

Oberflächenordnungsphänomene und
universelles kritisches Verhalten in
binären Legierungen und
Ising-Antiferromagneten

Dissertation
zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
vorgelegt am Fachbereich Physik
der Universität Essen

von

Reinhard Leidl

Essen, Juli 2002

Shaker Verlag, Aachen, 2002
(ISBN 3-8322-0820-8)

1. Gutachter: Prof. Dr. H. W. Diehl
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Krug

Tag der Disputation: 5. September 2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Hintergrund und Vorgeschichte	7
2.1	Volumenkritische Phänomene	7
2.1.1	Universalität und Skalenverhalten	8
2.1.2	Gitterspinmodelle und Ising-Ferromagnet	10
2.1.3	Die ϕ^4 -Theorie	14
2.2	Oberflächenuniversalitätsklassen	16
2.2.1	Der Ising-Ferromagnet mit freier Oberfläche	17
2.2.2	Der gewöhnliche Übergang	25
2.2.3	Der außergewöhnliche Übergang	27
2.2.4	Der spezielle Übergang	29
2.2.5	Der normale Übergang	31
2.3	Experimente an Fe_3Al : eine Bestandsaufnahme	33
2.3.1	A2-B2- und B2-DO3-Übergang	34
2.3.2	Theoretische Erwartungen	36
2.3.3	Experimenteller Befund	43
2.4	Theoretische Ergebnisse von F. Schmid	46
2.4.1	Der bcc-Ising-Antiferromagnet	46
2.4.2	Einfluß der Oberflächenorientierung	50
2.4.3	Offene Fragen	57
2.5	Fazit der Fe_3Al - und FeCo -Experimente	65
3	Klassifizierung der Oberfläche nach Symmetriekriterien	69
3.1	Landautheorie des Volumenübergangs	69
3.2	Symmetrieeigenschaften der Oberfläche	72
4	Molekularfeldgleichungen auf dem Gitter	77
4.1	Methodische Vorbemerkungen	77
4.2	Molekularfeldtheorie als diskrete, nichtlineare Dynamik	82
4.2.1	Freies-Energie-Funktional und Variationsprinzip	82

4.2.2	Definition der nichtlinearen Abbildungen	84
4.2.3	Randbedingungen und Fixpunkte	86
4.2.4	Strukturelle Eigenschaften der Abbildungen	89
4.3	Ergebnisse für die (100)-Orientierung	98
4.3.1	Lineare Stabilitätsanalyse	99
4.3.2	Generisches Verhalten: Normaler Übergang	105
4.3.3	Sonderfall: Gewöhnlicher Übergang	116
4.4	Ergebnisse für die (110)-Orientierung	123
4.4.1	Lineare Stabilitätsanalyse	124
4.4.2	Spezifische numerische Probleme	127
4.4.3	Gewöhnlicher Übergang	129
4.4.4	Segregationsinduzierte Oberflächenordnung	132
5	Kontinuumstheorie	139
5.1	Kontinuumsmodell, (100)-Orientierung	139
5.1.1	Ableitung des Freie-Energie-Funktional	140
5.1.2	Vergleich mit der Gittermolekularfeldtheorie	143
5.2	Skizzen zur (110)-Orientierung	145
5.2.1	Methode der Konzentrationsmoden: Das Prinzip	145
5.2.2	Die effektive überkritische Oberflächenverstärkung	150
6	Exkurs über das Benetzungsverhalten	151
6.1	Benetzung beim Ising-Ferromagneten	151
6.2	Benetzung beim bcc-Ising-Antiferromagneten	153
7	Zusammenfassung und Ausblick	159
A	Molekularfeldtheorie des Volumenmodells	163
A.1	Landau-Freie-Energie und Volumengleichungen	163
A.2	Ordnungsparameter und nichtordnende Dichte	165
A.3	Asymptotik am kritischen Punkt	165
B	Ein Satz über reversible Abbildungen	169
B.1	Symplektische Räume und Matrizen	169
B.2	Reversible Abbildungen und symmetrische Fixpunkte	173
B.3	Der Satz	175
	Literaturverzeichnis	183

Abbildungsverzeichnis

2.1	Randeffekte in der Nähe eines kritischen Punkts	17
2.2	Ising-Modell in endlicher Filmgeometrie	20
2.3	Phasendiagramm des halbinendlichen Ising-Ferromagneten . .	24
2.4	Der gewöhnliche Übergang	26
2.5	Der außergewöhnliche Übergang	28
2.6	Der normale Übergang	32
2.7	Experimentelles Phasendiagramm von Fe_3Al	35
2.8	Ordnungszustände auf dem bcc-Gitter: die A2-, B2- und DO3- Phase	37
2.9	Volumenphasendiagramm des bcc-Ising-Antiferromagneten . .	49
2.10	Halbinendliches System mit (100)- und (110)-Oberfläche . . .	51
3.1	Symmetrieerhaltende und symmetriebrechende Oberflächen . .	74
4.1	Bifurkationsverhalten der zweidimensionalen Abbildung F . .	100
4.2	Stabile und instabile Mannigfaltigkeiten des Fixpunkts der un- geordneten Volumenphase	108
4.3	Teilgitter- und Ordnungsparameterprofile, (100)-Orientierung .	109
4.4	„Chaotischer Wirrwarr“ der invarianten Mannigfaltigkeiten . .	111
4.5	Ordnungsparameterprofile in der geordneten Volumenphase, (100)-Orientierung	112
4.6	Algebraischer Abfall des kritischen Ordnungsparameterprofils .	115
4.7	Oberflächenordnungsparameter ϕ_1 als Funktion der Tempera- tur für die (100)-Orientierung	116
4.8	Thermische $ t ^{2-\alpha}$ -Singularität von ϕ_1	117
4.9	Verschwinden des effektiven ordnenden Oberflächenfeldes g_1 .	119
4.10	Kurve in der $\hat{H}-\hat{H}_1$ -Ebene, längs derer g_1 am kritischen Punkt Null ist	120
4.11	Temperaturabhängigkeit von ϕ_1 , wenn g_1 am kritischen Punkt verschwindet	121
4.12	Bifurkationsverhalten der vierdimensionalen Abbildung G . . .	125

4.13	Ordnungsparameter- und Magnetisierungsprofile für die (110)-Orientierung	130
4.14	Temperaturabhängigkeit von ϕ_1 für die (110)-Orientierung bei Realisierung des gewöhnlichen Übergangs	131
4.15	Temperaturabhängigkeit von ϕ_1 bei Vorliegen spontaner segregationsinduzierter Oberflächenordnung	133
4.16	Kritisches Ordnungsparameterprofil bei segregationsinduzierter Oberflächenordnung	135
4.17	Verschwinden von ϕ_1 am Oberflächenübergang bei $\hat{T} = \hat{T}_{c,s}$	136
6.1	Benetzung beim halbunendlichen Ising-Ferromagneten	152
6.2	Benetzungsphasendiagramm des bcc-Ising-Antiferromagneten mit (100)-Oberfläche (Darstellung durch Liniennetz)	155
6.3	Andere Visualisierung des Benetzungsphasendiagramms	156
6.4	Schnitte durch das Benetzungsphasendiagramm bei konstantem Volumenfeld \hat{H}	157
A.1	Volumenordnungsparameter und mittlere Magnetisierung als Funktion der Temperatur	166

Kapitel 1

Einführung

In der Theorie der kontinuierlichen Phasenübergänge oder kritischen Phänomene ist man meist an den Eigenschaften unendlich ausgedehnter und translationsinvarianter Volumenmodelle interessiert. Reale Systeme sind jedoch endlich und besitzen Oberflächen, die die Translationsinvarianz explizit brechen. Während volumenkritische Phänomene bereits seit längerem sehr gut verstanden sind, erzielte man innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte bedeutende Fortschritte in der Frage, wie das kritische Verhalten durch die Präsenz von Oberflächen [1–4] sowie die endliche Probengröße und -geometrie [5–8] beeinflusst wird.

Nach heutigem Stand des Wissens ist das oberflächenkritische Verhalten halbumendlicher Modelle, die einen kontinuierlichen Volumenphasenübergang durchlaufen, ähnlich wie dasjenige translationsinvarianter Systeme weitgehend *universell*, also unabhängig von mikroskopischen Details. Die Oberflächenuniversalitätsklasse eines gegebenen Modells wird einerseits durch die Universalitätsklasse des Volumenübergangs, im allgemeinen aber auch durch „relevante“ Oberflächeneigenschaften bestimmt. Für Systeme in der Ising-Universalitätsklasse, die sich durch skalaren Ordnungsparameter und kurzreichweitige Wechselwirkung auszeichnen, sagen feldtheoretische Renormierungsgruppenrechnungen die Existenz genau dreier Oberflächenuniversalitätsklassen voraus (in Raumdimension $d > 2$) [3]. Dasjenige Gittermodell, an dem die Vorhersagen der Feldtheorie am ausführlichsten überprüft wurden, ist der halbumendliche Ising-Ferromagnet mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung, die an der Oberfläche modifiziert sein darf. Die Oberflächenuniversalitätsklasse hängt in diesem Fall ab von

- (a) der Stärke der nächsten-Nachbar-Wechselwirkung zwischen den Oberflächenspins im Verhältnis zur Volumenkopplung, und
- (b) der Anwesenheit eines ordnenden Oberflächenfeldes (das heißt hier ei-

nes homogenen Oberflächenmagnetfeldes H_1).

Bei verschwindendem ordnenden Oberflächenfeld ($H_1 = 0$) und „unterkritischer“, „kritischer“ beziehungsweise „überkritischer“ Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung durchläuft der Ferromagnet am volumenkritischen Punkt den „gewöhnlichen“, „speziellen“ oder „außergewöhnlichen“ Übergang. An diesen drei Übergängen ist jeweils ein anderes universelles oberflächenkritisches Verhalten zu beobachten. Für $H_1 \neq 0$ tritt der „normale“ Übergang auf, der aber in dieselbe Oberflächenuniversalitätsklasse wie der außergewöhnliche Übergang fällt [9, 10].

Sehr viel weniger Aufmerksamkeit schenkte man bisher dem Ising-Antiferromagneten, trotz erheblicher Relevanz im Hinblick auf Experimente. Ising-Antiferromagneten können als einfache Modelle binärer Legierungen mit einer Tendenz zur Teilgitterordnung interpretiert werden. An einer derartigen Legierung, nämlich Fe_3Al , führten Mailänder, Dosch und andere vor rund zehn Jahren Messungen des oberflächenkritischen Verhaltens am B2-DO3-Ordnungs-Unordnungsübergang durch, die auf große Resonanz stießen [11–14].

Lange Zeit ging man stillschweigend davon aus, daß die Oberflächenuniversalitätsklasse des Ising-Antiferromagneten analog zum ferromagnetischen Modell eindeutig festgelegt ist durch die Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung und die Anwesenheit eines äußeren ordnenden Oberflächenfeldes, das in diesem Fall einem alternierendem oder „staggered“ Feld entspricht. *Wie wir zeigen möchten, ist diese Annahme jedoch falsch.* Vielmehr wird das universelle oberflächenkritische Verhalten im Unterschied zum Ising-Ferromagneten *zusätzlich* beeinflusst durch

- (c) die Orientierung der Oberfläche bezüglich der Gitterachsen, und
- (d) die Kopplung des lokalen Ordnungsparameters an sogenannte „nicht-ordnende Dichten“.

Konkret betrachten wir in der vorliegenden Arbeit einen Ising-Antiferromagneten auf einem kubisch-raumzentrierten (bcc-) Gitter mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung, die an der Oberfläche nicht geändert ist. Der bcc-Ising-Antiferromagnet mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung kann als „minimales“ Modell für binäre Legierungen mit einem Ordnungs-Unordnungsübergang vom A2-B2-Typ aufgefaßt werden. Das oberflächenkritische Verhalten dieses Modells untersuchte vor einigen Jahren auch Friederike Schmid [15], motiviert durch die bereits angesprochenen Experimente an Fe_3Al . Sie gelangte dabei aber zu anderen Schlußfolgerungen als wir. Schmid's zentrale Erkenntnis bestand in der Entdeckung des Zusammenspiels zwischen lokaler

Teilgitterordnung und der in Richtung senkrecht zur Oberfläche gebrochenen Translationsinvarianz. Für Oberflächenorientierungen, die die Symmetrie zwischen den Teilgittern explizit brechen, existiert demnach auch innerhalb der ungeordneten Volumenphase ein lokal nichtverschwindendes Ordnungsparameterprofil. Auf der Ebene einer Kontinuumsbeschreibung, wie sie die Voraussetzung für die Anwendung feldtheoretischer Renormierungsgruppenmethoden ist, erklärte Schmid diesen Sachverhalt durch ein *effektives ordnendes Oberflächenfeld*. Weiterhin behauptete sie, daß sowohl für symmetrieerhaltende als auch symmetriebrechende Oberflächen das charakteristische Verhalten des gewöhnlichen Übergangs beobachtet werde. Nach den Vorhersagen der Renormierungsgruppentheorie sollte das System aber bei Anwesenheit eines ordnenden Oberflächenfeldes in die gemeinsame Universalitätsklasse des normalen und außergewöhnlichen Übergangs fallen. Um diesen Widerspruch aufzulösen, analysieren wir das asymptotische oberflächenkritische Verhalten des Modells erneut, wozu wir unter anderem die thermische Singularität des lokalen Ordnungsparameters studieren. Abweichend von Schmid erhalten wir das folgende, erste Hauptergebnis:

Im Falle einer **symmetriebrechenden** Oberflächenorientierung zeigt das System im allgemeinen das oberflächenkritische Verhalten des **normalen** Übergangs.

Doch auch für symmetrieerhaltende Oberflächen kommen wir zu neuen Einsichten. Da ein effektives ordnendes Oberflächenfeld aus Symmetriegründen ausgeschlossen und die nächste-Nachbar-Kopplung an der Oberfläche nicht modifiziert ist, würde man naiv das oberflächenkritische Verhalten des gewöhnlichen Übergangs vermuten. Tatsächlich kann aber die Ankopplung des lokalen Ordnungsparameters an nichtordnende (oder „sekundär“) Dichten zu einer „effektiven“ überkritischen Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung und damit zur Realisierung des außergewöhnlichen Übergangs führen. Anschaulich läßt sich dies wie folgt verstehen.

Ein in Legierungen generisch auftretendes Phänomen ist die *Oberflächen-segregation*, also die Abweichung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Oberflächennähe von den entsprechenden Volumenwerten [16]. Im Rahmen der Modellierung durch Ising-Antiferromagneten wird die Oberflächensegregation durch das Zusammenspiel des homogenen Volumenmagnetfeldes H und des Oberflächenfeldes H_1 gesteuert. Letztere sind nichtordnende Felder, die nicht unmittelbar (linear) an den Ordnungsparameter des Systems koppeln, der durch eine alternierende („staggered“) Magnetisierung gegeben ist. Während H im wesentlichen der Differenz der chemischen Potentiale der beiden Komponenten entspricht und die globale Zusammen-

setzung der Legierung reguliert, ist H_1 ein Maß für die „Segregationsenergie“. Die kritische Temperatur des Ordnungs-Unordnungsübergangs hängt im allgemeinen empfindlich von der Zusammensetzung ab. Eine Abweichung der lokalen Zusammensetzung in die „richtige“ Richtung kann daher die Ausbildung langreichweitiger Ordnung in Oberflächennähe begünstigen. Spekulationen dieser Art, untermauert durch Messungen des Segregationsprofils von Fe_3Al mittels Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS) [17], stellte bereits Dosch an, um die beobachtete Persistenz schwacher Oberflächenordnung oberhalb der volumenkritischen Temperatur zu erklären [18].¹ Auf einem formalen Niveau läßt sich die obige Argumentation wie folgt begreifen. Im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung können die nichtordnenden Felder H und H_1 (genauer gesprochen, die zu ihnen konjugierten Dichten) aus Symmetriegründen zwar nicht an den Oberflächenordnungsparameter selbst, jedoch sehr wohl an dessen Quadrat koppeln – nichts anderes ist aber der Mechanismus hinter der erwähnten effektiven überkritischen Oberflächenverstärkung.

Diese Überlegungen sind natürlich qualitativ und bedürfen der Bestätigung durch Modellrechnungen. Die Beziehungen zwischen Oberflächenordnung und -segregation waren bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen. In unserem Zusammenhang sind hier in erster Linie die Arbeiten von Teraoka [20, 21] zu nennen. Eine umfassende Darstellung der Thematik bietet ein neuerer Übersichtsartikel von Polak und Rubinovitch [22]. Teraoka löste die Molekularfeldgleichungen jedoch nur approximativ unter Verwendung nicht völlig unproblematischer Annahmen.² Zudem befaßte er sich nicht mit den oberflächenkritischen Eigenschaften der Legierung, die dagegen im Zentrum unserer Arbeit stehen. Unsere Ergebnisse für symmetrienerhaltende Oberflächen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Bei **symmetrienerhaltender** Oberfläche fällt das Modell in die Universalitätsklasse des **außergewöhnlichen** oder **gewöhnlichen** Übergangs, je nachdem ob die Kopplung des Ordnungsparameters an nichtordnende Dichten eine effektive überkritische Oberflächenverstärkung induziert oder nicht.

Methodisch verfolgen wir in dieser Arbeit zwei Ansätze. Zum einen machen wir Gebrauch von der Darstellung der diskreten (Gitter-) Molekularfeldgleichungen als nichtlinearer rekursiver Abbildung und analysieren diese

¹In einer aktuellen Arbeit [19] werden zudem eindeutige experimentelle Belege (ergänzt durch einige ab-initio-Rechnungen) einer solchen segregationsinduzierten Oberflächenordnung in $\text{Ni}_{90}\text{Al}_{10}(110)$ präsentiert. Hierbei handelt es sich aber um eine Legierung auf einem fcc-Gitter, bei der der Volumenübergang von erster Ordnung ist.

²Dieser Punkt wird später (Seite 136f.) genauer erläutert.

mit Techniken aus der Theorie der Dynamischen Systeme. Andererseits leiten wir eine geeignete Kontinuums- (Ginzburg-Landau-) Theorie ab, die das Verhalten des Modells auf großen Längenskalen beschreibt und zum Beispiel als Basis einer feldtheoretischen Renormierungsgruppenstudie dienen kann. Die Beschränkung auf die Molekularfeld- beziehungsweise Landautheorie ist gerechtfertigt, weil sich die verschiedenen Oberflächenuniversalitätsklassen bereits auf diesem Niveau eindeutig voneinander unterscheiden lassen. Auf der anderen Seite sind die Unzulänglichkeiten der Molekularfeldnäherung hinlänglich bekannt, sollten aber in unserem Kontext keine Rolle spielen. So gibt etwa die Molekularfeldtheorie das kritische Verhalten nicht quantitativ korrekt wieder, liefert also beispielsweise nicht die richtigen Werte (oberflächen-) kritischer Exponenten.

Eine zweidimensionale Variante des Modells, nämlich den halbunendlichen Ising-Antiferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung auf einem Quadratgitter, untersuchte Anja Drewitz im Rahmen ihrer Diplomarbeit mittels Transfermatrizenrechnungen [23]. Diese sind, im Unterschied etwa zur Molekularfeldtheorie, nicht mit Näherungen verbunden. Allerdings müssen die beiden größten Eigenwerte der Transfermatrix numerisch bestimmt werden, wofür aber effiziente Algorithmen zur Verfügung stehen. Der entscheidende Trick, der die Behandlung verhältnismäßig großer Systeme gestattete, bestand in der Anwendung einer geeigneten „Sparmatrizenzerlegung“. Dem Vorzug der prinzipiellen Exaktheit des Verfahrens steht die Beschränkung auf die Raumdimension $d = 2$ gegenüber. Hierfür sind praktische Gründe der Rechenleistung und begrenzter Speicherkapazität verantwortlich. Die Resultate zeigten unzweifelhaft, daß für symmetriebrechende Orientierungen der Oberfläche das universelle oberflächenkritische Verhalten des normalen Übergangs und für symmetrieerhaltende dasjenige des gewöhnlichen Übergangs vorliegt [24]. Der oben beschriebene Mechanismus der spontanen Oberflächenordnung bei symmetrieerhaltender Oberfläche, verbunden mit dem charakteristischen Verhalten des außergewöhnlichen Übergangs, tritt dagegen in $d = 2$ nicht auf. Die Oberfläche kann nämlich, da eindimensional, keine spontane Ordnung ausbilden (die untere kritische Dimension des Ising-Modells beträgt $d_* = 1$), wie groß auch immer die (effektive) Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung sein mag. Die numerischen Transfermatrizenrechnungen wurden von Abraham und Upton [25] durch einige rigorose Resultate ergänzt.

Im folgenden geben wir einen Überblick über den weiteren Aufbau der Arbeit.

Unsere Untersuchungen haben eine längere Vorgeschichte, der wir uns in Kapitel 2 nach Bereitstellung des nötigen Hintergrundwissens aus der Theo-

rie der oberflächenkritischen Phänomene zuwenden. Breiten Raum nimmt hierbei die Diskussion der Ergebnisse von Schmid ein. Wir gehen außerdem ausführlich auf die schon erwähnten Messungen an Fe_3Al , aber auch auf neuere Experimente an FeCo ein.

Auf der Basis gruppentheoretischer Überlegungen im Sinne der Landau-Theorie schlagen wir in Kapitel 3 eine auf allgemeine Ordnungs-Unordnungsübergänge anwendbare Klassifizierung beliebiger (idealer) Oberflächen nach ihren Symmetrieeigenschaften vor. Die einfachsten Beispiele symmetriebrechender und -erhaltender Oberflächen im Falle des A2-B2-Übergangs sind die (100)- und die (110)-Oberfläche,

Die nächsten beiden Kapitel bilden das Zentrum unserer Arbeit. Zunächst befassen wir uns mit den Lösungen der Gitter-Molekularfeldgleichungen, die wir unter Ausnutzung von Ideen aus der Theorie der Dynamischen Systeme erhalten haben (Kapitel 4). Wir behandeln Modelle mit symmetriebrechender (100)- und symmetrieerhaltender (110)-Oberfläche und identifizieren jeweils das universelle oberflächenkritische Verhalten. Anschließend widmen wir uns der Aufstellung des Kontinuumsmodells (Kapitel 5). Bei der Ableitung des Kontinuumsmodells setzen wir unter anderem die Methode der „Konzentrationsmoden“ ein ([26,27], siehe auch [28], §2.3 und §4.4). Diese ist im Zusammenhang mit Ordnungs-Unordnungsphänomenen in Legierungen zwar nicht unbekannt und wurde auch bereits für das Studium von Antiphasengrenzflächen eingesetzt [29,30]. Auf Oberflächeneffekte wird sie dagegen – soweit wir beurteilen können – zum erstenmal von uns angewandt.

In Kapitel 6 beschäftigen wir uns, anders als im Rest Arbeit, mit Oberflächenphasenübergängen *abseits* des volumenkritischen Punkts. Hierbei handelt es sich um Benetzungsphänomene (allerdings in einem etwas unkonventionellen Kontext), die eine Konsequenz des Auftretens eines ordnenden Oberflächenfeldes für die symmetriebrechende (100)-Orientierung sind. Unser Ziel ist hierbei die Berechnung des Benetzungsphasendiagramms.

Wir schließen mit einer Zusammenfassung unserer wichtigsten Ergebnisse und einem Ausblick (Kapitel 7).

Kapitel 2

Hintergrund und Vorgeschichte

Das heutige Bild der oberflächenkritischen Phänomene wurde sehr stark geprägt durch die Renormierungsgruppenstudien, die Diehl und Dietrich zu Beginn der achtziger Jahre in einer Reihe richtungsweisender Arbeiten vorgelegt haben [31–35]. Im ersten Teil dieses Kapitels sollen die wichtigsten Aspekte oberflächenkritischen Verhaltens, wie sie aus jenen Arbeiten folgen, vorgestellt werden. Hierfür rekapitulieren wir in Abschnitt 2.1 zunächst einige grundlegende Eigenschaften volumenkritischer Phänomene. Am Beispiel des halbumendlichen Ising-Ferromagneten illustrieren wir sodann das für unsere weiteren Betrachtungen zentrale Konzept der Oberflächenuniversalitätsklassen (Abschnitt 2.2). Zu den überzeugendsten experimentellen Untersuchungen oberflächenkritischen Verhaltens gehören die von Mailänder, Dosch und anderen durchgeführten Messungen an der binären Legierung Fe_3Al [11, 12]. Wie in Abschnitt 2.3 dargelegt, bestätigten diese die Theorie zum Großteil sehr gut, allerdings blieben auch Diskrepanzen bestehen. Aus diesem Grund studierte Friederike Schmid die oberflächenkritischen Eigenschaften eines Gittermodells für ordnende Fe–Al-Legierungen, das äquivalent zu einem bcc-Ising-Antiferromagneten ist [15]. In Abschnitt 2.4 diskutieren wir die Resultate Schmidts ebenso wie die sich aus ihnen ergebenden offenen Fragen. Wir schließen mit einer zusammenfassenden Bewertung sowohl der Fe_3Al -Experimente als auch neuerer Messungen an FeCo.

2.1 Volumenkritische Phänomene

Kennzeichen kritischer Phänomene ist das Auftreten von zumeist thermisch induzierten, auf großen Abständen korrelierten Fluktuationen des sogenannten *Ordnungsparameters*. So beobachtet man bei ein- oder mehrkomponentigen Flüssigkeiten das Phänomen der „kritischen Opaleszenz“, wenn die typi-

sche Ausdehnung der räumlichen Dichteschwankungen vergleichbar mit der Lichtwellenlänge wird (siehe [36], Kapitel 1). In einem idealisierten, unendlich ausgedehnten Volumenmodell divergiert die Korrelationslänge ξ des Ordnungsparameters am kritischen Punkt. Das unbeschränkte Wachstum von ξ ist Voraussetzung für das Auftreten „scharfer“ Singularitäten, also etwa von Divergenzen in den thermodynamischen Antwortkoeffizienten wie der Suszeptibilität eines Ferromagneten oder der spezifischen Wärmekapazität. Als Funktion der reduzierten Temperatur $t = (T - T_c)/T_c$, wobei T die übliche (thermodynamische) Temperatur und T_c deren Wert am kritischen Punkt bezeichnet, läßt sich das Anwachsen von ξ asymptotisch in der Regel durch ein Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten $\nu > 0$ beschreiben:

$$\xi = \xi_0^\pm |t|^{-\nu}, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (2.1)$$

Experimentell findet man in einer Reihe von binären Flüssigkeitsmischungen $\nu \simeq 0.63$ [37–39]. Einen ähnlichen Wert hat man auch in bestimmten magnetischen Systemen gemessen [40–43].

In einem endlichen System ist das Wachstum von ξ begrenzt, was zu Abrundungen der kritischen Singularitäten führt. Im Experiment können diese Abrundungen aber, im Unterschied zu Computersimulationen, meist nicht beobachtet werden, da ξ wegen Temperaturinhomogenitäten, Verunreinigungen und anderer Faktoren auch im günstigsten Fall nicht größer als etwa 10^4 \AA wird und damit klein gegenüber den linearen Probenabmessungen bleibt.¹

2.1.1 Universalität und Skalenverhalten

Die wohl bemerkenswertesten Eigenschaften volumenkritischer Phänomene sind Universalität und Skalenverhalten. Nach der zu Beginn der siebziger Jahre von Griffiths [45] und Kadanoff [46] unabhängig voneinander formulierten *Universalitätshypothese* hängen die Werte der kritischen Exponenten (und andere kritische Eigenschaften) nur von wenigen „groben“ Merkmalen eines Systems ab. Hierzu zählen insbesondere

- die Raumdimension d ,
- die Symmetrien des Ordnungsparameters, sowie
- die Reichweite der Wechselwirkung (im Sinne von Kurz- oder Langreichweitigkeit).

¹Eine wichtige Ausnahme hiervon bilden die in jüngerer Zeit verstärkt ins Blickfeld geratenen dünnen Filme (siehe etwa [44] für eine Übersicht zu Experimenten an suprafluidem ^4He in eingeschränkter Geometrie).

Meist legen diese Kriterien das universelle kritische Verhalten bereits eindeutig fest. Kritische Volumenmodelle können daher in eine kleine Anzahl von *Universalitätsklassen* eingeteilt werden. Systeme mit skalarem Ordnungsparameter und kurzreichweitiger Wechselwirkung fallen in der Regel in die Ising-Universalitätsklasse der jeweiligen Raumdimension d .

Die unter anderem auf Widom [47, 48] zurückgehende *Skalenhypothese* besagt in ihrer mathematisch prägnantesten Formulierung, daß thermodynamische Zustandsgrößen und andere Observablen (genauer, deren „führender singulärer Anteil“) in der Umgebung eines kritischen Punkts verallgemeinerte homogene Funktionen geeigneter Variablen sind [49, 50]. Hieraus folgt unmittelbar die Existenz von Skalengesetzen zwischen den kritischen Exponenten. Weiterhin können Observablen in „Skalenform“ geschrieben, das heißt die Anzahl der unabhängigen Variablen um Eins reduziert werden. Ein Standardbeispiel ist der singuläre Anteil g_b^{sing} der Freien Energiedichte eines uniaxialen Ferromagneten in einem äußeren Magnetfeld H , die nach der Skalenhypothese folgende Beziehung erfüllt:

$$g_b^{\text{sing}}(l^{d_t}\mathbf{t}, l^{d_h}\mathbf{h}) = l^d g_b^{\text{sing}}(\mathbf{t}, \mathbf{h}). \quad (2.2)$$

Dabei ist $l > 1$ beliebig und die Skalenfelder \mathbf{t} und \mathbf{h} sind in niedrigster Ordnung proportional zu t und H :

$$\mathbf{t} = a_0 t + \mathcal{O}(t^2, H^2), \quad \mathbf{h} = b_0 H + \mathcal{O}(tH, H^2). \quad (2.3)$$

Die Koeffizienten $a_0 > 0$ und $b_0 > 0$ heißen metrische Faktoren und sind im Gegensatz zu den Skalendimensionen d_t und d_h nichtuniversell. Die Skalendimensionen hängen mit den üblichen kritischen Exponenten über $d_t = d/(2 - \alpha) = 1/\nu$ und $d_h = d\delta/(\delta + 1)$ zusammen (siehe etwa [36], Kapitel 11). Physikalisch läßt sich die Aussage von (2.2) wie folgt verstehen. Unter einer Skalentransformation, also einer Änderung des Längenmaßstabs um einen Faktor $l > 0$, werden alle Observablen mit einer Potenz von l multipliziert, die dem Negativen ihrer „naiven“ Längendimension entspricht. Insbesondere geht $g_b^{\text{sing}}(\mathbf{t}, \mathbf{h})$ in $l^d g_b^{\text{sing}}(\mathbf{t}, \mathbf{h})$ und $\xi = \xi(\mathbf{t}, \mathbf{h})$ in $\xi(\mathbf{t}, \mathbf{h})/l$ über. Im kritischen Gebiet ist aber die Korrelationslänge der einzige relevante *intrinsische* Längenmaßstab des Systems. Die Wirkung einer Maßstabsänderung sollte daher in jeder Hinsicht äquivalent sein zu einer Reskalierung von \mathbf{t} und \mathbf{h} mit solchen Potenzen l^{d_t} und l^{d_h} des Skalenfaktors, daß $\xi(l^{d_t}\mathbf{t}, l^{d_h}\mathbf{h}) = \xi(\mathbf{t}, \mathbf{h})/l$ ist. Für die Freie Energiedichte impliziert dies die Gültigkeit von (2.2).

Wählt man $l = |\mathbf{t}|^{-1/d_t}$ in (2.2), so erhält man die Skalenform

$$g_b^{\text{sing}}(\mathbf{t}, \mathbf{h}) = |\mathbf{t}|^{2-\alpha} Y_{\pm}(\mathbf{h}|\mathbf{t}|^{-\Delta}), \quad (2.4)$$

mit $\Delta = d_{\mathfrak{h}}/d_{\mathfrak{t}}$ und den Skalenfunktionen $Y_{\pm}(x) = g_b^{\text{sing}}(\pm 1, x)$, die wie die kritischen Exponenten universell sind. Die Freie Energiedichte g_b^{sing} hängt also von \mathfrak{t} und \mathfrak{h} nicht separat, sondern nur über die Skalenvariable $x = \mathfrak{h}|\mathfrak{t}|^{-\Delta}$ ab.

Die bislang überzeugendste Erklärung von Universalität und Skalenverhalten gelang mit der *Renormierungsgruppentheorie* [51–57]. Eine Renormierungsgruppenabbildung ist eng mit den oben diskutierten Skalentransformationen verknüpft und beschreibt anschaulich gesprochen, wie sich die physikalischen Parameter eines Systems unter Umskalierung eines externen, frei wählbaren Längenmaßstabs ändern. Ein einfaches Verhalten, wie von der Skalenhypothese gefordert, gilt jedoch nicht generell – die Renormierungsgruppenabbildung ist im allgemeinen komplizierter. Erst wenn man annimmt, daß die Abbildung einen *Fixpunkt* mit einer dazugehörigen anziehenden (stabilen) Mannigfaltigkeit besitzt, erhält man sofort eine zwanglose Erklärung sowohl von Universalität als auch Skalenverhalten. Alle Punkte im Parameterraum, die auf der stabilen (in diesem Zusammenhang auch als „kritisch“ bezeichneten) Mannigfaltigkeit liegen, wandern unter Iteration der Abbildung in den Fixpunkt hinein. Diejenigen Modelle, die durch diese Punkte repräsentiert werden, zeigen daher auf großen Längenskalen das gleiche universelle Verhalten, das allein durch Eigenschaften des Fixpunkts (und die um ihn linearisierte Abbildung) bestimmt wird.

Wiederum kann als Beispiel der obige uniaxiale Ferromagnet dienen. Ist $l > 1$ der Skalenfaktor und bezeichnen $\Lambda_{\mathfrak{t}} > 1$ und $\Lambda_{\mathfrak{h}} > 1$ die beiden größten Eigenwerte der um den Fixpunkt linearisierten Renormierungsgruppentransformation, so sind die Skalendimensionen $d_{\mathfrak{t}}$ und $d_{\mathfrak{h}}$ durch $\Lambda_{\mathfrak{t}} = l^{d_{\mathfrak{t}}}$ und $\Lambda_{\mathfrak{h}} = l^{d_{\mathfrak{h}}}$ gegeben.

2.1.2 Gitterspinmodelle und Ising-Ferromagnet

In einer groben Klassifizierung kann man zwei Arten von Zugängen zum theoretischen Studium kritischer Phänomene unterscheiden:

- (a) Gittermodelle: diese werden, da exakte Resultate die Ausnahme darstellen, häufig mittels Näherungsverfahren wie Reihenentwicklungen behandelt oder dienen als Grundlage für Monte-Carlo-Simulationen.
- (b) Kontinuumstheorien: Ausgangspunkt ist hierbei ein (oftmals phänomenologisch motiviertes) Landau-Ginzburg-Funktional. Die Analyse über die Landaunäherung hinaus erfordert in der Regel den Einsatz feldtheoretischer Renormierungsgruppenmethoden.

Eines der wichtigsten Gittermodelle in der Theorie der kritischen Phänomene ist das von Stanley eingeführte n -Vektormodell [58, 59]. Die mikroskopischen

Variablen sind hierbei n -komponentige, klassische Spinvariablen \mathbf{S}_i mit fester Länge (häufig erweist sich die Normierung $|\mathbf{S}_i|^2 = n$ als günstig), die auf den Plätzen i eines regulären Gitters definiert und über eine isotrope, ferromagnetische nächste-Nachbar-Wechselwirkung $J > 0$ gekoppelt sind. Die Wechselwirkungsenergie einer Spinkonfiguration $\{\mathbf{S}_i\}$ beträgt demnach

$$E\{\mathbf{S}_i\} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.5)$$

wobei die Summation über alle Paare nächster Nachbarn läuft. Für $n = 1$ erhält man das Ising-Modell: die Spinvariable S_i kann dann nur die Werte $S_i = 1$ oder $S_i = -1$ annehmen. Weitere bedeutsame Spezialfälle sind das XY -Modell ($n = 2$), das unter anderem die kritischen Eigenschaften von suprafluidem ${}^4\text{He}$ beschreibt, sowie das (klassische) Heisenbergmodell eines isotropen Ferromagneten für $n = 3$. Selbst in auf den ersten Blick „unkonventionellen“ Grenzfällen liefert das Modell nichttriviale Resultate. Wie Stanley [60] beweisen konnte, ist der Limes $n \rightarrow \infty$ äquivalent zu dem bereits im Jahre 1952 von Berlin und Kac [61] exakt gelösten sphärischen Modell. Ferner entdeckte de Gennes [62], daß das n -Vektormodell im Limes $n \rightarrow 0$ die statistischen Eigenschaften selbstvermeidender Irrflüge oder Polymere beschreibt. Sogar der Fall $n = -2$ liefert einige interessante Einsichten [63].

Die Universalitätsklasse des n -Vektormodells ist durch die Raumdimension d und die Spinkomponentenzahl n eindeutig festgelegt. Grob gesprochen beschreibt das Modell das universelle kritische Verhalten von Systemen mit n -komponentigem Ordnungsparameter und $O(n)$ -symmetrischer, kurzreichweitiger Wechselwirkung.² Im folgenden beschränken wir uns auf den für die vorliegende Arbeit allein relevanten Ising-Fall ($n = 1$).

Wir betrachten also ein endliches System aus N Ising-Spins auf einem d -dimensionalen, regulären (etwa hyperkubischen) Gitter. Die Spins wechselwirken über eine nächste-Nachbar-Kopplung $J > 0$ und seien zudem einem homogenen Magnetfeld H ausgesetzt. Um die Translationsinvarianz nicht zu verletzen, setzen wir periodische Randbedingungen in sämtlichen Raumrichtungen voraus. Der Hamiltonian in Einheiten von $k_B T$ (mit der Boltzmannkonstanten k_B) lautet

$$\bar{\mathcal{H}}_N\{S_i\} = -K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - h \sum_i S_i, \quad (2.6)$$

wobei die „reduzierten“ Parameter K und h definiert sind durch

$$K = J/(k_B T), \quad h = H/(k_B T). \quad (2.7)$$

²Unter $O(n)$ ist hier die Gruppe der orthogonalen, linearen Transformationen im n -dimensionalen Ordnungsparameterraum zu verstehen.

Die Zustandssumme $Z_N = Z_N(K, h)$ des Modells erhält man durch Summation über alle möglichen Spinkonfigurationen gemäß

$$Z_N = \sum_{\{S_i\}} e^{-\bar{\mathcal{H}}_N\{S_i\}}. \quad (2.8)$$

Weiterhin sind die Erwartungswerte $\langle O_{\mathbf{i}_1 \dots \mathbf{i}_k} \rangle = \langle O_{\mathbf{i}_1 \dots \mathbf{i}_k} \rangle_{K, h, N}$ beliebiger Produkte $O_{\mathbf{i}_1 \dots \mathbf{i}_k} = S_{\mathbf{i}_1} \dots S_{\mathbf{i}_k}$ von Spinvariablen ($k \geq 1$) gegeben durch

$$\langle O_{\mathbf{i}_1 \dots \mathbf{i}_k} \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\{S_i\}} O_{\mathbf{i}_1 \dots \mathbf{i}_k} e^{-\bar{\mathcal{H}}_N\{S_i\}}. \quad (2.9)$$

In der Regel ist man natürlich an Eigenschaften des Systems im thermodynamischen Limes $N \rightarrow \infty$ interessiert, wie etwa am Verhalten der Gibbsschen Freien Energie pro Spin (in Einheiten von $k_B T$)

$$g_b(K, h) = - \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(K, h), \quad (2.10)$$

oder der Zweipunktkorrelationsfunktion

$$G^{(2)}(\mathbf{i}, \mathbf{j}; K, h) = \lim_{N \rightarrow \infty} (\langle S_{\mathbf{i}} S_{\mathbf{j}} \rangle_{K, h, N} - \langle S_{\mathbf{i}} \rangle_{K, h, N} \langle S_{\mathbf{j}} \rangle_{K, h, N}). \quad (2.11)$$

Die Freie Energie $g_b = g_b(K, h)$ ist, wie jedes thermodynamische Potential, eine stetige Funktion seiner natürlichen Variablen. An Phasenübergängen ist g_b jedoch singular (nichtanalytisch). Wenn mindestens eine der ersten Ableitungen von g_b unstetig ist, spricht man von einem Phasenübergang erster Ordnung, in allen anderen Fällen von einem kontinuierlichen Übergang oder kritischen Punkt.

In Raumdimension $d > 1$ weist das Ising-Modell einen kritischen Punkt bei endlicher reduzierter Kopplung $K_c > 0$ (entsprechend einer kritischen Temperatur $T_c = J/(k_B K_c) > 0$) und verschwindendem Magnetfeld ($h = 0$) auf. Der Wert von K_c hängt von d und dem Gittertyp ab.³ Ordnungsparameter des Übergangs ist die Magnetisierung m_b pro Spin,

$$m_b = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{i}} \langle S_{\mathbf{i}} \rangle_{K, h, N}. \quad (2.12)$$

In der ungeordneten Phase ($T > T_c$ beziehungsweise $K < K_c$) gilt $m_b = 0$ für $h = 0$. Am volumenkritischen Punkt findet eine *spontane Symmetriebrechung*

³Aus Reihenentwicklungen [64] und Monte-Carlo-Simulationen [65–67] erhält man $K_c \simeq 0.2216$ für ein einfach-kubisches Gitter in Raumdimension $d = 3$.

statt: für $K > K_c$ existieren zwei äquivalente, ferromagnetisch geordnete Zustände mit spontaner Magnetisierung

$$m_{b+}(K) = \lim_{h \rightarrow 0+} m_b(K, h) = - \lim_{h \rightarrow 0+} \frac{\partial g_b(K, h)}{\partial h} > 0 \quad (2.13)$$

beziehungsweise

$$m_{b-}(K) = \lim_{h \rightarrow 0-} m_b(K, h) = -m_{b+}(K) < 0. \quad (2.14)$$

Bei Annäherung an den kritischen Punkt verschwindet die spontane Magnetisierung als Funktion von $t = (T - T_c)/T_c = (K_c - K)/K$ nach einem Potenzgesetz mit der Amplitude M_- und dem Exponenten $\beta > 0$:

$$m_{b+} = M_- |t|^\beta, \quad t \rightarrow 0 - . \quad (2.15)$$

Der kritische Exponent β beträgt in drei Raumdimensionen $\beta \simeq 0.33$ (siehe [68], Kapitel 28, für eine Zusammenstellung theoretischer Ergebnisse für die kritischen Exponenten einer Reihe von Gitter- und Kontinuumsmodellen). Man erkennt leicht, wie sich (2.15) aus der Skalenform (2.4) der Freien Energiedichte ergibt. Bis auf analytische Hintergrundterme folgt aus (2.4) und (2.13):

$$m_{b+} = -|t|^{2-\alpha-\Delta} \lim_{h \rightarrow 0+} Y'_-(h|t|^{-\Delta}). \quad (2.16)$$

Ein Vergleich der obigen Gleichung mit (2.15) liefert unter Berücksichtigung von $\Delta = d_h/d_t = (2 - \alpha)\delta/(\delta + 1)$ (siehe Seite 9f.) und der Annahme, daß die Skalenfunktion $Y_-(x)$ analytisch bei $x = 0$ ist, das Skalengesetz

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1). \quad (2.17)$$

Als rigorose Ungleichung der Form $\alpha + \beta(\delta + 1) \geq 2$ leitete diese Beziehung bereits Griffiths [69, 70] unter Ausnutzung von Konvexitätseigenschaften der Freien Energie her.

