0 \rightarrow r$, Fourier-Transformation mit $m(\mathbf{k}) = m^*(-\mathbf{k})$ und Einführen des Symbols J , sowie eines Skalarprodukts erhalten wir

$$F = \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \frac{f_0}{2} [(\varepsilon + \mathbf{k}^2) |m(\mathbf{k})|^2] - m(\mathbf{k}) h(-\mathbf{k}) \right\} \equiv \frac{1}{2} (m, J m) - (m, h)$$

und
$$Z = \int Dm(\mathbf{r}) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{r})\})} = \left(\prod_{\mathbf{k}} \int dm(\mathbf{k}) \right) e^{-\beta F(\{m(\mathbf{k})\})} .$$

Nach quadratischer Ergänzung wegen des linearen Terms kann die Gauß'sche Integration durchgeführt werden,

$$Z = \frac{c}{\sqrt{\det(\beta J)}} e^{\frac{\beta}{2} (h, J^{-1} h)} .$$

Dabei ist c eine Konstante, die Determinante ist

$$\sqrt{\det(\beta J)} = \sqrt{\prod_{\mathbf{k}} \beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2} V \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \ln[\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\} ,$$

$$\text{und } \frac{1}{2} (\mathbf{h}, \mathbf{J}^{-1} \mathbf{h}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)} |\mathbf{h}(\mathbf{k})|^2.$$

$$\text{Für } \mathbf{h} = 0 \text{ gilt also } Z = c \exp \left\{ -\frac{1}{2} V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln [\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] \right\}$$

$$\text{und } G(T, H=0) = \frac{1}{2} kT V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln [\beta f_0(\varepsilon + \mathbf{k}^2)] = G^{\text{reg}} + \frac{1}{2} kT_c V \int \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \ln (\varepsilon + \mathbf{k}^2).$$

Damit wird die Wärmekapazität

$$C = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = C^{\text{reg}} + \frac{k}{2} V \int_{|\mathbf{k}| \leq k_c} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{1}{(\varepsilon + \mathbf{k}^2)^2}.$$

Wir konzentrieren uns auf den singulären Teil, der vom oberen cut-off des Integrals abhängt

$$\frac{C^{\text{sing}}}{V} \propto \int_0^{k_c} dk \frac{k^{d-1}}{(\varepsilon + k^2)^2} \propto \varepsilon^{d/2-2} \int_0^{x_c} dx \frac{x^{d-1}}{(1+x^2)^2} \propto \varepsilon^{-\alpha}, \quad x_c = k_c / \sqrt{\varepsilon}.$$

- a) $d < 4 \Rightarrow$ Das Integral ist konvergent auch für $x_c \rightarrow \infty \Rightarrow C \sim \varepsilon^{(d-4)/2} \Rightarrow \alpha = (4-d)/2$
- b) $d = 4 \Rightarrow$ Das Integral divergiert logarithmisch $C \sim \ln x_c \sim |\ln \varepsilon| \Rightarrow \alpha = 0$
- c) $d > 4 \Rightarrow$ Das Integral ist ultraviolett-divergent, der cut-off k_c ist nötig. Das Integral ist dominiert durch Beiträge von großen $k \approx k_c$ und wird unabhängig von ε
 $C \approx \text{const} \Rightarrow \alpha = 0.$

D.h. nur für $d \geq 4$ finden wir das Molekularfeld-Ergebnis.

9.5 Kritische Exponenten und Universalitätsklassen

Beim Phasenübergang sind mehrere physikalische Größen singulär. Verschiedene Größen $f(\varepsilon)$ verhalten sich am Phasenübergang wie $f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda$. Dann wird λ kritischer Exponent genannt. Mathematisch genauer definiert man:

Wenn $\lambda \equiv \lim_{|\varepsilon| \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln |\varepsilon|}$ existiert, dann ist λ der kritische Exponent von $f(\varepsilon)$.

Man verwendet dafür die Kurzbezeichnung: $f(\varepsilon) \sim |\varepsilon|^\lambda$.