Ein weiteres Charakteristikum des kritischen Punkts ($K = K_c, h = 0$) ist der langsame (algebraische) Zerfall der Korrelationen des Ordnungsparameters:

$$G^{(2)}(\mathbf{i}, \mathbf{j}; K_c, 0) \sim |\mathbf{i} - \mathbf{j}|^{-(d-2+\eta)}, \quad |\mathbf{i} - \mathbf{j}| \rightarrow \infty, \quad (2.18)$$

mit dem kritischen Exponenten η (auch als „Fisher-Exponent“ bekannt). In $d = 3$ gilt $\eta \simeq 0.03$ (siehe [68], Kapitel 28). Allgemeiner sollte man die

Korrelationsfunktion ähnlich wie die Freie Energiedichte (2.4) in Skalenform schreiben können:

$$G^{(2)}(\mathbf{i}, \mathbf{j}; K, h) = |\mathbf{i} - \mathbf{j}|^{-(d-2+\eta)} g(|\mathbf{i} - \mathbf{j}|/\xi(K, h)), \quad (2.19)$$

wobei $\xi = \xi(K, h)$ die Korrelationslänge des Ordnungsparameters ist, und $g(x) \sim e^{-ax}$ (mit einer Konstante $a > 0$) für $x \rightarrow \infty$ sowie $g(x) \rightarrow \text{const}$ für $x \rightarrow 0$ gilt. Abseits des kritischen Punkts zerfallen die Korrelationen also im wesentlichen exponentiell.

2.1.3 Die ϕ^4 -Theorie

Kritische Phänomene werden durch langwellige Fluktuationen des Ordnungsparameters dominiert, was sich unter anderem in der Divergenz der Korrelationslänge ξ gemäß (2.1) manifestiert. Aus diesem Grund liegt es nahe, zu einer „effektiven“ Kontinuumstheorie überzugehen, die das Verhalten des Systems auf großen Längenskalen (im Vergleich zur Gitterkonstante) beschreibt. Eine Standardmethode zur Herleitung einer Kontinuumstheorie aus Gitterspinmodellen besteht in zwei Schritten [71]. Zuerst bildet man das Spinmodell mittels einer Hubbard-Stratonovich-Transformation auf eine Gitterfeldtheorie ab. Anschließend führt man einen „naiven“ Kontinuumsliches durch, läßt also die Gitterkonstante gegen Null gehen. Auf diese Weise gelangt man vom n -Vektormodell zur $|\phi|^4$ -Theorie (auch als $O(n)$ -Modell bezeichnet). Die grundlegende Größe ist hierbei das räumlich fluktuierende, n -komponentige Ordnungsparameterfeld $\phi = \phi(\mathbf{r})$, das man sich heuristisch als die über ein endliches Volumen gemittelte lokale Magnetisierungsdichte vorstellen kann. Die Linearausdehnung des „Mittelungsvolumens“ soll dabei groß gegenüber der Gitterkonstante, aber klein gegenüber ξ sein.

Insbesondere erhält man im Ising-Fall ($n = 1$) die einkomponentige (skalare) ϕ^4 -Theorie. An die Stelle des reduzierten Gitterhamiltonians $\mathcal{H}_N\{S_i\}$ tritt nun ein Landau-Ginzburg-Funktional $\mathcal{H}_b[\phi]$, das einer Ordnungsparameterkonfiguration $\phi = \phi(\mathbf{r})$ die Energie

$$\mathcal{H}_b[\phi] = \int_V \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + \frac{r_0}{2}\phi^2 + \frac{u_0}{4!}\phi^4 - h_0\phi \right) \quad (2.20)$$

zuweist, wo V das Volumen bezeichnet, das das System ausfüllt. Das zum Ordnungsparameter konjugierte Feld h_0 ist das Analogon auf Kontinuumssebene zum reduzierten Magnetfeld h des Gittermodells, während r_0 die Abweichung vom kritischen Punkt mißt:

$$r_0 = \frac{T - T_c^{\text{MF}}}{T_c^{\text{MF}}} = \frac{K_c^{\text{MF}} - K}{K}, \quad (2.21)$$

mit der kritischen Temperatur T_c^{MF} beziehungsweise Kopplung K_c^{MF} in Molekularfeldnäherung.⁴ Die ϕ^4 -Kopplung $u_0 > 0$ ist im kritischen Gebiet in erster Näherung eine Konstante.⁵ Im Prinzip treten in (2.1.3) auch höhere (aus Symmetriegründen aber nur gerade) Potenzen von ϕ auf. Diese beeinflussen jedoch, wie die Renormierungsgruppenanalyse zeigt, das asymptotische kritische Verhalten nicht und können daher vernachlässigt werden. Die Zustandssumme (2.8) des Gittermodells geht in ein Funktionalintegral über alle möglichen Konfigurationen des Ordnungsparameters über:⁶

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}\phi e^{-\mathcal{H}_b[\phi]}. \quad (2.22)$$

Einige Bemerkungen zur Renormierung

Versucht man das Kontinuumsmodell störungstheoretisch über die Nullschleifen- oder Landaunäherung hinaus auszuwerten, steht man vor einer Schwierigkeit: die den Feynman-Diagrammen zugeordneten Integrale sind im allgemeinen unendlich. Diese Divergenzen rühren vom Kurzabstandsverhalten des freien Propagators her, das heißt der Korrelationsfunktion für die Gaußsche Theorie ($u_0 = 0$). Da die Gitterkonstante „naiv“ gegen Null geschickt wurde, fehlt eine mikroskopische Längenskala, die als Abschneideparameter („Cutoff“) bei kleinen Abständen dienen könnte. Der freie Propagator weist daher eine Potenzsingularität auf, die im wesentlichen durch seine natürliche Längendimension bestimmt wird. In Anlehnung an die Quantenfeldtheorie spricht man von „Ultraviolett“- (UV-) Divergenzen. Deren Beseitigung leistet die feldtheoretische Renormierung (sofern die Theorie renormierbar ist) [68, 74, 75]. Dazu wird die Theorie zunächst regularisiert, zum Beispiel mittels eines Cutoffs. Hierauf absorbiert man die UV-Divergenzen, indem man von den ursprünglichen („nackten“) Modellparametern r_0 , u_0 und h_0 zu neuen, „renormierten“ Größen übergeht. Ausgedrückt durch die renormierten Parameter bleiben die geeignet normierten physikalische Observablen auch dann endlich, wenn die Regularisierung wieder aufgehoben wird. Für die Quantenfeldtheorie, die sich mit Prozessen bei hohen Energien und damit kleinen Abständen beschäftigt, ist die Lösung des Problems der UV-Divergenzen von essentieller Bedeutung, um endliche, experimentell über-

⁴Für ein hyperkubisches Gitter der Dimension d ist $K_c^{\text{MF}} = J/(k_B T_c^{\text{MF}}) = 1/(2d)$.

⁵Beispielsweise liefert die Rechnung für das hyperkubische Gitter $u_0 = 1/(6dK)$.

⁶Wir verzichten hier auf die mathematisch präzise (technisch sehr aufwendige) Definition des Funktionalintegrals und verweisen stattdessen auf die einschlägige Literatur (siehe etwa [72, 73]). In der Praxis tritt diese Problematik ohnehin in den Hintergrund, da das Funktionalintegral und die daraus abgeleiteten Größen wie Korrelationsfunktionen störungstheoretisch in Sinne einer Feynmangraphen-Entwicklung interpretiert werden.

prüfbare Vorhersagen zu erhalten.

Aus Sicht der kritischen Phänomene sind die UV-Divergenzen dagegen auf den ersten Blick von geringem Interesse. Man könnte die Theorie auf kleinen Skalen auf viele Arten abändern, ohne das für die kritischen Eigenschaften entscheidende langwellige oder „Infrarot“- (IR-) Verhalten zu beeinflussen. Die Beseitigung der UV-Divergenzen ist eine Hilfskonstruktion, um das eigentlich interessierende IR-Verhalten herauszupräparieren. Technisch gesprochen bedient man sich hierbei der Unabhängigkeit der „nackten“ Theorie von einem willkürlichen Längenmaßstab, der bei der Renormierungsprozedur eingeführt werden mußte. Die Ausnutzung dieser Invarianz führt auf die Renormierungsgruppen- oder Callan-Symanzik-Gleichungen. Deren Lösungen erzeugen einen Fluß im Parameterraum und damit eine konkrete Realisierung einer Renormierungsgruppentransformation (Seite 10). Die Analyse dieses Flusses mit den üblichen Methoden (etwa der Entwicklung um Fixpunkte) liefert schließlich das asymptotische kritische Verhalten.

2.2 Oberflächenuniversalitätsklassen

Wie bereits erläutert (Seite 8), sind die Abweichungen vom volumenkritischen Verhalten aufgrund der endlichen Probenausdehnung in der Regel unbeobachtbar klein. Dies kann von Randeffekten nicht mehr ohne weiteres behauptet werden. Äußere Begrenzungen wie freie Oberflächen oder Behälterwände stellen eine „Störung“ des homogenen Volumensystems dar. So weichen physikalische Observablen in Oberflächennähe im allgemeinen von ihren Werten tief im Probeninneren ab. Wie weit sich der Einfluß lokaler Störungen in einem System in der Nähe eines kritischen Punkts ausbreiten kann, wird durch die Korrelationslänge ξ bestimmt. Im kritischen Gebiet, wo ξ groß gegenüber mikroskopischen Längenskalen ist, kann die oberflächendominierte Randschicht daher wesentlich tiefer in das Innere des Systems reichen als es üblicherweise der Fall ist (Abbildung 2.1). Dagegen beschränkt sich etwa in der Festkörperphysik der Einfluß der Oberfläche meist auf die obersten zwei oder drei Atomlagen, wenn man von Ausnahmen wie Systemen, die durch langreichweitige (zum Beispiel elastische) Wechselwirkungen dominiert werden, absieht.

Dennoch sind auch Systemgrößeneffekte von erheblichem Interesse, und dies nicht nur aus grundsätzlichen Überlegungen heraus. In Computersimulationen, deren Bedeutung in den letzten Jahrzehnten kontinuierlich zugenommen hat, kann die Korrelationslänge nämlich im Unterschied zum Experiment ungehindert anwachsen und wird daher *immer* (hinreichend nahe am kritischen Punkt) vergleichbar mit den Linearabmessungen des Systems

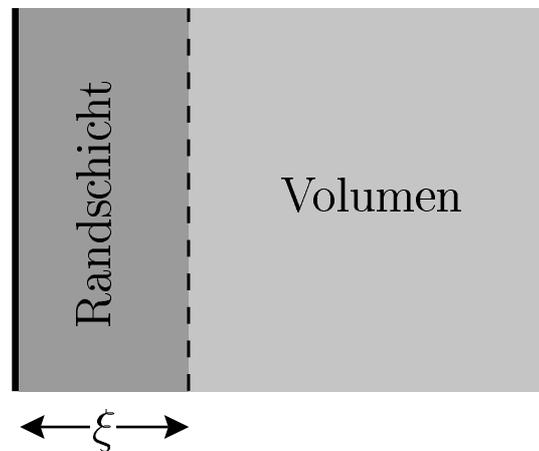


Abbildung 2.1: In der Nähe eines kritischen Punkts dominieren Oberflächeneffekte innerhalb einer Randschicht der Dicke ξ , die sich tief (verglichen mit mikroskopischen Skalen) in das Innere des Systems erstreckt.

werden. Spätestens dann treten signifikante Abweichungen vom Verhalten des Volumenmodells auf. Oberflächeneffekte können dagegen mittels periodischer Randbedingungen eliminiert werden. Die Theorie des „Finite-size Scaling“, die beschreibt, wie sich das singuläre Verhalten im thermodynamischen Limes aus demjenigen des endlichen Systems entwickelt, ist heute ein unverzichtbares Hilfsmittel für die Auswertung von Simulationsdaten (siehe zum Beispiel [76], Abschnitt 4.2.3).

2.2.1 Der Ising-Ferromagnet mit freier Oberfläche

Um die Auswirkungen von Oberflächeneffekten auf das kritische Verhalten unabhängig vom Einfluß der endlichen Systemgröße zu studieren, betrachtet man *halbunendliche Modelle*. In diesen kann die Korrelationslänge wie in einem Volumenmodell divergieren. Am kritischen Punkt zeigen daher nicht nur die Freie Energiedichte und andere Volumengrößen ein singuläres (nicht-analytisches) Verhalten, sondern auch mit der Oberfläche assoziierte Observablen, wie etwa die Freie Oberflächenenergie. Aufgabe der Theorie ist es, ein systematisches Verständnis dieser neuartigen „oberflächeninduzierten“ Singularitäten zu gewinnen.

Einer der ersten (und wichtigsten) Schritte hierbei ist die Formulierung geeigneter halbunendlicher Erweiterungen der bekannten Volumenmodelle. Wie in der Theorie der volumenkritischen Phänomene kann man dazu unter anderem von Gittermodellen ausgehen. Nicht überraschend kommt bei einer derartigen Strategie dem n -Vektormodell erneut eine Schlüsselrolle zu. Ei-

ne Kontinuumsnäherung analog zum Volumenfall führt zur halboneendlichen Version der $|\phi|^4$ -Theorie, womit die Grundlage eines feldtheoretischen Zugangs zum Problem der oberflächenkritischen Phänomene geschaffen ist. Die Verallgemeinerung der Methode der feldtheoretischen Renormierung, die sich im Bereich der volumenkritischen Phänomene so außerordentlich bewährt hat, auf Systeme mit Oberfläche erwies sich aber wegen der gebrochenen Translationsinvarianz als hochgradig nichttrivial. Erst nachdem diese Schwierigkeiten gemeistert worden waren [31–35], konnte man eine Reihe fundamentaler, lange Zeit ungeklärter Fragen, wie etwa nach der Universalität des oberflächenkritischen Verhalten, überzeugend beantworten. Im einzelnen lieferte die Renormierungsgruppenanalyse des halboneendlichen $|\phi|^4$ -Modells folgende zentrale Erkenntnisse [3]:

- das oberflächenkritische Verhalten ist *universell*, also weitgehend unabhängig von systemspezifischen Details; die Oberflächenuniversalitätsklasse eines gegebenen Systems hängt von der Universalitätsklasse des Volumenübergangs (also der Raumdimension d und der Komponentenanzahl n des Ordnungsparameters) ab, unter Umständen aber auch noch von relevanten Oberflächeneigenschaften;
- speziell spaltet die Ising-Universalitätsklasse ($n = 1$) in Raumdimension $d > 2$ in genau *drei Oberflächenuniversalitätsklassen* auf; für $n > 1$ reduziert sich die Zahl der Oberflächenuniversalitätsklassen im allgemeinen (siehe die Diskussion in [3], Seite 158 ff.);
- die *Skalenhypothese* gilt auch für thermodynamische Oberflächengrößen und andere lokale Observablen; diese Größen können daher ähnlich wie die Freie Energiedichte, Gleichung (2.4), in Skalenform geschrieben werden;
- wie zwischen den volumenkritischen Exponenten, existieren auch zwischen den Oberflächenexponenten untereinander, sowie zwischen Oberflächen- und Volumenexponenten, bestimmte *Skalenrelationen*; im allgemeinen können aber nicht sämtliche oberflächenkritische Exponenten allein durch Volumenexponenten ausgedrückt werden.

Im folgenden konzentrieren wir uns wieder auf Systeme der Ising-Universalitätsklasse. Als konkretes Beispiel greifen wir wie im letzten Abschnitt (Seite 11) auf den einfachsten (Gittermodell-) Repräsentanten dieser Universalitätsklasse zurück: den Ising-Ferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung. Prinzipiell sind verschiedene halboneendliche Erweiterungen des Volumenmodells denkbar. Nimmt man an, daß die Oberfläche nur kurzreichwei-

tig korrelierte „Störungen“ der mikroskopischen Parameter des Hamiltonians hervorruft, reicht es aus, ein „minimales“ Modell zu untersuchen, bei dem

- (a) die nächste-Nachbar-Kopplung an der Oberfläche modifiziert ist und den Wert $J_1 > 0$ annimmt (im Vergleich zu $J > 0$ im Volumen), und
- (b) ein lokales Magnetfeld H_1 zugelassen ist, das nur auf die Spins an der Oberfläche wirkt.

Eine Modifikation der Wechselwirkungen auch in der zweiten oder dritten Schicht, oder die Mitnahme eines lokalen Feldes, das auch auf die Spins in den tieferen Schicht wirkt, sind im Hinblick auf das universelle oberflächenkritische Verhalten irrelevant.

Wie im vorigen Abschnitt gehen wir von einem endlichen System auf einem d -dimensionalen hyperkubischen Gitter aus, diesmal aber in sogenannter „Filmgeometrie“ (siehe Abbildung 2.2 für $d = 3$). Das System bestehe also aus L parallelen, $(d - 1)$ -dimensionalen Schichten, von denen jede eine Linearausdehnung M (in Einheiten der Gitterkonstante) besitzt und daher M^{d-1} Spins enthält. In den $d - 1$ Raumrichtungen parallel zu den Schichten wähle man periodische, senkrecht dazu dagegen freie Randbedingungen (die Spins an der Oberfläche sollen also ungehindert thermisch fluktuieren können). Bezeichnet \mathfrak{S} die Menge aller Gitterpunkte auf der Oberfläche, lautet der Hamiltonian in Einheiten von $k_B T$:

$$\bar{\mathcal{H}}_{L,M}\{S_i\} = -K \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - K_1 \sum_{\substack{\langle i,j \rangle \\ i,j \in \mathfrak{S}}} S_i S_j - h \sum_{\mathbf{i}} S_{\mathbf{i}} - h_1 \sum_{\mathbf{i} \in \mathfrak{S}} S_{\mathbf{i}}, \quad (2.23)$$

wobei wir analog zu (2.7) die reduzierten Größen

$$K_1 = J_1/(k_B T), \quad h_1 = H_1/(k_B T) \quad (2.24)$$

eingeführt haben. Mit der Zustandssumme

$$Z_{L,M} = - \sum_{\{S_i\}} e^{-\bar{\mathcal{H}}_{L,M}\{S_i\}} \quad (2.25)$$

ist die Freie Energie (wieder in Einheiten von $k_B T$) gegeben durch

$$G_{L,M} = - \ln Z_{L,M}. \quad (2.26)$$

Asymptotisch für große L, M sollte sich $G_{L,M}$ aufspalten lassen in einen Volumenanteil proportional zur Gesamtzahl LM^{d-1} der Spins und Korrekturen,

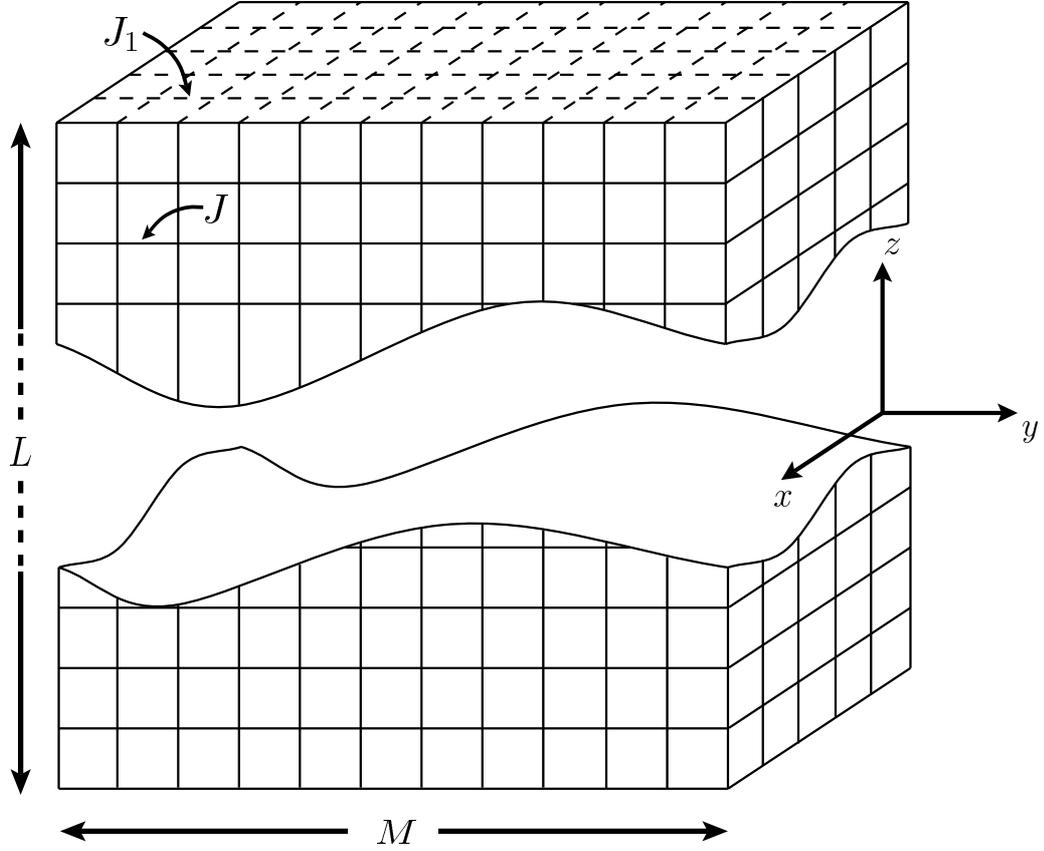


Abbildung 2.2: Dreidimensionaler Ising-Ferromagnet in Filmgeometrie. Die nächste-Nachbar-Kopplung beträgt $J_1 > 0$ zwischen zwei Oberflächenspins und $J > 0$ zwischen allen anderen Spins. Die z -Achse gibt die Richtung senkrecht zu den beiden Oberflächen an. In den Raumrichtungen parallel zu den Oberflächen wählt man periodische, entlang der z -Achse hingegen freie Randbedingungen.

die in führender Ordnung proportional zur Anzahl $2M^{d-1}$ der Oberflächenspins sind:

$$G_{L,M} = LM^{d-1}g_b + 2M^{d-1}g_s + \dots, \quad L, M \rightarrow \infty, \quad (2.27)$$

mit

$$g_b = \lim_{L,M \rightarrow \infty} \frac{1}{LM^{d-1}} G_{L,M}, \quad (2.28)$$

und

$$g_s = \lim_{L,M \rightarrow \infty} \frac{1}{2M^{d-1}} (G_{L,M} - LM^{d-1}g_b). \quad (2.29)$$

Aus Konsistenzgründen sollte g_b mit der Freien Energiedichte (2.10) des translationsinvarianten Modells übereinstimmen. Dies gewährleisten rigorose Ergebnisse der Statistischen Mechanik. Vorausgesetzt, die Wechselwirkungen sind hinreichend kurzreichweitig, läßt sich für eine breite Klasse von Modellen (einschließlich des n -Vektormodells) zeigen, daß die Freie Volumenenergie pro Spin im thermodynamischen Limes weder von den verwendeten Randbedingungen noch anderen Details, wie etwa der geometrischen Form der Berandung, abhängt (siehe zum Beispiel [77, 78]). Die Größe g_s kann als Freie Oberflächenenergie pro Spin des *halbunendlichen* Systems interpretiert werden. Die Existenz des Limes (2.29) und damit die mathematische Wohldefiniertheit der Freien Oberflächenenergie konnte mittlerweile ebenfalls rigoros bewiesen werden [79, 80].

Während g_b nur von K und h abhängt, ist g_s darüber hinaus auch eine Funktion der „Oberflächenvariablen“ K_1 und h_1 :

$$g_b = g_b(K, h), \quad g_s = g_s(K, h, K_1, h_1). \quad (2.30)$$

Ähnlich wie g_b die thermodynamischen Volumeneigenschaften beschreibt, kann man aus g_s Informationen über die „Oberflächen-Thermodynamik“ des halbunendlichen Modells gewinnen. Diejenigen Stellen in dem durch K, h, K_1 und h_1 aufgespannten thermodynamischen Parameterraum, an denen g_s singular ist, markieren die Oberflächenphasenübergänge des Systems. Prinzipiell hat man dabei zwei Fälle zu unterscheiden:

- Singularitäten von g_s können an Stellen auftreten, wo g_b selbst analytisch ist. Hierbei handelt es sich um genuine „Oberflächenphasenübergänge“, wo das Volumen anschaulich lediglich die Rolle eines „unbeteiligten Zuschauers“ spielt;
- in der Regel wird g_s aber auch an den Stellen singular sein, wo bereits g_b Singularitäten besitzt, das heißt an den Phasenübergängen des Volumensystems; in diesem Fall könnte man von „volumeninduzierten“ Übergängen des halbunendlichen Systems sprechen.

Wir interessieren uns hier für die Phasenübergänge des halbunendlichen Modells am volumenkritischen Punkt ($K = K_c, h = 0$), die in die zweite Kategorie fallen.

Neben den rein thermodynamischen Oberflächeneigenschaften, die aus g_s folgen, sind ebenso wie beim Volumenmodell auch die Korrelationen des Ordnungsparameters von besonderem Interesse. Hier wird die Anwesenheit von Oberflächen zu einer *Anisotropie* etwa der Zweipunktkorrelationsfunktion führen. Im translationsinvarianten Fall hängt $G^{(2)}(\mathbf{i}, \mathbf{j}; K, h)$ von \mathbf{i} und \mathbf{j}

nur über die Differenz $\mathbf{i} - \mathbf{j}$ ab. Beim halboneindlichen Modell ist $G^{(2)}$ dagegen auch eine Funktion des Abstands der beiden Gitterpunkte \mathbf{i} und \mathbf{j} von der Oberfläche. Am volumenkritischen Punkt erhält man wiederum einen algebraischen Zerfall der Korrelationen mit dem Abstand der beiden Gittervektoren. Allerdings muß man nun zwischen Korrelationen parallel zur Oberfläche und Korrelationen in allen anderen Richtungen unterscheiden. Bezeichnet \mathbf{n} einen festen Gittervektor, so gilt

$$G_{\text{crit}}^{(2)}(\mathbf{i}, \mathbf{i} + r\mathbf{n}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \begin{cases} r^{-(d-2+\eta_{\parallel})}, & \text{falls } \mathbf{n} \text{ parallel zur Oberfläche,} \\ r^{-(d-2+\eta_{\perp})}, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.31)$$

Daß der asymptotische Zerfall der Korrelationen in *allen* Richtungen, die nicht parallel zur Oberfläche sind, durch den gleichen Exponenten η_{\perp} beschrieben wird, sagten erstmals Binder und Hohenberg [81] auf der Basis von Skalenargumenten vorher. Später wurde dies auch durch Renormierungsgruppenrechnungen bestätigt (siehe [3], Seite 190 ff.). Neben η_{\parallel} und η_{\perp} müssen also keine weiteren Exponenten zur Charakterisierung des asymptotischen Verhaltens der Zweipunktkorrelationsfunktion eingeführt werden.

Der erste Schritt, um das oberflächenkritische Verhalten des halboneindlichen Ising-Ferromagneten zu analysieren, ist die Berechnung des Phasendiagramms in Landaunäherung. Hierzu bildet man das Modell auf eine geeignete Kontinuumstheorie ab [81], die die im letzten Abschnitt (Seite 14) vorgestellte ϕ^4 -Theorie verallgemeinert.

Die halboneindliche ϕ^4 -Theorie

Führt man, wie oben angedeutet, eine Kontinuumsnäherung durch, gelangt man schließlich zu einem Ginzburg-Landau-Funktional der folgenden Form:

$$\mathcal{H}_{\text{LG}}[\phi] = \mathcal{H}_b[\phi] + \mathcal{H}_s[\phi]. \quad (2.32)$$

Hierbei repräsentiert $\mathcal{H}_b[\phi]$ den Volumenanteil des Freien-Energie-Funktional, der identisch mit (2.20) ist. Die Oberflächenbeiträge sind hingegen in $\mathcal{H}_s[\phi]$ subsumiert. Beschränkt man sich, den Ergebnissen der Renormierungsgruppenanalyse vorgreifend, auf die für das universelle oberflächenkritische Verhalten relevanten Terme, so gilt

$$\mathcal{H}_s[\phi] = \int_{\partial V} \left(\frac{c_0}{2} \phi^2 - h_1 \phi \right). \quad (2.33)$$

Die Integration in (2.33) erstreckt sich über den Rand ∂V des Systemvolumens V . Der Parameter h_1 ist das Analogon zum reduzierten Oberflächen-

magnetfeld $H_1/(k_B T)$ des Gittermodells, während c_0 ein Maß für die Oberflächenmodifikation der mikroskopischen Wechselwirkungen ist. Explizit findet man etwa für das hyperkubische Gitter [81]:

$$c_0 = 1 - 2(d-1) \frac{J_1 - J}{J} \quad (2.34)$$

Das Vorzeichen von c_0 gibt an, ob die Oberfläche eine größere oder geringere Neigung zur Ausbildung spontaner Ordnung hat als das Volumen. Wenn $c_0 < 0$ ist, wird ferromagnetische Ordnung an der Oberfläche durch eine Absenkung der Freien Energie „belohnt“. Für $c_0 > 0$ zeigt die Oberfläche dagegen eine geringere Ordnungstendenz.

Das Phasendiagramm

Die Analyse der Kontinuumstheorie im Rahmen der Landau- oder Molekularfeldnäherung erlaubt es, die verschiedenen Oberflächenphasenübergänge des halbumendlichen Modells zu identifizieren. Hierzu muß man ein Variationsproblem lösen, nämlich bei vorgegebenen Werten der Parameter r_0 , u_0 , h_0 , c_0 und h_1 dasjenige Ordnungsparameterprofil $\phi = \phi(z)$ bestimmen, das das Freie-Energie-Funktional $\mathcal{H}_{\text{LG}}[\phi]$ minimiert (z ist die Koordinate senkrecht zur Oberfläche).

Bei Abwesenheit äußerer Felder ($H = H_1 = 0$) erhält man das in Abbildung 2.3 dargestellte Oberflächenphasendiagramm des halbumendlichen Ising-Ferromagneten [82], das mittlerweile auch durch Monte-Carlo-Simulationen [83–86] bestätigt wurde und in Raumdimension $d > 2$ qualitativ korrekt ist. Da ein Spin an der Oberfläche mit weniger nächsten Nachbarn wechselwirkt als im Volumen, wird der Ordnungsparameter (also die spontane Magnetisierung) in Oberflächennähe im allgemeinen dem Betrag nach kleiner sein als im Volumen – es sei denn, der Effekt fehlender Nachbarn wird durch eine ausreichend verstärkte Oberflächenkopplung J_1 kompensiert. In Raumdimension $d > 2$ existiert daher ein bestimmter „kritischer“, vom Gittertyp und der Raumdimension d abhängiger Wert ζ_c der Oberflächenverstärkung ζ , mit

$$\zeta = \frac{K_1}{K} = \frac{J_1}{J}, \quad (2.35)$$

so daß für $\zeta > \zeta_c$ die Oberfläche bereits in der ungeordneten Volumenphase spontan ordnet.⁷ In Landaunäherung ist ζ_c durch die Bedingung $c_0 = 0$ bestimmt, insbesondere gilt also für das hyperkubische Gitter $\zeta_c^{\text{MF}} = 1 +$

⁷Für $d = 2$ ist die Oberfläche eindimensional und zeigt keine spontane Ordnung. Für ein eindimensionales System überwiegt nämlich immer der Energie- gegenüber dem Entro-

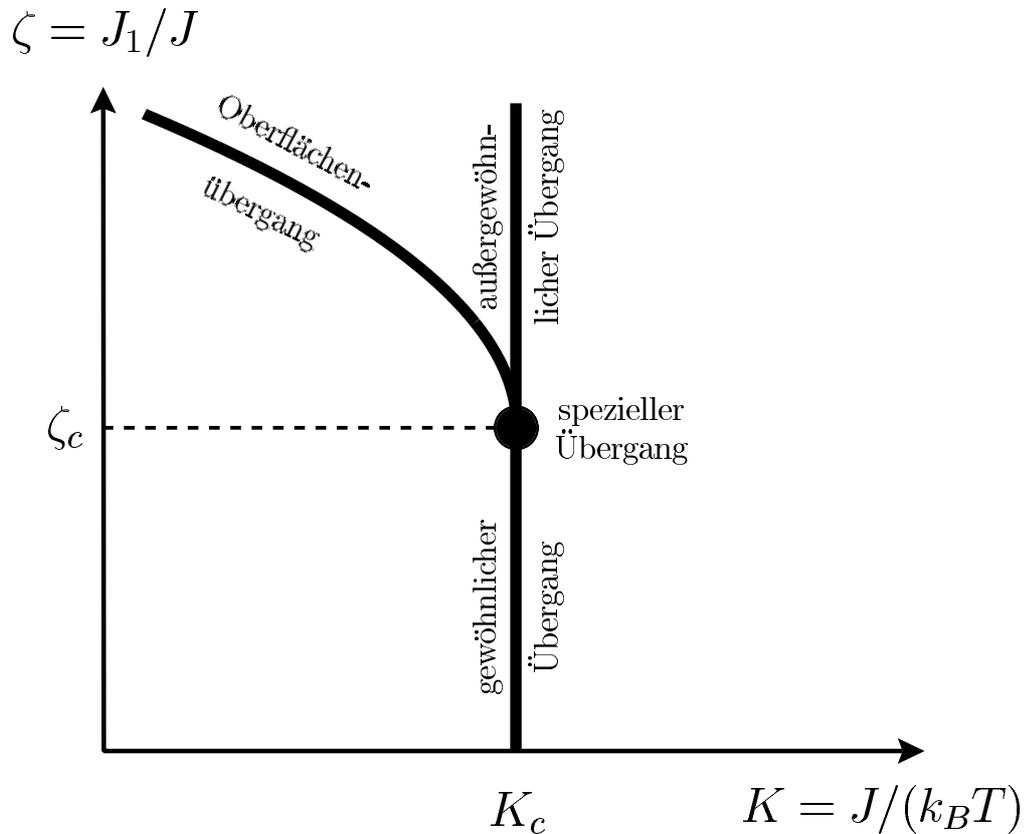


Abbildung 2.3: Phasendiagramm des halbunendlichen Ising-Ferromagneten bei verschwindendem Oberflächenfeld ($H_1 = 0$).

$1/(2(d-1))$). Fluktuationskorrekturen, die in der Landautheorie nicht berücksichtigt werden, führen zu einer Verschiebung dieses Werts. In $d = 3$ findet man in Monte-Carlo-Simulationen $\zeta_c \simeq 1.50$, im Vergleich zu $\zeta_c^{\text{MF}} = 1.25$ [86].

Bei „überkritischer“ Oberflächenverstärkung ($\zeta > \zeta_c$) setzt spontane ferromagnetische Oberflächenordnung bereits bei einer „oberflächenkritischen“ Temperatur $T_{c,s} > T_c$ beziehungsweise einer (von ζ abhängigen) reduzierten Kopplung $K_{c,s} < K_c$ ein. Der entsprechende Phasenübergang ist – in einer leider wenig suggestiven Namensgebung – als *Oberflächenübergang* bekannt und in dem oben (Seite 21) eingeführten Schema der zweiten Kategorie zuzuordnen, wo also das Volumen „unbeteiligt“ ist. Der Oberflächenübergang fällt hinsichtlich seiner kritischen Eigenschaften in die Universalitätsklasse des $(d-1)$ -dimensionalen Ising-Modells.

piebeitrag in der Freien Energie, weshalb thermische Elementaranregungen (sogenannte Domänenwände oder „kinks“) für $T > 0$ jegliche langreichweitige Ordnung zerstören (siehe etwa [87], Seite 349).

Hier interessieren wir uns primär für die Übergänge des halbbunendlichen Systems am volumenkritischen Punkt ($K = K_c$, $H = 0$). Dies sind für $H_1 = 0$ gemäß Abbildung 2.3

- (1) der gewöhnliche Übergang ($\zeta < \zeta_c$),
- (2) der außergewöhnliche Übergang ($\zeta > \zeta_c$), und
- (3) der spezielle Übergang ($\zeta = \zeta_c$).

Bei Anwesenheit eines ordnenden Oberflächenfeldes ($H_1 \neq 0$) durchläuft das System am volumenkritischen Punkt unabhängig vom Wert der Oberflächenverstärkung einen Phasenübergang, der

- (4) normaler Übergang

heißt. Am gewöhnlichen, speziellen und außergewöhnlichen Übergang zeigt das System jeweils ein anderes universelles oberflächenkritisches Verhalten. Die universellen oberflächenkritischen Eigenschaften am normalen Übergang stimmen hingegen mit denjenigen des außergewöhnlichen Übergangs überein. Diese Sachverhalte sollen nun näher erläutert werden.

2.2.2 Der gewöhnliche Übergang

Bei unterkritischer Oberflächenverstärkung ($\zeta < \zeta_c$) ist die Tendenz zur Ordnung an der Oberfläche geringer als im Volumen. Für $T \geq T_c$ (oder $K \leq K_c$) und $H = 0$ verschwindet daher die lokale Spinmagnetisierung im gesamten System: $m_i = \langle S_i \rangle = 0$ für alle Gitterpunkte i . Für $T < T_c$ ist die Oberflächenmagnetisierung m_1 pro Spin dem Betrag nach kleiner als die Volumenmagnetisierung m_{b+} oder m_{b-} . Man erhält m_1 aus der Freien Oberflächenenergie pro Spin g_s gemäß

$$m_1 = -\frac{\partial g_s}{\partial h_1}. \quad (2.36)$$

Da sich lokale oberflächeninduzierte Störungen bis zu einem charakteristischen Abstand von der Größenordnung der Korrelationslänge ξ in das Innere des Systems ausbreiten (Abbildung 2.1), erhält man qualitativ das in Abbildung 2.4a gezeigte Magnetisierungsprofil $m(z)$, wo z die Koordinate senkrecht zur Oberfläche bezeichnet.

Wie die spontane Volumenmagnetisierung m_{b+} , Gleichung (2.15), gehorcht auch m_1 (oder allgemeiner, die lokale Magnetisierung pro Spin in

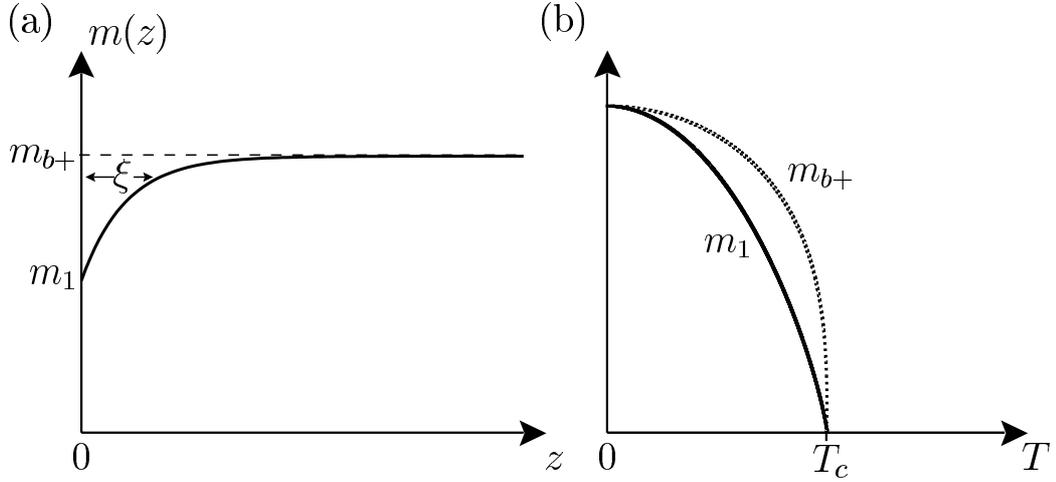


Abbildung 2.4: (a) Qualitativer Verlauf des Magnetisierungsprofils $m(z)$ für $T < T_c$ bei verschwindendem Oberflächenfeld ($H_1 = 0$) und unterkritischer Oberflächenverstärkung ($\zeta < \zeta_c$). (b) Temperaturabhängigkeit der spontanen Oberflächen- und Volumenmagnetisierungen pro Spin, m_1 und m_{b+} .

einem beliebigen, aber *festen* Abstand von der Oberfläche) als Funktion von t asymptotisch einem Potenzgesetz, jedoch mit dem Exponenten β_1 statt β :

$$m_1 = M_{1,-} |t|^{\beta_1}, \quad t \rightarrow 0 - . \quad (2.37)$$

Die Renormierungsgruppenrechnungen sagen für β_1 in Raumdimension $d = 3$ einen Wert von $\beta_1 \simeq 0.8$ vorher [3], in guter Übereinstimmung mit Monte-Carlo-Ergebnissen [83, 88]. Man beachte, daß $\beta_1 > \beta \simeq 0.33$ gilt, so daß für $t \rightarrow 0$ der Betrag von m_1 stets kleiner als die Volumenmagnetisierung ist (Abbildung 2.4b), wie man es auch anschaulich erwartet.

Allgemeiner kann man das Potenzgesetz (2.37) als Konsequenz des Skalenverhaltens des Systems in der Umgebung des kritischen Punkts verstehen, wie es bereits für das Volumenmodell möglich war (Seite 9f.). Auch thermodynamische Oberflächengrößen und Korrelationsfunktionen des halbbunendlichen Systems lassen sich, wie die Renormierungsgruppentheorie bestätigt hat, in Skalenform schreiben. Beispielsweise gilt für den singulären Anteil g_s^{sing} der Freien Oberflächenenergie pro Spin in Verallgemeinerung von (2.4):

$$g_s^{\text{sing}}(t, \mathfrak{h}, \mathfrak{h}_1) = |t|^{2-\alpha_s} \mathfrak{g}_{\pm}(\mathfrak{h}|t|^{-\Delta}, \mathfrak{h}_1|t|^{-\Delta_1}), \quad (2.38)$$

mit den oberflächenkritischen Exponenten α_s und Δ_1 . Dabei hängt das Oberflächenskalenfeld \mathfrak{h}_1 in niedrigster Ordnung linear von H und H_1 ab:

$$\mathfrak{h}_1 = b_{0,1}H + c_{0,1}H_1 + \mathcal{O}(tH, tH_1, H^2, H_1^2). \quad (2.39)$$

Ein weiteres bemerkenswertes Ergebnis der Renormierungsgruppenanalyse des halbunendlichen ϕ^4 -Modells lautet wie folgt. Am gewöhnlichen Übergang können mittels Skalenrelationen *sämtliche* oberflächenkritische Exponenten durch β_1 (oder einen anderen geeigneten oberflächenkritischen Exponenten) und die volumenkritischen Exponenten ausgedrückt werden. Es gibt also in diesem Sinne nur einen unabhängigen oberflächenkritischen Exponenten. Beispielsweise gelten die folgenden Beziehungen [3]:

$$\beta_1 + \Delta_1 = \nu(d-1), \quad \alpha_s = \alpha + \nu = 2 - \nu(d-1). \quad (2.40)$$

Die Exponenten η_{\parallel} und η_{\perp} , Gleichung (2.31), die den algebraischen Zerfall der Korrelationsfunktion beschreiben, folgen aus den Skalenrelationen [3]

$$\beta_1 = \frac{\nu}{2}(d-2 + \eta_{\parallel}), \quad \eta_{\perp} = \frac{\eta + \eta_{\parallel}}{2}. \quad (2.41)$$

2.2.3 Der außergewöhnliche Übergang

Wie oben erläutert (Seite 23), ordnet die Oberfläche im Falle überkritischer Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung ($\zeta > \zeta_c$) bei einer Temperatur $T = T_{c,s} > T_c$ (oder reduzierten Kopplung $K = K_{c,s} < K_c$). Der „Oberflächenübergang“ ($K = K_{c,s}$, $H = H_1 = 0$) trägt, wie ebenfalls bereits angedeutet, alle Züge eines Volumenübergangs eines $(d-1)$ -dimensionalen Systems (mit $d > 2$). Insbesondere verschwindet die Oberflächenmagnetisierung m_1 pro Spin für $T \uparrow T_{c,s}$, das heißt für $t \uparrow t_s = (T_{c,s} - T_c)/T_c$ gemäß

$$m_1 = M_{s,-} |t - t_s|^{\beta^{(d-1)}}, \quad t - t_s \rightarrow 0 -. \quad (2.42)$$

Dabei ist $\beta^{(d-1)}$ der kritische Volumenexponent des $(d-1)$ -dimensionalen Ising-Modells. Für ein System in Raumdimension $d = 3$ ist die Oberfläche zweidimensional. Der Wert von $\beta^{(2)}$ ist in diesem Fall exakt bekannt und beträgt $\beta^{(2)} = 1/8$ [89]. Das Magnetisierungsprofil für Temperaturen T mit $T_c < T < T_{c,s}$ ist schematisch in Abbildung 2.5a dargestellt. Die Magnetisierung fällt vom Wert $m_1 \neq 0$ an der Oberfläche auf der Skala der Korrelationslänge ξ auf den Volumenwert Null ab.

Erniedrigt man die Temperatur weiter, so ordnet bei $T = T_c$ schließlich auch das Volumen, und das halbunendliche System durchläuft den außergewöhnlichen Übergang. Im Unterschied zum gewöhnlichen und zum im nächsten Unterabschnitt behandelten speziellen Übergang verschwindet m_1 am außergewöhnlichen Übergang *nicht*. Asymptotisch lautet das singuläre Verhalten von m_1 als Funktion der reduzierten Temperatur t wie folgt:

$$m_1 = A_{\pm} |t|^{2-\alpha} + a + bt + ct^2 + \dots, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (2.43)$$

Der erste Term beschreibt die führende Singularität von m_1 , mit Amplituden $A_+ \neq A_-$, die ober- und unterhalb des volumenkritischen Punkts verschieden sind. Der Rest sind analytische Hintergrundterme, die in (2.43) bis zur Ordnung t^2 entwickelt wurden, und (nicht gezeigte) weniger singuläre Beiträge. Die Koeffizienten a , b und c sind nichtuniverselle, von systemspezifischen Einzelheiten abhängige Größen. Auch jede der beiden Amplituden A_+ und A_- hängt für sich genommen von mikroskopischen Details ab. Man erwartet aber, daß das Amplitudenverhältnis

$$\mathcal{A} = A_+/A_- \quad (2.44)$$

universell ist. In der Tat stellt sich \mathcal{A} als identisch mit dem Amplitudenverhältnis der volumenspezifischen Wärmekapazität heraus ($\mathcal{A} \simeq 0.53$ in $d = 3$) [10]. Die gesamte Temperaturabhängigkeit von m_1 ist in Abbildung 2.5b skizziert. Man beachte, daß die Singularität am volumenkritischen Punkt sehr schwach ist: wegen $\alpha \simeq 0.1$ in $d = 3$ (siehe [68], Kapitel 28) divergiert erst die zweite Ableitung von m_1 nach t . Eine solche Singularität ist mit bloßem Auge kaum zu erkennen, konnte aber in Computersimulationen einwandfrei nachgewiesen werden [90].

Ähnlich wie am gewöhnlichen Übergang kann man auch für den singulären Anteil der Freien Oberflächenenergie einen Skalenansatz machen [91]:

$$g_s^{\text{sing}}(\mathbf{t}, \mathbf{h}, h_1) = |\mathbf{t}|^{2-\alpha_s} \mathbf{g}_{\pm}(\mathbf{h}|\mathbf{t}|^{-\Delta}, h_1). \quad (2.45)$$

Wollte man analog zu (2.38) oberflächenkritische Exponenten Δ_1 und α_s einführen, müßte man also die Identifikationen $\Delta_1 = 0$ und $\alpha_s = \alpha$ treffen. Es ist leicht zu sehen, daß aus (2.45) die führende $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität von m_1 gemäß (2.43) folgt. Dazu braucht man nur die Argumentation, die im Volumenfall von (2.2) zu (2.4) geführt hat, unter Berücksichtigung von (2.36) nachzuvollziehen. Es ist eines der Charakteristika des außergewöhnlichen Übergangs, daß *alle* oberflächenkritischen Exponenten durch Volumenexponenten ausgedrückt werden können.

Eine phänomenologische Skalentheorie des außergewöhnlichen Übergangs, aus der unter anderem (2.45) folgt, präsentierten als erste Bray und Moore vor über zwanzig Jahren [91]. Diese beruhte auf der (plausibel erscheinenden) Annahme einer Äquivalenz des außergewöhnlichen Übergangs mit dem weiter unten besprochenen sogenannten normalen Übergang – wir werden hierauf noch zurückkommen (Seite 32). Obwohl konkrete feldtheoretische Rechnungen im Einklang mit den Vorhersagen von Bray und Moore waren (hier sind vor allem die Ergebnisse von Diehl und Smock zu nennen [92]), wurde die generelle Gültigkeit ihres Ansatzes bisweilen auch in Zweifel gezogen. Erst vor einigen Jahren konnten Diehl und Burkhardt [10] endgültige Klarheit in

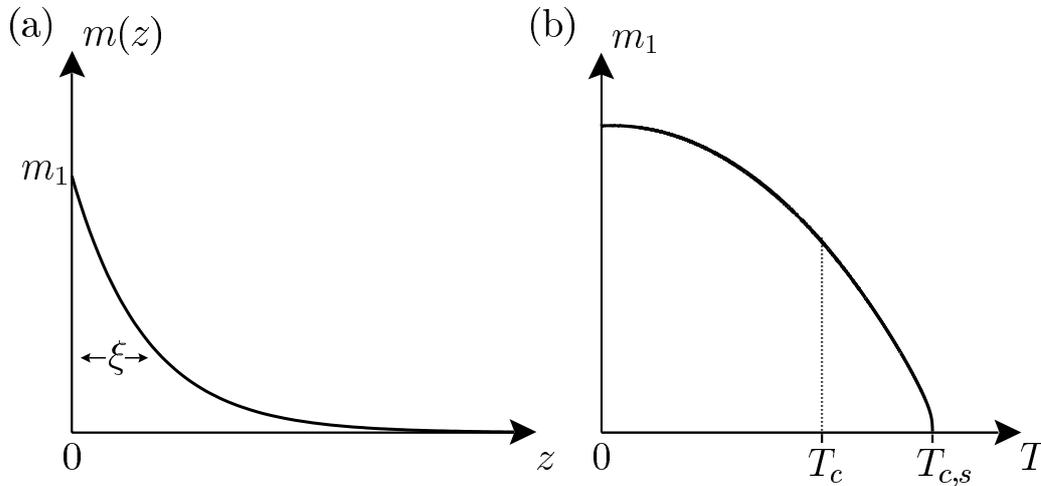


Abbildung 2.5: (a) Magnetisierungsprofil (qualitativ) für Temperaturen $T_c < T < T_{c,s}$ bei verschwindendem Oberflächenfeld $H_1 = 0$ und überkritischer Oberflächenverstärkung ($\zeta > \zeta_c$). (b) Oberflächenmagnetisierung m_1 als Funktion der Temperatur. Die $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität bei $T = T_c$ gemäß (2.43) ist kaum sichtbar (siehe Text). Für $T \uparrow T_{c,s}$ verschwindet m_1 gemäß (2.42). Die gezeigte Kurve gibt das Verhalten für den Fall eines dreidimensionalen Systems ($d = 3$) mit zweidimensionaler Oberfläche wieder, das heißt wir haben für $\beta^{(d-1)}$ den exakt bekannten Wert $\beta^{(2)} = 1/8$ verwendet.

dieser Frage schaffen und mittels sehr allgemeiner Argumente die Korrektheit der Vorstellungen von Bray und Moore bestätigen.

2.2.4 Der spezielle Übergang

Beim speziellen Übergang handelt es sich um einen multikritischen Punkt, an dem verschiedene Linien kontinuierlicher (Oberflächen-) Phasenübergänge zusammentreffen (Abbildung 2.3). Die Oberflächenverstärkung nimmt hier gerade ihren kritischen Wert an ($\zeta = \zeta_c$), und der oben diskutierte „Oberflächenübergang“ bei $T = T_{c,s}$ fällt mit dem Phasenübergang im Volumen zusammen ($T_{c,s} = T_c$ beziehungsweise $K_{c,s} = K_c$).

Anschaulich gesprochen besteht die Eigenart des speziellen Übergangs darin, daß Oberfläche und Volumen *gleichzeitig* kritisch werden, und zwar in dem folgenden Sinne. Bei Annäherung an den volumenkritischen Punkt divergiert die Suszeptibilität $\chi_b^0 = \chi_b^0(K)$,

$$\chi_b^0 = \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{\partial m_b}{\partial h} = - \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{\partial^2 g_b}{\partial h^2}, \quad (2.46)$$

nach einem Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten $\gamma > 0$ und den Amplituden C_{\pm} :

$$\chi_b^0 = C_{\pm}|t|^{-\gamma}, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (2.47)$$

Dieses Verhalten ist eine unmittelbare Konsequenz der Divergenz von ξ . Die Suszeptibilität kann nämlich (bis auf Vorfaktoren) durch ein Integral über die Zweipunktkorrelationsfunktion dargestellt werden (siehe etwa [93], Abschnitt 3.5). Bei Annäherung an den volumenkritischen Punkt werden die Korrelationen so langreichweitig, daß dieses Integral divergiert. Eine zu χ_b^0 korrespondierende Oberflächengröße für das halbumendliche System ist die Oberflächenssuszeptibilität χ_{11}^0 :

$$\chi_{11}^0 = \lim_{\substack{h \rightarrow 0+ \\ h_1 \rightarrow 0}} \frac{\partial m_1}{\partial h_1} = - \lim_{\substack{h \rightarrow 0+ \\ h_1 \rightarrow 0}} \frac{\partial^2 g_s}{\partial h_1^2}. \quad (2.48)$$

Ähnlich wie χ_b^0 läßt sich auch die Oberflächenssuszeptibilität als ein Integral über eine Korrelationsfunktion darstellen, das sich allerdings nur über die $(d-1)$ -dimensionale Oberfläche erstreckt. Am Oberflächenübergang ($K = K_{c,s}$, $H = H_1 = 0$) ist das Volumen nichtkritisch, also χ_b^0 endlich. Da dieser Übergang aber einem Volumenübergang eines $(d-1)$ -dimensionalen Systems äquivalent ist, divergiert χ_{11}^0 für $K \rightarrow K_{c,s}$ nach einem zu (2.47) völlig analogen Potenzgesetz (natürlich mit dem zur Raumdimension $d-1$ gehörigen Volumenexponenten γ). Bei Annäherung an den volumenkritischen Punkt ($K \rightarrow K_c$) zeigt χ_{11}^0 ebenfalls ein Potenzverhalten, das durch einen Oberflächenexponenten γ_{11} und Amplituden $C_{1,\pm}$ charakterisiert werden kann:

$$\chi_{11}^0 = C_{1,\pm}|t|^{-\gamma_{11}}, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (2.49)$$

Am gewöhnlichen und außergewöhnliche Übergang bleibt χ_{11}^0 endlich, das heißt es gilt $\gamma_{11} < 0$. Grob gesagt sind die allein durch den Volumenübergang induzierten, kritischen „Oberflächenkorrelation“ nicht langreichweitig genug, um – wie am Oberflächenübergang – eine Divergenz von χ_{11}^0 zu bewirken. Der spezielle Übergang ist nun dadurch ausgezeichnet, daß *sowohl die Volumen- als auch die Oberflächenssuszeptibilität divergieren* (das heißt $\gamma_{11} > 0$).

Weiter zentrale Erkenntnisse über den speziellen Übergang aus der Renormierungsgruppenanalyse sind die folgenden:

- Die Oberflächenmagnetisierung m_1 verschwindet zwar wie am gewöhnlichen Übergang nach einem Potenzgesetz der Form (2.37), allerdings ist nun $\beta_1 < \beta$ (insbesondere ist für $d = 3$ $\beta_1 \simeq 0.2$). Die Oberflächenmagnetisierung ist also für $t \rightarrow 0-$ im Gegensatz zum gewöhnlichen Übergang (Abbildung 2.4b) dem Betrag nach *größer* als die spontane Volumenmagnetisierung.

- Thermodynamische Größen und Korrelationsfunktionen zeigen auch am speziellen Übergang Skalenverhalten. Der wesentliche Unterschied zum gewöhnlichen und außergewöhnlichen Übergang ist aber, daß die Abweichung $\zeta - \zeta_c$ der Oberflächenverstärkung vom kritischen Wert eine *relevante* Skalenvariable ist. Die Skalenform etwa der Freien Oberflächenenergie ist daher analog zur derjenigen am gewöhnlichen Übergang, Gleichung (2.38), abgesehen davon, daß g_s^{sing} zusätzlich von dem Skalenfeld $(\zeta - \zeta_c)|t|^{-\Phi}$ abhängt, wobei Φ der sogenannte „Crossover-Exponent“ ist.
- Eng mit der Existenz zweier relevanter Oberflächenskalenfelder zusammenhängend gibt es nun *zwei* unabhängige oberflächenkritische Exponenten, etwa β_1 und Φ . Alle anderen oberflächenkritischen Exponenten können wieder über Skalenrelationen durch β_1 , Φ und die Volumenexponenten ausgedrückt werden [3].

Der spezielle Übergang spielte bei der Entwicklung der Renormierungsgruppentheorie oberflächenkritischer Phänomene eine wichtige Rolle und besitzt eine Reihe interessanter Eigenschaften, ist aber in unserer Arbeit von untergeordneter Bedeutung, weshalb wir im folgenden nicht weiter auf ihn eingehen wollen.

2.2.5 Der normale Übergang

Die bisher diskutierten Phasenübergänge des halbunendlichen Systems traten allesamt bei verschwindendem Oberflächenfeld ($H_1 = 0$) auf. Ist dagegen $H_1 \neq 0$, durchläuft das System am volumenkritischen Punkt unabhängig vom Wert der Oberflächenverstärkung ζ den sogenannten normalen Übergang. Ähnlich wie am außergewöhnlichen Übergang verschwindet dabei die Oberflächenmagnetisierung m_1 nicht, und für $T > T_c$ erhält man ein Magnetisierungsprofil von der in Abbildung 2.5a gezeigten Form. Bei $T = T_c$ sollte m_1 eine thermische $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität genau wie am außergewöhnlichen Übergang, Gleichung (2.43), aufweisen:

$$m_1 = A'_\pm |t|^{2-\alpha} + a' + b't + c't^2 + \dots, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (2.50)$$

Die Amplituden A'_\pm , a' , b' und c' haben als nichtuniverselle Größen im allgemeinen andere Werte als in (2.43) und hängen insbesondere von H_1 ab. Allerdings sollte A'_+/A'_- wiederum universell und gleich dem Amplitudenverhältnis der volumenspezifischen Wärmekapazität sein. Da im Unterschied zum außergewöhnlichen Übergang die lokale Ordnung für $T \geq T_c$ nicht spontan durch die Verstärkung der Wechselwirkung an der Oberfläche, sondern

durch das äußere Feld $H_1 \neq 0$ verursacht ist, gibt es kein Gegenstück zum „Oberflächenübergang“. Vielmehr ist m_1 selbst bei einer beliebig hohen Temperatur noch von Null verschieden und verschwindet erst im Limes $T \rightarrow \infty$. Mittels einer Hochtemperaturentwicklung läßt sich leicht die Asymptotik von m_1 für $T \rightarrow \infty$ beweisen [94]:

$$m_1 \propto T^{-2}, \quad T \rightarrow \infty. \quad (2.51)$$

Das obige Hochtemperaturverhalten von m_1 wird auch durch die Molekularfeldtheorie korrekt reproduziert (siehe [23], Seite 85f.). Die gesamte Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmagnetisierung, wie sie aus (2.50) und (2.51) folgt, ist schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

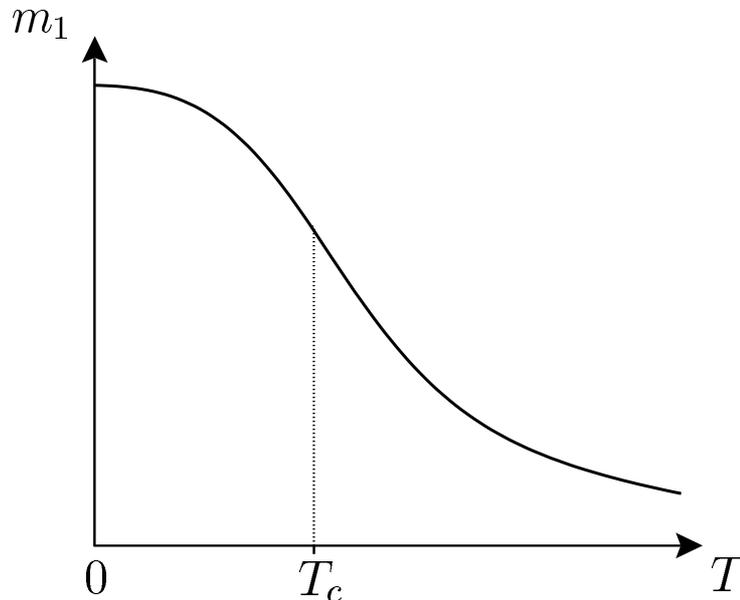


Abbildung 2.6: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmagnetisierung bei nichtverschwindendem Oberflächenfeld $H_1 \neq 0$.

Allgemein erwartet man, daß außergewöhnlicher und normaler Übergang durch das gleiche *universelle* oberflächenkritische Verhalten charakterisiert sind. Diese These bildete den Ausgangspunkt der phänomenologischen Skalentheorie von Bray und Moore (vergleiche Seite 29). Heuristisch gingen Bray und Moore von folgender Überlegung aus. Gemeinsames Merkmal von außergewöhnlichem und normalem Übergang ist die Präsenz einer geordneten Oberfläche am volumenkritischen Punkt. Dabei sollte es gleichgültig sein, ob die Oberflächenordnung spontan erzeugt oder durch ein explizites ordnendes Oberflächenfeld erzwungen wird.

Der – mehr oder weniger exakte – Beweis der Äquivalenz von außergewöhnlichem und normalem Übergang gelang vor einigen Jahren Burkhardt und Diehl [10]. Die Argumentation verlief dabei zum einen auf der Ebene des Gittermodells. Das System mit überkritischer Oberflächenverstärkung ($\zeta > \zeta_c$) und verschwindendem Oberflächenfeld ($H_1 \neq 0$) kann, indem man in der Zustandssumme die Spins der obersten Schicht ausintegriert, auf ein Modell mit unterkritischem Wert von ζ , aber (solange die Oberfläche spontan geordnet ist) *nichtverschwindendem* Oberflächenfeld abgebildet werden. Außerdem konnten die Autoren auch im Rahmen des Kontinuumsmodells (der ϕ^4 -Theorie) den Ursprung der für den außergewöhnlichen und normalen Übergang typischen $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität der Oberflächenmagnetisierung, Gleichung (2.43), genau zurückverfolgen und demonstrieren, warum und in welchem Sinne die Struktur der oberflächenkritischen Singularitäten an den beiden Übergängen bereits durch das volumenkritische Verhalten nahezu vollständig festgelegt wird.

Die Bezeichnung „normaler Übergang“ ist jüngeren Ursprungs und verdient einige Erläuterungen. Eingeführt wurde sie von Diehl auf einen Vorschlag von M.E. Fisher hin [9]. Üblicherweise assoziiert man den normalen Übergang mit der kritischen Adsorption von Flüssigkeiten oder binären Flüssigkeitsmischungen an Wänden oder Grenzflächen. Die Namensgebung soll andeuten, daß unter diesen Umständen das Auftreten eines Oberflächenfeldes, das linear an den Ordnungsparameter koppelt, der Regelfall ist. Bei einer einkomponentigen Flüssigkeit modelliert dieses Feld in stark vereinfachter Form das äußere Wandpotential (sofern dieses kurzreichweitig ist). Bei einer binären Mischung trägt es dagegen der Tatsache Rechnung, daß stets eine der beiden Komponenten bevorzugt an der Wand oder Grenzfläche adsorbiert wird.

Daß der normale Übergang auch in einer binären Legierung, die einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang durchläuft, realisiert werden kann, ist ein neues und überraschendes Resultat unserer Arbeit, da man bislang immer davon ausgegangen ist, daß es in derartigen Systemen ein ordnendes Oberflächenfeld *nicht* geben kann. Auf diese Thematik werden wir später noch genauer eingehen (Seite 42).

2.3 Experimente an Fe₃Al: eine Bestandsaufnahme

Das im vorigen Abschnitt skizzierte Bild der oberflächenkritischen Phänomene spiegelt im wesentlichen den Stand des Wissens zu Beginn der achtziger

Jahre wieder. Es dauerte dann jedoch rund ein Jahrzehnt, bis Fortschritte in der Experimentierkunst erstmals eine genauere Überprüfung der theoretischen Vorhersagen an realen Systemen erlaubten.

In einer Reihe aufsehenerregender Experimente studierten zu Beginn der neunziger Jahre Mailänder, Dosch und andere das oberflächenkritische Verhalten der binären Legierung Fe_3Al mittels evaneszenter Streuung von Röntgenstrahlung [11–14]. Zwar existierten auch zuvor vereinzelte experimentelle Untersuchungen oberflächenmodifizierten kritischen Verhaltens überwiegend magnetischer Systeme. Die eingesetzten Methoden umfaßten dabei im wesentlichen die Streuung niederenergetischer Elektronen (LEED und SPLEED) [95–98] sowie die Elektroneneinfang-Spektroskopie (ECS) [99,100]. Leider konnte die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie nicht völlig überzeugen (siehe die Diskussion in [14], Abschnitt 4.1.1). Es blieb jedoch unklar, ob dies an Unsicherheiten der Messungen oder Mängeln der Theorie liegt.

Als eine Ausnahme in diesem Zusammenhang können allerdings die Messungen an einer Flüssigkeitsmischung zwischen 2,6-Lutidin und Wasser gelten. Unter geschickter Ausnutzung von Benetzungsphänomenen gelang es, eine Abschätzung von β_1 zu erhalten, die in vernünftiger Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für den gewöhnlichen Übergang war [101]. Im Unterschied zu den Messungen an Fe_3Al war aber bei allen früheren Experimenten keine Bestimmung der oberflächennahen kritischen Korrelationen, und damit unter anderem kein „unabhängiger“ Test etwa von Skalenrelationen möglich.

2.3.1 A2–B2- und B2–DO3-Übergang

Das Fe–Al-System stellte nach Meinung der Experimentatoren einen nahezu idealen Kandidaten für Versuche zum oberflächenkritischen Verhalten dar. Das Volumenphasendiagramm weist (im Fe-reichen Teil) zwei kontinuierliche Ordnungs-Unordnungsübergänge auf, den A2–B2- und den B2–DO3-Übergang (Abbildung 2.7). Beide Übergänge fallen in die Universalitätsklasse des dreidimensionalen Ising-Modells.⁸ In der vollständig ungeordneten A2-Phase sind die beiden Teilchensorten A und B (hier also Fe und Al) zufällig über die Gitterplätze des bcc-Gitters verteilt, so daß im thermischen Mittel die Wahrscheinlichkeit p^A ein A- beziehungsweise B-Atom auf dem Gitterplatz \mathbf{i} zu finden, unabhängig von \mathbf{i} und durch die betreffenden mittlere

⁸Zur Begründung kann man sich der Landautheorie bedienen (siehe [102], Seite 402f.). Wie einer der Autoren auf unsere Nachfrage bestätigt hat [103], korrigiert der in [102] angegebene Ausdruck für die Landausche Freie Energie eine frühere Arbeit [104].

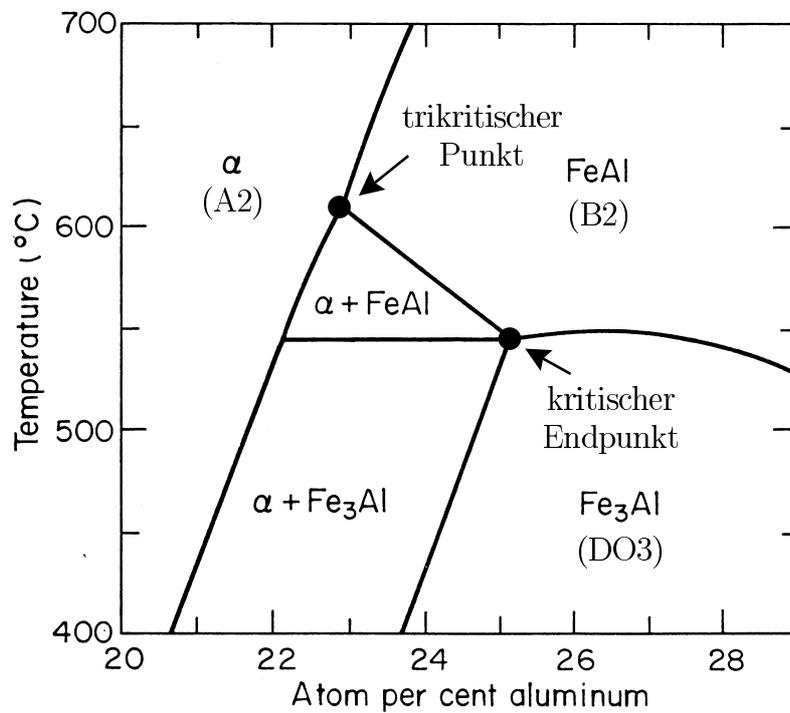


Abbildung 2.7: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Fe-Al-Systems (nach [105]). Am trikritischen Punkt endet die Linie kontinuierlicher A2–B2-Übergänge. Unterhalb der trikritischen Temperatur von etwa 600°C ist der A2–B2-Übergang von erster Ordnung. Die Linie kontinuierlicher B2–DO3-Übergänge trifft die A2–B2- und A2–DO3-Phasengrenzen in einem sogenannten symmetrischen kritischen Endpunkt [106]. Das vollständige Phasendiagramm des Fe-Al-Systems ist noch komplizierter, unter anderem weil auch verschiedene magnetische Ordnungszustände berücksichtigt werden müssen (siehe [107]).

ren Teilchenkonzentrationen c_A und c_B gegeben sind:

$$p_i^A = c_A, \quad p_i^B = c_B \quad \text{für alle Gitterpunkte } i. \quad (2.52)$$

Bei Erniedrigung der Temperatur kann das System – je nach Zusammensetzung – verschiedene Phasenübergänge durchlaufen, in denen die Symmetrie zwischen den Teilgittern, in die das bcc-Gitter zerlegt werden kann, spontan gebrochen wird. Zur quantitativen Charakterisierung der geordneten Zustände betrachten wir die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i^A der A-Atome (völlig analoge Betrachtungen gelten natürlich für p_i^B). Spaltet man das bcc-Gitter in vier fcc-Teilgitter a bis d auf (Abbildung 2.8), so gilt in der

B2-Phase

$$p_i^A = \begin{cases} c_A + \phi, & \text{für } i \text{ in Teilgitter a,c,} \\ c_A - \phi, & \text{für } i \text{ in Teilgitter b,d,} \end{cases} \quad (2.53)$$

mit dem B2-Ordnungsparameter $\phi \neq 0$. Effektiv zerfällt das bcc-Gitter also in zwei einfach-kubische Teilgitter, von denen das eine mit Eisen und das andere mit Aluminium angereichert ist (im Vergleich zur mittleren Konzentration der jeweiligen Teilchensorte).

Am B2-DO3-Übergang findet eine weitere spontane Symmetriebrechung statt, und zwar auf demjenigen der beiden einfach-kubischen Teilgitter der B2-Phase, das mit Aluminium angereichert ist (Abbildung 2.8). Mit den Bezeichnungen wie in (2.53) ist Al auf den fcc-Teilgittern b,d beziehungsweise a,c angereichert, wenn $\phi > 0$ beziehungsweise $\phi < 0$ gilt. Für $\phi > 0$ tritt die Symmetriebrechung also auf den Teilgittern b,d auf, und in der DO3-Phase gilt

$$p_i^A = \begin{cases} c_A + \phi, & \text{für } i \text{ in Teilgitter a,c,} \\ c_A - \phi + \Psi, & \text{für } i \text{ in Teilgitter b,} \\ c_A - \phi - \Psi, & \text{für } i \text{ in Teilgitter d,} \end{cases} \quad (2.54)$$

mit dem DO3-Ordnungsparameter $\Psi \neq 0$.

Bei einer Aluminiumkonzentration von etwa $c_{Al} = 0.29$, wie sie der in den Experimenten von Mailänder et al. verwendete Einkristall aufwies, beträgt die kritische Temperatur des A2-B2-Übergangs über 1000°C . Solche hohen Temperaturen bringen für die Messungen erhebliche Schwierigkeiten mit sich. Aus diesem Grund beschränkten sich Mailänder et al. bei ihren Experimenten auf den B2-DO3-Übergang, der bei der gegebenen Zusammensetzung eine kritische Temperatur von etwa 500°C besitzt.

2.3.2 Theoretische Erwartungen

Viele Eigenschaften binärer Legierungen – insbesondere Ordnungsphänomene und Phasenumwandlungen – lassen sich sehr gut mittels *Gittergasmodellen* erklären [28]. Die statistischen Variablen eines solchen Modells sind die Besetzungszahlen n_i^σ mit $\sigma \in \{A, B\}$, die definiert sind durch

$$n_i^\sigma = \begin{cases} 1, & \text{falls Gitterpunkt } i \text{ durch ein } \sigma\text{-Atom besetzt ist,} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.55)$$

Im einfachsten Fall nimmt man an, daß sich die Energie einer gegebenen Teilchenkonfiguration $\{n_i^A, n_i^B\}$ als Summe von Paarwechselwirkungen schreiben

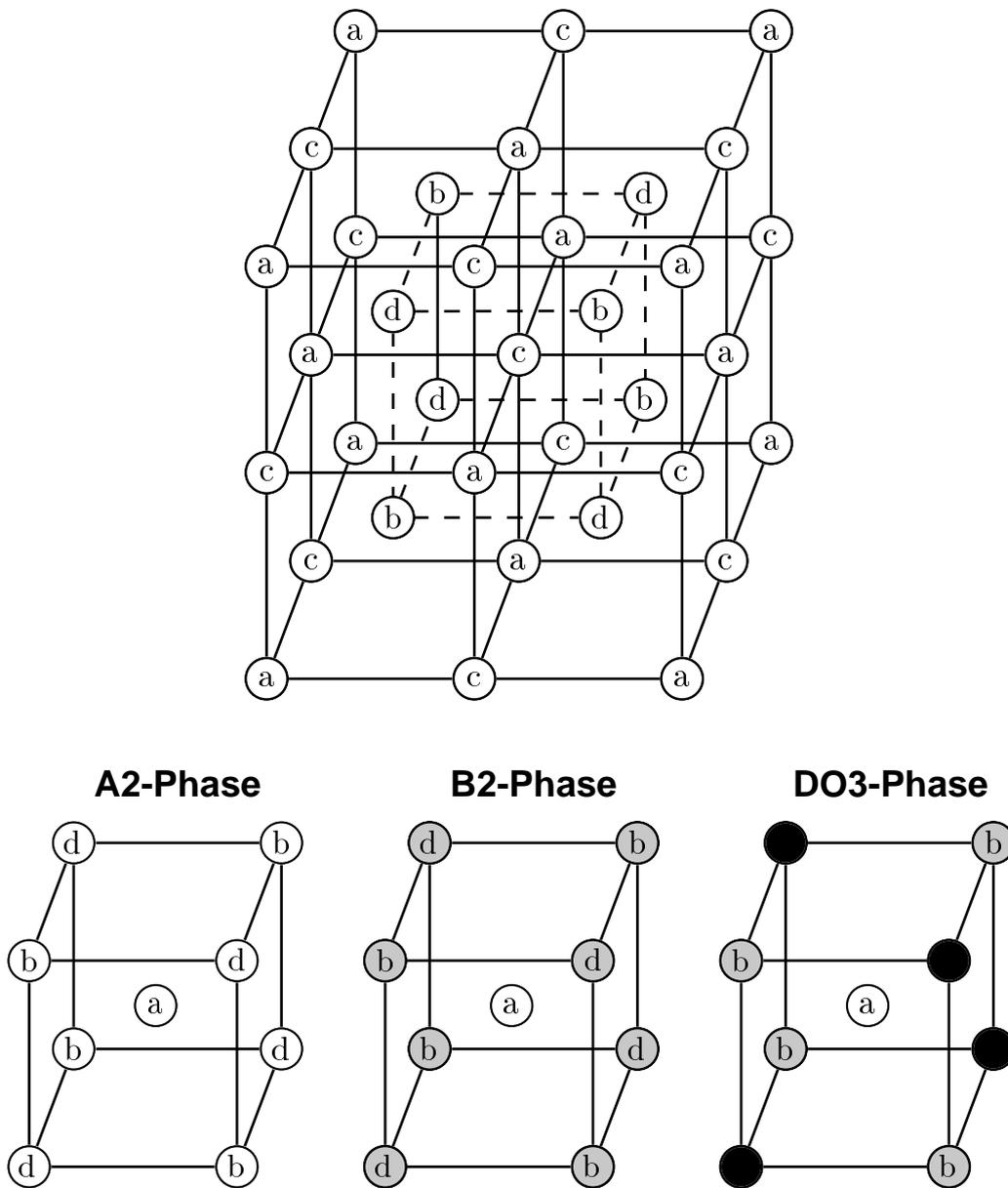


Abbildung 2.8: Volumenphasen einer Fe–Al-Legierung (im eisenreichen Teil des Phasendiagramms). Das bcc-Gitter kann in vier kubisch-flächenzentrierte (fcc-) Untergitter a bis d zerlegt werden. In der A2-Phase sind sämtliche Gitterplätze äquivalent: die Wahrscheinlichkeit, auf einem Gitterpunkt i ein Fe- (oder Al-) Atom zu finden, ist für alle i gleich. In der B2- und DO3-Phase ist die Symmetrie zwischen den Teilgittern dagegen spontan gebrochen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten hängen dann von jeweiligen Teilgitter ab (angedeutet durch unterschiedliche Schattierungen).

läßt:⁹

$$E_{\text{Konf}}\{n_{\mathbf{i}}^{\text{A}}, n_{\mathbf{i}}^{\text{B}}\} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \tau \in \{\text{A}, \text{B}\}} \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{j}} \epsilon_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\sigma\tau} n_{\mathbf{i}}^{\sigma} n_{\mathbf{j}}^{\tau}. \quad (2.56)$$

Dabei ist $\epsilon_{\mathbf{i}\mathbf{j}}^{\sigma\tau}$ die Wechselwirkungsenergie zwischen einem σ -Atom am Gitterpunkt \mathbf{i} und einem τ -Atom am Gitterpunkt \mathbf{j} . Da in (2.56) über \mathbf{i} und \mathbf{j} unabhängig summiert wird, taucht jedes Paar von Gitterpunkten genau zweimal in der Summation auf, was durch den Faktor $1/2$ kompensiert wird. Wir gehen im folgenden von einem großkanonischen Ensemble aus. Mit den chemischen Potentialen μ_{A} und μ_{B} für A- beziehungsweise B-Atome lautet dann der Gittergas-Hamiltonian:

$$\mathcal{H}_{\text{Gittergas}}\{n_{\mathbf{i}}^{\text{A}}, n_{\mathbf{i}}^{\text{B}}\} = E_{\text{Konf}}\{n_{\mathbf{i}}^{\text{A}}, n_{\mathbf{i}}^{\text{B}}\} - \mu_{\text{A}} \sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}}^{\text{A}} - \mu_{\text{B}} \sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}}^{\text{B}}. \quad (2.57)$$

Die oben betrachteten Besetzungswahrscheinlichkeiten p^{A} und p^{B} sind die thermischen Erwartungswerte der $n_{\mathbf{i}}^{\sigma}$:

$$p_{\mathbf{i}}^{\sigma} = \langle n_{\mathbf{i}}^{\sigma} \rangle, \quad \sigma \in \{\text{A}, \text{B}\}. \quad (2.58)$$

Vom Gittergas- zum Ising-Modell

Bei Vernachlässigung von Leerstellen ist jeder Gitterpunkt entweder durch ein A- oder ein B-Atom besetzt. Es gilt daher

$$n_{\mathbf{i}}^{\text{A}} + n_{\mathbf{i}}^{\text{B}} = 1. \quad (2.59)$$

In diesem Fall ist das Gittergasmodell leicht auf das Ising-Modell abbildbar, da man die Besetzung eines beliebigen Gitterpunkts durch eine zweiwertige Ising-Spinvariable $S_{\mathbf{i}}$ beschreiben kann. Definiert man $S_{\mathbf{i}} = 1$ beziehungsweise $S_{\mathbf{i}} = -1$, falls sich ein A- beziehungsweise ein B-Atom bei \mathbf{i} befindet, hat man den folgenden Zusammenhang mit den ursprünglichen Besetzungsvariablen:

$$n_{\mathbf{i}}^{\text{A}} = \frac{1}{2}(1 + S_{\mathbf{i}}), \quad n_{\mathbf{i}}^{\text{B}} = \frac{1}{2}(1 - S_{\mathbf{i}}). \quad (2.60)$$

⁹Wir betrachten hier nur das elementarste Modell für Ordnungsphänomene in Legierungen, wo ausschließlich die Konfigurationsfreiheitsgrade berücksichtigt werden. Im allgemeinen muß natürlich noch eine Reihe anderer Beiträge zur Gesamtenergie berücksichtigt werden. Wenn man etwa ein A-Atom an einem Gitterpunkt durch ein B-Atom ersetzt, wird das Gitter in einer bestimmten Weise deformiert. Diese (und andere Effekte) führen zu elastischen Beiträgen im Energie-Funktional und spielen für die Physik von Legierungen häufig eine große Rolle.

Dementsprechend lassen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten p^A und p^B durch die lokale Magnetisierung $m_i = \langle S_i \rangle$ ausdrücken:

$$p_i^A = \frac{1}{2}(1 + m_i), \quad p_i^B = \frac{1}{2}(1 - m_i) \quad (2.61)$$

Der Gittergas-Hamiltonian (2.57) schreibt sich, bis auf eine von der Teilchenkonfiguration unabhängige Konstante, in den Ising-Variablen als¹⁰

$$\mathcal{H}\{S_i\} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i, \quad (2.62)$$

mit den Kopplungskonstanten

$$J_{ij} = \frac{1}{4} (2\epsilon_{ij}^{AB} - \epsilon_{ij}^{AA} - \epsilon_{ij}^{BB}), \quad (2.63)$$

und den lokalen Magnetfeldern

$$H_i = \frac{1}{2}(\mu_A - \mu_B) + \frac{1}{2} \sum_j (\epsilon_{ij}^{AA} - \epsilon_{ij}^{BB}). \quad (2.64)$$

Für ein unendlich ausgedehntes Gitter ist H_i unabhängig von i und im wesentlichen ein Maß für die chemische Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilchensorten. Die Ising-Kopplungskonstanten J_{ij} können je nach den Werten der Wechselwirkungsparametern $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau}$ ferro- ($J_{ij} > 0$) oder antiferromagnetisch ($J_{ij} < 0$) sein. Im ersten Fall ist die Besetzung der Gitterpunkte i, j durch Atome *gleichen* Typs energetisch bevorzugt (AA oder BB), ansonsten sitzen an i, j vorzugsweise Atome verschiedenen Typs. Eine Legierung mit Tendenz zur Gitterplatzordnung muß stets antiferromagnetischen Wechselwirkungen enthalten. Legierungen, die zur Segregation der beiden Komponenten neigen, sind dagegen durch ferromagnetische Wechselwirkungen dominiert.