Beispiele Magnetisches System und Flüssig-Gas-Übergang

– Ordnungsparameter für $T < T_c$

$$\text{Magnetisierung} \quad m \sim |\varepsilon|^\beta \quad \text{Dichteunterschied} \quad \rho_{fl} - \rho_{gas} \sim |\varepsilon|^\beta .$$

– spezifische Wärme

$$C_{H=0} \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c \end{cases} ; H = 0 \quad C_V \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\alpha} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{gas}(T) \\ |\varepsilon|^{-\alpha'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{fl}(T) \end{cases} .$$

– Response Funktionen

Suszeptibilität

$$\chi_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c \end{cases} ; H = 0 .$$

Kompressibilität

$$\kappa_T \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\gamma} & \text{für } T > T_c; \rho = \rho_{gas}(T) \\ |\varepsilon|^{-\gamma'} & \text{für } T < T_c; \rho = \rho_{fl}(T) \end{cases} .$$

– Korrelationsfunktion

$$G(r) \equiv \langle \delta m(\mathbf{r}) \delta m(\mathbf{0}) \rangle \sim e^{-|\mathbf{r}|/\xi(T)} \quad \text{mit} \quad \xi(\varepsilon) \propto \begin{cases} \varepsilon^{-\nu} & \text{für } T > T_c \\ |\varepsilon|^{-\nu'} & \text{für } T < T_c \end{cases} .$$

Bei T_c divergiert die Korrelationslänge $\xi(T) \rightarrow \infty$. Dort gilt $G(r) \sim |r|^{-d+2-\eta}$.

– kritischer Exponent bei T_c

$$h \sim |m|^\delta \text{sgn}(m) \quad p - p_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta \text{sgn}(\rho - \rho_c)^\delta .$$

Ungleichungen

Zwischen den kritischen Exponenten gelten Ungleichungen, die aus allgemeinen thermodynamischen Überlegungen und Stabilitätsbedingungen folgen. Aus der Relation

$$C_H - C_M = T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \cdot \frac{1}{\chi_T} \quad \text{folgt} \quad C_H \geq T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H^2 \cdot \frac{1}{\chi_T} \quad \text{und} \quad |\varepsilon|^{-\alpha'} \geq |\varepsilon|^{2(\beta-1)} |\varepsilon|^{\gamma'} .$$

Daraus folgt die Rushbrooke Ungleichung (eine exakte Relation)

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

Aus der Konvexität von F (siehe Stanley § 4.2) folgt die Griffith's Ungleichung (exakte Relation)

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

Daneben gelten weitere Relationen, die von den plausiblen (aber nicht exakt begründeten) "Scaling" Argumenten folgen

$\gamma' \geq \beta (\delta - 1)$	Widom
$\gamma (\delta + 1) \geq (2 - \alpha) (\delta - 1)$	
$(2 - \eta) \nu \geq \gamma$	Fisher
$d \nu' \geq 2 - \alpha'$	Josephson
$d \nu \geq 2 - \alpha$	

Die Tabelle gibt die Werte der kritischen Exponenten für verschiedene Modelle, die sich in der Zahl n der Komponenten des Ordnungsparameters und der Dimension d unterscheiden. In allen in der Tabelle aufgeführten Beispielen sind die Ungleichungen als Gleichung erfüllt.

		n=1		n=3	n = ∞
	Molekularfeld Näherung	Ising d = 2	Ising d = 3	Heisenberg d = 3	Sphärisches Modell, d $\varepsilon_d = 4-d$
$\alpha = \alpha'$	0	0	$\approx 0,12$	$\approx -0,06$	$-\varepsilon_d/(2-\varepsilon_d)$
β	1/2	1/8	$\approx 0,31$		1/2
$\gamma = \gamma'$	1	7/4	$\approx 1,25$	$\approx 1,38$	$2/(2-\varepsilon_d)$
$\nu = \nu'$	1/2	1	$\approx 0,64$	$\approx 0,7$	$1/(2-\varepsilon_d)$
δ	3	15	$\approx 5,0$		$(6-\varepsilon_d)/(2-\varepsilon_d)$
η	0	1/4	$\approx 0,04$	$\approx 0,05$	0
Rushbrook	=	=	\approx		=
Griffiths	=	=	\approx		=
Josephson	$\sqrt{\quad}$ für $d \geq 4$	=	\approx		$\sqrt{\quad}$ für $d \geq 2$

Universalität

Das kritische Verhalten bei einem Phasenübergang 2. Ordnung und damit die Werte der kritischen Exponenten hängen nur von $n =$ Zahl der Komponenten des Ordnungsparameters und $d =$ Dimension ab, aber nicht von mikroskopischen Details der einzelnen physikalischen Modelle. Verschiedene physikalische Systeme, die zur selben "Universalitätsklasse" gehören, haben dieselben Werte der kritischen Exponenten. In die Molekularfeld-Näherungen geht n und d nicht ein - bzw. die Definition ist so gewählt, dass die triviale n und d -Abhängigkeit abgespalten ist (siehe die Korrelationsfunktion bei T_c). Auch die Existenz eines Phasenübergangs hängt nur von n und d ab. Dafür ergibt sich folgendes Bild