Die Größen $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau}$ sind als „effektive“ Wechselwirkungsparameter zu verstehen. Die Vorhersage von deren Werten mittels ab-initio-Methoden liefert darauf hinaus, die elektronische Struktur (Bandstruktur) der binären Legierung zu bestimmen. Dies ist eine schwierige Aufgabe der Festkörperphysik, da man nicht mehr wie im Falle eines (idealen) Kristalls aus einer einzigen Atomsorte (oder eines Bravais-Gitters mit einer festen Basis aus mehreren Atomen) von einem gitterperiodischen Potential ausgehen kann. Vielmehr hängt das Einteilchenpotential, in dem sich die Elektronen bewegen, von der Konfiguration der Atome auf dem Gitter ab. Im Falle der A2-Phase, wo

¹⁰Bei der Herleitung von (2.62) wurde $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau} = \epsilon_{ji}^{\sigma\tau}$ und $\epsilon_{ij}^{AB} = \epsilon_{ji}^{BA}$ verwendet.

die beiden Komponenten statistisch auf dem Gitter verteilt sind (vergleiche Seite 34), hat man es mit einem reinen Zufallspotential zu tun. Trotz dieser Schwierigkeiten erzielte man in der Vergangenheit Fortschritte bei der Rechtfertigung von Gittergasmodellen wie (2.57) und der Berechnung der effektiven Wechselwirkungsparameter, wobei sich Ansätze auf der Basis der „Coherent Potential Approximation“ (CPA) als besonders erfolgreich erwiesen haben (siehe etwa [28], Kapitel 6). Diese Fragen sind für uns jedoch nicht von weiterem Interesse, da universelle kritische Eigenschaften ohnehin nicht von den präzisen Werten der Wechselwirkungsparameter abhängen sollten. Wir fassen die $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau}$ daher als durch mikroskopische Details bestimmte, nicht-universelle Materialparameter auf.

Im Hinblick auf das halbumendliche System mit Oberfläche sind zunächst die folgenden Punkte zu beachten:

- An einer Festkörperoberfläche sind die elektronischen (und andere) Eigenschaften des Systems im allgemeinen modifiziert. Dies gilt daher auch für die Wechselwirkungsparameter $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau}$, wenn die Gitterpunkte \mathbf{i} und \mathbf{j} der Oberfläche nahe kommen. Eine genaue Vorhersage, wie diese Parameter abgeändert sind, ist noch komplizierter als deren Berechnung für den Volumenkristall. Die Oberflächenmodifikation der Wechselwirkung ist materialabhängig und nichtuniversell und kann daher als mehr oder weniger „zufällig“ angesehen werden. Insbesondere kann man also nicht mehr von vornherein absehen, ob (und um welchen Betrag) die Kopplungskonstanten des Ising-Modells (2.62) an der Oberfläche verstärkt oder abgeschwächt sind.¹¹
- Das Magnetfeld H_1 , Gleichung (2.64), weicht an der Oberfläche im allgemeinen von seinem Volumenwert H ab, und zwar einerseits aufgrund eines „geometrischen“ Effekts (ein Gitterpunkt an der Oberfläche hat weniger nächste, übernächste, ... Nachbarn als sein Gegenstück im Volumen), zum anderen wegen der Oberflächenmodifikation der Wechselwirkung. Insbesondere wird *immer ein nichtverschwindendes homogenes Oberflächenmagnetfeld* $H_1 \neq 0$ auftreten. Je nach Reichweite der Wechselwirkung sind auch weitere lokale Felder H_2, H_3, \dots möglich, die auf die Spins der zweiten, dritten, ... Schicht parallel zur Oberfläche wirken. Wir betrachten im folgenden nur H_1 und setzen $H_2 = H_3 = \dots = 0$ voraus. Völlig analoge Überlegungen gelten aber

¹¹Explizite Rechnungen für bestimmte Legierungstypen deuteten – in der Sprechweise der oberflächenkritischen Phänomene – die Möglichkeit einer überkritischen Verstärkung der Wechselwirkungen an der Oberfläche an [108, 109]. Dieses Ergebnis beruht jedoch auf einer Reihe vereinfachender Annahmen und kann daher nicht unbedingt als repräsentativ angesehen werden.

auch, wenn weitere Schichtfelder H_2, H_3, \dots zu berücksichtigen wären. Anschaulich reguliert H_1 die Konzentrationen der beiden Komponenten an der Oberfläche und damit die Oberflächensegregation der Legierung (vergleiche Seite 3). Die Bemerkungen über die Oberflächenmodifikation der Wechselwirkungen implizieren, daß eine ab-initio-Berechnung von H_1 schwierig ist. Sogar die korrekte Vorhersage des Vorzeichens von H_1 (und damit, welche Komponente an der Oberfläche angereichert ist) stellt ein ungelöstes Problem dar.¹² In unserem Zusammenhang empfiehlt es sich jedoch, wiederum einen pragmatischen Standpunkt einzunehmen und das Segregationsfeld H_1 ähnlich wie die Kopplungskonstanten $\epsilon_{ij}^{\sigma\tau}$ als nichtuniversellen Materialparameter aufzufassen.

Binäre Legierungen, die einen Ordnungs-Unordnungsübergang aufweisen, werden durch Ising-Antiferromagneten modelliert. Die im letzten Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zum universellen oberflächenkritischen Verhalten des Ising-Ferromagneten lassen sich sinngemäß auf den antiferromagnetischen Fall übertragen. Insbesondere sollte es also wieder vier mögliche Übergänge des halbunendlichen Systems am volumenkritischen Punkt geben: den gewöhnlichen, speziellen, außergewöhnlichen und normalen Übergang. Welcher Übergang konkret realisiert ist, hängt wie beim Ferromagneten von der Stärke der Wechselwirkung an der Oberfläche (im Vergleich zum Volumen), aber auch der Anwesenheit eines expliziten ordnenden Oberflächenfeldes ab. An dieser Stelle erscheint es angebracht, auf einen wichtigen Unterschied zwischen Ferro- und Antiferromagnet hinzuweisen, der für das weitere Verständnis unserer Arbeit wichtig ist: nämlich die völlig unterschiedliche Rolle, die die homogenen Volumen- und Oberflächenmagnetfelder H und H_1 in beiden Fällen spielen.

Ord nende und nichtordnende Felder

Die geordnete Volumenphase des Ising-Ferromagneten ist durch eine nicht-verschwindende spontane Magnetisierung charakterisiert, die demnach den Ordnungsparameter des Übergangs bildet (siehe Seite 12). Ein (homogenes) Volumenmagnetfeld H koppelt linear an die Magnetisierung und wird daher

¹²Das bisher eingeführte Modell trägt außerdem nicht der Möglichkeit unterschiedlicher Oberflächenspannungen der beiden Komponenten (unter anderem wegen verschiedener Atomradien) Rechnung. Solche Effekte sind aber meist stark ausgeprägt und müssen im Rahmen des Gittergasmodells durch zusätzliche Beiträge zum Oberflächenfeld H_1 berücksichtigt werden, die dann ebenfalls durch eine mikroskopische Theorie vorherzusagen wären. Einen aktuellen Überblick über theoretische Zugänge zur Oberflächensegregation und konkrete Modellrechnungen findet sich in [110].

als *ordnendes Feld* bezeichnet. Analog ist H_1 das zur Oberflächenmagnetisierung konjugierte Feld, und kann daher als ordnendes Oberflächenfeld angesehen werden.

Hingegen zeichnet sich ein antiferromagnetisch geordneter Zustand durch eine räumlich variierende Magnetisierung aus, die auf den einzelnen Teilgittern unterschiedliche Werte annimmt. Der Ordnungsparameter mißt dann die Größe der Aufspaltung der Magnetisierung (oder gleichbedeutend, der Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden Atomsorten) auf den Teilgittern, auf denen die spontane Symmetriebrechung stattfindet, siehe etwa (2.53) und (2.54). Felder, die an den Ordnungsparameter koppeln, müssen räumlich inhomogen sein, also etwa im Fall des A2-B2-Übergangs auf den beiden einfach-kubischen Teilgittern der B2-Phase (Abbildung 2.8) entgegengesetztes Vorzeichen haben. *Ordnende Felder sind beim Antiferromagneten also durch „alternierende“ (oder „staggered“) Magnetfelder gegeben.* Zur Unterscheidung von den homogenen Magnetfeldern H und H_1 bezeichnen wir ein äußeres alternierendes Volumen- beziehungsweise Oberflächenfeld mit H^\dagger beziehungsweise H_1^\dagger . Im Legierungsbild entsprechen derartige Felder räumlich variierenden chemischen Potentialen, deren Wert vom jeweiligen Teilgitter abhängt. Es leuchtet sowohl aus Sicht der Theorie ein, und ist auch im Einklang mit allen bislang gemachten experimentellen Beobachtungen, daß es ordnende Volumenfelder in Legierungen nicht gibt. Die Existenz solcher Felder würde einen Mechanismus auf mikroskopischer Ebene voraussetzen, der die Gitterplätze eines Teilgitters vor denjenigen eines anderen auszeichnet. Ein solcher Mechanismus ist aber nicht bekannt. Es ist das Charakteristikum von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen, daß die Symmetrie zwischen verschiedenen Teilgittern *spontan* gebrochen wird, nämlich aufgrund der Wechselwirkungen, die Atomkonfigurationen mit unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten auf den Teilgittern energetisch bevorzugen. Mit der gleichen Begründung ist man bisher davon ausgegangen, daß es ordnende Felder auch nicht lokal an der Oberfläche geben kann.

Die homogenen Magnetfelder H und H_1 haben beim Ising-Antiferromagneten die Bedeutung sogenannter *nichtordnender Felder*. Obwohl diese nicht unmittelbar an den Ordnungsparameter koppeln, sondern an die homogene Oberflächen- oder Volumenmagnetisierung, sind sie aus physikalischer Sicht nicht unwichtig, bestimmt doch H , das im wesentlichen als chemische Potentialdifferenz der beiden Teilchensorten interpretiert werden kann, die Volumenzusammensetzung der Legierung und das Zusammenspiel von H und H_1 die Oberflächensegregation. Thermodynamische Zustandsgrößen wie etwa die Freie (Oberflächen-) Energie werden natürlich von H (und H_1) abhängen. Wie die nichtordnenden Felder im Kontext kritischer Phänomene zu behandeln sind, ist seit längerem bekannt. Grob gesprochen handelt es sich im Re-

normierungsgruppenbild um irrelevante Variablen, die also die universellen kritischen Eigenschaften nicht beeinflussen. Neue Effekte ergeben sich jedoch, wenn die den nichtordnenden Feldern konjugierten nichtordnenden Dichten (wie die besagte homogene Volumenmagnetisierung) bestimmten Nebenbedingungen (typischerweise Erhaltungssätzen) unterworfen sind. Dann kommt es zu einer (in der Regel nur kleinen) Abänderung der kritischen Exponenten, der sogenannten Fisher-Renormierung [111]. Dieses Phänomen ist heute sehr gut verstanden.

Geht man gemäß der obigen Überlegungen von der Abwesenheit eines ordnenden Oberflächenfeldes aus, sollte die binäre Legierung (beziehungsweise der sie modellierende Ising-Antiferromagnet) nur noch den gewöhnlichen, speziellen oder außergewöhnlichen Übergang am volumenkritischen Punkt durchlaufen können. Für eine Realisierung des speziellen Übergangs müßten allerdings die Wechselwirkung an der Oberfläche und im Volumen sehr genau aufeinander abgestimmt sein, was nur aufgrund eines „glücklichen Zufalls“ möglich wäre.¹³ Als wahrscheinlichste Alternativen bleiben nach dieser Argumentation also der gewöhnliche und der außergewöhnliche Übergang übrig. Welcher hiervon für eine gegebene Legierung auftritt, ist aufgrund der Unkenntnis der mikroskopischen Wechselwirkungsparameter nicht vorhersehbar, sondern muß sich im Experiment erweisen.

2.3.3 Experimenteller Befund

Die an Fe₃Al durchgeführten Streuexperimente nutzen die Tatsache aus, daß gewöhnliche Materie für Röntgenstrahlung optisch dünner ist als das Vakuum, also einen (allerdings nur geringfügig) kleineren Brechungsindex als Eins besitzt. Richtet man daher einen Röntgenstrahl aus dem Vakuum unter streifenden Einfall auf eine Festkörperoberfläche, kommt es zur Totalreflexion. Neben dem spekulär reflektierten Strahl dringt dabei auch ein evaneszentes Wellenfeld in den Festkörper ein, dessen Amplitude exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche gedämpft ist. Dieses evaneszente Wellenfeld unterliegt nun der Streuung im Festkörper. Die gestreuten Wellen lassen sich abseits des spekulären Hauptstrahls mit geeigneten Detektoren nachweisen. Allerdings ist die Intensität des Streusignals so gering, daß der Einsatz hochbrillanter Strahlung, wie sie in den letzten Jahrzehnten durch Synchrotronbeschleuniger

¹³Strenggenommen müßten die Oberflächenwechselwirkungen sogar *exakt* bestimmte Werte annehmen. Wenn die Oberflächenwechselwirkungen allerdings ihren „kritischen“ Werten hinreichend nahe kommen, könnte man zunächst noch Signaturen des speziellen Übergangs erkennen, ehe man sehr nahe am volumenkritischen Punkt einen „Crossover“ zum Verhalten des gewöhnlichen oder außergewöhnlichen Übergangs beobachtet.

zunehmend zur Verfügung gestellt wurde, zwingend erforderlich ist.¹⁴ Selbst dann liegen jedoch die Meßperioden typischerweise bei mehreren Wochen, um eine gute Statistik und saubere Trennung von der störenden Untergrundstrahlung zu erhalten. Darüber hinaus stellen derartige Experimente höchste Anforderungen an die Probenpräparation und -behandlung sowie die verwendete Ultrahochvakuumtechnik (für apparative Details sei auf [14], Kapitel 2, verwiesen).

Aus dem evaneszenten Streusignal kann man, ähnlich wie bei Experimenten an Volumenkristallen, zum einen Informationen über die langreichweitige Oberflächenordnung (genauer, die Fourier-Laplace-Transformierte des Ordnungsparameterprofils) gewinnen, indem man die Intensität des betreffenden Überstruktureflexes mißt. Andererseits liefert die diffuse Hintergrundstreuung Aussagen über die oberflächennahen Korrelationen.¹⁵ Damit lassen sich, im Unterschied zu früheren Messungen an magnetischen Systemen, mindestens *zwei* oberflächenkritische Exponenten (etwa β_1 und $\eta_{||}$) in *unabhängigen* Messungen bestimmen und so von der Theorie vorhergesagte Skalenrelationen überprüfen.

Ein weiterer Vorteil der Methode besteht in der Möglichkeit, die Oberflächensensitivität der Messung gezielt zu kontrollieren. Durch Variation des Einfallswinkels läßt sich nämlich die Eindringtiefe des evaneszenten Wellenfeldes, und daher die Dicke der abgetasteten Oberflächenschicht in weiten Grenzen verändern (in den Experimenten zwischen 30...120Å). Auf diese Weise kann beispielsweise der Umschlag von einem oberflächendominierten zum volumenbestimmten kritischen Verhalten beobachtet werden.

Die zentralen Ergebnisse der Experimente lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die gemessenen oberflächenkritischen Exponenten stimmten überraschend gut mit den theoretischen Vorhersagen für die Oberflächenuniversalitätsklasse des *gewöhnlichen* Übergangs überein. Insbesondere waren theoretisch vorhergesagte Skalenrelationen im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt.
- Bei $T = T_c \simeq 270K$, bis hin zu den höchsten untersuchten Temperaturen von $T_c + 16K$, konnten Signaturen einer zwar schwachen,

¹⁴Weitere, um bis zu zehn Größenordnung leistungsstärkere Quellen (sogenannte Freielektronen-Laser oder X-FELs), die ganz neue experimentelle Möglichkeiten eröffnen würden, sind derzeit sowohl im Rahmen des TESLA-Projekts des Deutschen-Elektronen-Synchrotrons (DESY), Hamburg, als auch an der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) in Planung [112, 113].

¹⁵Dem interessierten Leser sei als eine aktuelle und umfassende Darstellung der Theorie der evaneszenten Röntgen- und Neutronenstreuung der Übersichtsartikel [114] empfohlen.

aber nichtverschwindenden langreichweitigen Oberflächenordnung festgestellt werden.

Dieser Befund ist nicht ohne weiteres mit dem im letzten Abschnitt entwickelten Bild der oberflächenkritischen Phänomene verträglich. Im Falle des gewöhnlichen Übergangs sollte das Ordnungsparameterprofil für $T \geq T_c$ verschwinden und daher keine Persistenz von Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase beobachtet werden. Letztere würde vielmehr eher auf die Realisierung des außergewöhnlichen Übergangs hindeuten. Dann dürfte man aber nicht die oberflächenkritischen Exponenten des gewöhnlichen Übergangs messen.

Erste Erklärungsansätze

Ein Ausweg aus diesem Dilemma besteht in der Annahme eines „Crossover“-Szenarios zwischen gewöhnlichem und normalem Übergang. Voraussetzung hierfür wäre die Existenz eines *schwachen* ordnenden Oberflächenfeldes bei gleichzeitig *unterkritischer* Verstärkung der Oberflächenwechselwirkungen, so daß also die Oberfläche eine geringere Tendenz zur Ausbildung spontaner Ordnung hat als das Volumen. In diesem Fall würde man erst sehr nahe am kritischen Punkt – möglicherweise in einem experimentell nicht mehr zugänglichen Bereich – das asymptotische Verhalten des normalen Übergangs feststellen. In etwas größerem Abstand vom kritischen Punkt können die Meßdaten dagegen, je nachdem, welche Observable betrachtet wird, unter Umständen sehr gut an theoretische Vorhersagen für den gewöhnlichen Übergang angefügt werden. Völlig unklar bleibt dabei aber der Ursprung des ordnenden Oberflächenfeldes, nachdem nach den Ausführungen des letzten Abschnitts ein solches Feld in einer Legierung nicht existieren dürfte.

Wie bereits in der Einführung angedeutet (Seite 4), brachte Dosch noch eine weitere Ursache für die Persistenz von Oberflächenordnung ins Spiel, nämlich die Oberflächensegregation. Seine Argumentation baute auf das Volumenphasendiagramm und die Konzentrationsabhängigkeit der Übergangstemperatur auf. Messungen mittels Ionenstreuung [17] zeigten in der Tat sehr stark ausgeprägte Segregationseffekte an der Oberfläche der Fe₃Al-Legierung: die oberste Schicht bestand fast vollständig aus Al-Atomen. Weiterhin konnte man in den nachfolgenden Gitterebenen parallel zur Oberfläche ein oszillierendes Segregationsprofil nachweisen, mit einer Fe-Anreicherung in der zweiten Schicht, einer Al-Anreicherung in der dritten und so weiter. Aus Sicht der Theorie ist festzuhalten, daß man bislang den Einfluß der Oberflächensegregation auf das kritische Verhalten noch nicht berücksichtigt hat. Auf der anderen Seite lassen sich Segregationsphänomene mit den oben vorgestellten Gittergasmodellen beziehungsweise Ising-Antiferromagneten recht

erfolgreich beschreiben, wenn man die Modellparameter geeignet wählt, so daß sich ein solcher Einfluß – so er denn existiert – auch theoretisch verstehen lassen müßte.

2.4 Theoretische Ergebnisse von F. Schmid

Die im letzten Abschnitt geschilderten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment veranlaßten Friederike Schmid [15], ein Gittermodell für Fe–Al-Legierungen zu untersuchen, das sich bereits bei der Beschreibung des Volumenphasendiagramms bewährt hatte. Ihr Hauptziel war die Beantwortung der folgenden Fragen:

- (a) *Gibt es eine Erklärung für die Persistenz von Oberflächenordnung, auch wenn weder ein äußeres ordnendes Oberflächenfeld vorhanden noch die Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung überkritisch ist?*
- (b) *Ist das Auftreten nichtverschwindender Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase verträglich mit der Beobachtung des oberflächenkritischen Verhaltens des gewöhnlichen Übergangs?*

Das vermutlich wichtigste Ergebnis Schmidts bestand in der Entdeckung, daß es in der Tat einen neuartigen Mechanismus für die Persistenz von Oberflächenordnung gibt. Anschaulich beruht dieser auf dem Zusammenspiel zwischen gebrochener Translationsinvarianz und den Symmetrieeigenschaften der Oberfläche bezüglich der Teilgitterordnung. Bevor wir aber hierauf näher eingehen und die Erkenntnisse Schmidts im einzelnen erläutern können, müssen wir zunächst das zugrundeliegende Gittermodell vorstellen.

2.4.1 Der bcc-Ising-Antiferromagnet

Die Vorhersage eines komplexen Phasendiagramms wie desjenigen des Fe–Al-Systems ist ein anspruchsvolles Problem der Statistischen Mechanik. Eine besondere Herausforderung stellt der Fe-reiche Teil des Phasendiagramms dar, da hier neben den bereits besprochenen Ordnungs-Unordnungsübergängen auch die Existenz verschiedener magnetischer Phasen zu berücksichtigen ist. Dennoch ist es mittlerweile gelungen, diesen Bereich des Phasendiagramms mit verhältnismäßig einfachen Modellen (die natürlich nichtsdestotrotz weit entfernt von jeder exakten Lösbarkeit sind) erstaunlich gut zu reproduzieren [104, 115]. Ein Gittergasmodell für den A2–B2- und B2–DO3-Übergang muß mindestens Wechselwirkungen bis zu übernächsten Nachbarn enthalten und kann auf einen bcc-Ising-Antiferromagneten abgebildet werden. Um ein

realistisches Phasendiagramm zu erhalten, werden aber auch Kopplungen zwischen weiter entfernten Gitterplätzen (bis zu fünftnächsten Nachbarn) benötigt. Zur Modellierung der magnetischen Freiheitsgrade assoziiert man in einer ersten, groben Näherung eine zusätzliche Ising-Spinvariable mit jedem Fe-Atom und koppelt diese untereinander über eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung [104]. In einer verfeinerten Beschreibung ersetzt man die Ising-Spinvariablen durch dreikomponentige, klassische Heisenberg-Spins [115].

Mit Hilfe dieses Modells wurden aber nicht nur Volumeneigenschaften der Legierung studiert, sondern auch der Rauigkeitsübergang einer sogenannten Antiphasengrenzfläche [116,117]. Was das oberflächenkritische Verhalten angeht, konzentrierte sich Schmid [15] von vorneherein auf den A2–B2-Übergang. Dies bedeutet jedoch keine wesentliche Einschränkung, da die Ergebnisse nicht von spezifischen Eigenschaften dieses Übergangs abhängen und völlig analog auch für den B2–DO3-Übergang gelten sollten. Der A2–B2-Übergang ist jedoch aus theoretischer Sicht etwas einfacher zu behandeln, da nur zwei statt drei Teilgitter unterschieden werden müssen (Abbildung 2.8), und ist daher besser geeignet, um die hier interessierenden grundlegenden Mechanismen herauszuarbeiten.

Die Konzentration auf den A2–B2-Übergang ermöglicht aber noch weitere Vereinfachungen. So reicht es aus, nächste-Nachbar-Wechselwirkungen zu betrachten. Natürlich kann man auch höhere Kopplungen berücksichtigen (wie Schmid im Großteil ihrer Arbeit) und für diese diejenigen Werte einsetzen, mit denen das Volumenphasendiagramm optimal reproduziert werden konnte. Dies ändert aber nichts an den zentralen Ergebnissen. Weiterhin spielen die magnetischen Freiheitsgrade der Fe-Atome in diesem Zusammenhang eine untergeordnete Rolle und dürfen vernachlässigt werden.

Wie oben dargelegt, war es ein wesentliches Ziel Schmidts, neuartige Mechanismen für die Persistenz von Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase zu finden. Schmid wählte daher gleiche Kopplungskonstanten an der Oberfläche und im Volumen, so daß eine spontane Ordnung der Oberfläche aufgrund verstärkter Oberflächenwechselwirkungen ausgeschlossen ist. Allgemeiner könnte man eine beliebige unterkritische Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung zulassen (und damit die Kopplungskonstanten an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen modifizieren), dies würde allerdings die Analyse unnötig erschweren, ohne neue Einsichten zu vermitteln. Insgesamt lautet also der Hamiltonian des „minimalen“ Modells in Ising-Schreibweise:

$$\mathcal{H}\{S_i\} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i - H_1 \sum_{i \in \mathcal{S}} S_i, \quad (2.65)$$

wobei \mathfrak{S} die Gitterplätze an der Oberfläche bezeichnet. Wie in Abschnitt 2.2 kann man wiederum von einem endlichen System in Filmgeometrie ausgehen. Wir verzichten hier aber der Einfachheit halber auf eine explizite Kennzeichnung der Abhängigkeit von den Systemausdehnungen, also L und M im Falle von (2.23). Die formale Ähnlichkeit mit dem Ising-Ferromagneten, Gleichung (2.23), darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß sich das Modell von letzterem in wesentlichen Gesichtspunkten unterscheidet, die hier noch einmal ausdrücklich hervorgehoben werden sollen:

- die nächste-Kopplung ist antiferromagnetisch ($J < 0$), der Ordnungsparameter daher nicht die (lokale) Magnetisierung, sondern die Differenz der Teilgittermagnetisierungen („staggered“ Magnetisierung);
- H und H_1 sind *nichtordnende* Felder (Seite 42).

Das Volumenphasendiagramm des Modells hat eine sehr einfache Struktur und kann in Molekularfeldnäherung leicht berechnet werden (siehe Anhang A). Man erhält, in der durch die dimensionslosen Parameter

$$\hat{H} = \frac{H}{4|J|} \quad \text{und} \quad \hat{T} = \frac{k_B T}{4|J|} \quad (2.66)$$

aufgespannten Ebene, eine Linie kontinuierlicher Übergänge zwischen der A2- und der B2-Phase (Abbildung 2.9). Wie zu erwarten, ist die kritische Temperatur für $\hat{H} = 0$ am höchsten, da ein homogenes Magnetfeld der antiferromagnetischen Ordnung entgegenwirkt. Für die kritische Linie liefert die Molekularfeldtheorie den folgenden Ausdruck (Anhang A):

$$\hat{H} = \pm 2 \left(\sqrt{1 - \frac{\hat{T}}{2}} + \frac{\hat{T}}{2} \operatorname{artanh} \sqrt{1 - \frac{\hat{T}}{2}} \right). \quad (2.67)$$

Bemerkenswert ist das Wiedereintritts- („re-entrant“-) Verhalten für Felder $|\hat{H}| > 2$: ausgehend von der Hochtemperatur- (A2-) Phase führt eine Temperaturerniedrigung bei festgehaltenem \hat{H} zunächst zur geordneten B2-Struktur, ehe man schließlich wieder zurück zur ungeordneten A2-Phase gelangt – es gibt dann also „zwei“ kritische Temperaturen $\hat{T}_{c,1}$ und $\hat{T}_{c,2}$ (Abbildung 2.9). Dieser Sachverhalt ist auch durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt worden [118]. Allerdings zeigt sich, daß die Molekularfeldtheorie das Ausmaß der „Ausbuchtung“ (wie weit sich die kritische Linie über die beiden senkrechten Geraden $\hat{H} = \pm 1$ „erhebt“) überschätzt, das „re-entrant“-Verhalten also in Wirklichkeit etwas weniger stark ausgeprägt ist. Allerdings

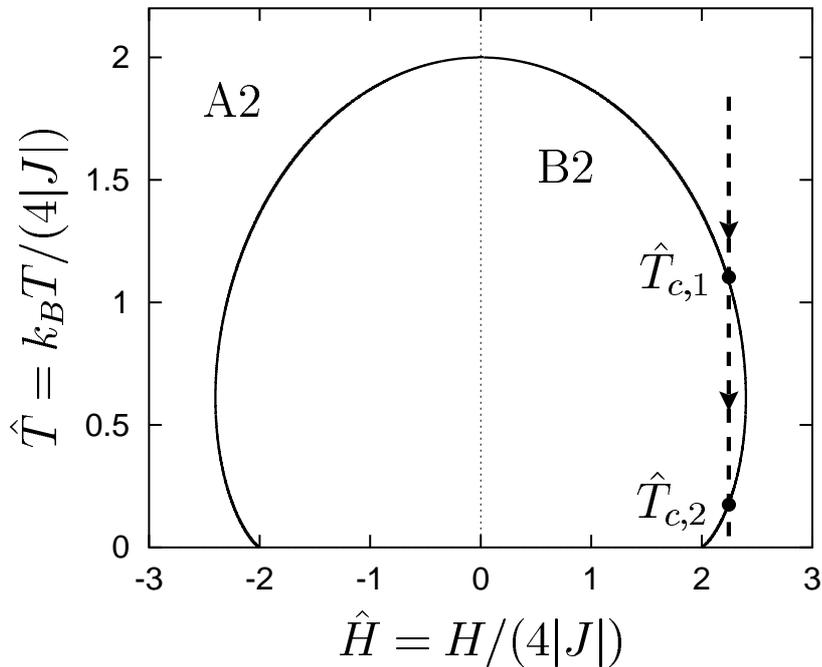


Abbildung 2.9: Volumenphasendiagramm (in Molekularfeldnäherung) des bcc-Ising-Antiferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung $J < 0$ in einem äußerem Magnetfeld H . Der eingezeichnete Pfad dient zur Veranschaulichung des „re-entrant“-Verhaltens (siehe Text).

verschwindet das „re-entrant“-Verhalten, wenn man – was sicherlich realistischer ist – Modelle auch mit übernächsten-Nachbar- und höheren Wechselwirkungen betrachtet [104]. Das Phasendiagramm wird dann aber auch komplizierter, da weitere Ordnungs-Unordnungsübergänge auftreten und die A2–B2-Übergangslinie nicht bis zu derart tiefen Temperaturen reicht.

Wenn \hat{H} in dem Bereich liegt, für den es zwei Übergangstemperaturen $\hat{T}_{c,1}$ und $\hat{T}_{c,2}$ gibt, verstehen wir in dieser Arbeit unter „der“ kritischen Temperatur \hat{T}_c (oder, in dimensionsbehafteten Einheiten, T_c) immer die *größere* der beiden, also $\hat{T}_c = \hat{T}_{c,1}$. Mit dieser Konvention nähert man sich für $t = (\hat{T} - \hat{T}_c)/\hat{T}_c \rightarrow 0-$ dem kritischen Punkt aus der geordneten und für $t \rightarrow 0+$ aus der ungeordneten Phase an. Unsere Ergebnisse gelten indessen auch am „Tiefemperaturübergang“ bei $\hat{T}_{c,2} < \hat{T}_{c,1}$. Dabei muß man aber zum Beispiel beachten, daß – ungewohnterweise – der Limes $t' = (\hat{T} - \hat{T}_{c,2})/\hat{T}_{c,2} \rightarrow 0+$ der Annäherung an den kritischen Punkt aus der geordneten Phase entspricht, während man für $t' \rightarrow 0-$ aus der ungeordneten Phase auf den kritischen Punkt zuläuft.

Vor der Arbeit Schmidts hätte man das obige Modell hinsichtlich seines

oberflächenkritischen Verhaltens ohne Zögern in die Oberflächenuniversalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs eingeordnet, da weder die Oberflächenkopplungen verstärkt sind noch ein äußeres ordnendes („staggered“) Oberflächenfeld anwesend ist. Demnach würde man am kritischen Punkt und in der ungeordneten Volumenphase ein verschwindendes Ordnungsparameterprofil erwarten.

2.4.2 Einfluß der Oberflächenorientierung

Schmid [15] untersuchte das oberflächenkritische Verhalten des beschriebenen Modells im Rahmen der Molekularfeld- und Landautheorie und mittels Monte-Carlo-Simulationen, und kam dabei zu überraschenden Erkenntnissen. Ihr erstes Hauptresultat kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- (I) Nichtverschwindende, langreichweitige Oberflächenordnung am kritischen Punkt und in der ungeordneten Volumenphase existiert unter den folgenden Voraussetzungen:
 - (a) Die beiden einfach-kubischen Teilgitter der B2-Phase sind an der Oberfläche nicht äquivalent. Dies gilt insbesondere für die (100)-Orientierung, während die (110)-Oberfläche keines der beiden Teilgitter auszeichnet, so daß der Effekt dort nicht auftritt.
 - (b) Die Zusammensetzung der Legierung weicht zumindest in Oberflächennähe von der idealen Stöchiometrie der B2-Phase (gleichviele Atome jeden Typs) ab.

In welchem Sinne die Bedingung (a) zu verstehen ist, wird unten erläutert. Nach Schmid ist die Persistenz von Oberflächenordnung auf der Ebene einer Kontinuumsbeschreibung auf das Vorhandensein eines *effektiven ordnenden Oberflächenfeldes* $g_1 \neq 0$ zurückzuführen, das eine Funktion der Temperatur und der nichtordnenden Felder H und H_1 ist.

Die zweite zentrale Behauptung Schmidts lautet wie folgt:

- (II) Unabhängig von der Oberflächenorientierung, das heißt sowohl für die (100)- als auch die (110)-Oberfläche, zeigt das System das oberflächenkritische Verhalten des *gewöhnlichen* Übergangs.

Die obige Aussage wirft in Kombination mit dem ersten Resultat natürlich einige Fragen auf. Wie sollen zum Beispiel die Exponenten des gewöhnlichen Übergangs beobachtet werden, wenn für die (100)-Oberfläche der Oberflächenordnungsparameter am kritischen Punkt gar nicht verschwindet? Es ist daher nötig, einen genaueren Blick auf die von Schmid angeführten Belege

für ihre Behauptung zu werfen. Dieser Aufgabe werden wir uns weiter unten zuwenden (Seite 54), nachdem wir zunächst den neuartigen Mechanismus für die Persistenz von Oberflächenordnung diskutiert haben. Letzteres Ergebnis Schmid's ist, im Gegensatz zu ihrem zweiten Hauptresultat, unumstritten und läßt sich auch anschaulich sehr gut verstehen.

Die Persistenz von Oberflächenordnung

Damit der hier in Rede stehende Effekt auftritt, muß als erste Voraussetzung die Oberfläche eines der beiden einfach-kubischen Teilgitter auszeichnen. Zur Erläuterung betrachten wir Abbildung 2.10, die schematisch ein halbunendliches System mit einer (100)- beziehungsweise (110)-Oberfläche darstellt. Im

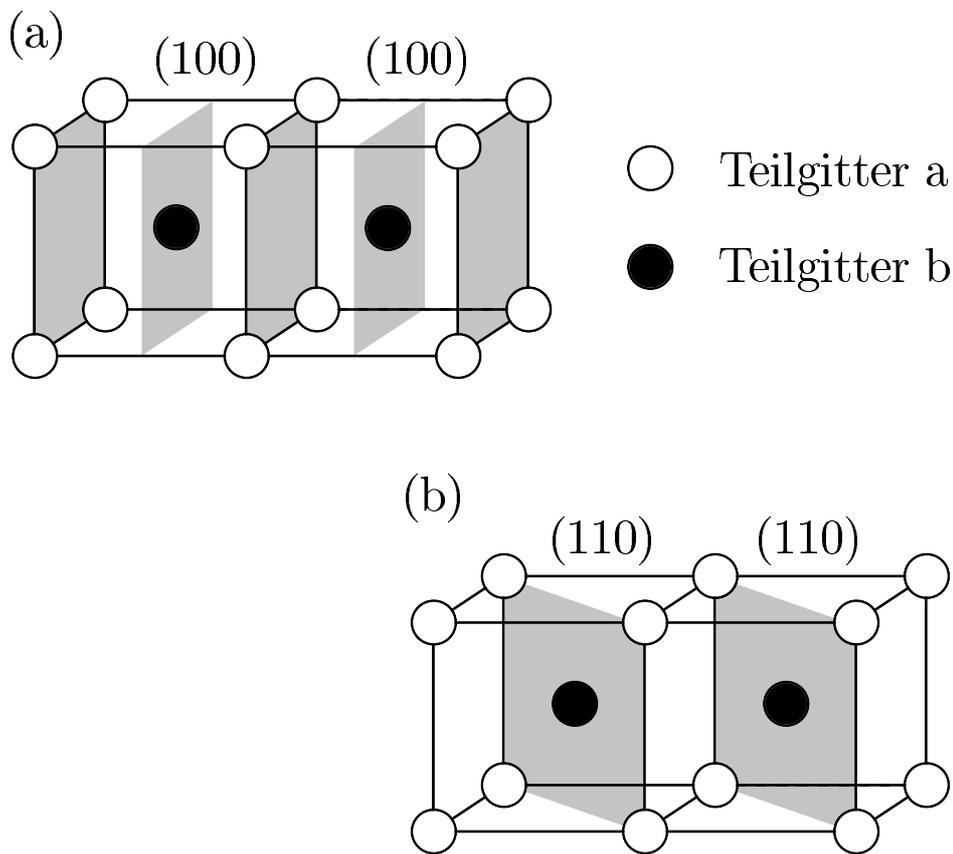


Abbildung 2.10: Veranschaulichung eines Systems mit (a) einer (100)- und (b) einer (110)-Oberfläche. Die schattierten Ebenen stellen Schichten parallel zur Oberfläche dar.

ersten Fall gehören Gitterebenen parallel zur Oberfläche jeweils abwechselnd verschiedenen Teilgittern – im folgenden mit a und b bezeichnet – an. Das

an der Oberfläche liegende Teilgitter kann man daher als „ausgezeichnet“ betrachten. Anders dagegen bei der (110)-Orientierung: hier sind die beiden Teilgitter an der Oberfläche, und jeder weiteren Schicht parallel zu dieser, völlig gleichberechtigt.

Im folgenden erläutern wir die Konsequenzen, zu denen die eben beschriebenen unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften der Oberfläche bezüglich der B2-Teilgitterordnung führen. Dazu müssen wir uns zunächst mit der Frage auseinandersetzen, wie die lokale Ordnung quantitativ zu charakterisieren ist. Im unendlich ausgedehnten und translationsinvarianten Volumensystem sind die Teilgittermagnetisierungen und damit der Ordnungsparameter (die Differenz der lokalen Teilgittermagnetisierungen) räumlich konstant. Für das halbumendliche System ist aber wegen der Anwesenheit der äußeren Oberfläche und des nichtordnenden Oberflächenfeldes H_1 die Translationsinvarianz explizit gebrochen. Die Teilgittermagnetisierungen, und folglich auch der Ordnungsparameter, werden also im allgemeinen vom Abstand von der Oberfläche abhängen. Kennzeichnet man die einzelnen Gitterebenen, mit der Oberfläche beginnend, durch einen „Schichtindex“ $n = 1, 2, \dots$, kann man im Falle der (110)-Orientierung schreiben:

$$\langle S_i \rangle = \begin{cases} m_n^a, & \mathbf{i} \in \text{Schicht } n, \text{ Teilgitter a,} \\ m_n^b, & \mathbf{i} \in \text{Schicht } n, \text{ Teilgitter b.} \end{cases} \quad (2.68)$$

Wenn das System eine (100)-Oberfläche besitzt, braucht man nicht zwischen den beiden Teilgittern innerhalb einer Schicht zu unterscheiden und es gilt:

$$\langle S_i \rangle = m_n, \quad \mathbf{i} \in \text{Schicht } n. \quad (2.69)$$

Der lokale Ordnungsparameter im Falle der (110)-Oberfläche wird näherliegenderweise durch

$$\phi_n = \frac{1}{2}(m_n^a - m_n^b). \quad (2.70)$$

definiert. Für die (100)-Orientierung müssen dagegen notwendigerweise die Magnetisierungen auf *verschiedenen* (benachbarten) Schichten berücksichtigt werden. Eine mögliche Definition des lokalen Ordnungsparameters lautet etwa:

$$\phi_n = \frac{1}{2}(-1)^n(m_{n+1} - m_n). \quad (2.71)$$

Der Faktor $(-1)^n$ ist nötig, damit die Teilgittermagnetisierungen in einer wohldefinierten Reihenfolge voneinander abgezogen werden, hier also die (lokale) Magnetisierung von Teilgitter b stets von derjenigen des Teilgitters a.

Das System befinde sich nun in der ungeordneten (A2-) Volumenphase. Asymptotisch (in hinreichend großem Abstand von Oberfläche) erhält man dann eine homogene (ortsunabhängige) Magnetisierung m_{dis} . In der Nähe der Oberfläche wird die Magnetisierung dagegen um den Volumenwert m_{dis} oszillieren (die Oszillationen rühren von den antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den Schichten her). Im Falle der (110)-Orientierung erwartet man eine identische Magnetisierung auf den beiden Teilgittern innerhalb jeder Schicht, da weder die Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung überkritisch noch ein äußeres „staggered“ Feld vorhanden ist. Nach dieser Überlegung gilt also

$$m_n^{\text{a}} = m_n^{\text{b}} \quad (\text{A2-Phase}). \quad (2.72)$$

Hieraus folgt mit (2.70) sofort $\phi_n = 0$ für alle n , das Ordnungsparameterprofil verschwindet also. Dies ist im Einklang mit der „naiven“ Erwartung, nach der das System das oberflächenkritische Verhalten des gewöhnlichen Übergangs zeigen sollte (vergleiche Seite 49).

Nun betrachten wir jedoch ein System mit einer (100)-Oberfläche. Auch hier hat man ein inhomogenes Magnetisierungsprofil. Da im allgemeinen $m_n \neq m_{n+1}$ ist, erhält man nach (2.71) einen nichtverschwindenden lokalen Ordnungsparameter. Dies ist der Ursprung der Persistenz von Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase.

Die obigen Überlegungen können auf andere Oberflächenorientierungen verallgemeinert werden und hängen außerdem nicht an spezifischen Eigenschaften des A2–B2-Übergangs. Um diese Aspekte noch deutlicher zu unterstreichen, werden wir im ersten Abschnitt des nächsten Kapitels in Erweiterung der Schmid'schen Ideen die Begriffe der *symmetriebrechenden* und *symmetrieerhaltenden* Oberfläche für beliebige Ordnungs-Unordnungsübergänge mathematisch präzise definieren. Einfachste Beispiele im Falle des A2–B2-Übergangs sind die oben besprochenen (100)- und (110)-Oberflächen.

Die Bedeutung der Oberflächensegregation

Auch das Modell mit symmetriebrechender (100)-Oberfläche kann unter bestimmten Umständen ein verschwindendes Ordnungsparameterprofil in der ungeordneten Volumenphase aufweisen. Wenn etwa die Magnetisierung im ganzen System Null ist ($m_n = 0$ für alle n), gilt offensichtlich auch $\phi_n = 0$. Dieser Fall tritt genau für $H = H_1 = 0$ ein und ist in der Legierungsinterpretation gleichbedeutend damit, daß die lokale Zusammensetzung des Systems überall der idealen Stöchiometrie der B2-Phase entspricht. Damit wird auch die zweite von Schmid formulierte Bedingung für die Persistenz von Oberflächenordnung verständlich (Seite 50). In der Praxis wird diese Bedingung

immer erfüllt sein. Denn wie schon früher betont (Seite 3), tritt die Oberflächensegregation in Legierungen generisch auf. Selbst wenn es gelänge, einen Kristall mit idealer Volumenstöchiometrie zu präparieren, so daß in unserer Modellierung $H = 0$ gilt, wäre im allgemeinen immer noch $H_1 \neq 0$, da das Segregationsfeld H_1 durch Materialeigenschaften vorgegeben ist und nicht ohne weiteres „von außen“ reguliert werden kann.

Man überlegt sich leicht, daß das System für $H = H_1 = 0$ das oberflächenkritische Verhalten des gewöhnlichen Übergangs zeigt, wie bereits durch obige Feststellung eines verschwindenden Ordnungsparameterprofils in der ungeordneten Volumenphase nahegelegt wird. Die Zustandssumme des Modells ist dann nämlich identisch mit derjenigen eines halbunendlichen Ising-Ferromagneten in verschwindendem äußeren Feld und mit unterkritischer Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung. Um dies einzusehen, braucht man nur die Spins auf einem der beiden einfach-kubischen Teilgitter umzuklappen und gleichzeitig das Vorzeichen der Wechselwirkung zu ändern.

Noch in einer weiteren Situation, auf die Schmid jedoch nicht eingegangen ist, erhält man ein verschwindendes Ordnungsparameterprofil in der ungeordneten Volumenphase, nämlich dann, wenn zwar die Magnetisierung von Null verschieden, aber im ganzen System räumlich konstant ist: $m_n = m_{\text{dis}} \neq 0$ für alle n . Wiederum ist dies für die Praxis ohne Bedeutung, da in einer realen Legierung immer Oberflächensegregation, und damit im Ising-Bild ein inhomogenes Magnetisierungsprofil vorliegen wird. Aus theoretischer Sicht ist dieser Fall jedoch wesentlich interessanter als das oben besprochene Szenario ($H = H_1 = 0$). Das Magnetisierungsprofil ist nämlich temperaturabhängig. Ein homogenes Profil kann man daher, bei gegebenen Werten von H und H_1 , allenfalls für eine bestimmte Temperatur erwarten, bei allen anderen Temperaturen wird die Magnetisierung wieder räumlich inhomogen sein. In unserem Zusammenhang ist vor allem der Fall von Interesse, daß das Magnetisierungsprofil *genau am kritischen Punkt* räumlich homogen ist. Das System zeigt dann ein bemerkenswertes Verhalten: der Ordnungsparameter an der Oberfläche ist *sowohl* in der ungeordneten *als auch* in der geordneten Volumenphase von Null verschieden, verschwindet aber bei Annäherung an den kritischen Punkt kontinuierlich. Es ist nicht von vorneherein klar, welche Oberflächenuniversalitätsklasse in einer solchen Situation realisiert ist. Mit dieser Frage beschäftigen wir uns in Abschnitt 4.3.3 des nächsten Kapitels.

Schmids Analyse des oberflächenkritischen Verhaltens

Eine der Größen, deren kritische Singularitäten Schmid untersuchte, war der Ordnungsparameter an der Oberfläche, von ihr mit M_0 bezeichnet. Während sie dabei im Rahmen der Molekularfeldrechnungen auch Resultate für die

(110)-Orientierung vorlegte, die sich erwartungsgemäß als konform mit dem oberflächenkritischen Verhalten des gewöhnlichen Übergangs herausstellten, studierte sie in ihren Simulationen ausschließlich Systeme mit (100)-Oberfläche.

Für $T < T_c$ gelang es ihr, die Monte-Carlo-Daten in einer doppelt-logarithmischen Auftragung an das Potenzgesetz (2.37) mit dem Exponenten $\beta_1 \simeq 0.8$ des gewöhnlichen Übergangs anzufitten. Allerdings umfaßte der durch die Simulationen abgedeckte Bereich in der reduzierten Temperatur t nur knapp zwei Dekaden, weshalb man nicht unbedingt von einem überzeugenden Nachweis eines Potenzgesetzes sprechen kann. Da ferner der Oberflächenordnungsparameter M_0 für $T \rightarrow T_c$ gemäß ihrem ersten Hauptergebnis (Seite 50) nicht verschwindet, muß zumindest der Wert von M_0 bei $T = T_c$ abgezogen werden, bevor ein Vergleich mit dem Gesetz (2.37) möglich wird.

Bei der Analyse der Daten für $T > T_c$ nahm Schmid an, daß M_0 in erster Näherung proportional zum effektiven ordnenden Oberflächenfeld g_1 ist:

$$M_0 = \chi_{11} g_1. \quad (2.73)$$

Dabei ist χ_{11} die Oberflächensuszeptibilität des Ordnungsparameters, also die Ableitung von M_0 nach dem konjugierten Oberflächenfeld g_1 , ausgewertet für $g_1 = 0$. Die analoge Größe für den Ising-Ferromagneten haben wir in (2.48) eingeführt. Schmid trug nun die (offenbar numerisch durch Differenzenquotienten approximierete) Ableitung von M_0 nach t gegen die reduzierte Temperatur t auf. Die Simulationsdaten sollten dann wegen $\chi_{11} \sim |t|^{-\gamma_{11}}$, siehe Gleichung (2.49), wie $t^{-\gamma_{11}-1}$ skalieren, wobei Schmid für γ_{11} wieder den Wert für die Oberflächenuniversalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs einsetzte ($\gamma_{11} \simeq 0.33$). Das Ergebnis ist unserer Meinung nach aus ähnlichen Gründen wie oben nicht völlig befriedigend. Einerseits ist der Temperaturbereich, in dem (in der doppelt-logarithmischen Darstellung) eine Gerade mit der gewünschten Steigung an die Daten angefitet werden konnte, kaum größer als etwa eineinhalb Dekaden. Auch die als Konsistenztest gedachte Bestimmung von χ_{11} auf unabhängige Weise (unter Ausnutzung eines Fluktuations-Korrelations-Theorems), erbrachte keine Verbesserung. Im Gegenteil fiel der Fit an (2.49) sogar noch schlechter aus.

Weiterhin ist die Verwendung des „Lineare-Antwort-Ansatzes“ (2.73) für M_0 nicht unproblematisch. Hinreichend nahe am kritischen Punkt wird die lineare Antworttheorie nämlich *immer* zusammenbrechen. Dies ist nicht anders als beim volumenkritischen Verhalten: für $T = T_c$ variiert der Volumenordnungsparameter als Funktion des konjugierten Feldes asymptotisch gemäß einem Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten $1/\delta$. Eine lineare Abhängigkeit (in niedrigster Ordnung) ist daher nur für $T \neq T_c$ möglich. Abwei-

chungen vom linearen Verhalten werden umso deutlicher spürbar, je näher man dem kritischen Punkt kommt.

Welches asymptotische kritische Verhalten man für eine symmetriebrechende (100)-Oberfläche zu erwarten hat, und warum dieses in den Simulationen Schmidts vermutlich nicht zu sehen war, wird uns im nächsten Abschnitt ausführlich beschäftigen. Vorläufig begnügen wir uns nur noch mit einer weiteren Anmerkung.

Wie immer bei kritischen Phänomenen, und bereits früher angedeutet (Seite 9), beziehen sich Potenzgesetze und ähnliche Aussage in der Regel auf das *führende* singuläre Verhalten. Analytische Hintergrundterme oder weniger singuläre Terme, die aber auch universellen Charakter haben können, sind fast immer vorhanden, werden aber häufig vernachlässigt. Es ist daher nicht auszuschließen, daß beispielsweise der Oberflächenordnungsparameter ein ähnliches Verhalten wie am normalen oder außergewöhnlichen Übergang, Gleichung (2.43), zeigt, allerdings mit einem führendem singulären Term proportional zu $|t|^{\beta_1}$ anstatt einer thermischen $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität – zumindest könnte man die Ergebnisse Schmidts in dieser Richtung interpretieren. Was jedoch dieser Sichtweise entgegensteht, ist die ebenfalls von Schmid behauptete Existenz des effektiven ordnenden Oberflächenfeldes. Dann würde man, zumindest asymptotisch, *immer* das kritische Verhalten des normalen Übergangs erwarten. Dies ist eines der wesentlichen ungelösten Probleme der Schmidtschen Arbeit und wichtige Motivation für unsere eigenen Forschungen.

Das effektive ordnende Oberflächenfeld

Die Existenz eines effektiven ordnenden Oberflächenfeldes für symmetriebrechende Orientierungen der Oberfläche ist im Kontext der Landautheorie leicht verständlich. Die Brechung der Teilgittersymmetrie durch die Oberfläche äußert sich auf der Ebene der Kontinuumsbeschreibung durch eine (lokale) Verletzung der $\phi \rightarrow -\phi$ -Symmetrie (wenn ϕ den Ordnungsparameter bezeichnet). Daher werden in einer Landautwicklung des Freie-Energie-Funktionalen Oberflächenterme, die ungerade Potenzen des Ordnungsparameters enthalten, auftreten. Der Koeffizient des linearen Terms kann dann mit einem „effektiven“ ordnenden Oberflächenfeld g_1 identifiziert werden.

Ohne weitere Rechnungen sind bereits einige allgemeine Eigenschaften von g_1 klar. So wird g_1 *linear* von dem homogenen Oberflächenfeld H_1 abhängen. Bei symmetriebrechender (100)-Orientierung ist H_1 nämlich „fast“ identisch mit einem expliziten ordnenden O-Feld. Die Wirkung von H_1 ist nämlich völlig äquivalent zu derjenigen eines lokalen homogenen Magnetfeldes $H_0 = H_1/2$, das in gleicher Weise auf die ersten *beiden* Schichten wirkt, und eines zusätzlichen expliziten „staggered“ Feldes $H_1^\dagger = H_1/2$: die Spins der ersten

Schicht sind also dem Feld $H_0 + H_1^\dagger$, die der zweiten dem Feld $H_0 - H_1^\dagger$ ausgesetzt (ein eventuell vorhandenes homogenes Volumenfeld wurde hier der Einfachheit weggelassen).

Aber auch für $H_1 = 0$ wird im allgemeinen $g_1 \neq 0$ gelten, die Bedingung $H_1 \neq 0$ ist also nicht nötig für die Persistenz von Oberflächenordnung. Entscheidend ist das Auftreten eines *inhomogenen* Magnetisierungsprofils, das auch für $H_1 = 0$ in der ungeordneten Volumenphase existiert, solange nicht zusätzlich $H = 0$ gilt. Für $H = H_1 = 0$ muß daher $g_1 = 0$ gelten. Das Modell ist dann äquivalent zum Ising-Ferromagneten, wie bereits oben erläutert wurde (Seite 53).

2.4.3 Offene Fragen

Wie im vorigen Abschnitt angeklungen ist, müssen einige der Ergebnisse Schmidts mit Zurückhaltung beurteilt werden. Hierauf möchten wir nun noch genauer eingehen und damit gleichzeitig eine Brücke zu den nachfolgenden Kapiteln schlagen.

Als wichtigste ungeklärte Frage im Zusammenhang mit der Schmidtschen Arbeit muß zweifellos die folgende angesehen werden:

- (1) Was ist das asymptotische oberflächenkritische Verhalten des Modells mit symmetriebrechender (100)-Oberfläche?

Nach Schmid sollte *unabhängig von der Oberflächenorientierung* stets die Oberflächenuniversalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs realisiert sein (Seite 50). Wie wir jedoch schon ausgeführt haben (Seite 54), muß diesem Resultat aus verschiedenen Gründen mit einiger Skepsis begegnet werden. Zum einen ist nicht klar, wie man die Singularitäten des gewöhnlichen Übergangs beobachten soll, wenn doch, wie Schmid gezeigt hat, für die (100)-Orientierung der Oberflächenordnungsparameter am kritischen Punkt im allgemeinen nicht verschwindet. Werden außerdem die kritischen Eigenschaften des Modells mit (100)-Oberfläche tatsächlich durch eine Kontinuumstheorie mit nichtverschwindendem ordnenden Oberflächenfeld wiedergegeben, sollte asymptotisch das universelle oberflächenkritische Verhalten des normalen, und nicht des gewöhnlichen Übergangs vorliegen (siehe Abschnitt 2.2).

Eine genauere Analyse der Schmidtschen Ergebnisse gibt jedoch auch Hinweise auf einen möglichen Ausweg aus dem geschilderten Dilemma. Möglicherweise sind die Monte-Carlo-Simulationen nämlich nicht weit genug in den asymptotischen kritischen Bereich vorgestoßen. Das Argument hierfür läßt sich anhand der Skalenform (2.38) der Freien Oberflächenenergie, deren Ableitung nach dem ordnenden Feld h_1 den Oberflächenordnungsparameter liefert, illustrieren. Für $h_1 = 0$ werden selbstverständlich die Singula-

ritäten des gewöhnlichen Übergangs reproduziert. Der Crossover zum normalen Übergang wird, als Funktion der Temperatur, durch die Skalenvariable $y_1 = \mathfrak{h}_1 |\mathfrak{t}|^{-\Delta_1}$ gesteuert. Nimmt y_1 hinreichend große Werte an, befindet man sich – in der Sprache der Renormierungsgruppe – in der Nähe des Fixpunkts des normalen Übergangs und beobachtet das entsprechende asymptotische oberflächenkritische Verhalten. Der Crossover zum normalen Übergang sollte ungefähr für $y_1 = 1$ auftreten. Sobald $\mathfrak{h}_1 \neq 0$ ist, wird die Skalenvariable y für $\mathfrak{t} \rightarrow 0$ wegen $\Delta_1 > 0$ immer beliebig groß werden, auch wenn das Feld \mathfrak{h}_1 selbst sehr klein ist.

Detailliertere Untersuchungen zum Crossover zwischen dem normalen und gewöhnlichen Übergang finden sich in [119–122]. Allerdings konnten dort quantitative Resultate in der Regel nur im Grenzfall eines *schwachen* ordnenden Oberflächenfeldes, das heißt nahe am Fixpunkt des gewöhnlichen Übergangs erzielt werden. Die sicherlich wünschenswerte Berechnung der vollen Crossover-Skalenfunktion etwa für den Ordnungsparameter an der Oberfläche oder den im Experiment gemessenen Strukturfaktor übersteigt die heutigen Möglichkeiten bei weitem. Eine Ausnahme bildet allerdings die Arbeit [123], wo mittels der numerischen Methode der „Dichtematrixrenormierungsgruppe“ (DMRG) der Crossover zwischen gewöhnlichem und normalem Übergang für den zweidimensionalen Ising-Ferromagneten nahezu vollständig quantitativ bestimmt werden konnte.

Versucht man y_1 für die den Simulationen Schmid's verwendeten Parameter abzuschätzen, wobei man den im nächsten Abschnitt (Seite 63) diskutierten Ausdruck für das effektive ordnende Oberflächenfeld und den bekannten Wert $\Delta_1 \simeq 0.48$ für den oberflächenkritischen Exponenten Δ_1 am gewöhnlichen Übergang zugrundelegt, erhält man $y_1 \simeq 0.5$.¹⁶ Demnach wäre man noch weit vom asymptotischen Bereich ($y_1 \rightarrow \infty$) entfernt, was der Grund sein könnte, warum in den Simulationen das oberflächenkritische Verhalten des normalen Übergangs nicht gesehen wurde.

Es bleibt aber erklärungsbedürftig, warum die Molekularfeldrechnungen nicht einen Unterschied des asymptotischen kritischen Verhaltens zwischen (100)- und (110)-Oberfläche offenbart haben. Ein Grund könnte darin zu suchen sein, daß Schmid die Molekularfeldtheorie nicht quantitativ ausgewertet hat, sondern als Bestätigung qualitativer Art ihrer Überlegungen zur Oberflächenordnung aufgefaßt hat.

Im Zusammenhang mit der von Schmid abgeleiteten Kontinuumstheorie für das System mit (100)-Oberfläche eröffnen sich eine Reihe weiterer Fragen,

¹⁶Wie ebenfalls im nächsten Abschnitt diskutiert, differieren die von uns und von Schmid hergeleiteten Ausdrücke für das effektive ordnende Oberflächenfeld. Dies beeinflusst aber die hier angestellte grobe Abschätzung nur geringfügig.

den man zusammenfassend unter die folgende Überschrift stellen kann:

- (2) Wie lassen sich die Defizite der vorgeschlagenen Kontinuumstheorie für das Modell mit (100)-Oberfläche beheben?

Die Diskussion, worin die Probleme mit der Kontinuumstheorie Schmidts im einzelnen liegen, erfordert einen tieferen Einstieg in technische Details, die wir dem Leser im folgenden leider nicht ersparen können.

Das erste Teilproblem betrifft das Vorhandensein „ungewöhnlicher“ Terme in dem von Schmid hergeleiteten Freie-Energie-Funktional und lautet:

- (2a) *Was ist die Ursache für das Auftreten von Termen im Freie-Energie-Funktional, die linear in der ersten Ableitung des Ordnungsparameters beziehungsweise der nichtordnenden Dichte sind?*

Bevor wir auf die Schwierigkeiten, die mit diesen Beiträgen zum Freie-Energie-Funktional verknüpft sind, erörtern können, müssen wir zunächst auf das Kontinuumsmodell und auf die Art und Weise, wie Schmid dieses hergeleitet hat, eingehen.

Schmid faßte jeweils zwei benachbarte Schichten mit Indizes $2n$ und $2n+1$ zu einer Einheit zusammen und definierte für diese einen lokalen Ordnungsparameter M_{2n} und eine über die beiden Teilgitter gemittelte lokale Magnetisierung P_{2n} durch

$$M_{2n} = \frac{1}{2}(m_{2n+1} - m_{2n}), \quad (2.74)$$

$$P_{2n} = \frac{1}{2}(m_{2n} + m_{2n+1}). \quad (2.75)$$

Anschließend drückte sie die Schichtmagnetisierungen m_n in den Gitter-Molekularfeldgleichungen durch die obigen Größen aus und führte dann einen Kontinuumslikes durch, ersetzte also M_{2n} und P_{2n} , $n = 1, 2, \dots$, durch Profile $M(z)$ und $P(z)$, die für alle $z \geq 0$ definiert sind, wobei z die Koordinate senkrecht zur Oberfläche bezeichnet. Damit diese Näherung sinnvoll ist, dürfen M_{2n} und P_{2n} auf der Skala der Gitterkonstante nur langsam variieren. Auf diese Weise erhielt Schmid schließlich ein System gekoppelter Differentialgleichungen zweiter Ordnung für M und P , ergänzt um Randbedingungen an der Oberfläche ($z = 0$). Diese Kontinuums-Molekularfeldgleichungen kann man wie üblich aus der Variation eines geeigneten Freie-Energie-Funktional (Landau-Ginzburg-Funktional) gewinnen, das die folgende Gestalt hatte:

$$\mathcal{F}[M, P] = \int_0^\infty dz \left(f_b(M(z), P(z)) + C\dot{M}^2(z) - C\dot{P}^2(z) + C(\dot{M}(z)P(z) - \dot{P}(z)M(z)) \right). \quad (2.76)$$

In (2.76) bezeichnen f_b die Freie Energiedichte des homogenen Volumensystems und \dot{M} und \dot{P} die Ableitungen des Ordnungsparameters M beziehungsweise der nichtordnenden Dichte P nach z , also

$$\dot{M} = \frac{dM}{dz} \quad \text{und} \quad \dot{P} = \frac{dP}{dz}. \quad (2.77)$$

Die Konstante C hängt mit der nächsten-Nachbar-Kopplung $J < 0$ über $C = 4|J|$ zusammen. Um auch die Randbedingungen aus dem Variationsprinzip zu erhalten, muß (2.76) um geeignete Oberflächenbeiträge erweitert werden, die Schmid aber nicht explizit angibt und momentan auch nicht weiter interessieren.

Was an dem Funktional (2.76) auffällt, sind die Terme proportional zu $\dot{M}P$ und $M\dot{P}$. Deren Auftreten ist aus mehreren Gründen beunruhigend. Zum einen lassen sie sich nicht mittels partieller Integration in Oberflächenterme transformieren, sind also als genuine Volumenbeiträge einzustufen, und haben genau die Struktur sogenannter Lifschitz-Invarianten (siehe [124], Kapitel V, Abschnitt 2.3), deren Existenz bei dem hier betrachteten einfachen Modell mit reiner nächster-Nachbar-Wechselwirkung mehr als fragwürdig erscheint. Außerdem sollte der Volumenanteil zum Freie-Energie-Funktional (bei einem Modell mit kurzreichweitiger Wechselwirkung) nicht von Oberflächeneigenschaften, und insbesondere nicht von deren Orientierung abhängen. Für ein System mit (110)-Oberfläche treten die fraglichen Terme jedoch *nicht* auf, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man die Herleitung der Kontinuumstheorie für diesen Fall wiederholt.¹⁷ Damit erhält man aber offensichtlich einen Widerspruch, da für die (100)-Orientierung – nach Schmid – die linearen Ableitungsterme existieren, für die (110)-Orientierung dagegen nicht.

Schließlich brechen diese Terme eine fundamentale Symmetrie des ursprünglichen Problems, nämlich die Invarianz unter Raumspiegelung. Da die Argumentation in keiner Weise von der Anwesenheit einer freien Oberfläche abhängt, betrachten wir zur Vereinfachung vorübergehend ein unendlich ausgedehntes Volumensystem, das wir uns – völlig analog zum halbumendlichen Modell – aus parallelen Schichten aufgebaut denken können, die durch einen Index $n \in \mathbb{Z}$ durchnummeriert werden. Vollzieht man die im Anhang zu [15] gegebene Ableitung der Kontinuumstheorie noch einmal für das Volumenmodell nach, erhält man ein Freies-Energie-Funktional $\mathcal{F}_\infty[M, P]$, das sich von

¹⁷Schmid entwickelte eine Kontinuumstheorie nur für die (100)-Oberfläche, vermutlich weil ihr diese Situation aufgrund des von ihr entdeckten neuartigen Mechanismus der Oberflächenordnung interessanter erschien. Wir werden dagegen in Kapitel 5 auch die Herleitung einer Kontinuumstheorie für die (110)-Orientierung skizzieren, die solche Terme erwartungsgemäß nicht aufweist.

(2.76) einzig allein durch den größeren Integrationsbereich (z läuft von $-\infty$ bis ∞) unterscheidet.

Das Ausgangsproblem ist aber sicherlich invariant gegenüber der Symmetrietransformation $z \rightarrow -z$, die einer Spiegelung an der Ebene $z = 0$ entspricht. Hierbei handelt es um nichts anderes als um eine Freiheit in der Koordinatenwahl: in welche Richtung man nämlich die z -Achse zeigen läßt, sollte physikalisch völlig bedeutungslos sein. Die Freie Energie des Systems muß daher unter einer Raumspiegelungsoperation invariant sein, die beliebige Ordnungsparameter- und Magnetisierungsprofile $M(z)$ und $P(z)$ in $\bar{M}(z) = M(-z)$ und $\bar{P}(z) = P(-z)$ überführt. Für die Freien Energien der beiden Konfigurationen sollte also gelten:

$$\mathcal{F}_\infty[M, P] = \mathcal{F}_\infty[\bar{M}, \bar{P}] \quad (2.78)$$

Dies ist aber im allgemeinen nicht der Fall, weil die Terme linear in \dot{M} und \dot{P} ihr Vorzeichen wechseln: $\dot{\bar{M}}(z) = -\dot{M}(-z)$ und $\dot{\bar{P}}(z) = -\dot{P}(-z)$. Die Gleichheit (2.78) gilt daher genau dann, wenn

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \left(\dot{M}(z)P(z) - M(z)\dot{P}(z) \right) = 0, \quad (2.79)$$

was für beliebige $M(z)$, $P(z)$ sicherlich nicht erfüllt ist. Das von Schmid angegebene Kontinuumsfunktional verletzt also die „natürliche“ Spiegelsymmetrie explizit. Dies ist physikalisch sehr unbefriedigend.

Denkt man über das obige Problem intensiver nach, so gelingt es schließlich, den Ursprung der linearen Ableitungsterme bis auf die Definition (2.74) des lokalen Ordnungsparameters zurückzuverfolgen. Es die dort getroffene Wahl, die *eine* Richtung entlang der z -Achse auszeichnet. Mit dem gleichem Recht könnte man nämlich auch $M_{2n} = \frac{1}{2}(m_{2n+1} - m_{2n})$ definieren. Dann hätten aber die störenden Ableitungsterme genau das entgegengesetzte Vorzeichen. Zugleich wird mit dieser Beobachtung auch der Weg zu einer Lösung des Problems gewiesen. Offensichtlich ist es nötig, eine „symmetrischere“ Definition des Ordnungsparameters zu finden, die keine Richtung entlang der z -Achse willkürlich bevorzugt. Auf diese Weise werden wir in Kapitel 5 eine Kontinuumstheorie ableiten, die die beschriebenen Schwierigkeiten umgeht.

Die nächste Frage, mit der wir uns im Hinblick auf das Kontinuumsmodell Schmid's auseinandersetzen müssen, lautet:

- (2b) *Warum hat der Gradiententerm proportional zu \dot{P}^2 im Integranden des Freie-Energie-Funktional (2.76) ein negatives Vorzeichen, was eine unphysikalische Instabilität des homogenen Volumenzustands bewirkt?*

Wegen des negativen Vorzeichens bevorzugt der Term $-C\dot{P}^2$ Konfigurationen mit räumlich rasch oszillierendem P (wobei die Amplitude der Oszillationen klein sein darf, so daß die anderen Beiträge zum Funktional beschränkt bleiben) und führt zu einer beliebigen Absenkung der Freien Energie im Vergleich zum homogenen Volumenzustand $M(z) = M_b, P(z) = P_b$. Letzterer ist folglich nicht mehr das Minimum des Funktionals und damit auch nicht mehr der Gleichgewichtszustand des Systems bei gegebener Temperatur und festem Wert des äußeren Feldes H .

Damit die Freie Energie wenigstens nach unten beschränkt ist, bräuchte man zum Beispiel stabilisierende Ableitungsterme proportional zu \ddot{P}^2 oder \dot{P}^4 (jeweils mit positivem Vorfaktor). Tatsächlich existieren auch höhere Ableitungen im Funktional, da der Übergang vom Gitter- zum Kontinuumsmodell immer mit einer Ersetzung von Differenzenquotienten durch Ableitungen verbunden ist, wobei man gewöhnlich nur die niedrigsten Terme (im Sinne einer Taylorentwicklung) beibehält.¹⁸ Eine genauere Analyse zeigt aber, daß auch die weggelassenen höheren Ableitungen das *falsche* Vorzeichen haben und daher ebenfalls „destabilisierend“ wirken. Darüberhinaus wäre das Auftreten stabilisierender höherer Ableitungsterme mehr als überraschend. Dann würde man nämlich für geeignete äußere Parameter (Temperatur bzw. reduzierte Kopplung und Magnetfeld H) als Gleichgewichtszustände im allgemeinen räumlich modulierte Volumenphasen bekommen. Solche treten aber typischerweise in Systemen mit konkurrierenden Wechselwirkungen auf, wie dem axialen übernächste-Nachbar-Ising-Modell [125], nicht aber für ein Modell mit einer reinen nächsten-Nachbar-Wechselwirkung, wie es in unserer Arbeit betrachtet wird.

Das Problem der destabilisierenden Gradiententerme taucht auch an anderen Stellen in der Literatur auf, und zwar meist dann, wenn versucht wird, ein „komplexes“ Gittermodell auf eine geeignete Kontinuumstheorie abzubilden (Beispiele sind die Arbeiten [126, 127]). „Komplex“ soll hier bedeuten, daß neben dem Ordnungsparameter auch nichtordnende Dichten zu berücksichtigen sind, wie es bei einem Antiferromagneten generisch der Fall ist. Dem aufmerksamen Leser drängt sich der Eindruck auf, daß die Schwierigkeiten mit den Gradiententermen der nichtordnenden Dichten unter den Teppich gekehrt werden sollen. Als exemplarisch kann die Arbeit [127] gelten, die sich mit oberflächeninduzierter Unordnung beschäftigt (einem Benetzungsphänomen, das an bestimmten Volumenphasenübergängen erster Ordnung auftritt). Dort wird unter anderem eine Kontinuumstheorie für einen

¹⁸Wenn das Kontinuumsfunktional als Ausgangspunkt feldtheoretischer Renormierungsgruppenrechnungen dient, werden die höheren Ableitungsterme üblicherweise mit Relevanz/Irrelevanz-Kriterien ausgeschlossen.

fcc-Ising-Antiferromagneten mit Oberfläche entwickelt – ein Problem, das dem unseren nicht ganz unähnlich ist. In der in den Anhängen vorgeführten Herleitung der Kontinuumstheorie wird zwar das Auftreten eines Gradiententerms mit dem „falschen“ Vorzeichen zur Kenntnis genommen, dieser aber anschließend als unphysikalisch klassifiziert und verworfen. Ganz ähnlich geht auch Schmid vor, die den Term ebenfalls wegstreicht. Wir sind dagegen der Meinung, daß derartige ad-hoc-Annahmen unnötig sind. Vielmehr spiegeln die negativen Gradiententerme die Tatsache wieder, daß bestimmte Größen in einer solchen Art und Weise eingeführt wurden, daß diese keinen „sauberen“ Kontinuumslikes besitzen.

Das von uns in Kapitel 5 abgeleitete Ginzburg-Landau-Funktional für die (100)-Orientierung weist solche destabilisierenden Gradiententerme nicht auf. Ebenfalls vermieden werden diese Terme, wenn man das Kontinuumsfunktional mit der Methode der Konzentrationsmoden ableitet, die wir in Kapitel 5 aus Platzgründen jedoch nur kurz skizzieren und auf das Modell mit symmetriebrechender (110)-Oberfläche anwenden wollen.

Eine andersartige Problematik stellt sich im Zusammenhang mit dem von Schmid angegebenen Ausdruck für das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 . Schmid leitete die Kontinuumstheorie, grob gesprochen, aus einer Landautwicklung der Gitter-Molekularfeldgleichungen ab. Aufgrund der zahlreichen Erfahrungen mit ähnlichen Modellen erwartet man daher, daß die Parameter der Kontinuumstheorie *analytische* Funktionen der Temperatur (und anderer thermodynamischer Parameter) sind. Eine derartige analytische Abhängigkeit ist eine Grundannahme der Landautheorie.¹⁹ Diese kann auch vor dem Hintergrund der *statistischen Landautheorie* begründet werden. Zumindest im Prinzip kann man sich nämlich die (phänomenologische) Landautheorie aus einem mikroskopischen Modell durch eine Prozedur der „Grobkörnung“ („coarse graining“) entstanden denken: dabei werden mikroskopische Freiheitsgrade sukzessive ausintegriert. Diese lokale Mittelungsprozedur sollte immer – unabhängig von ihrer konkreten Realisierung – hinreichend „gutmütig“ sein: bei jedem Integrationsschritt wird die analytische Struktur der Theorie nicht verändert, die Parameter des „neuen“ Modells auf der größeren Längenskala sind also immer analytische Funktionen der alten Parameter. Es würde mehr als merkwürdig anmuten, wenn dies hier anders wäre. Insbesondere müßte also auch g_1 analytisch von der Temperatur (beziehungsweise der reduzierten Kopplung K) abhängen. Bei Schmid ist dies aber nicht der Fall (siehe unten). Wir halten daher als weiteren, zu klärenden Punkt in Verbindung mit der Schmidischen Kontinuumstheorie fest:

¹⁹Dies betonte unter anderem K. G. Wilson (siehe [128], Seite 585), einer der Protagonisten der Renormierungsgruppentheorie im Bereich der kritischen Phänomene.

- (2c) *Ist das effektive ordnende Oberflächenfeld in der Tat eine nichtanalytische Funktion der Temperatur (beziehungsweise der reduzierten Kopplung), wie es das Schmid'sche Ergebnis impliziert?*

Im einzelnen lautete das effektive ordnende Oberflächenfeld bei Schmid:

$$g_1 = 4P(0) + H_1^\dagger/(4|J|). \quad (2.80)$$

Dabei ist H_1^\dagger ein äußeres ordnendes Oberflächenfeld (auf die Spins an der Oberfläche beziehungsweise der zweiten Schicht wirkt also ein Feld H_1^\dagger beziehungsweise $-H_1^\dagger$). Die Mitnahme eines solchen expliziten ordnenden Oberflächenfeldes bereitet keinerlei Schwierigkeiten, am Ende ihrer Rechnungen wählte Schmid aber in der Regel $H_1^\dagger = 0$. Zu beachten ist außerdem, daß Schmid hier – wie auch in den meisten ihrer Simulationsläufe – kein „Segregationsfeld“ $H_1 \neq 0$ zugelassen hat. Man kann die Rechnungen Schmid's aber völlig problemlos unter Einschluß eines solchen homogenen Oberflächenfeldes wiederholen, und findet dann, daß dieses genau wie H_1^\dagger einen linearen Beitrag zu g_1 liefert, was auch im Einklang mit unseren früheren anschaulichen Argumenten ist (Seite 56).

Daß g_1 nach (2.80) nichtanalytisch von der Temperatur abhängt, liegt an der mittleren Magnetisierungsdichte $P(0)$ an der Oberfläche. Die kritischen Singularitäten nichtordnender Dichten an einem Volumenphasenübergang, und mögliche Konsequenzen für das kritische Verhalten des „primären“ Ordnungsparameters, wurden in der Vergangenheit ausführlich untersucht [111, 129–133]. So ist etwa bekannt, daß sich der führende singuläre Anteil der mittleren Volumenmagnetisierung \bar{m} des Antiferromagneten wie $\bar{m}^{\text{sing}} \propto |t|^{1-\alpha}$ verhält. Auch die nichtordnenden Dichten an der Oberfläche zeigen im allgemeinen ein singuläres Verhalten, das aber ähnlich wie im Fall des Ordnungsparameters von demjenigen im Volumen abweicht. Insbesondere zeigt daher $P(0)$ eine Temperatursingularität der Form $P(0) \propto |t|^{2-\alpha}$.²⁰ Daraus folgt aber, daß auch g_1 eine (allerdings sehr schwache) Temperatursingularität am volumenkritischen Punkt besitzt, also eine nichtanalytische Funktion

²⁰Am schnellsten verifiziert man dies mittels Skalenüberlegungen ähnlich zu denen bei der Fisher-Renormierung [111]. Eine Übertragung der phänomenologischen Fisher-Renormierung auf Systeme mit Oberfläche ist problemlos möglich [134]. Ein anderer Weg besteht in der Ausintegration der nichtordnenden Dichte P im Funktionalintegral für die Zustandssumme. Dies ist exakt möglich, weil man sich, wie ebenfalls begründet werden kann, auf quadratische Terme in P beschränken kann, so daß bezüglich P nur Gaußsche Funktionalintegrale auszuführen sind. Man erkennt dann leicht, daß der Erwartungswert der ursprünglichen nichtordnenden Dichte identisch mit dem Erwartungswert des „zusammengesetzten Operators“ ϕ^2 , der sogenannten „Energiedichte“, in dem erhaltenen „effektiven“ ϕ^4 -Modell ist (siehe etwa [130]). Die Energiedichte weist aber, wie Dietrich und Diehl gezeigt haben, an der Oberfläche eine thermische $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität auf [33].

ist. Eine solche Nichtanalytizität, wiewohl natürlich nicht rigoros auszuschließen, widerspricht der Philosophie der statistischen Landautheorie sehr stark und muß daher genauer überprüft werden.

Zunächst ist zu bemerken, daß Schmid bei der Herleitung von (2.80) eine Reihe weiterer Näherungen (über den eigentlichen Kontinuumsliches hinaus) machen mußte, deren Gültigkeit allenfalls mit qualitativen Argumenten gerechtfertigt werden kann. Wir werden hingegen auf derartige Näherungen verzichten und insgesamt, wie wir glauben, eine konsistentere Ableitung der Kontinuumstheorie vorlegen (Kapitel 5). Nicht überraschend kommen wir daher auch zu einem etwas anderen Ausdruck für g_1 , der aber analytisch in der Temperatur ist. Als Test für die Korrektheit unserer Rechnungen führen wir in Kapitel 5, Abschnitt 5.1.2 exemplarisch einen Vergleich von Vorhersagen des Kontinuumsmodells mit Lösungen der Gitter-Molekularfeldtheorie durch. Das positiv ausgefallene Ergebnis ist als starker Hinweis zu werten, daß die von uns gefundene Formel für g_1 , die natürlich nur im Rahmen der Landaunäherung Gültigkeit beanspruchen kann, richtig ist.

Den letzten Punkt in unserem Fragenkatalog kann man wie folgt zusammenfassen:

- (3) Welchen Einfluß hat die Oberflächensegregation auf die universellen oberflächenkritischen Eigenschaften für die (110)-Orientierung, und wie lautet in diesem Fall eine geeignete Kontinuumstheorie?

Wie in der Einleitung ausgeführt (Seite 4) erwarten wir auch bei einer (110)-Oberfläche, wo ein effektives ordnendes Oberflächenfeld aus Symmetriegründen ausgeschlossen ist, ein nichttriviales Oberflächenordnungsverhalten aufgrund der Kopplung des Ordnungsparameters an nichtordnende Dichten. Insbesondere sollte in einem bestimmten Parameterbereich die erwähnte segregationsinduzierte Oberflächenordnung auftreten. Letztere wurde von Schmid aber in ihren Molekularfeldrechnungen nicht gefunden [135]. Dies erscheint uns nachträglich nicht verwunderlich, da hierfür nach unseren Erkenntnissen nicht die geeigneten Parameter gewählt wurden. Weiterhin leitete Schmid keine Kontinuumstheorie für die (110)-Oberfläche ab. Das Phänomen der segregationsinduzierten Oberflächenordnung muß sich aber auch auf der Ebene einer Kontinuumsbeschreibung widerspiegeln und sollte hier zu einigen markanten Unterschieden zum „Standardmodell“ des halbinendlichen Ising-Ferromagneten und der zugehörigen ϕ^4 -Theorie führen. Wir werden sowohl durch eine Analyse des Gittermodells im Rahmen der Molekularfeldtheorie als auch mittels der Abbildung auf ein geeignetes Kontinuumsmodell zeigen, daß die Oberflächenuniversalitätsklasse bei symmetrieehaltender Oberfläche durch die nichtordnenden Dichten beziehungsweise der zu ihnen konjugierten

Felder (das heißt hier der homogenen Magnetfelder H und H_1) entscheidend beeinflußt werden kann, wie schon in der Einleitung angekündigt (Seite 4).

2.5 Fazit der Fe_3Al - und FeCo -Experimente

Ausgangspunkt der Untersuchungen von Schmid waren die nicht völlig verstandenen Experimente an Fe_3Al (siehe Seite 43ff.). Mittlerweile liegen zudem aber auch neuere Experimente an FeCo vor [136]. Abschließend möchten wir daher der Frage nachgehen, wie die Erkenntnisse Schmidts und unsere eigenen Ergebnisse im Hinblick auf diese Legierungsexperimente zu bewerten sind.

Zunächst ist festzuhalten, daß bei den Fe_3Al -Experimenten am B2-DO3-Ordnung die Oberfläche eine (110)-Orientierung hatte, die bezüglich der DO3-Ordnung als symmetrieehaltend einzustufen ist. Hierauf hat bereits Schmid in ihrer Arbeit hingewiesen. Ein effektives ordnendes Oberflächenfeld als Ursache für die beobachtete schwache Oberflächenordnung scheidet danach zunächst einmal aus.

Kommt dagegen die Oberflächensegregation, die nach unseren Resultaten auch bei symmetrieehaltender Oberfläche zu einem nichtverschwindenden Oberflächenordnungsparameter oberhalb der volumenkritischen Temperatur führen kann, als Erklärung in Frage? Auch mit dieser Annahme erhält man aber keine konsistente Interpretation der experimentellen Befunde. Während nämlich im Fall eines schwachen ordnenden Oberflächenfeldes bei gleichzeitiger unterkritischer Oberflächenverstärkung der mikroskopischen Wechselwirkung die Messung der kritischen Exponenten des gewöhnlichen Übergangs unter Umständen noch als „Crossover“-Phänomen zwischen gewöhnlichem und normalem Übergang gedeutet werden kann (siehe Seite 57) besteht im Falle einer effektiven überkritischen Oberflächenverstärkung diese Möglichkeit nicht mehr. Wenn die effektive Oberflächenverstärkung nämlich nur „schwach“ überkritisch ist, würde man einen Crossover zwischen dem speziellen und außergewöhnlichen Übergang erwarten. Darauf deuten die experimentellen Daten jedoch nicht hin. Außerdem müßte dann bei einer bestimmten kritischen Temperatur $T_{c,s} > T_c$ die spontane Oberflächenordnung verschwinden (vergleiche Abbildung 2.5). Auch dies wurde aber im Experiment – zumindest bis zu Temperaturen von $T_c + 16\text{K}$ über der volumenkritischen Temperatur $T_c \simeq 270\text{K}$ – nicht beobachtet.

Insgesamt ist also festzustellen, daß das Verständnis der Fe_3Al -Experimente auch im Lichte der neuen theoretischen Erkenntnisse noch nicht rundum überzeugen kann. Es kann auf der anderen Seite nicht ausgeschlossen werden, daß in diesen Experimenten auch physikalische Effekte eine Rolle spielen, die die notgedrungen stark idealisierten theoretischen Modelle

nicht beschreiben können. Die Tatsache, daß gemäß unseren Ergebnissen die Oberflächenuniversalitätsklasse auch von der Orientierung der Oberfläche abhängt, woran zuvor, ausgehend von den Erfahrungen mit dem halbbunendlichen Ising-Ferromagneten, niemand gedacht hat, ist ein Hinweis darauf, daß für das oberflächenkritischen Verhalten relevante Faktoren durchaus übersehen werden können.

Neuere FeCo-Experimente

Erfreulicherweise existieren inzwischen auch Messungen an FeCo mit einer (100)-Oberfläche, die ebenfalls (wie die Experimente an Fe₃Al) von Dosch und Mitarbeitern mittels evaneszenter Streuung von Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden [136]. Das FeCo-System weist nur einen einzigen kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungs-Übergang auf, der vom A2-B2-Typ ist und dessen (konzentrationsabhängige) kritische Temperatur zwischen 900 und 1000K liegt. Im Vergleich zu den Versuchen an Fe₃Al, die am B2-DO3-Übergang stattfanden, kommen die FeCo-Experimente damit dem in der Theorie von uns und Schmid behandelten Problem sogar noch deutlich näher.

Diese Experimente lieferten nach Meinung der Autoren einen eindeutigen Nachweis der „feldinduzierten“ Oberflächenordnung, wie er von der Theorie für eine symmetriebrechende Oberfläche vorhergesagt wird. Die Art und Weise, wie die Daten interpretiert wurden, ähnelte sehr stark dem Vorgehen Schmidts bei der Auswertung ihrer Simulationen (Seite 54f.). Zunächst wurde aus dem Streusignal die Intensität des Überstrukturefflexes, also desjenigen Beitrags, der durch langreichweitige Ordnung in Oberflächennähe hervorgerufen wird, extrahiert. Für $T < T_c$ erfolgte dann ein Fit an das Potenzgesetz (2.37), mit dem Exponenten $\beta_1 \simeq 0.8$ des gewöhnlichen Übergangs. Für $T > T_c$ wurde wie bei Schmid auf einen „lineare-Antwort-Ansatz“ zurückgegriffen. Die Ergebnisse konnten nicht schlecht an diese Ansätze gefittet werden, wobei die Aussagekraft angesichts nicht unerheblicher Streuung der Daten aber nicht überbewertet werden darf. Ein ähnlich gut ausfallender Vergleich der Meßkurven mit theoretischen Ergebnissen wurde in [137] präsentiert, wobei der Autor die Erkenntnisse aus den bereits zitierten Arbeiten (Seite 58) zum Crossover zwischen dem gewöhnlichen und normalen Übergang berücksichtigte. Dabei floß die Annahme ein, daß das effektive ordnende Oberflächenfeld hinreichend schwach ist und das System daher noch sehr deutlich das am gewöhnlichen Übergang erwartete Verhalten zeigt.

Bezüglich der Art und Weise der Datenauswertung kann man ähnliche Vorbehalte hegen, wie wir sie bei der Besprechung der Schmidtschen Monte-Carlo-Ergebnisse geäußert haben. Die Autoren gaben die Unsicherheit der

Temperaturbestimmung (die bei solchen Experimenten stets ein großes Problem darstellt!) mit $\Delta T = \pm 0.5\text{K}$ an. Bei einem Wert für T_c von etwa 920K bedeutet dies, daß man nicht näher an den kritischen Punkt herankommt als bis zu einer reduzierten Temperatur von etwa $t \simeq 10^{-3}$. Es ist daher fraglich, ob bereits das asymptotische kritische Verhalten beobachtet wurde. Erschwerend kommt noch hinzu, daß für die diffuse Hintergrundstreuung, die nach Abziehen des Braggreflexes übrigbleibt, noch so gut wie keine theoretische Vorhersagen im Falle des normalen (oder außergewöhnlichen) Übergangs vorliegen. Diese Größe enthält aber wichtige Informationen und entspricht im wesentlichen der Fourier-Laplace-Transformierten der Ordnungsparameter-Korrelationsfunktion, also dem Strukturfaktor für die evaneszente Röntgenstreuung. Letzterer ist bisher nur für den gewöhnlichen Übergang mit feldtheoretischen Methoden berechnet worden [138]. Analoge Rechnungen für den außergewöhnlichen beziehungsweise normalen Übergang sind dagegen wegen des nichtverschwindenden Ordnungsparameterprofils am kritischen Punkt äußerst aufwendig und über erste Ansätze [139] noch nicht hinausgekommen.

Im Hinblick auf einen Vergleich mit der Theorie wäre es wünschenswert, zusätzlich zu den Messungen für die (100)-Orientierung auch noch Experimente an einer (110)-Oberfläche durchführen zu können. Leider scheiterte dies bislang an der Präparation des benötigten FeCo-Einkristalls. Letzterer wird nämlich durch epitaktisches Aufwachsen auf einem Substrat erzeugt. Bislang wurde trotz intensiver Bemühungen noch kein Substrat gefunden, auf dem parallele Lagen in (110)-Orientierung aufwachsen.

Kapitel 3

Klassifizierung der Oberfläche nach Symmetriekriterien

Die Diskussion im letzten Kapitel führte vor Augen, welche gravierenden Auswirkungen die Symmetrien der Oberfläche auf die lokalen Ordnungseigenschaften des Systems und, nach unseren Erwartungen, sogar auf das asymptotische oberflächenkritische Verhalten haben können. Die einfachsten Beispiele symmetriebrechender und -erhaltender Oberflächen im Falle des A2-B2-Übergangs sind die (100)- und (110)-Oberfläche. Wie bereits angedeutet (Seite 53), ist diese Begriffsbildung auf andere Typen von (nicht notwendig kontinuierlichen) Ordnungs-Unordnungsübergängen verallgemeinerbar. Diese Aussage wollen wir im vorliegenden Kapitel mathematisch präzisieren. Dazu bedienen wir uns gruppentheoretischer Überlegungen in der Tradition der Landautheorie.

Zunächst benötigen wir eine allgemeine Charakterisierung des Ordnungs-Unordnungsübergangs im Volumen (Abschnitt 3.1). Wir bewegen uns dabei ganz auf dem Boden der vertrauten Landautheorie, auch wenn wir etwas abstrakter argumentieren, als man es vielleicht gewohnt ist. In Abschnitt 3.2 wenden wir uns dann halbunendlichen Systemen zu und führen das Konzept der symmetriebrechenden und -erhaltenden Oberflächen ein.

3.1 Landautheorie des Volumenübergangs

Symmetriebasierte Überlegungen im Sinne der von L.D. Landau im Jahre 1937 entwickelten und nach ihm benannten Theorie ([140–144] und [145], Kapitel XIV, §145) gehören zu den flexibelsten und mächtigsten Hilfsmitteln in der Theorie der Phasenübergänge (für zusammenfassende Darstellungen siehe [124, 146, 147]). Innerhalb der letzten Jahrzehnte ist die Anwendung

auf (hinsichtlich ihrer mikroskopischen Struktur) „komplexe“ Systeme wie zum Beispiel Mikroemulsionen ([148], Kapitel 3) zunehmend populär geworden. Dort ist eine Beschreibung mittels realistischer mikroskopischer Modelle häufig zu aufwendig oder sogar gänzlich unpraktikabel. Die Landautheorie bietet daher oftmals die einzige Möglichkeit, um ein erstes, wenigstens qualitatives Verständnis solcher Systeme zu erlangen.

Die Symmetriegruppen G_0 und G_1

Im folgenden möchten wir wie angekündigt eine abstrakte Charakterisierung des Ordnungs-Unordnungsübergangs im Volumen geben. Wir betrachten dazu den „ungeordneten“ Volumenzustand, der aber bereits eine partielle Gitterplatzordnung aufweisen kann (wie etwa die B2-Phase im Falle des B2-DO3-Übergangs). Dieser Zustand ist invariant unter einer Gruppe G_0 von Operationen, die das Kristallgitter auf sich selbst abbilden. Die Gruppe G_0 umfaßt unter anderem Translationen um bestimmte Gittervektoren und Punkttransformationen wie Spiegelungen oder Drehungen. Für einen völlig ungeordneten Zustand wie die A2-Phase sind alle Gitterplätze äquivalent und G_0 ist mit der Raumgruppe des betreffenden Gitters identisch.

Am Phasenübergang findet eine *spontane Symmetriebrechung* statt. Der geordnete Zustand ist nicht mehr unter allen Operationen aus G_0 invariant, sondern besitzt eine eigene Symmetriegruppe $G_1 \subset G_0$, die eine echte Untergruppe von G_0 ist. In der geordneten Phase gibt es, wie immer bei einer spontanen Symmetriebrechung, mehrere (in unserem Zusammenhang endlich viele) äquivalente, miteinander koexistierende Zustände. Unter der Wirkung der Operationen aus $G_0 \setminus G_1$ werden diese geordneten Zustände ineinander transformiert.

Zur Veranschaulichung betrachten wir wieder den A2-B2-Übergang. Hier ist G_0 wie erwähnt durch die Raumgruppe des bcc-Gitters gegeben. In der B2-Phase erhält man eine Aufspaltung in zwei einfach-kubische Teilgitter, wobei auf einem Teilgitter A-Atome, auf dem anderen B-Atome angereichert sind (Abbildung 2.8). Nur jene Elemente aus G_0 , die jedes einzelne der beiden Teilgitter auf sich selbst abbilden, sind Symmetrieeoperationen in der B2-Phase. Daher ist G_1 durch die Raumgruppe des einfach-kubischen Kristallgitters gegeben. In der in der Festkörperphysik (und zum Teil auch der Kristallographie) üblichen Sichtweise kann man den geordneten B2-Zustand auch auffassen als einen einfach-kubischen Kristall mit einer zweiatomigen Basis (sogenannte CsCl-Struktur). Ferner gibt es offensichtlich genau zwei äquivalente B2-Zustände, bei denen die Rollen der beiden Teilgitter vertauscht sind.

Zerlegung von G_0 in Nebenklassen bezüglich G_1

Die Untergruppe G_1 induziert eine disjunkte Zerlegung von G_0 in endlich viele (Links-) Nebenklassen $N_0 = G_1, N_1, \dots, N_n$ ($n \geq 1$). Für beliebiges $g \in G_0$ ist die Nebenklasse gG_1 durch $gG_1 = \{gh : h \in G_1\}$ definiert.¹

Um die physikalische Bedeutung der Nebenklassen zu erfassen, überlegen wir uns die Wirkung zweier Elemente g und g' aus G_0 auf einen der geordneten Zustände. Gehören g und g' derselben Nebenklasse an, gibt es ein $h \in G_1$ mit $g' = gh$. Unter der Transformation h ist der geordnete Zustand aber invariant. Wir halten daher fest:

- (1) *Alle Gruppenoperationen aus einer gegebenen Nebenklasse N_i ($i = 0, \dots, n$) wirken in identischer Weise auf einen beliebig herausgegriffenen geordneten Zustand.*

Wenn dagegen g und g' Transformationen aus verschiedenen Nebenklassen sind, ist deren Wirkung nicht identisch. Man erhält also als Ergebnis zwei unterschiedliche aus den endlich vielen geordneten Zuständen. Andernfalls würde auch die zusammengesetzte Operation $g^{-1}g' \in G_1$ den Ausgangszustand invariant lassen, also $g^{-1}g' \in G_1$ gelten. Letzteres ist äquivalent zu $g^{-1}g' = h$ mit geeignetem $h \in G_1$, was im Widerspruch zur Annahme steht, daß g und g' aus verschiedenen Nebenklassen stammen. In Verbindung mit der obigen Schlußfolgerung (1) folgt hieraus:

- (2) *Die Zahl der Nebenklassen von G_0 bezüglich G_1 ist identisch mit der Anzahl der äquivalenten geordneten Zustände.*

Bereits rudimentäre Kenntnisse der Gruppen- beziehungsweise Darstellungstheorie (siehe etwa [149], Kapitel 1) reichen aus, um die obigen Überlegungen mathematisch präzise wie folgt zusammenzufassen. Die Symmetriegruppe G_0 wirkt *transitiv* auf der Menge X der geordneten Zustände. Nach Definition ist G_1 aber nichts anderes als die *Isotropiegruppe* dieser Gruppenwirkung. Daher ist X isomorph zur Menge G_0/G_1 der Nebenklassen, und geordnete Zustände und Nebenklassen können in diesem Sinne miteinander identifiziert werden.²

¹Eine völlig analoge Zerlegung erhält man auch bezüglich Rechtsnebenklassen. Wenn G_1 , wie in der Praxis häufig der Fall, sogar ein *Normalteiler* ist, fallen Links- und Rechtsnebenklassen zusammen.

²Im allgemeinen ist der Restklassenraum keine Gruppe, es sei denn, G_1 ist ein Normalteiler. Dann ist G_0/G_1 die sogenannte *Faktor-* oder *Quotientengruppe* von G_1 in G_0 .

Zur Illustration kann man wieder auf den A2–B2-Übergang zurückgreifen. Hier gilt $n = 1$, da es genau zwei geordnete, miteinander koexistierende Zustände gibt. Es existiert also außer $N_0 = G_1$ nur noch eine weitere Nebenklasse $N_1 = N$. Die Symmetrioperationen aus N müssen die beiden äquivalenten B2-Zustände ineinander transformieren, das heißt nichts anderes als die beiden Teilgitter a und b miteinander vertauschen. Der einfachste Repräsentant der Nebenklasse N ist daher eine Translation um einen Gittervektor \mathbf{T} , der zwei nächste-Nachbar-Plätze verbindet. Die Isotropiegruppe G_1 ist die Raumgruppe des einfach-kubischen Gitters und ein Normalteiler von G_0 , der Raumgruppe des bcc-Gitters. Der Restklassenraum G_0/G_1 ist daher ebenfalls eine Gruppe, die zudem eine äußerst einfache Struktur hat: sie besteht nämlich aus genau zwei Elementen (da es nur zwei Nebenklassen gibt), ist also isomorph zur zyklischen Gruppe der Ordnung zwei.

3.2 Symmetrieeigenschaften der Oberfläche

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, stellt die Landautheorie im Bereich der Volumenphasenübergänge ein Standardwerkzeug dar und wird dementsprechend häufig eingesetzt. Dagegen finden sich unseres Wissens nach in der Literatur noch keine systematische Anwendungen der Ideen der Landautheorie (in ihrer gruppentheoretischen Formulierung) auf Systeme mit Oberfläche. Angesichts des enormen Aufschwungs, den die Oberflächenphysik in den letzten Jahrzehnten genommen hat, mag dies erstaunen.

Symmetrieerhaltende und -brechende Oberflächen

In einem halbbunendlichen System ist die Translationsinvarianz senkrecht zur Oberfläche explizit gebrochen, das heißt die Symmetrie im Vergleich zum Volumenmodell reduziert. Es kommen daher (sowohl in der ungeordneten als auch in der geordneten Phase) nur solche Transformationen als Symmetrioperationen in Frage, die die Oberfläche auf sich selbst abbilden – also zum Beispiel nur noch Translationen *parallel* zur Oberfläche. Die Menge der Symmetrioperationen, die den ungeordneten Zustand invariant lassen, ist daher nur noch eine Untergruppe G'_0 von G_0 . Wir nennen nun die Oberfläche

- (a) *symmetrieerhaltend*, wenn $N_i \cap G'_0 \neq \emptyset$ für alle $i = 1, \dots, n$ gilt (also alle Nebenklassen mindestens ein Element aus der „reduzierten“ Symmetriegruppe G'_0 enthalten),³

³Für $i = 0$ ist diese Bedingung trivialerweise erfüllt, da das Einselement (die identische Transformation) sowohl in $N_0 = G_1$ als auch in G'_0 enthalten ist.

und

- (b) *symmetriebrechend*, wenn es mindestens ein i mit $N_i \cap G'_0 = \emptyset$ gibt (zumindest eine Nebenklasse also vollständig „außerhalb“ von G'_0 liegt).

Die Idee hinter den obigen Definitionen ist die folgende. Wie im letzten Abschnitt beschrieben, transformieren die Operationen aus den Nebenklassen N_i ($i = 1, \dots, n$) die $n + 1$ äquivalenten geordneten Volumenzustände ineinander. Wenn nun $N_i \cap G'_0 \neq \emptyset$ für alle i gilt, bleibt diese Symmetrie zwischen den geordneten Zuständen auch für das halbunendliche System bewahrt: es gibt dann für zwei beliebige geordnete Zustände stets eine Symmetrieoperation, die diese Zustände ineinander überführt *und* mit der reduzierten Symmetrie des Systems mit Oberfläche kompatibel ist, also in G'_0 liegt.

Wenn aber $N_i \cap G'_0 = \emptyset$ für ein i gilt, sind nicht mehr alle geordneten Volumenzustände äquivalent. Es gibt dann mindestens zwei geordnete Zustände (nämlich solche, die durch Elemente aus N_i ineinander transformiert werden), die man wegen $N_i \cap G'_0 = \emptyset$ *nicht* mehr mit Symmetrieoperationen des halbunendlichen Systems „verbinden“ kann.

In unserem Standardbeispiel des A2–B2-Übergangs ist die Situation sehr übersichtlich: hier ist nur die Frage zu klären, ob $G'_0 \cap N$ leer ist oder nicht, wobei N die einzige Nebenklasse außer G_1 ist (siehe oben). Betrachten wir konkret – wie schon im letzten Kapitel – die (100)- sowie die (110)-Oberfläche. Wie bereits besprochen, bewirken die Operationen aus N eine Vertauschung der beiden Teilgitter. Zu N gehören daher insbesondere alle Translationen um Gittervektoren \mathbf{T} zwischen zwei nächsten Nachbarplätzen. Im Falle der (110)-Orientierung kann \mathbf{T} parallel zur Oberfläche gewählt werden (Abbildung 3.1a) und ist damit auch ein Element von G'_0 . Mithin ist $G'_0 \cap N \neq \emptyset$ und die Oberfläche nach dem obigen Kriterium symmetrieehaltend. Für die (100)-Oberfläche hat \mathbf{T} dagegen immer eine Komponente senkrecht zur Oberfläche und die entsprechende Symmetrieoperation liegt niemals in G'_0 (Abbildung 3.1b). Auch kein anderes Element aus N kann aber die Oberfläche invariant lassen, da unter einer derartigen Transformation die beiden Teilgitter vertauscht werden und die Oberfläche vollständig dem einen Teilgitter angehört. Es ist also $G'_0 \cap N = \emptyset$ und die (100)-Oberfläche als symmetriebrechend einzustufen.

Konsequenzen für die Landau-Freie-Energie

Der nächste logische Schritt auf dem eingeschlagenen Weg besteht in der Landau-Entwicklung der Freien Energie. Dies erfordert mathematisch den Übergang von der obigen, sehr stark gruppentheoretischen Sichtweise zu darstellungstheoretischen Argumenten. Gemäß der Grundannahme der Landau-

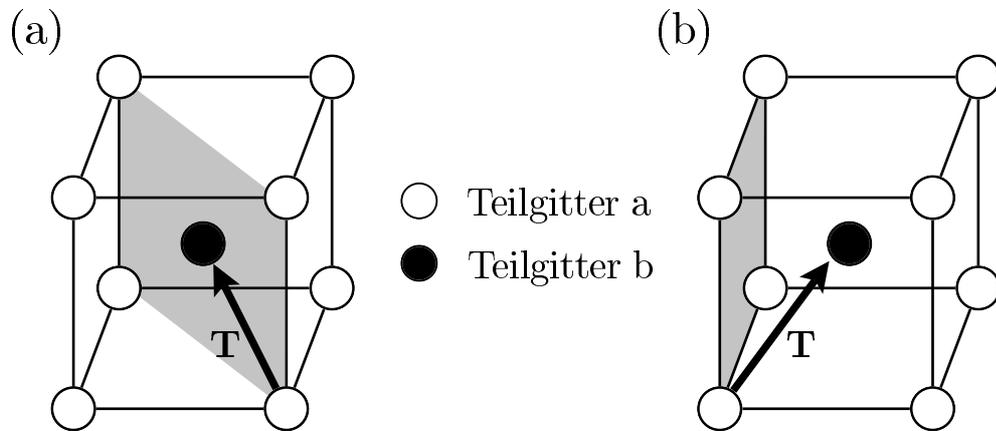


Abbildung 3.1: Illustration der formalen Definition symmetrieerhaltender und -brechender Oberflächen für den A2-B2-Übergang. Man überlege sich hierbei die Wirkung einer Translation um einen nächste-Nachbar-Gittervektor \mathbf{T} . (a) Für die (110)-Oberfläche kann \mathbf{T} *parallel* zur Oberfläche gewählt werden und ist daher eine Symmetrieoperation des halbunendlichen Systems. (Die schattierte Fläche deutet eine Gitterebene parallel zur Oberfläche an.) Die (110)-Oberfläche ist also *symmetrieerhaltend*. (b) Im Falle der (100)-Orientierung kann \mathbf{T} niemals parallel zur Oberfläche sein: die (100)-Oberfläche ist *symmetriebrechend*.

theorie muß die Freie Energie unter allen Operationen der Symmetriegruppe G_0 (analog G'_0 für das halbunendliche System) invariant sein. Aufgabe ist es daher, die erlaubten Invarianten, die in der Entwicklung der Freien Energie auftauchen können, systematisch zu identifizieren. Im Volumenfall stellt sich zum Beispiel die fundamentale Frage, ob es kubische Terme (im Ordnungsparameter) gibt, da diese in der Regel bestimmen, ob der Übergang erster Ordnung oder kontinuierlich ist.

Das Ziel in unserem Zusammenhang muß nun eine ähnliche Klassifikation der invarianten *Oberflächenbeiträge* zur Landauschen Freien Energie eines halbunendlichen Systems sein. Dabei ist aber zu beachten, daß zum Beispiel eine Aufspaltung in *Oberflächenterme* und einen *Volumenbeitrag* wie etwa im Funktional der halbunendlichen ϕ^4 -Theorie, Gleichung (2.32), nicht von vornherein vorgegeben ist. Zunächst muß die volle (Gesamt-) Freie Energie des halbunendlichen Systems betrachtet werden (genaugenommen zuerst für ein System in einem endlichen Volumen). Damit eine Separation in *Volumen- und Oberflächenanteile* möglich ist, sind *Zusatzannahmen* nötig, etwa hinsichtlich der – in dieser Arbeit stets vorausgesetzten – *Kurzreichweitigkeit* der Wechselwirkung. Außerdem ist der Einsatz einer *Gradientenentwicklung* als weiteres technisches Hilfsmittel empfehlenswert.

Die Durchführung des oben skizzierten Programms für einen allgemeinen Ordnungs-Unordnungsübergang wäre eingehenderer Untersuchung wert, würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen und kann daher hier nicht unsere Aufgabe sein. In gewisser Weise kann man die in Kapitel 5 vorgestellte Ableitung der Kontinuumstheorie als eine Realisierung des Programms für ein konkretes Beispiel verstehen.

An dieser Stelle möchten wir noch einmal auf den A2–B2-Übergang zurückkommen, da man hieran, ohne auf Details eingehen zu müssen, die entscheidenden Argumente schnell einsieht. Die Operationen aus der Nebenklasse $N \subset G_0$ bewirken eine Vertauschung der beiden Teilgitter und kehren daher das Vorzeichen des Ordnungsparameters ϕ um. Daher können in der Landauschen Freien Energie des Volumensystems keine ungeraden Potenzen des Ordnungsparameters auftreten, da diese nicht invariant unter $\phi \rightarrow -\phi$ sind. Im Volumen kann die Ordnungssymmetrie allenfalls durch äußere Felder gebrochen werden, wie etwa ein alternierendes oder „staggered“ Feld, das aber, wie bereits erläutert (Seite 42), unphysikalisch ist.

Nun betrachte man ein halbumendliches System mit symmetrieerhaltender Oberfläche. Definitionsgemäß gibt es dann Operationen aus N , die auch Symmetrien des halbumendlichen Systems sind (also die Oberfläche invariant lassen). Daher bleibt die $\phi \rightarrow -\phi$ -Symmetrie des Volumenmodells bewahrt, und in den Oberflächenbeiträgen zur Landauschen Freie Energie dürfen wie im Volumen keine Terme auftreten, die linear im Ordnungsparameter (oder eine beliebigen ungeraden Potenz desselben) sind. Ein effektives ordnendes Oberflächenfeld ist also nach dieser Argumentation ausgeschlossen.

Ist die Oberfläche dagegen symmetriebrechend, gibt es keine Symmetrioperationen des halbumendlichen Systems mehr, die das Vorzeichen des Ordnungsparameters umkehren. Die $\phi \rightarrow -\phi$ -Symmetrie ist daher zumindest lokal verletzt und das Auftreten von Oberflächentermen im Freie-Energie-Funktional, die linear im Ordnungsparameter sind, nicht mehr verboten. Im allgemeinen werden solche Terme daher auch in der Tat vorhanden sein. Insbesondere *erwarten wir für symmetriebrechende Oberflächen das Vorhandensein eines nichtverschwindenden „effektiven“ ordnenden Oberflächenfeldes.*

Abschließende Bemerkungen

Tatsächlich sind die hier angestellten Betrachtungen nicht auf Ordnungs-Unordnungsübergänge beschränkt, sondern sollten auch auf andere Arten von Phasenübergängen übertragbar sein, die sich durch die *spontane* Brechung einer *räumlichen* (meist Translations-) Symmetrie auszeichnen. Hierunter fallen zum Beispiel strukturelle Phasenübergänge (siehe etwa [124], Kapitel III), aber auch bestimmte Übergänge in Flüssigkristallen, an denen smek-

tische Phasen beteiligt sind ([124], Kapitel VII). Nicht aussagekräftig ist das Konzept der symmetriebrechenden und -erhaltenden Oberflächen dagegen im Falle von Übergängen, die nicht mit einer Symmetrieänderung der Phasen verknüpft sind. Dies trifft insbesondere auf den Verdampfungsübergang in fluiden Systemen oder auf Entmischungsübergänge in binären Flüssigkeiten zu. So haben wir schon im Zusammenhang mit dem normalen Übergang (Seite 33) bemerkt, daß man im Falle der Adsorption ein- oder mehrkomponentiger Flüssigkeiten an Wänden oder Grenzflächen *immer* die Existenz eines nichtverschwindenden Oberflächenfeldes, das linear an den Ordnungsparameter koppelt, erwartet. Im Lichte der obigen Diskussionen kann man dies auch als Konsequenz der geringen Symmetrie fluiden Systeme begreifen. Nichts spricht aus Symmetriegründen gegen das Auftreten entsprechender Terme in der Freien Oberflächenenergie, deshalb werden diese im allgemeinen auch in der Tat vorhanden sein.

Kapitel 4

Molekularfeldgleichungen auf dem Gitter

Im folgenden untersuchen wir das asymptotische oberflächenkritische Verhalten des in Kapitel 2 eingeführten bcc-Ising-Antiferromagneten im Rahmen der Molekularfeldtheorie. Wir bedienen uns dabei einer unkonventionellen, in der Literatur aber nicht gänzlich unbekanntem Methode, nämlich der Darstellung der Molekularfeldgleichungen als nichtlinearer, rekursiver Abbildung. Die Lösung der Molekularfeldgleichungen für ein räumlich inhomogenes System ist eine nichttriviale Aufgabe und nicht in geschlossener Form möglich. Hier bietet die Formulierung als Problem der nichtlinearen Dynamik einige Vorteile und erlaubt uns insbesondere, analytische und numerische Rechnungen gewinnbringend miteinander zu kombinieren.

Nach Vorbemerkungen zur Methode und deren Ursprüngen (Abschnitt 4.1) formulieren wir die Molekularfeldtheorie für Systeme mit (100)- und (110)-Oberfläche als zwei- beziehungsweise vierdimensionale nichtlineare Abbildung und erläutern deren wichtigste strukturelle Eigenschaften (Abschnitt 4.2). Unser Hauptziel besteht in der Identifizierung des je nach Oberflächenorientierung und dem Einfluß der nichtordnenden Dichten realisierten universellen oberflächenkritischen Verhaltens. Dieser Thematik widmen wir uns in den Abschnitten 4.3 und 4.4, jeweils getrennt für die beiden Oberflächen.

4.1 Methodische Vorbemerkungen

Wie schon in der Einleitung ausgeführt und auch aus den Diskussionen in Kapitel 2 ersichtlich wird, erwarten wir für den Ising-Antiferromagneten neue Effekte (etwa die Abhängigkeit des asymptotischen oberflächenkritischen Verhaltens von der Orientierung der Oberfläche), die kein Gegenstück bei dem

„einfacheren“ Ising-Ferromagneten haben. Wie sich diese Effekte im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung manifestieren, wird Inhalt des nächsten Kapitels sein. Hier möchten wir dagegen ein gründliches Verständnis der neuartigen Phänomene auf der Ebene des Gittermodells erlangen. Dafür stellt die Molekularfeldtheorie ein geeignetes Werkzeug dar. Denn obwohl diese das kritische Verhalten nicht quantitativ korrekt wiedergeben kann (was aber nicht unser Ziel ist), erlaubt sie uns doch eine sichere Unterscheidung zwischen den Oberflächenuniversalitätsklassen des gewöhnlichen und des normalen beziehungsweise außergewöhnlichen Übergangs.

Die Analyse der Molekularfeldgleichungen auf dem Gitter in Situationen, die durch eine räumliche Inhomogenität gekennzeichnet sind, ist ein nicht-triviales Problem. Als hilfreich erweist sich – zumindest in manchen Fällen – eine auf den ersten Blick überraschende Querverbindung zur Theorie der diskreten Dynamischen Systeme. Die Idee, geeignete Fragestellungen aus der Physik der kondensierten Materie als Problem der nichtlinearen Dynamik (nämlich der Iteration einer nichtlinearen Abbildung) zu verstehen, geht auf Aubry zurück [150]. Mit diesem Zugang gelang es Aubry, einige aus der Theorie der nichtlinearen Dynamik wohlbekannte und ausführlich untersuchte Ergebnisse, wie die aus dem Kolmogorov-Arnold-Moser- (KAM-) Theorem folgende Existenz invarianter Tori, nutzbringend in einem völlig neuen Kontext anzuwenden und damit auch das physikalische Ausgangsproblem besser zu verstehen.

Zur historischen Entwicklung

Aubry untersuchte in seiner bahnbrechenden Arbeit [150] die Grundzustandseigenschaften des Frenkel-Kontorowa-Modells. Letzteres wurde Jahrzehnte zuvor unter anderem als ein eindimensionales „Spielzeugmodell“ für die Adsorption von Atomen auf einer Kristalloberfläche (dem „Substrat“) eingeführt (siehe etwa [93], Kapitel 10.3). Das Modell besteht aus einer linearen Kette harmonisch (durch ideale Federn) aneinander gekoppelter Massenpunkte, die sich in einem äußeren, meist als sinusförmig angenommenen periodischen Potential $V(u)$ befinden. Das Potential hat die Periode $L > 0$ und besitzt Minima bei $u = 0, \pm L, \pm 2L, \dots$. Ohne äußeres Potential beträgt der Gleichgewichtsabstand der Teilchen $L_0 > 0$ (alle Federn sind dann entspannt). Die Aufgabe besteht nun darin, bei gegebenen Parameterwerten (dem Verhältnis L_0/L und der Stärke des äußeren Potentials im Vergleich zur Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung) diejenigen Teilchenkonfigurationen zu finden, die die Gesamtenergie des Systems minimieren. Ohne äußeres Potential würde natürlich $u_i = \text{const} + iL_0$ gelten, wenn u_i die Position des i -ten Teilchens bezeichnet ($i \in \mathbb{Z}$). Das Potential $V(u)$ favorisiert aber Konfigurationen,

in denen die Teilchen in den Minima von $V(u)$ liegen, also $u_i = iL$ gilt. Die Konkurrenz der beiden Längenskalen L_0 und L kann zu komplizierten Gleichgewichtslösungen mit einer räumlich modulierten Struktur führen.

Mittels der Methode der nichtlinearen Abbildungen konnten einige exakte Ergebnisse über die Gleichgewichtskonfigurationen des Modells bewiesen und auf dieser Basis äußerst bemerkenswerte Eigenschaften des Phasendiagramms vorhergesagt werden [150–154]. Insbesondere kann der mittlere Teilchenabstand als Funktion des Parameters L_0/L eine sogenannte „Teufelstreppe“ bilden. Hierunter versteht man eine monoton vom Wert Null bis zum Wert Eins ansteigende, überall stetige Funktion auf einem endlichen Intervall (ohne Einschränkung $[0, 1]$), deren Ableitung fast überall existiert und Null ist.¹

Tatsächlich beschränkt sich die Methode aber keineswegs auf das Frenkel-Kontorowa-Modell, sondern ist prinzipiell auch auf andere Probleme verallgemeinerbar, *solange die räumliche Inhomogenität nur entlang einer einzigen Raumrichtung auftritt* und die Wechselwirkung zwischen den lokalen Freiheitsgraden des Systems eine strikt begrenzte Reichweite hat. Die erste Bedingung ist natürlich insbesondere für halbunendliche Modelle erfüllt (wenn die Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche nicht gebrochen ist). Die (diskrete) Ortskoordinate in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche (in der Regel also ein „Schichtindex“ n) übernimmt dann die Rolle der Zeit in dem entsprechenden Dynamischen System (siehe unten).

Die Anwendung der Methode auf Oberflächen- und Grenzflächenprobleme beim Ising-Ferromagneten mit nächster-Nachbar-Kopplung stammt von Pandit und Wortis [156]. Dabei standen allerdings Aspekte der numerischen Behandlung eher im Vordergrund als der Beweis mathematisch rigoroser Aussagen wie bei Aubry. Ähnliches gilt für die Arbeiten von Bak und Jensen [157–159], die das Verfahren erfolgreich zur Untersuchung des axialen übernächsten-Nachbar-Ising- (ANNNI-) Modells einsetzten. Beim ANNNI-Modell wird die räumliche Inhomogenität nicht durch eine Oberfläche, sondern durch entlang einer bestimmten Raumrichtung konkurrierende ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen hervorgerufen. Sehr viel näher an den Studien Aubrys (und ebenfalls stärker mathematisch orientiert) ist dagegen beispielsweise die Arbeit von Janssen und Tjon [160], die eine Verallgemeinerung des Frenkel-Kontorowa-Modells betrachten. Weitere Anwendungen des Verfahrens und eine umfangreiche Liste von Referenzen finden sich in [161].

Die grundlegende Idee der Methode läßt sich unserer Meinung am besten verstehen, wenn man zunächst von allen (hier nur störenden) Details absieht.

¹Derartige Funktionen wurden lange Zeit als „pathologische“ Objekte der reinen Mathematik angesehen. Dementsprechend großes Aufsehen erregte es, diesen unvermutet in physikalischen Anwendungen zu begegnen (siehe auch [155], Kapitel 8).

Die Methode im Prinzip

Wir gehen von einem System aus, das eine räumliche Inhomogenität ausschließlich entlang einer bestimmten Raumrichtung besitzt. Der Zustand des Systems werde durch einen Satz lokaler Variablen x_i charakterisiert, wobei der Index i eine diskrete Ortskoordinate entlang der „Inhomogenitätsrichtung“ ist (also zum Beispiel ein Index, der die Gitterebenen parallel zu einer äußeren Oberfläche durchzählt). Beim Frenkel-Kontorowa-Modell handelt es sich bei den x_i um die Teilchenpositionen u_i , im Falle der Molekularfeldtheorie des Ising-Ferromagneten oder des ANNNI-Modells um die Schichtmagnetisierungen m_i innerhalb der Gitterebenen parallel zur Oberfläche beziehungsweise senkrecht zur Anisotropie-Achse.

Die Gleichgewichtskonfigurationen des Systems sollen nun durch ein gekoppeltes Gleichungssystem für die x_i bestimmt sein. Häufig folgen diese Gleichungen aus einer Stationaritätsbedingung, wie etwa der Forderung, daß die (Freie) Energie minimal sein soll, die Ableitungen nach den x_i also verschwinden. Auf den Ursprung der Gleichungen kommt es hier aber nicht weiter an. Wichtig ist nur, daß diese eine *lokale* Struktur haben, also immer nur *endlich* viele der x_i miteinander verknüpfen. Die Gleichungen sollen daher immer in die folgende allgemeine Form gebracht werden können:

$$f(x_{i-M}, x_{i-M+1}, \dots, x_{i+M}) = 0, \quad (4.1)$$

mit einer geeigneten Funktion f und einem $M > 0$, das durch die endliche Reichweite der Kopplung der lokalen Variablen bestimmt wird. Beispielsweise gilt für das Frenkel-Kontorowa-Modell $M = 1$.

Außerdem nehmen wir an, daß (4.1) nach x_{i+M} auflösbar ist:

$$x_{i+M} = g(x_{i-M}, \dots, x_{i+M-1}), \quad (4.2)$$

mit einer weiteren Funktion g . Man kann nun einen in einem $2M$ -dimensionalen Raum wirkenden „Evolutionoperator“ \mathcal{T} definieren, der den aus den Komponenten $x_{i-M}, \dots, x_{i+M-1}$ bestehenden „Zustandsvektor“ in den um einen „Zeitschritt“ weiterentwickelten Zustand transformiert und definiert ist durch

$$\mathcal{T} : \begin{pmatrix} x_{i-M} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{i+M-1} \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} x_{i-M+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{i+M} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{i-M+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{i+M-1} \\ g(x_{i-M}, \dots, x_{i+M-1}) \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Faßt man die Variablen $x_{i-M}, \dots, x_{i+M-1}$ zu einem $2M$ -dimensionalen Spaltenvektor w_i zusammen,

$$w_i = \begin{pmatrix} x_{i-M} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{i+M-1} \end{pmatrix}, \quad (4.4)$$

so ist das ursprüngliche, gekoppelte Gleichungssystem (4.1) völlig äquivalent dem diskreten Dynamischen System, das durch Iteration der nichtlinearen Abbildung \mathcal{T} definiert wird:²

$$w_{i+1} = \mathcal{T}(w_i). \quad (4.5)$$

Jede Trajektorie des Dynamischen Systems entspricht also einer Lösung des ursprünglichen Gleichungssystems (4.1) und damit beim Frenkel-Kontorowa-Modell (oder der Molekularfeldtheorie des Ising-Modells) einem stationären Punkt der (Freien) Energie.³ Damit wird sofort die große Vielzahl von möglichen Lösungen der ursprünglichen Gleichungen ersichtlich. In diskreten Dynamischen Systemen gibt es typischerweise eine Reihe von sehr unterschiedlichen Orbits, wie Fixpunkte und periodische Orbits, quasiperiodische Orbits (invariante Tori) und „erratische“ (chaotische) Trajektorien. Die Visualisierung von Phasenporträts (im Zusammenhang mit diskreten Dynamischen Systemen auch als Poincaré-Schnitte bekannt) ist mit moderner Computerausstattung kein Problem und gibt auch eine anschauliche Vorstellung von der Lösungsvielfalt. Eine herausgehobene, „physikalische“ Bedeutung haben in der Regel die Fixpunkte und periodischen Orbits.

Allerdings ist nicht jede Lösung (Trajektorie des Dynamischen Systems) auch physikalisch sinnvoll. So ist etwa die Stationaritätsbedingung zwar notwendig, aber nicht hinreichend dafür, daß eine Lösung tatsächlich ein lokales Minimum der Energie liefert. Dies müßte in der Tat für jede Lösung einzeln nachgeprüft oder aus anderen Überlegungen erschlossen werden. Im allgemeinen wird es zudem mehrere lokale Minima geben. Hier ist dann ein zusätzliches Kriterium nötig, das zum Beispiel die Gleichgewichtslösung als das *absolute* Minimum der Energie aussondert.

²Aubry selbst ist noch geringfügig anders vorgegangen. Neben den Teilchenpositionen u_i führte er konjugierte Impulse p_i ein, um dann p_{i+1}, x_{i+1} als Funktion von p_i, x_i auszudrücken und dadurch eine Abbildung in einem zweidimensionalen „Phasenraum“ zu definieren. Am Prinzip der Methode ändert sich dadurch nichts.

³Sollten die Trajektorien allerdings irgendwann den Definitionsbereich der Abbildung verlassen, hätte man allenfalls eine Lösung für ein endliches System, woran wir aber nicht interessiert sind.

Weiterhin müssen physikalische Lösungen oftmals bestimmten Randbedingungen genügen. Bisher sind wir stillschweigend von einem System ausgegangen, dessen Translationsinvarianz nicht explizit gebrochen ist. Wir haben in (4.1) keine Abhängigkeit der Funktion f von i zugelassen. Für ein halbunendliches System wird aber (4.1) an der Oberfläche zu modifizieren sein, und zwar aufgrund geänderter Oberflächenwechselwirkungen, lokaler Felder oder des Effekts fehlender nächster Nachbarn. Diesen Punkt wollen wir aber vorerst nicht weiter vertiefen, sondern erst in Abschnitt 4.2.3 im Zusammenhang mit dem konkreten Beispiel des Ising-Antiferromagneten näher ausführen.

Die oben unter sehr allgemeinen Voraussetzungen eingeführte Abbildung \mathcal{T} hat in konkreten Anwendungen meist einige prägnante Eigenschaften, wie zum Beispiel die Volumentreue. Diese sind in der Regel auf fundamentale Symmetrieeigenschaften des Ausgangsproblems zurückzuführen. Diesen Aspekt werden wir ebenfalls im Rahmen der Diskussion des bcc-Ising-Antiferromagneten erörtern (Abschnitt 4.2.4).

4.2 Molekularfeldtheorie als diskrete, nicht-lineare Dynamik

Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Molekularfeldgleichungen aufzustellen. Eine davon, die wir uns in dieser Arbeit zu eigen machen wollen, besteht in der Herleitung aus einem Variationsprinzip (siehe etwa [93], Abschnitt 4.8).

4.2.1 Freies-Energie-Funktional und Variationsprinzip

Zunächst formulieren wir die Molekularfeldtheorie für ein Modell mit dem allgemeinen Ising-Hamiltonian (2.62). Das Variationsfunktional hängt ab von den lokalen mittleren Magnetisierungen $m_{\mathbf{i}}$ und hat folgende Form:⁴

$$\mathcal{F}_{\text{MF}}\{m_{\mathbf{i}}\} = \mathcal{H}\{m_{\mathbf{i}}\} - T\mathcal{S}_{\text{MF}}\{m_{\mathbf{i}}\}. \quad (4.6)$$

Der erste Term kann als Näherung für die innere Energie des Systems interpretiert werden, während \mathcal{S}_{MF} der Molekularfeldausdruck für die Entropie

⁴Da die Freie Energie extensiv ist, müßte man strenggenommen zunächst wieder von einem endlichen System ausgehen (etwa in Filmgeometrie wie in Abschnitt 2.1.2), damit der nachfolgende Ausdruck mathematisch wohldefiniert ist.

ist:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\text{MF}}\{m_{\mathbf{i}}\} &= -k_B \sum_{\mathbf{i}} \int_0^{m_{\mathbf{i}}} dx \operatorname{artanh} x \\ &= -k_B \sum_{\mathbf{i}} \frac{1+m_{\mathbf{i}}}{2} \ln(1+m_{\mathbf{i}}) - k_B \sum_{\mathbf{i}} \frac{1-m_{\mathbf{i}}}{2} \ln(1-m_{\mathbf{i}}). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die Gleichgewichtszustände (in Molekularfeldnäherung) folgen nun aus einem Variationsprinzip: bei festen Werten der Temperatur T und gegebenenfalls der äußeren Felder ist diejenige Konfiguration $\{m_{\mathbf{i}}\}$ zu finden, die das Freie-Energie-Funktional (4.6) minimiert. Eine notwendige Bedingung hierfür ist das Verschwinden der Ableitungen nach den $m_{\mathbf{i}}$:

$$\frac{\partial \mathcal{F}_{\text{MF}}}{\partial m_{\mathbf{i}}} = 0. \quad (4.8)$$

Durch Einsetzen der minimierenden Lösung in das Funktional erhält man die Molekularfeldnäherung für das thermodynamische Potential der Freien Energie. Diese stellt eine obere Schranke für die „exakte“ Freie Energie des Systems dar.

Ausgeschrieben lauten die Molekularfeldgleichungen (4.8):

$$m_{\mathbf{i}} = \tanh \left(h_{\mathbf{i}} + \sum_{\mathbf{j}} K_{\mathbf{ij}} m_{\mathbf{j}} \right), \quad (4.9)$$

mit $h_{\mathbf{i}} = H_{\mathbf{i}}/(k_B T)$ und $K_{\mathbf{ij}} = J_{\mathbf{ij}}/(k_B T)$.

Im folgenden spezialisieren wir uns wieder auf das in Abschnitt 2.4.1 beschriebene „minimale“ Modell des A2-B2-Übergangs in binären Legierungen. Wir betrachten also einen bcc-Ising-Antiferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung $J < 0$, die an der Oberfläche nicht modifiziert ist, und lassen außerdem ein homogenes, auf alle Spins wirkendes Volumenmagnetfeld H sowie ein Oberflächenmagnetfeld H_1 zu. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Translationsinvarianz des Systems in den Richtungen parallel zur Oberfläche die Teilgittermagnetisierungen nur vom „Schichtindex“ $n = 1, 2, \dots$ abhängen, wovon wir bereits bei der Diskussion der Symmetrieeigenschaften der Oberfläche in Abschnitt 2.4.2 Gebrauch gemacht haben. Völlig analog zu (2.68) und (2.69) können wir daher schreiben:

$$m_{\mathbf{i}} = m_n, \quad \mathbf{i} \in \text{Schicht } n, \quad (4.10)$$

und

$$m_{\mathbf{i}} = \begin{cases} m_n^{\text{a}}, & \mathbf{i} \in \text{Schicht } n, \text{ Teilgitter a,} \\ m_n^{\text{b}}, & \mathbf{i} \in \text{Schicht } n, \text{ Teilgitter b.} \end{cases} \quad (4.11)$$

Mit den reduzierten Parametern $K = J/(k_B T) < 0$, $h = H/(k_B T)$ und $h_1 = H_1/(k_B T)$ lauten dann die Molekularfeldgleichungen für das halbinendliche System mit (100)-Oberfläche (vergleiche Abbildung 2.10a):

$$m_n = \tanh(h + 4K m_{n-1} + 4K m_{n+1}), \quad n > 1, \quad (4.12)$$

sowie für $n = 1$:

$$m_1 = \tanh(h + h_1 + 4K m_2). \quad (4.13)$$

Für die (110)-Orientierung (Abbildung 2.10b) erhält man dagegen für $n > 1$

$$m_n^a = \tanh(h + 2K m_{n-1}^b + 4K m_n^b + 2K m_{n+1}^b), \quad (4.14)$$

$$m_n^b = \tanh(h + 2K m_{n-1}^a + 4K m_n^a + 2K m_{n+1}^a), \quad (4.15)$$

und die modifizierten Gleichungen an der Oberfläche ($n = 1$):

$$m_1^a = \tanh(h + h_1 + 4K m_1^b + 2K m_2^b), \quad (4.16)$$

$$m_1^b = \tanh(h + h_1 + 4K m_1^a + 2K m_2^a). \quad (4.17)$$

Man beachte, daß sowohl (4.14,4.15) als auch (4.16,4.17) völlig symmetrisch in den beiden Teilgitterindizes a und b sind. Dies drückt nichts anderes als die Eigenschaft der (110)-Oberfläche aus, symmetrieehaltend zu sein.

4.2.2 Definition der nichtlinearen Abbildungen

Um die Molekularfeldtheorie als diskretes Dynamisches System darzustellen, betrachten wir zunächst die Gleichungen „im Volumen“ (das heißt für $n > 1$), und zwar nacheinander für die (100)- und (110)-Orientierung. Die Randbedingungen, die an der Oberfläche ($n = 1$) und für $n \rightarrow \infty$ zu stellen sind, werden in Abschnitt 4.2.3 behandelt.

Die Molekularfeldgleichungen (4.12) lassen sich in der Form

$$f(m_{n-1}, m_n, m_{n+1}) = 0 \quad (4.18)$$

schreiben, mit

$$f(x_1, x_2, x_3) = \hat{H} - x_1 - x_3 + \hat{T} \operatorname{artanh} x_2, \quad (4.19)$$

und den Parametern

$$\hat{H} = \frac{H}{4|J|}, \quad \hat{T} = \frac{k_B T}{4|J|}. \quad (4.20)$$

Das Auflösen nach m_{n+1} bereitet keine Probleme und liefert:

$$m_{n+1} = \hat{H} - m_{n-1} - \hat{T} \operatorname{artanh} m_n \quad (4.21)$$

Man kann deshalb, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, eine zweidimensionale nichtlineare Abbildung F einführen, die die Magnetisierungen m_{n-1}, m_n der Schichten $n - 1$ und n in die Magnetisierungen der beiden nachfolgenden Schichten $n, n + 1$ überführt. Dieser Evolutionsoperator ist definiert durch

$$F : \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} v_2 \\ \hat{H} - v_1 - \hat{T} \operatorname{artanh} v_2 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Die Molekularfeldgleichungen (4.12) sind dann äquivalent zu dem Dynamischen System, das durch Iteration von F entsteht:

$$\mathbf{v}_{n+1} = F(\mathbf{v}_n) \quad (4.23)$$

mit

$$\mathbf{v}_n = \begin{pmatrix} m_{n-1} \\ m_n \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Der Definitionsbereich $\operatorname{dom}(F)$ von F ist durch einen unendlich langen Streifen der Breite Eins in der Ebene \mathbb{R}^2 gegeben:⁵

$$\operatorname{dom}(F) = \{ \mathbf{v} = (v_1, v_2)^T \in \mathbb{R}^2 : v_1 \in \mathbb{R}, |v_2| < 1 \}. \quad (4.25)$$

Völlig analog geht man im Falle der (110)-Orientierung vor. Als bedeutender Unterschied im Vergleich zur (100)-Orientierung ist dabei nur zu beachten, daß der „Zustand“ jeder Schicht n nicht mehr durch eine einzige Magnetisierungsvariable m_n , sondern durch zwei Variablen (die Teilgittermagnetisierungen m_n^a und m_n^b) charakterisiert ist. Aus diesem Grund ist die entsprechende nichtlineare Abbildung nicht mehr zwei-, sondern vierdimensional. Die Molekularfeldgleichungen (4.14,4.15) lassen sich umformen zu

$$g(m_{n-1}^b, m_n^a, m_n^b, m_{n+1}^b) = 0, \quad (4.26)$$

$$g(m_{n-1}^a, m_n^b, m_n^a, m_{n+1}^a) = 0, \quad (4.27)$$

mit

$$g(x_1, x_2, x_3, x_4) = \hat{H} - \frac{1}{2}(x_1 + x_4) - x_3 - \hat{T} \operatorname{artanh} x_2. \quad (4.28)$$

⁵Das Superskript „T“ in der nachfolgenden Gleichung steht für die übliche Transposition im Matrixsinne und ist nötig, weil wir – wie in der mathematischen Literatur üblich – Elemente aus \mathbb{R}^n als n -dimensionale *Spaltenvektoren* auffassen.

Das Auflösen von (4.26,4.27) nach m_{n+1}^a und m_{n+1}^b ist wiederum sehr einfach. Analog zu (4.23) sind dann die ursprünglichen Gleichungen (4.14,4.15) äquivalent zur Iteration der nichtlinearen vierdimensionalen Abbildung G :

$$\mathbf{w}_{n+1} = G(\mathbf{w}_n), \quad (4.29)$$

mit

$$\mathbf{w}_n = \begin{pmatrix} m_{n-1}^a \\ m_{n-1}^b \\ m_n^a \\ m_n^b \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

und

$$G : \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} w_3 \\ w_4 \\ 2\hat{H} - w_1 - 2w_3 - 2\hat{T} \operatorname{artanh} w_4 \\ 2\hat{H} - w_2 - 2w_4 - 2\hat{T} \operatorname{artanh} w_3 \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Der maximale Definitionsbereich von G ist gegeben durch:

$$\operatorname{dom}(G) = \left\{ (w_1, \dots, w_4)^T \subset \mathbb{R}^4 : w_1, w_2 \in \mathbb{R}, |w_3|, |w_4| < 1 \right\}. \quad (4.32)$$

4.2.3 Randbedingungen und Fixpunkte

Die bisher präsentierte Formulierung der Molekularfeldgleichungen als nicht-linearer Dynamik ist noch nicht vollständig für Modelle in einer halbunendlichen Geometrie. Die Beschreibung ist nämlich in diesem Fall zu ergänzen durch Randbedingungen an der Oberfläche sowie im Unendlichen. Wir setzen uns zuerst mit der durch die Oberfläche induzierten Randbedingung auseinander.

Randbedingung an der Oberfläche

Die Modifikation der Molekularfeldgleichungen an der Oberfläche läßt sich, wie von Pandit und Wortis [156] bemerkt, auf elegante Weise durch die Einführung einer „fiktiven“ nullten Schicht berücksichtigen. So gehen im Falle der (100)-Orientierung die Gleichungen (4.12) für $n = 1$ in die „Oberflächen-gleichung“ (4.13) über, wenn man definiert:

$$m_0 = \frac{h_1}{4K} = -\frac{H_1}{4|J|} = -\hat{H}_1. \quad (4.33)$$

Analog legt man für die (110)-Orientierung fest:

$$m_0^a = m_0^b = \frac{h_1}{2K} = -2\hat{H}_1, \quad (4.34)$$

so daß sich (4.14,4.15) für $n = 1$ zu (4.16,4.17) reduzieren.

Die Randbedingungen (4.33) und (4.34) lassen sich leicht in die Sprache der nichtlinearen Abbildungen übersetzen. Für das halbumendliche Modell entsprechen die Lösungen der Molekularfeldgleichungen für die (100)- beziehungsweise (110)-Orientierung Trajektorien $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots)$ beziehungsweise $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots)$ der betreffenden nichtlinearen dynamischen Systeme, wobei gemäß den Definitionen (4.24) und (4.30) gilt:

$$\mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} m_0 \\ m_1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{w}_1 = \begin{pmatrix} m_0^a \\ m_0^b \\ m_1^a \\ m_1^b \end{pmatrix}. \quad (4.35)$$

Führt man ein- und zweidimensionale lineare Teilräume V und W von \mathbb{R}^2 und \mathbb{R}^4 ein gemäß

$$V = \left\{ \mathbf{v} = (v_1, v_2)^T \in \mathbb{R}^2 : v_1 = -\hat{H}_1, v_2 \in \mathbb{R} \right\} \quad (4.36)$$

und

$$W = \left\{ \mathbf{w} = (w_1, w_2, w_3, w_4)^T \in \mathbb{R}^4 : w_1 = w_2 = -2\hat{H}_1, w_3, w_4 \in \mathbb{R} \right\}, \quad (4.37)$$

so sind die Randbedingungen (4.33,4.34) äquivalent zur Forderung, daß die Startpunkte \mathbf{v}_1 und \mathbf{w}_1 in V und W liegen:

$$\mathbf{v}_1 \in V, \quad \mathbf{w}_1 \in W. \quad (4.38)$$

Volumenrandbedingung

Die (Teilgitter-) Magnetisierungsprofile des halbumendlichen Modells müssen für $n \rightarrow \infty$ gegen die Volumenlösungen der Molekularfeldgleichungen konvergieren. Für die (100)-Orientierung hat man also, wenn per Konvention die Schichten mit geradem beziehungsweise ungeradem Schichtindex Teilgitter a beziehungsweise Teilgitter b angehören:

$$m_{2n-1} \rightarrow m_\infty^a, \quad m_{2n} \rightarrow m_\infty^b \quad (n \rightarrow \infty), \quad (4.39)$$

während für die (110)-Orientierung gilt:

$$m_n^a \rightarrow m_\infty^a, m_n^b \rightarrow m_\infty^b \quad (n \rightarrow \infty). \quad (4.40)$$

Dabei sind m_∞^a und m_∞^b die Lösungen der Molekularfeldgleichungen im Volumen, die aus (4.14,4.15) durch Einsetzen von $m_n^a = m_\infty^a$ und $m_n^b = m_\infty^b$ folgen.⁶

$$m_\infty^a = \tanh(h + 8K m_\infty^b), \quad (4.41)$$

$$m_\infty^b = \tanh(h + 8K m_\infty^a). \quad (4.42)$$

Die Analyse der obigen Volumengleichungen ist unproblematisch und in Anhang A skizziert. Im folgenden erläutern wir, wie sich die Volumenrandbedingungen (4.39) und (4.40) auf der Ebene der diskreten nichtlinearen Dynamik widerspiegeln.

Die homogenen Volumenlösungen der Molekularfeldgleichungen für die (100)- und (110)-Orientierung sind durch $m_{2n-1} = m_\infty^a$, $m_{2n} = m_\infty^b$ und $m_n^a = m_\infty^a$, $m_n^b = m_\infty^b$ charakterisiert. Da nach Konstruktion die Abbildung F die Magnetisierungsdichten der Schichten $2n-1$ und $2n$ in diejenigen der Schichten $2n$ und $2n+1$ überführt, gilt demnach

$$F \begin{pmatrix} m_\infty^a \\ m_\infty^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_\infty^b \\ m_\infty^a \end{pmatrix}. \quad (4.43)$$

Für die Abbildung G hat man dagegen aufgrund einer ähnlichen Überlegung:

$$G \begin{pmatrix} m_\infty^a \\ m_\infty^b \\ m_\infty^a \\ m_\infty^b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_\infty^a \\ m_\infty^b \\ m_\infty^a \\ m_\infty^b \end{pmatrix}. \quad (4.44)$$

Lösungen von (4.41,4.42) mit $m_\infty^a = m_\infty^b$ beziehungsweise $m_\infty^a \neq m_\infty^b$ beschreiben den ungeordneten A2- beziehungsweise geordneten B2-Zustand. Erstere entsprechen wegen (4.43) und (4.44) *Fixpunkten* der Abbildungen F und G , während die Lösungen mit $m_\infty^a \neq m_\infty^b$ einen Fixpunkt von G und einen *2-Zyklus* von F (Fixpunkt der zweifach iterierten Abbildung $F^{[2]} = F \circ F$) definieren.

Die Eigenschaften dieser Fixpunkte werden in den Abschnitten 4.3 und 4.4 genauer untersucht. Wie sich herausstellt, sind diejenigen Fixpunkte, die der jeweils thermodynamisch stabilen Phase entsprechen, *hyperbolisch* und besitzen daher eine anziehende (oder stabile) und eine abstoßende (oder

⁶Alternativ kann man auch (4.12) für $m_{2n-1} = m_\infty^a$ und $m_{2n} = m_\infty^b$ betrachten.

instabile) Mannigfaltigkeit. Die stabile Mannigfaltigkeit besteht aus allen Punkten, die unter Iteration der Abbildung in den Fixpunkt hineinlaufen. Die instabile Mannigfaltigkeit ist die stabile Mannigfaltigkeit der Umkehrabbildung. Beliebige Trajektorien $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots)$ und $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots)$ sind daher genau dann mit den Volumenrandbedingungen (4.39) und (4.40) verträglich, wenn die Startpunkte \mathbf{v}_1 und \mathbf{w}_1 (und damit natürlich auch alle weiteren Punkte) auf den stabilen Mannigfaltigkeiten der relevanten Volumenfixpunkte liegen.

Zieht man auch noch die Randbedingungen (4.33) und (4.34) an der Oberfläche in Betracht, so können wir zusammenfassend formulieren:

**Molekularfeldtheorie des halbumendlichen Modells
als Randwertproblem der nichtlinearen Dynamik**

Die Gleichgewichtslösungen der Molekularfeldgleichungen für gegebene Werte von K, h, h_1 (oder $\hat{T}, \hat{H}, \hat{H}_1$) erhält man wie folgt:

- Man bestimme alle Schnittpunkte der stabilen (anziehenden) Mannigfaltigkeit des jeweils relevanten hyperbolischen Volumenfixpunkts mit den durch die Oberflächenrandbedingung definierten linearen Teilräumen V und W .
- Durch Iteration eines Schnittpunkts \mathbf{v}_1 oder \mathbf{w}_1 gemäß

$$\mathbf{v}_{n+1} = F(\mathbf{v}_n), \quad \mathbf{w}_{n+1} = G(\mathbf{w}_n),$$

erhält man Trajektorien $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots)$ und $(\mathbf{w}_1, \mathbf{w}_2, \dots)$. Aus diesen folgen nach (4.24) und (4.30) die Magnetisierungsprofile m_n beziehungsweise m_n^a, m_n^b ($n = 1, 2, \dots$).

- Existieren mehrere Schnittpunkte, so ist diejenige Lösung zu nehmen, die das *absolute Minimum* des Freien-Energie-Funktional (4.6) liefert.

4.2.4 Strukturelle Eigenschaften der Abbildungen

Die in Abschnitt 4.2.2 definierten nichtlinearen Abbildungen F und G , Gleichungen (4.22) und (4.31), haben eine Reihe von Eigenschaften, die nichts mit dem von uns in dieser Arbeit betrachteten Ising-Antiferromagneten zu tun haben, sondern für eine viel breitere Klasse von Modellen gelten, und insofern von „struktureller“ Natur sind. Im einzelnen sind die Abbildungen F und G

- reversibel (und damit insbesondere invertierbar),
- volumen- (beziehungsweise flächen-) und orientierungstreu,

sowie

- symplektisch.

Diese Kennzeichen prägen das Verhalten der entsprechenden diskreten Dynamischen Systeme sehr weitgehend, und haben daher indirekt auch Auswirkungen auf die Art und Weise der später erforderlichen numerischen Behandlung. Zum Beispiel folgt aus der Volumentreue sofort, daß Fixpunkte mit rein reellen Eigenwerten (solange diese nicht alle vom Betrag Eins sind) hyperbolisch sein müssen. Das Produkt der Eigenwerte ergibt nämlich die Determinante der (um den Fixpunkt) linearisierten Abbildung. Für volumentreue Abbildungen ist die Determinante der Linearisierung aber vom Betrag Eins. Wenn es einen Eigenwert λ mit $|\lambda| < 1$ gibt, muß daher stets auch ein Eigenwert λ' mit $|\lambda'| > 1$ existieren, und der Fixpunkt hat sowohl anziehende wie auch abstoßende Eigenrichtungen. Weiterhin liegen bei reversiblen Abbildungen Fixpunkte und periodische Orbits oftmals auf sogenannten „Symmetrielinien“ (siehe [162], Abschnitt 1.1.4).

Zur Reversibilität

Reversible nichtlineare Abbildungen wurden in der Theorie der Dynamischen Systeme sehr ausführlich studiert, da diese eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften haben und zum Beispiel viele Gemeinsamkeiten mit (zeitlich diskretisierten) Hamiltonschen Systemen aufweisen (siehe etwa [163]). In konkreten Anwendungen ist die Reversibilität meist eine Konsequenz fundamentaler Symmetrien des physikalischen Ausgangsproblems (siehe unten). Der letzte Gesichtspunkt wird jedoch in den bereits zitierten Arbeiten, die die Nichtlineare-Abbildungs-Methode auf Fragestellungen aus der Theorie der kondensierten Materie anwenden, unserer Meinung nach nicht ausreichend gewürdigt. Sofern der Reversibilität überhaupt Beachtung geschenkt wird, erscheint diese eher als ein „Zufall“. Bevor wir die Reversibilität von F und G im einzelnen nachweisen, möchten wir daher zunächst auf deren strukturelle Ursachen eingehen.

Ursprung der Reversibilität

Die Molekularfeldgleichungen (4.12) und (4.14,4.15) sind offensichtlich symmetrisch bezüglich einer Vertauschung der Indizes $n - 1$ und $n + 1$. Dies ist

auch anschaulich klar, da der Hamiltonian des Modells (ohne die Oberflächenanteile) invariant unter Raumspiegelungen ist, also keine Richtung entlang einer Achse auszeichnet. Diese Symmetrie ist der tiefere Grund für die Reversibilität der nichtlinearen Abbildungen. Denn anstatt die (Teilgitter-) Magnetisierungen der Schichten $n-1, n$ in diejenigen der Schichten $n, n+1$ zu transformieren, könnte man den Evolutionsoperator (vergleiche Abschnitt 4.1) völlig gleichberechtigt auch umgekehrt wirken lassen, also von den Schichten n und $n+1$ zu den Schichten $n-1$ und n übergehen.

Damit wird aber auch sofort klar, daß die Reversibilität in einem sehr viel weiteren Kontext gilt und mit Symmetrien des physikalischen Ausgangsproblems zusammenhängt. Beispielsweise zeichnen auch das ANNNI-Modell oder das in Abschnitt 4.1 erwähnte Frenkel-Kontorowa-Modell (und ähnliche Modelle für die Adsorption von Teilchen auf einem Substrat) keine Richtung entlang der jeweiligen „Inhomogenitätsachse“ aus, und die entsprechenden nichtlinearen Abbildungen sind daher ebenfalls reversibel. In der Tat ist die Reversibilität aus den genannten Gründen in allen uns bekannten Anwendungen der Methode der nichtlinearen Abbildungen im Kontext der Physik der kondensierten Materie stets erfüllt.

Nach diesen allgemeinen, qualitativen Erläuterungen möchten wir nun eine mathematisch präzise Definition der Reversibilität nichtlinearer Abbildungen vorstellen und anschließend auf die Abbildungen F und G anwenden.

Die allgemeine Definition für die Reversibilität einer nichtlinearen Abbildung findet sich in Anhang B (Seite 173), soll aber der Vollständigkeit halber auch hier wiedergegeben werden. Eine nichtlineare Abbildung $\mathcal{T} : U \rightarrow \mathbb{R}^n$, $U \subset \mathbb{R}^n$ offen, heißt *reversibel*, wenn es eine orientierungsumkehrende Involution $\mathcal{R} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ gibt mit⁷

$$\mathcal{R} \circ \mathcal{T} \circ \mathcal{R} \circ \mathcal{T} = \text{Id}. \tag{4.45}$$

Eine reversible Abbildung ist daher insbesondere invertierbar mit Umkehrabbildung

$$\mathcal{T}^{-1} = \mathcal{R} \circ \mathcal{T} \circ \mathcal{R} \tag{4.46}$$

Der Begriff der Reversibilität läßt sich anschaulich wie folgt verstehen.

Nach naiver Vorstellung ist das durch eine Abbildung \mathcal{T} definierte diskrete Dynamische System reversibel, wenn man aus einer beliebigen Trajektorie $(\dots, \mathbf{x}_{i-1}, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}, \dots)$,

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathcal{T}(\mathbf{x}_i), \tag{4.47}$$

⁷Die Abbildung \mathcal{R} nennt man orientierungsumkehrend, wenn $\det D\mathcal{R}(\mathbf{x}) < 0$ für alle \mathbf{x} ist, und eine Involution, wenn $\mathcal{R} \circ \mathcal{R} = \text{Id}$ gilt.

durch die Wirkung einer Zeitumkehroperation \mathcal{R} eine in umgekehrter Richtung durchlaufene Trajektorie $(\dots, \mathcal{R}(\mathbf{x}_{i+1}), \mathcal{R}(\mathbf{x}_i), \mathcal{R}(\mathbf{x}_{i-1}), \dots)$ erhält:

$$\mathcal{R}(\mathbf{x}_i) = \mathcal{T}(\mathcal{R}(\mathbf{x}_{i+1})). \quad (4.48)$$

Zweimalige Anwendung von \mathcal{R} soll natürlich die Identität liefern: $\mathcal{R} \circ \mathcal{R} = \text{Id}$. Berücksichtigt man dies sowie (4.47), so folgt durch Anwendung von \mathcal{R} auf beide Seiten von (4.48) die gewünschte Beziehung (4.45).

Die in Abschnitt (4.2) eingeführten Abbildungen sind unschwer als reversibel zu identifizieren. Die „Zeitumkehroperation“ hat dabei die Bedeutung einer Vertauschung der Schichten $n-1$ und $n+1$. Betrachten wir zuerst die zweidimensionale Abbildung F . Nach Definition von F ist

$$F \begin{pmatrix} m_{n-1} \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_n \\ m_{n+1} \end{pmatrix}. \quad (4.49)$$

Da die Molekularfeldgleichungen (4.12) aber symmetrisch in m_{n-1} und m_{n+1} sind, muß andererseits gelten (und läßt sich auch explizit nachprüfen):

$$F \begin{pmatrix} m_{n+1} \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_n \\ m_{n-1} \end{pmatrix}. \quad (4.50)$$

Aus dieser Beziehung erschließt man den Zeitumkehroperator sehr leicht: man überzeugt sich, daß mit der linearen Abbildung P ,

$$P : \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} v_2 \\ v_1 \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

gilt:

$$F^{-1} = P \circ F \circ P. \quad (4.52)$$

Damit ist F also reversibel.

Völlig analog überlegt man sich die Reversibilität der vierdimensionalen Abbildung G . Hier gilt

$$G^{-1} = R \circ G \circ R, \quad (4.53)$$

mit der Zeitumkehroperation

$$R : \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} w_3 \\ w_4 \\ w_1 \\ w_2 \end{pmatrix}, \quad (4.54)$$

die wiederum einer Vertauschung der Rollen von m_{n-1}^a, m_{n-1}^b und m_{n+1}^a, m_{n+1}^b entspricht.

Volumen- und Orientierungstreue

Eine differenzierbare Abbildung heißt *volumentreu* (in zwei Dimensionen: *flächentreu*), wenn der Betrag der Funktionaldeterminante Eins ist, und *orientierungstreu*, wenn die Funktionaldeterminante positiv ist. Im Falle der Abbildungen F und G überzeugt man sich leicht von der Gültigkeit von

$$\det DF(\mathbf{v}) = \det DG(\mathbf{w}) = 1, \quad (4.55)$$

wobei $DF(\mathbf{v})$ und $DG(\mathbf{w})$ die Differentiale von F und G an den Stellen $\mathbf{v} = (v_1, v_2)^T \in \text{dom}(F)$ und $\mathbf{w} = (w_1, \dots, w_4)^T \in \text{dom}(G)$ bezeichnen:

$$DF(\mathbf{v}) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -\hat{T}u(v_2) \end{pmatrix}, \quad (4.56)$$

mit $u(x) = 1/(1 - x^2)$, und

$$DG(\mathbf{w}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -2 & -2\hat{T}u(w_4) \\ 0 & -1 & -2\hat{T}u(w_3) & -2 \end{pmatrix}. \quad (4.57)$$

Die Abbildungen F und G sind also volumen- (beziehungsweise flächen-) und orientierungstreue.

In vielen konkreten (insbesondere physikalisch motivierten) Beispielen sind reversible Abbildungen auch volumentreu. Generell sind die Reversibilität und Volumen- oder Flächentreue jedoch zwei unabhängige Eigenschaften: reversible Abbildungen müssen nicht volumenerhaltend sein, und auch die Umkehrung gilt im allgemeinen nicht. Es ist aber nicht leicht (und daher zum Teil erst in jüngerer Zeit gelungen), explizite Gegenbeispiele zu finden, also etwa eine zweidimensionale flächenerhaltende, *nicht* reversible Abbildung. Diese Problematik wird im Detail in [164] beschrieben (zur Frage volumenerhaltender und reversibler Abbildungen und deren wechselseitigen Beziehungen siehe auch [165]).

Die Reversibilität hat aber zumindest eine Art von „lokaler“ Volumentreue zur Folge. Aus der Definition (4.45) folgt nämlich unmittelbar, daß die um einen sogenannten *symmetrischen Fixpunkt* linearisierte Abbildung die Determinante den Betrag Eins hat. Ein symmetrischer Fixpunkt \mathbf{x}_0 einer reversiblen Abbildung \mathcal{T} mit Zeitumkehroperation \mathcal{R} ist ein gemeinsamer Fixpunkt von \mathcal{T} und \mathcal{R} (siehe Anhang B, Seite 174):

$$\mathcal{T}(\mathbf{x}_0) = \mathbf{x}_0 = \mathcal{R}(\mathbf{x}_0). \quad (4.58)$$

Mit (4.45) folgt dann:

$$D\mathcal{R}(\mathbf{x}_0)D\mathcal{T}(\mathbf{x}_0)D\mathcal{R}(\mathbf{x}_0)D\mathcal{T}(\mathbf{x}_0) = E_n, \quad (4.59)$$

wobei E_n die $n \times n$ -Einheitsmatrix bezeichnet. Determinantenbildung auf beiden Seiten der obigen Gleichung liefert mit $(\det D\mathcal{R}(\mathbf{x}_0))^2 = 1$ (wegen $\mathcal{R} \circ \mathcal{R} = \text{Id}$) die gewünschte Beziehung

$$(\det D\mathcal{T}(\mathbf{x}_0))^2 = 1. \quad (4.60)$$

Symmetrische Fixpunkte (oder periodische Orbits) haben meistens eine ausgezeichnete Bedeutung. So entsprechen etwa die in Abschnitt 4.2.3 diskutierten Volumenlösungen der Molekularfeldgleichungen stets symmetrischen Fixpunkten der nichtlinearen Abbildungen. Letztere sind aber „global“ volumenerhaltend (die Determinante der Linearisierung ist, wie wir uns oben überzeugt haben, an *allen* Stellen Eins), so daß der erläuterte Zusammenhang zwischen Reversibilität und „lokaler Volumentreue“ hier keine neue Aussage liefert. In anderen Anwendungen kann dieses Ergebnis aber durchaus nützlich sein.

Symplektizität

Die Eigenschaft einer nichtlinearen Abbildung, symplektisch zu sein, ist eine stärkere Bedingung als die Volumen- und Orientierungstreue. Jede symplektische Abbildung ist volumen- und orientierungstreu (dies folgt aus der Tatsache, daß jede symplektische Matrix die Determinante Eins hat, siehe Anhang B, Satz B.1.2), die Umkehrung gilt jedoch nicht. Eine Ausnahme bilden die zweidimensionalen Abbildungen: hier ist die Symplektizität gleichbedeutend mit Flächen- und Orientierungstreue (siehe unten). Die Abbildung F ist also auch symplektisch, da wir uns bereits von der Gültigkeit von $\det DF(\mathbf{v}) = 1$ überzeugt haben. Für die vierdimensionale Abbildung G müssen wir die Symplektizität hingegen beweisen.

Man nennt eine differenzierbare Abbildung *symplektisch*, wenn das Differential der Abbildung (an jedem Punkt) eine symplektische Matrix ist. Dies impliziert, daß die Abbildung auf einem Raum *geradzahlig*er Dimension operiert (zumeist auf einer offenen Teilmenge von \mathbb{R}^{2n}), da nur quadratische Matrizen mit einer geraden Anzahl von Zeilen und Spalten symplektisch sein können. Eine $2n \times 2n$ -Matrix A heißt symplektisch, wenn es eine schiefsymmetrische, nichtsinguläre (invertierbare) $2n \times 2n$ -Matrix J gibt mit

$$A^T J A = J. \quad (4.61)$$

Die Schiefsymmetrie von J bedeutet

$$J^T = -J. \tag{4.62}$$

Eine schiefsymmetrische, nichtsinguläre $2n \times 2n$ -Matrix J definiert eine *symplektische Form* auf \mathbb{R}^{2n} und umgekehrt (siehe Anhang B). Jede schiefsymmetrische, nichtsinguläre 2×2 -Matrix I ist von der Form

$$I = \begin{pmatrix} 0 & -a \\ a & 0 \end{pmatrix}, \tag{4.63}$$

mit $a \neq 0$. Man rechnet leicht nach, daß (4.61) mit $J = I$ äquivalent ist zu $\det A = 1$. Aus diesem Grund ist für zweidimensionale Abbildungen „symplektisch“ synonym mit „flächen- und orientierungstreu“.

Die Bedingung (4.61) besagt, daß die durch J definierte symplektische Form unter der durch die Matrix A repräsentierten linearen Abbildung invariant ist, ganz ähnlich wie etwa orthogonale oder unitäre Matrizen beziehungsweise Abbildungen das Skalarprodukt eines euklidischen oder die Sesquilinearform eines unitären Vektorraums invariant lassen. Eine Zusammenstellung elementarer Ergebnisse zu symplektischen Formen und Abbildungen findet sich in Anhang B.

Für das Differential (4.57) von G kann man erraten, wie die Matrix J aus (4.61) zu wählen ist. Mit

$$J = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{u(w_4)}{u(w_3)} \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{u(w_4)}{u(w_3)} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.64}$$

gilt nämlich, wie man leicht nachrechnet:

$$(DG(\mathbf{w}))^T J DG(\mathbf{w}) = J \tag{4.65}$$

für alle $\mathbf{w} \in \text{dom}(G)$. Die Abbildung G ist demnach symplektisch.

An symplektischen nichtlinearen Abbildungen⁸ besteht ein natürliches Interesse, da diese sehr eng mit Hamiltonschen Systemen beziehungsweise deren zeitdiskretisierten Versionen (vermöge Poincaré-Schnitten) zusammenhängen

⁸In der mathematischen Literatur ist es gebräuchlicher, anstatt von „nichtlinearen Abbildungen“ von *Diffeomorphismen* zu sprechen, also bijektiven, differenzierbaren Abbildungen mit ebenfalls differenzierbarer Umkehrabbildung, die in der Regel auf einer offenen Teilmenge von \mathbb{R}^n definiert sind.

(siehe etwa [162], Abschnitt 1.1.2). Dementsprechend intensiv wurden symplektische Abbildungen insbesondere in der mathematischen Literatur untersucht. Als eine aufsehenerregende Arbeit aus jüngerer Zeit sei hier [166] genannt.

Andererseits ist bereits seit längerem bekannt, daß reversible und symplektische Abbildungen eine Reihe von Gemeinsamkeiten besitzen [163]. Das Studium vieler Beispiele könnte zu der Annahme verleiten, reversible Abbildungen seien immer symplektisch. Daß dies nicht richtig ist, folgt aber aus der obigen Bemerkung (Seite 93), nach der reversible Abbildungen nicht notwendig volumentreu sind. Symplektische Abbildungen sind dagegen immer volumentreu.

Die Reversibilität haben wir als eine aus fundamentalen Symmetrien des physikalischen Ausgangsproblems folgende Eigenschaft der nichtlinearen Abbildungen erkannt. Insofern wäre es nützlich, so viele Schlußfolgerungen wie nur irgend möglich aus der Reversibilität zu ziehen. Unserer Meinung nach besteht, auch wenn reversible Abbildungen im allgemeinen nicht symplektisch sind, zumindest ein schwächerer Zusammenhang zwischen beiden Eigenschaften. Die Situation ist hierbei ganz ähnlich zur Volumentreue, die zumindest lokal in der Nähe eines symmetrischen Fixpunkts aus der Reversibilität folgt (siehe oben).

Man kann leicht zeigen, daß zu jedem Eigenwert λ einer symplektischen Matrix (da eine symplektische Matrix immer invertierbar ist, gilt insbesondere $\lambda \neq 0$) stets auch λ^{-1} ein Eigenwert ist (siehe etwa [167], Abschnitt 3.3). Dies gilt aber auch, wie man leicht zeigen kann, für das Differential (die Jacobimatrix) einer reversiblen Abbildung an einem sogenannten *symmetrischen Fixpunkt* oder periodischen Orbit (siehe Anhang B, Seite 177). Allerdings reicht diese spektrale Eigenschaft allein noch nicht aus, damit die Matrix auch symplektisch ist. Dies sieht man an folgendem Gegenbeispiel. Die 4×4 -Matrix

$$A = \begin{pmatrix} \lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix}, \quad (4.66)$$

mit $\lambda \neq \lambda^{-1}$, besitzt offensichtlich Jordansche Normalform und hat die beiden Eigenwerte λ und λ^{-1} . Angenommen, es gibt eine schiefsymmetrische und invertierbare 4×4 -Matrix J , so daß (4.61) gilt. Schreibt man J in „Kästchen-“ oder Blockmatrizenform als

$$J = \begin{pmatrix} J_1 & J_3 \\ -J_3^T & J_2 \end{pmatrix}, \quad (4.67)$$

wobei J_1, J_2 und J_3 jeweils 2×2 -Matrizen mit $J_1^T = -J_1$ und $J_2^T = -J_2$ sind, dann ist (4.61), wie man leicht nachrechnet, äquivalent zu

$$A_1^T J_1 A_1 = J_1, \quad A_2^T J_2 A_2 = J_2 \quad \text{und} \quad A_1^T J_3 A_2 = J_3, \quad (4.68)$$

mit

$$A_1 = \begin{pmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad A_2 = \begin{pmatrix} \lambda^{-1} & 0 \\ 0 & \lambda^{-1} \end{pmatrix} \quad (4.69)$$

Wäre $\det J_i \neq 0$ ($i = 1, 2$), würde aus den ersten beiden Beziehungen in (4.68) $(\det A_1)^2 = (\det A_2)^2 = 1$ folgen. Nun ist aber $\det A_1 = \lambda^2 \neq 1$ (da nach Voraussetzung $\lambda \neq \lambda^{-1}$ gilt) und $\det A_2 = \lambda^{-2} \neq 1$. Also ist $\det J_i = 0$, woraus wegen $J_i^T = -J_i$ sofort $J_1 = J_2 = 0$ folgt. Ferner wird mit

$$J_3 = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 \\ j_3 & j_4 \end{pmatrix} \quad (4.70)$$

die dritte Bedingung aus (4.68) äquivalent zu $j_1 \lambda^{-1} = 0 = j_2 \lambda^{-1}$. Es muß also $j_1 = j_2 = 0$ und damit insbesondere $\det J_3 = 0$ sein. Insgesamt impliziert aber $\det J_1 = \det J_2 = \det J_3 = 0$ auch $\det J = 0$, im Widerspruch zur Invertierbarkeit von J . Also kann es keine Matrix J der geforderten Art geben und A ist nicht symplektisch.

Die Jacobimatrix einer reversiblen Abbildung an einem symmetrischen Fixpunkt hat aber nicht nur die eben diskutierte Spektraleigenschaft (Auf-treten der Eigenwerte in Paaren λ, λ^{-1}), sondern erfüllt auch noch die Be-dingung (4.59) (sowie eine analoge Beziehung, wenn man einen beliebigen Punkt eines symmetrischen periodischen Orbits statt eines Fixpunkts be-trachtet, für Details siehe Anhang B). Erst mit dieser Zusatzeigenschaft kann man dann in der Tat zeigen, daß das Differential sogar eine symplektische (lineare) Abbildung ist (siehe Anhang B). Auch wenn die Abbildung im all-gemeinen natürlich nicht „global“ symplektisch zu sein braucht (die Jacobi-matrix also nicht an allen Stellen eine symplektische Matrix ist), folgt aus der Reversibilität (und der Orientierungstreue) immerhin eine Art von „lokaler“ Symplektizität asymptotisch in der Umgebung symmetrischer Fixpunkte und periodischer Orbits.

Hierbei handelt es sich um ein unserer Meinung nach interessantes Ergeb-nis, das aber in der Literatur zur nichtlinearen Dynamik und symplektischen Abbildungen nicht bekannt zu sein scheint. Natürlich läßt sich das Resultat auch als ein Satz aus der linearen Algebra oder Matrizen-theorie auffassen (da wir ausschließlich die linearisierte Abbildung betrachten). Aus den ein-schlägigen Standardwerken zu letzterem Gebiet (etwa [168]) läßt sich dieser

aber unserer Kenntnis auch nicht ableiten, vermutlich weil die Fragestellung zu speziell ist. Die Länge des in Anhang B vorgelegten Beweises zeigt, daß der Satz nichttrivial ist – es sei denn, wir hätten wesentliche Vereinfachungsmöglichkeiten übersehen. Die Ursache für diese Länge ist aber leicht zu verstehen.

Der Beweis wäre erheblich einfacher, wenn die Matrix, deren Symplektizität wir zeigen wollen, diagonalisierbar wäre. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht der Fall: die Jacobimatrix hat keine generischen Symmetrieeigenschaften, außer dem erwähnten paarweise Auftreten der Eigenwerte aufgrund der Reversibilität. Um einen Ansatzpunkt für unseren Beweis zu finden, müssen wir daher von der Jordanschen Normalform (genauer gesagt, der Jordan-Chevalley-Zerlegung) ausgehen. Dadurch werden die nachfolgenden Argumente verhältnismäßig kompliziert, da man keinerlei vereinfachende Strukturannahmen (wie die erwähnte Diagonalisierbarkeit) machen kann.

4.3 Ergebnisse für die (100)-Orientierung

Um die Molekularfeldgleichungen für das halbunendliche System mit (100)-Oberfläche zu lösen, bedienen wir uns nun der im letzten Abschnitt entwickelten Darstellung als Problem der nichtlinearen Dynamik. Dabei kommen sowohl analytische Methoden (lineare Stabilitätsanalyse) als auch numerische Verfahren zum Einsatz. Zusammen erlauben uns diese eine sichere Identifizierung des universellen oberflächenkritischen Verhaltens. Im einzelnen studieren wir:

- die Längenskala der Teilgittermagnetisierungs- und Ordnungsparameterprofile für $T \neq T_c$,
- den (für den normalen Übergang erwarteten) Potenzabfall des Ordnungsparameterprofils bei $T = T_c$,
- die Temperatursingularität bei $T = T_c$ des Ordnungsparameters an der Oberfläche.

Die Ermittlung der Längenskalen des exponentiellen Zerfalls der Profile für $T \neq T_c$ geschieht analytisch durch Linearisierung der Abbildung um die Volumenfixpunkte, die die jeweils thermodynamisch stabilen Phasen repräsentieren.

Um den algebraischen Zerfall des Ordnungsparameterprofils und die erwähnte Temperatursingularität zu bestimmen, ist dagegen eine numerische Auswertung unumgänglich, wobei sich aber die vorhergehenden analytischen Rechnungen als hilfreich erweisen werden.

4.3.1 Lineare Stabilitätsanalyse

Bevor wir uns mit der Asymptotik der Profile für $T \neq T_c$ und den relevanten Längenskalen beschäftigen, möchten wir uns zunächst einen Überblick über die Fixpunkteigenschaften der nichtlinearen Abbildung F als Funktion der Parameter $\hat{T} = k_B T / (4|J|)$ und $\hat{H} = H / (4|J|)$ verschaffen.

Volumenphasenübergang und Periodenverdopplungsbifurkation

Wie wir uns bereits überlegt haben (Seite 88), entsprechen die Volumenlösungen der Molekularfeldgleichungen Fixpunkten beziehungsweise periodischen Orbits (2-Zyklen) der zweidimensionalen Abbildung F . Die Analyse der Volumengleichungen in Anhang A läßt sich daher im Hinblick auf die Fixpunkteigenschaften von F wie folgt interpretieren:

- In dem Bereich des Volumenphasendiagramms, in dem die A2-Phase ($m_\infty^a = m_\infty^b = m_{\text{dis}}$) thermodynamisch stabil ist, besitzt F genau einen Fixpunkt $\mathbf{v}_{\text{dis}} = (m_{\text{dis}}, m_{\text{dis}})^T$:

$$F(\mathbf{v}_{\text{dis}}) = \mathbf{v}_{\text{dis}}. \quad (4.71)$$

- In der B2-Phase tritt zusätzlich ein periodischer Orbit (2-Zyklus) auf, bestehend aus den Punkten $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+ = (m_{\text{ord}} + \phi_b, m_{\text{ord}} - \phi_b)^T$ und $\mathbf{v}_{\text{ord}}^- = (m_{\text{ord}} - \phi_b, m_{\text{ord}} + \phi_b)^T$ mit (ohne Einschränkung) $\phi_b > 0$:

$$F(\mathbf{v}_{\text{ord}}^+) = \mathbf{v}_{\text{ord}}^-, \quad F(\mathbf{v}_{\text{ord}}^-) = \mathbf{v}_{\text{ord}}^+. \quad (4.72)$$

Bei Überschreiten der kritischen Linie im Phasendiagramm (Abbildung 2.9) weist F also eine *Bifurkation* auf. Zu deren näherer Charakterisierung müssen wir untersuchen, wie sich die Eigenwerte der Linearisierung von F beziehungsweise der zweifach Iterierten $F^{[2]} = F \circ F$ als Funktion der Parameter des Modells verhalten.

Wir betrachten zunächst den Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} von F . Die Eigenwerte $\lambda_{1,2}$ der Linearisierung von F um \mathbf{v}_{dis} lassen sich mühelos bestimmen:

$$\lambda_{1,2}^{\text{dis}} = -u_{\text{dis}} \pm \sqrt{u_{\text{dis}}^2 - 1}, \quad (4.73)$$

mit

$$u_{\text{dis}} = \frac{\hat{T}}{2} u(m_{\text{dis}}) \quad (4.74)$$

und $u(x) = 1/(1 - x^2)$. Die zugehörigen Eigenvektoren $\mathbf{l}_{1,2}^{\text{dis}}$ lauten

$$\mathbf{l}_{1,2}^{\text{dis}} = \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda_{1,2}^{\text{dis}} \end{pmatrix}. \quad (4.75)$$

Da F volumen- und orientierungstreu ist ($\det DF = 1$), muß $\lambda_1^{\text{dis}} \lambda_2^{\text{dis}} = 1$ gelten (vergleiche Seite 90), was ein Blick auf (4.73) sofort bestätigt.

In dem Bereich des Volumenphasendiagramms, in dem die A2-Phase stabil ist, gilt $u_{\text{dis}} > 1$ gemäß Anhang A, Gleichung (A.7). Also sind in diesem Gebiet beide Eigenwerte $\lambda_{1,2}^{\text{dis}}$ reell, mit $-1 < \lambda_1^{\text{dis}} < 0$ und $\lambda_2^{\text{dis}} = 1/\lambda_1^{\text{dis}} < -1$ (Abbildung 4.1a). Der Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} ist dann *hyperbolisch*.

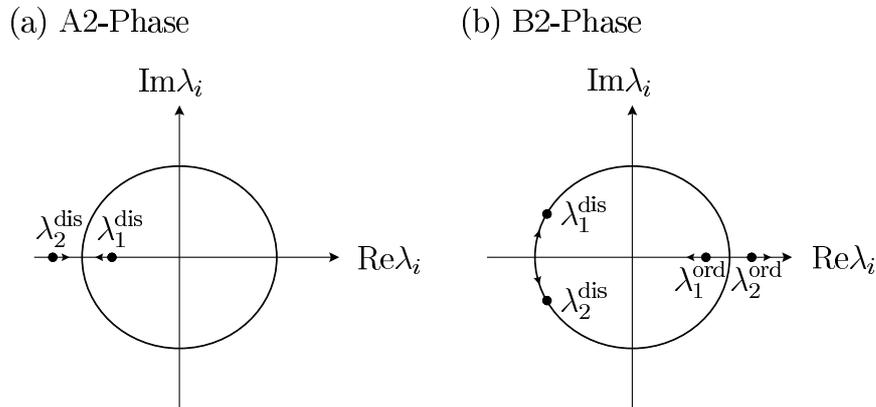


Abbildung 4.1: Verhalten der Eigenwerte der Linearisierungen von $F^{[2]}$ um die Fixpunkte \mathbf{v}_{dis} und $\mathbf{v}_{\text{ord}}^{\pm}$ in den verschiedenen Bereichen des Phasendiagramms. Die Pfeile deuten an, wie sich die Eigenwerte in der komplexen Zahlenebene bei Annäherung an die kritische Linie des A2–B2-Übergangs (Abbildung 2.9) ändern.

Genau am Phasenübergang ist $u_{\text{dis}} = 1$ und die beiden Eigenwerte stoßen auf der reellen Achse bei -1 zusammen. In der B2-Phase ($u_{\text{dis}} < 1$) formen die Eigenwerte $\lambda_{1,2}^{\text{dis}}$ dann ein komplex konjugiertes Paar auf dem Einheitskreis (Abbildung 4.1b). Der Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} des ungeordneten Zustands ändert also seinen Charakter und wird *elliptisch*. Gleichzeitig mit dem Phasenübergang wird der 2-Zyklus $\{\mathbf{v}_{\text{ord}}^+, \mathbf{v}_{\text{ord}}^-\}$ geboren. Eine derartige Bifurkation ist in der Literatur als (inverse) *Periodenverdopplung* bekannt (siehe etwa [162], Abschnitt 1.2.4).

Sowohl $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ als auch $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ sind Fixpunkte der zweifach Iterierten $F^{[2]}$:

$$F^{[2]}(\mathbf{v}_{\text{ord}}^+) = \mathbf{v}_{\text{ord}}^+, \quad F^{[2]}(\mathbf{v}_{\text{ord}}^-) = \mathbf{v}_{\text{ord}}^-. \quad (4.76)$$

Die Stabilität des 2-Zyklus erhält man, indem man die Linearisierung von $F^{[2]}$ um $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ beziehungsweise $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ untersucht. Diese hat die Eigenwerte und -vektoren

$$\lambda_{1,2}^{\text{ord}} = -1 + 2u_a u_b \mp 2\sqrt{u_a u_b} \sqrt{u_a u_b - 1} \quad (4.77)$$

und

$$\mathbf{l}_{1,2}^{\text{ord}} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{1 + \lambda_{1,2}^{\text{ord}}}{2u_b} \end{pmatrix}, \quad (4.78)$$

mit den Definitionen

$$u_a = \frac{\hat{T}}{2} u(m_\infty^a), \quad u_b = \frac{\hat{T}}{2} u(m_\infty^b), \quad (4.79)$$

wobei $(m_\infty^a, m_\infty^b) = (m_{\text{ord}} + \phi_b, m_{\text{ord}} - \phi_b)$ oder $(m_\infty^a, m_\infty^b) = (m_{\text{ord}} - \phi_b, m_{\text{ord}} + \phi_b)$ ist, je nachdem ob man um $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ oder $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ linearisiert.

Da mit F auch $F^{[2]}$ volumen- und orientierungstreu ist ($\det DF^{[2]} = 1$), gilt $\lambda_1^{\text{ord}} \lambda_2^{\text{ord}} = 1$, wie sich auch anhand von (4.77) leicht nachrechnen läßt. Nach Anhang A, Gleichung (A.7), ist außerdem $u_a u_b > 1$. Die Eigenwerte $\lambda_{1,2}^{\text{ord}}$ sind daher stets reell mit $0 < \lambda_1 < 1$ und $\lambda_2 = \lambda_1^{-1} > 1$ (Abbildung 4.1b) und die Fixpunkte $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ und $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ folglich hyperbolisch.

Daß hyperbolische (instabile) Fixpunkte der nichtlinearen Abbildung Minima des (Freien-) Energie-Funktional entsprechen, während die elliptischen (stabilen) Fixpunkte zu lokalen Maxima des Funktional gehören und damit thermodynamisch instabil sind, ist ein typisches Phänomen, das auch in anderen Anwendungen der Methode der nichtlinearen Abbildungen auftritt und etwa in [160] diskutiert wird.

In der B2-Phase existieren im allgemeinen noch weitere periodische Orbits mit einer Periode $p > 2$, die aber, im Vergleich zu den durch den 2-Zyklus $\{\mathbf{v}_{\text{ord}}^+, \mathbf{v}_{\text{ord}}^-\}$ beschriebenen B2-Zuständen, komplizierteren, räumlich modulierten Strukturen entsprechen. Diese haben eine höhere Freie Energie als die B2-Phase und repräsentieren daher keine physikalisch relevanten Lösungen. Man kann das Entstehen und Vergehen diese höherperiodischen Orbits bei Veränderung der Parameter in der in [23] gezeigten Sequenz von Phasenporträts deutlich erkennen. Dabei handelt es sich um eine für derartige flächenerhaltende Abbildungen charakteristische Eigenschaft, die man als eine Konsequenz aus dem Kolmogorov-Arnold-Moser- (KAM-) Theorem in seiner Fassung für diskrete Dynamische Systeme (rekursive nichtlineare Abbildungen) begreifen kann. Wegen des elliptischen Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} existieren nämlich im allgemeinen sogenannte invariante Tori (unter Iteration der

Abbildung stabile, quasiperiodische Orbits). Diese sind von ineinander verschachtelten Strukturen weiterer hyperbolischer und elliptischer Fixpunkte und periodischer Orbits mit dazugehörigen „Stabilitätsinseln“ umgeben (siehe etwa [169], Kapitel 6.2).

Lösung der linearisierten Gleichungen

Aus den Eigenwerten der um den jeweils relevanten Volumenfixpunkt linearisierten Abbildung F (beziehungsweise $F^{[2]}$) erhält man die Längenskalen für den exponentiellen Zerfall der Magnetisierungs- und Ordnungsparameterprofile. Die Profile selbst folgen durch Iteration der linearisierten Abbildung und sind damit im wesentlichen durch die Eigenvektoren bestimmt.

Um die Lösungen der linearisierten Gleichungen in möglichst kompakter Form aufzuschreiben, empfiehlt es sich, nur die Linearisierung der zweifach iterierten $F^{[2]}$ zu betrachten. Bildlich gesprochen dringt man also pro Iteration um *zwei* Schichten weiter in das Volumen vor (nach Konstruktion bildet $F^{[2]}$ die Schichtmagnetisierungen m_{n-1}, m_n auf m_{n+1}, m_{n+2} ab). Die Eigenwerte der Linearisierung von $F^{[2]}$ um den Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} sind durch $(\lambda_{1,2}^{\text{dis}})^2$ gegeben.

Im folgenden sei

$$\mathbf{v}_* = \begin{pmatrix} m_\infty^{\text{b}} \\ m_\infty^{\text{a}} \end{pmatrix}, \quad (4.80)$$

wobei $m_\infty^{\text{a}}, m_\infty^{\text{b}}$ für die im jeweiligen Parameterbereich thermodynamisch stabilen Lösungen der Molekularfeldgleichungen im Volumen steht, also $\mathbf{v}_* = \mathbf{v}_{\text{dis}}$ in der A2-Phase und $\mathbf{v}_* = \mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ oder $\mathbf{v}_* = \mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ in der B2-Phase. Gesucht sind nun die Trajektorien des um \mathbf{v}_* linearisierten Dynamischen Systems.

Da \mathbf{v}_* hyperbolisch ist, existieren eine anziehende und eine abstoßende Eigenrichtung, die durch die Eigenvektoren $\mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_1^{\text{dis}}$ oder $\mathbf{l}_1 = \mathbf{l}_1^{\text{ord}}$ beziehungsweise $\mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_2^{\text{dis}}$ oder $\mathbf{l}_2 = \mathbf{l}_2^{\text{ord}}$ gegeben sind (je nach betrachtetem Volumenfixpunkt). Die zugehörigen Eigenwerte bezeichnen wir mit λ_1 und λ_2 . Damit die Trajektorien asymptotisch in \mathbf{v}_* hineinlaufen (Volumenrandbedingung), muß der Startpunkt $\mathbf{v}_1 = (m_0, m_1)^{\text{T}}$ auf der linearisierten anziehenden Mannigfaltigkeit durch \mathbf{v}_* liegen:

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_* + p\mathbf{l}_1. \quad (4.81)$$

Die Amplitude p wird durch die Oberflächenrandbedingung (4.33) eindeutig festgelegt:

$$p = -\hat{H}_1 - m_\infty^{\text{b}}. \quad (4.82)$$

Damit lauten die Lösungen des linearisierten Systems:

$$\mathbf{v}_{n+1} = \mathbf{v}_* + p\lambda_1^n \mathbf{l}_1, \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.83)$$

Da man die Linearisierung von $F^{[2]}$ betrachtet hat und daher mit jedem Iterationsschritt um zwei Schichten tiefer in das Volumen vorrückt, gilt $\mathbf{v}_{n+1} = (m_{2n}, m_{2n+1})^T$ und die Teilgittermagnetisierungsprofile sind gegeben durch

$$m_{2n-1} = m_\infty^a + p_a e^{-2n/\ell}, \quad (4.84)$$

$$m_{2n} = m_\infty^b - p_b e^{-2n/\ell}, \quad (4.85)$$

mit

$$p_a = \left(\hat{H}_1 + m_\infty^b \right) \frac{1 + \lambda_2}{2u_b}, \quad p_b = \hat{H}_1 + m_\infty^b, \quad (4.86)$$

und

$$\ell = \frac{2}{|\ln \lambda_1|}. \quad (4.87)$$

Für das Ordnungsparameterprofil erhält man damit:

$$\phi_{2n-1} = \frac{1}{2}(m_{2n-1} - m_{2n}) = \phi_\infty + \phi_0 e^{-2n/\ell}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (4.88)$$

mit $\phi_\infty = (m_\infty^a - m_\infty^b)/2$ und $\phi_0 = (p_a + p_b)/2$.⁹ Im Einklang mit den heuristischen Argumenten in Abschnitt 2.4.2 hat man also insbesondere in der ungeordneten Volumenphase ($\phi_\infty = 0$) im allgemeinen ein nichtverschwindendes Ordnungsparameterprofil, dessen charakteristische Längenskala durch ℓ gegeben ist.

Die obigen Ergebnisse wurden zwar durch Linearisierung gewonnen, sollten aber *asymptotisch* (für $n \rightarrow \infty$) auch für die Lösungen der vollen, nicht-linearen Gleichungen gelten. Für hinreichend große n , wenn die Trajektorien bereits sehr nahe am Fixpunkt sind (in den sie für $n \rightarrow \infty$ hineinlaufen), sind die Abweichungen der Teilgittermagnetisierungen von ihren Volumenwerten m_∞^a und m_∞^b sehr klein und die Linearisierung wird eine immer bessere Näherung. Der exponentielle Zerfall der Profile für $n \rightarrow \infty$ wird durch die Lösungen des linearisierten Gleichungen *exakt* wiedergegeben.

⁹Wie wir in Kapitel 2 (Seite 60f.) betont haben, ist eine derartige Definition des lokalen Ordnungsparameters ungünstig für die Durchführung des Kontinuumslikes, da sie nicht verträglich mit grundlegenden Symmetrien des Systems ist. Dies ist aber für die augenblickliche, auf das Gittermodell beschränkte Diskussion unerheblich.

Analyse der Längenskala ℓ

Wir möchten nun zeigen, daß ℓ bis auf einen Vorfaktor in der Tat durch die Korrelationslänge ξ des Ordnungsparameters gegeben ist. Zunächst überzeugt man sich leicht, daß ℓ am kritischen Punkt divergiert. Bei Annäherung an die kritische Linie des Phasenübergangs gilt $\lambda_1 \rightarrow 1$, wie wir bei der Analyse der Eigenwerte bereits festgestellt haben (vergleiche Abbildung 4.1), und damit folgt mit (4.87) sofort $\ell \rightarrow \infty$.

Um die Struktur der Divergenz von ℓ genauer herauszuarbeiten, benötigen wir eine Entwicklung der Volumenlösungen m_∞^a, m_∞^b für kleine $t = (\hat{T} - \hat{T}_c)/\hat{T}_c$. Diese setzt man in (4.73) und (4.77) und anschließend in (4.87) ein und leitet daraus das gesuchte asymptotische Verhalten von ℓ für $t \rightarrow 0\pm$ ab. Die explizite Durchführung dieses Programms unter Verwendung der in Anhang A, Abschnitt A.3 angegebenen Entwicklungen der Volumenlösungen in t führt nach einigen Umformungen auf

$$\ell = \ell_\pm |t|^{-1/2} + \mathcal{O}(t), \quad (4.89)$$

mit den Amplituden:

$$\ell_+ = \frac{1}{2} \left(2 - \frac{m_c}{1 - m_c^2} \left(\hat{H} - 2m_c \right) \right)^{-1/2}, \quad \ell_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \ell_0^+, \quad (4.90)$$

wobei m_c die homogene Magnetisierung am kritischen Punkt bezeichnet.¹⁰ Die Längenskala ℓ zeigt also für $t \rightarrow 0\pm$ in der Tat eine Potenzsingularität der Art, wie man sie auch für die Korrelationslänge ξ des Ordnungsparameters erwartet, siehe Gleichung (2.1). Der kritische Exponent ν nimmt hier seinen bekannten Molekularfeldwert $\nu^{\text{MF}} = 1/2$ an.

Jede der beiden Amplituden ℓ_+ und ℓ_- ist für sich genommen eine nicht-universelle Größe, die insbesondere von Feld \hat{H} abhängt. Wenn ℓ aber bis auf einen konstanten Vorfaktor mit ξ übereinstimmt, muß das Amplitudenverhältnis ℓ_+/ℓ_- mit dem entsprechenden Verhältnis ξ_0^+/ξ_0^- der Korrelationslänge identisch sein. Von letzterem weiß man, daß es eine *universelle* Größe ist und in niedrigster Ordnung (Nullschleifen- oder Molekularfeldnäherung) den Wert $\sqrt{2}$ annimmt [170]. Nach (4.90) gilt $\ell_+/\ell_- = \sqrt{2}$, insbesondere hebt sich also die Abhängigkeit von \hat{H} in dem Amplitudenverhältnis

¹⁰ Im Fall $|\hat{H}| \leq 2$ ist m_c durch das Magnetfeld \hat{H} eindeutig bestimmt: $m_c = m_c(\hat{H})$. Für $|\hat{H}| > 2$ weist das Volumenphasendiagramm dagegen zwei Übergänge bei den Temperaturen $\hat{T}_{c,1}$ und $\hat{T}_{c,2}$ auf (Abbildung 2.9), und es gibt dann auch zwei mögliche Werte von m_c . Per Konvention wollen wir in dieser Arbeit in einer derartigen Situation immer den Übergang mit der höheren kritischen Temperatur $\hat{T}_{c,1}$ betrachten (vergleiche die Diskussion auf Seite 48), dies stellt aber keine wesentliche Einschränkung dar.

heraus. Dies rechtfertigt die Identifizierung von ℓ mit der Korrelationslänge ξ des Ordnungsparameters (beide Größen können sich nur noch um eine Proportionalitätskonstante unterscheiden), und ist insgesamt ein Beleg dafür, daß das System mit (100)-Oberfläche im allgemeinen in die Oberflächenuniversalitätsklasse des normalen Übergangs fällt.

4.3.2 Generisches Verhalten: Normaler Übergang

In diesem und dem nächsten Unterabschnitt präsentieren wir numerisch bestimmte Lösungen der vollen (nichtlinearen) Molekularfeldgleichungen für das halbumendliche System. Bevor wir auf die Ergebnisse im einzelnen eingehen, erscheint es sinnvoll, die Besonderheiten der von uns verwendeten Methode der nichtlinearen Abbildungen vor dem Hintergrund herkömmlicherer numerischer Verfahren zu erläutern.

Bemerkungen zur Numerik, Teil I: Grundsätzliche Überlegungen

Ein konventioneller Zugang zur numerischen Lösung der Molekularfeldgleichungen besteht darin, diese als ein gekoppeltes nichtlineares Gleichungssystem für eine endliche Anzahl von Variablen (hier der Schichtmagnetisierungen m_n) aufzufassen. Dazu kann man etwa ein endliches System in Filmgeometrie mit zwei freien Oberflächen betrachten, oder aber, um Speicherplatz und Rechenleistung zu sparen, das System bei einem hinreichend großen $n = N$ „abschneiden“, also die Schichtmagnetisierungen m_n für $n > N$ mit ihren jeweiligen Volumenwerten gleichsetzen. Das resultierende Gleichungssystem versucht man dann mit Hilfe handelsüblicher numerischer Bibliotheksroutinen zu lösen.

Alternativ ist es auch möglich, statt von den Molekularfeldgleichungen unmittelbar von dem zugrundeliegenden Variationsprinzip auszugehen (siehe Abschnitt 4.2.1). Die Aufgabe lautet dann, das Minimum einer Funktion vieler Variablen unter bestimmten Randbedingungen zu finden, wobei im allgemeinen viele lokale Nebenminima existieren. Derartige Fragestellungen tauchen auch in vielen anderen – nicht nur physikalischen – Anwendungen auf (Stichwort: Problem des Handlungsreisenden, „travelling salesman problem“) und sind meist nicht einfach zu behandeln. Allerdings gibt es mittlerweile ein Spektrum verschiedenartigster Algorithmen zur Behandlung dieses Problems, auf die man im Bedarfsfall zurückgreifen kann.

Schmid [15] löste mit den angedeuteten Verfahren die Molekularfeldgleichungen für Systeme aus 17 Schichten (alle tieferen Schichten wurden mit dem „Volumen“ identifiziert).

Eine völlig andere Strategie verfolgt man mit der Methode der nichtlinearen Abbildungen. Läßt man vorerst alle Arten von Randbedingungen (an der Oberfläche oder im Volumen) außer Acht, so kann man sich durch einfaches Iterieren der Abbildung – eine Aufgabe, die sich mit geringem Aufwand und niedrigsten Anforderungen an die verfügbare Computerhardware realisieren läßt – einen Überblick über *alle* möglichen Lösungen der Molekularfeldgleichungen verschaffen. Dies wurde für die zweidimensionale Abbildung F in der Diplomarbeit [23] von A. Drewitz durchgeführt. In den erhaltenen, auch ästhetisch ansprechenden Phasenporträts (Poincaré-Schnitten) findet man – in dem Parameterbereich, in dem die B2-Phase thermodynamisch stabil ist – das von anderen Studien flächenerhaltender Abbildungen bekannte, durch ein hohes Maß an Universalität geprägte Verhalten (siehe etwa [162]).

Für höherdimensionale Abbildungen muß man sich mit Projektionen auf in der Regel zweidimensionale Unterräume begnügen, was ein in der Theorie der Dynamischen Systeme übliches Vorgehen ist. Als Beispiel für die Analyse einer vierdimensionalen Abbildung mit in diesem Sinne visualisierten Orbits sei auf die Arbeit von Jensen und Bak [159] zur Molekularfeldtheorie des ANNNI-Modells (vergleiche Seite 79) verwiesen.

Ein Großteil der generierten Trajektorien repräsentiert jedoch keine physikalischen Lösungen. So verlassen viele Trajektorien nach einer endlichen Zahl von Iterationen den Definitionsbereich der Abbildung. Solche Lösungen sind höchstens für ein endliches System zulässig, scheiden aber für die uns interessierenden Volumen- und halbunendlichen Modelle aus. Ferner tauchen im allgemeinen viele periodische Orbits und invariante Kurven (quasiperiodische Orbits) auf. Diese beschreiben räumlich modulierte Strukturen, die bei dem von uns betrachteten Modell mit reiner nächster-Nachbar-Wechselwirkung immer zu einer höheren Freien Energie führen und daher ebenfalls verworfen werden können (dies ist bei dem erwähnten ANNNI-Modell wegen der konkurrierenden Wechselwirkungen anders).

Die Kunst besteht nun darin, die mit den Randbedingungen verträglichen Lösungen aus der großen Vielfalt von Orbits des diskreten Dynamischen Systems herauszufiltern. Für Modelle in halbunendlicher Geometrie bedeutet dies, die Schnittpunkte der stabilen (anziehenden) Mannigfaltigkeit des betrachteten Volumenfixpunkts mit der Oberflächenrandbedingung aufzufinden (Seite 89). Letztere ist hier durch die vertikale Gerade $V = \{(v_1, v_2)^T \in \mathbb{R}^2 : v_1 = -\hat{H}_1, v_2 \in \mathbb{R}\}$ gegeben, siehe Gleichung (4.36).

Bemerkungen zur Numerik, Teil II: Das Verfahren im Detail

Die Hauptschwierigkeit bei der Lösung der Molekularfeldgleichungen mit der Methode der nichtlinearen Abbildungen liegt in dem hyperbolischen Charak-

ter der relevanten Fixpunkte begründet. Die Art und Weise, wie wir diese Schwierigkeit zu meistern versuchen, läßt sich am besten anhand der besonders übersichtlichen Situation in der A2-Phase erläutern. Nach Abschnitt 4.3.1 hat F in diesem Parameterbereich außer dem hyperbolischen Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} keine anderen Fixpunkte oder periodischen Orbits. Das Phasenporträt ist dann nahezu „strukturlos“, da sich die stabile und instabile Mannigfaltigkeit nur am Fixpunkt selbst schneiden. (Wenn es einen weiteren, dann als „homoklin“ bezeichneten Schnittpunkt gäbe, hätte man wiederum ein komplexes Verhalten ähnlich zu demjenigen von F in der geordneten Phase.)

Da man wegen der endlichen Maschinengenauigkeit die stabile Mannigfaltigkeit niemals genau treffen kann, entfernt sich *jede* Trajektorie nach einer hinreichend großen Zahl von Iterationen exponentiell schnell vom Fixpunkt. Numerisch kann man die stabile Mannigfaltigkeit berechnen, indem man die Umkehrabbildung F^{-1} rekursiv auf äquidistant verteilte Punkte auf einem kleinen Geradenstück durch den Fixpunkt entlang der anziehenden Eigenrichtung wirken läßt (siehe auch [156]). Die anziehende Eigenrichtung ist durch einen der in Abschnitt 4.3.1 bestimmten Eigenvektoren $\mathbf{l}_1^{\text{dis}}$ oder $\mathbf{l}_1^{\text{ord}}$, Gleichungen (4.75) und (4.78), gegeben. Die stabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{V}_{\text{stab}}$ von F ist mit der instabilen Kurve von F^{-1} identisch und am Fixpunkt tangential zu der erwähnten Eigenrichtung. Das aus einer diskreten Punktmenge bestehende Geradenstück wird daher meist schon nach wenigen Iterationen sehr stark auseinandergezogen und landet (näherungsweise) auf $\mathcal{V}_{\text{stab}}$. Wählt man die Zahl der Startpunkte hinreichend groß und das Geradenstück klein genug, so daß man viele Iterationen von F^{-1} durchführen kann, bevor die Trajektorien ins Unendliche laufen beziehungsweise den Definitionsbereich der Abbildung verlassen, so bekommt man ein relativ genaues Abbild der invarianten, stabilen Kurve von F .

Ein Beispiel für die mit dieser Methode bestimmten invarianten Mannigfaltigkeiten des Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} , zusammen mit der erwähnten, die Oberflächenrandbedingung darstellenden vertikalen Gerade, zeigt Abbildung 4.2. Dabei braucht nur genau eine der invarianten Kurven numerisch bestimmt zu werden, die jeweils andere folgt dann aus der Reversibilität der Abbildung, Gleichung (4.52). Sei etwa $\mathbf{v}_1 \in \mathcal{V}_{\text{stab}}$ ein Punkt auf der stabilen Mannigfaltigkeit, der Orbit $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \dots)$, mit $\mathbf{v}_{n+1} = F(\mathbf{v}_n)$, konvergiert also gegen \mathbf{v}_{dis} . Aus (4.52) folgt dann, daß $(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, \dots)$, mit $\mathbf{v}'_{n+1} = F^{-1}(P(\mathbf{v}'_n))$, gegen $P(\mathbf{v}_{\text{dis}}) = \mathbf{v}_{\text{dis}}$ konvergiert.¹¹ Die instabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{V}_{\text{inst}}$ des Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} von F ist aber nach Definition die stabile Mannigfaltigkeit des Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} bezüglich der Umkehrabbildung F^{-1} . Also gilt $P(\mathbf{v}_1) \in \mathcal{V}_{\text{inst}}$

¹¹Es ist also \mathbf{v}_{dis} ein *symmetrischer* (den Abbildungen F und P gemeinsamer) Fixpunkt (vergleiche Seite 93 und Anhang B, Seite 174).

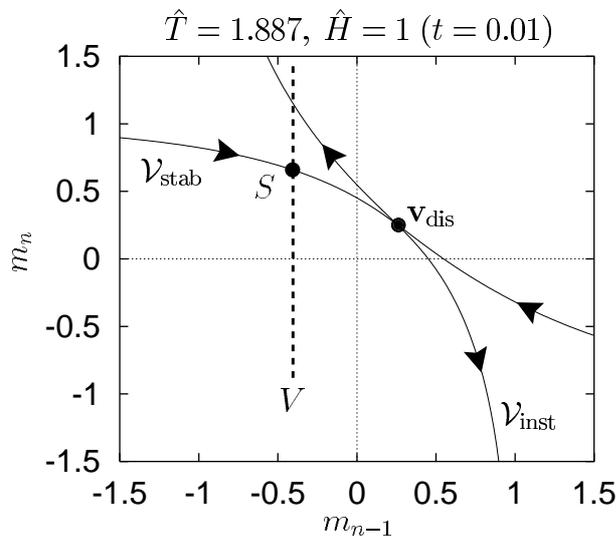


Abbildung 4.2: Stabile und instabile Mannigfaltigkeiten $\mathcal{W}_{\text{stab}}$ und $\mathcal{V}_{\text{inst}}$ des Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} der ungeordneten Phase (aus [171]). Ebenfalls eingezeichnet ist die durch (4.36) definierte vertikale Gerade, die die Randbedingung an der Oberfläche repräsentiert (hier für $\hat{H}_1 = 0.4$).

und damit $P(\mathcal{V}_{\text{stab}}) \subset \mathcal{V}_{\text{inst}}$. Analog überlegt man sich $P(\mathcal{V}_{\text{stab}}) \supset \mathcal{V}_{\text{inst}}$. Insgesamt ist also $\mathcal{V}_{\text{inst}} = P(\mathcal{V}_{\text{stab}})$, so daß man $\mathcal{V}_{\text{inst}}$ aus $\mathcal{V}_{\text{stab}}$ durch Spiegelung an der Winkelhalbierenden (wegen der anschaulichen Bedeutung von P) erhält.

Mit der obigen Methode kann man den gesuchten Schnittpunkt S der Oberflächenrandbedingung mit $\mathcal{V}_{\text{stab}}$ (siehe Abbildung 4.2) grob bestimmen, indem man die Punkte auf dem Geradenstück solange unter F^{-1} iteriert, bis man möglichst nahe an die Oberflächenrandbedingung herankommt. Man wählt dann einen geeigneten Punkt $S^{(0)}$ auf der vertikalen Geraden als nullte Näherung für S .

Hat man auf diese Weise einen Kandidaten $S^{(0)} = \left(-\hat{H}_1, v_1^{(0)}\right)^T$ für den Schnittpunkt S gefunden, bedient man sich eines *Intervallschachtelungsverfahrens*, um die Position von S auf der Oberflächenrandbedingung genauer einzugrenzen. Iteriert man $S^{(0)}$ unter der Abbildung F , wird sich die erhaltene Trajektorie zunächst auf \mathbf{v}_{dis} zu bewegen, dann aber – wegen der Instabilität des Fixpunkts oftmals bereits nach zehn oder zwanzig Schritten – nach „oben“ oder „unten“ weglafen. Nehmen wir ohne Einschränkung an, daß der Orbit nach *oben* vom Fixpunkt weglafe. Man verschiebt nun $S^{(0)}$ längs der Oberflächenrandbedingung, wählt also zum Beispiel $v_{1,i}^{(0)} = v_1^{(0)} - i\Delta^{(0)}$ mit $i = 1, 2, \dots$ und hinreichend kleinem $\Delta^{(0)} > 0$, bis die durch Iteration der Punkte $\left(-\hat{H}_1, v_{1,i}^{(0)}\right)^T$ erhaltene Trajektorie zum ersten Mal nach *unten* vom

Fixpunkt wegläuft. Der entsprechende Startpunkt auf der Oberflächenrandbedingung bildet dann eine verbesserte Näherung $S^{(1)} = \left(-\hat{H}_1, v_1^{(1)}\right)$ für das gesuchte S .

Nun wende man das Verfahren rekursiv an und verkleinere bei jedem Schritt das Diskretisierungsintervall um einen festen Faktor, also zum Beispiel $\Delta^{(1)} = \Delta^{(0)}/10, \Delta^{(2)} = \Delta^{(1)}/10, \dots$. Zunächst iteriert man Punkte $\left(-\hat{H}_1, v_{1,i}^{(1)}\right)^T$ mit $v_{1,i}^{(1)} = v_1^{(1)} + i\Delta^{(1)}$ und $i = 1, 2, \dots$, bis die Trajektorie wieder nach *oben* vom Fixpunkt wegläuft. Dies ergibt eine verbesserte Näherung $S^{(2)}$ für den gesuchten Schnittpunkt. Daraus bestimmt man analog eine wiederum verbesserte Approximation $S^{(3)}$, und so weiter. Das Verfahren konvergiert, sofern es in dem untersuchten Ausgangsintervall einen eindeutig bestimmten Schnittpunkt S gibt, exponentiell schnell gegen die beste mit der Maschinengenauigkeit verträgliche Näherung für S . Die Zahl der dafür benötigten Intervallschachtelungsschritte ist ungefähr durch die Zahl der signifikanten Stellen, mit der man die numerischen Berechnungen durchführt, gegeben.

Abbildung 4.3 zeigt als Beispiel die Profile der Teilgittermagnetisierungen m_n und das durch lokale Differenzenbildung gemäß $\phi_n = (-1)^n(m_{n+1} - m_n)$ erhaltene Ordnungsparameterprofil, wie man sie durch Iteration des in Abbildung 4.2 angedeuteten Schnittpunkts S nach Optimierung mit dem Intervallschachtelungsverfahren bekommt.

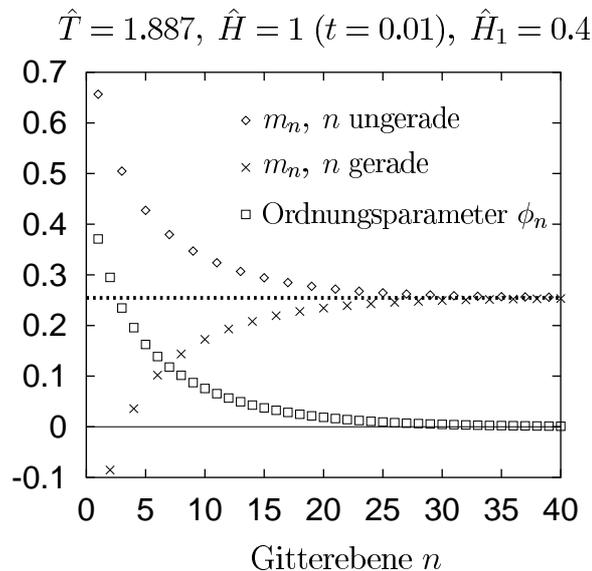


Abbildung 4.3: Aus dem Schnittpunkt S (Abbildung 4.2) erhaltene Profile der Teilgittermagnetisierungen und des Ordnungsparameters.

Sämtliche oben skizzierten Algorithmen wurden in der Programmiersprache C implementiert und auf handelsüblichen Einzelplatz-Workstations ausgeführt, die mit Prozessoren der Pentium[®]-Familie des Herstellers Intel[®] ausgerüstet waren.

Mit der Nichtlinearen-Abbildungs-Methode in der oben erläuterten konkreten Realisierung kann man die Lösungen der Molekularfeldgleichungen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punkts, wo die Korrelationslänge ξ groß wird und die Profile langsam auf ihre Volumenwerte abfallen, bis zu sehr großen Schichtindizes n von der Größenordnung 10^4 bestimmen. Dies ist von Vorteil, wenn man bestimmte asymptotische kritische Eigenschaften (etwa den unten untersuchten algebraischen Zerfall des kritischen Ordnungsparameterprofils) möglichst präzise bestimmen will.

Chaotischer Wirrwarr („chaotic entanglement“) in der B2-Phase

Für Parameterwerte von \hat{T} und \hat{H} in der geordneten Phase (Abbildung 2.9) zeigt die nichtlineare Abbildung F ein qualitativ neues Verhalten, das bei der numerischen Lösung zu Komplikationen führen kann. In diesem Parameterbereich ist \mathbf{v}_{dis} nach Abschnitt 4.3.1 elliptisch und es existieren *zwei* thermodynamisch stabile, hyperbolische Fixpunkte $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ und $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ von $F^{[2]}$, deren invariante Mannigfaltigkeiten sich schneiden. Unter diesen Umständen tritt das in der Theorie der Dynamischen Systeme wohlbekannte Phänomen des „chaotischen Wirrwarrs“ („chaotic entanglement“) auf (siehe etwa [169], Kapitel 3.6).

Zur Erläuterung betrachten wir Abbildung 4.4a, wo die stabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ des Fixpunkts $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ von $F^{[2]}$ zu erkennen ist. Man kann sich wiederum unter Ausnutzung der Reversibilität der Abbildung, Gleichung (4.52), leicht überlegen, daß die instabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+$ von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ (das heißt die stabile Mannigfaltigkeit von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ bezüglich der Abbildung F^{-1}) durch $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+ = F(P(\mathcal{V}_{\text{stab}}^-))$ gegeben ist. Im allgemeinen werden sich $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ und $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+$ in sogenannten heteroklinen Punkten schneiden. Aus der Existenz eines einzigen heteroklinen Punkts folgt schon die Existenz unendlich vieler derartiger Punkte (sogenannter heterokliner Orbits), die sich bei $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ und $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ häufen. Denn nach Definition von $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ und $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+$ wandert ein derartiger Schnittpunkt unter Iteration mit F beziehungsweise F^{-1} in $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ beziehungsweise $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ hinein, so daß alle Punkte auf den so erzeugten Trajektorien selbst auch wieder sowohl in $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ als auch in $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+$ liegen. Wegen der Existenz heterokliner Orbits und der Eigenschaft der Abbildung, flächenerhaltend zu sein, beginnt $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ in der Nähe von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ (und analog $\mathcal{V}_{\text{inst}}^+$ in der Umgebung von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$) wild zu oszillieren. Einige der dabei entstehenden „Schlaufen“ sind in den Ausschnittsvergrößerungen von Abbildung 4.4b und 4.4c zu sehen.

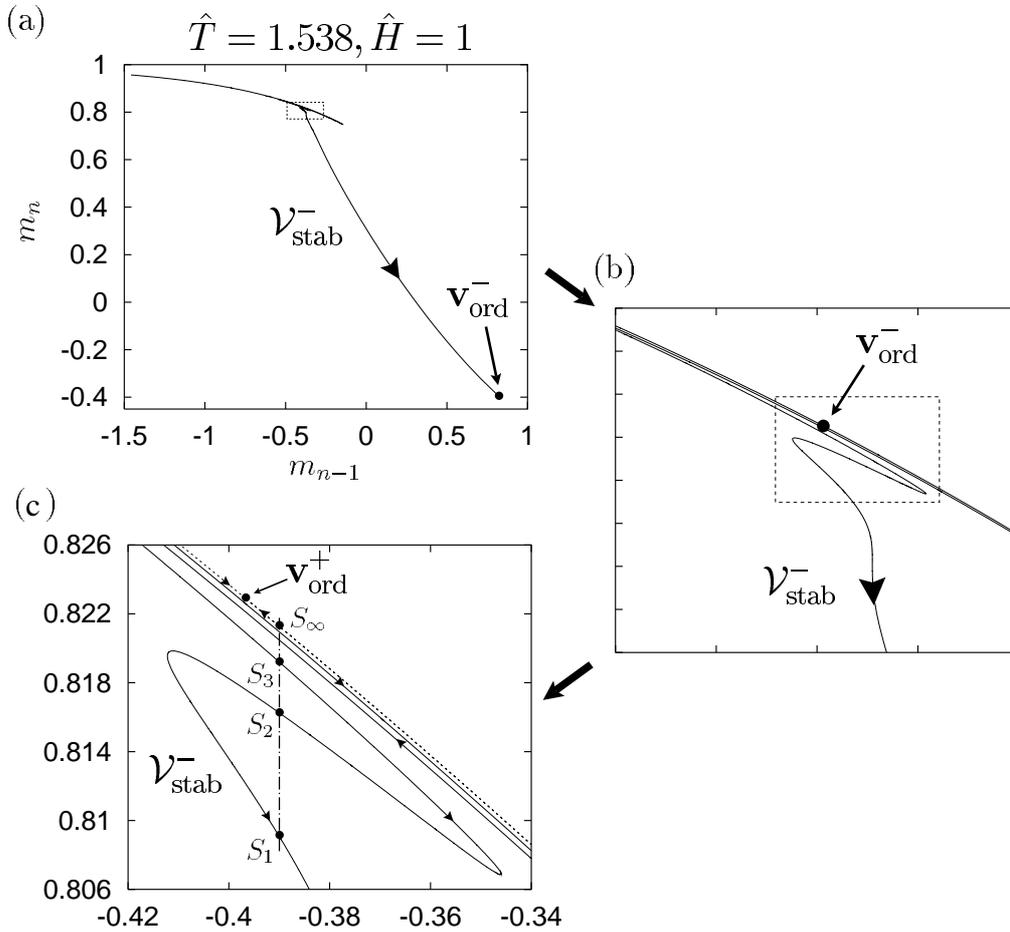


Abbildung 4.4: (a) Stabile Mannigfaltigkeit $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ des Fixpunkts $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ (aus [171]). Die Region um den Fixpunkt $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$ ist in (b) und (c) noch einmal vergrößert dargestellt. Die Oberflächenrandbedingung schneidet $\mathcal{V}_{\text{stab}}^-$ in unendlich vielen Punkten S_1, S_2, S_3, \dots , die sich bei S_∞ häufen, wobei S_∞ auf der stabilen Mannigfaltigkeit von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ (gestrichelt) liegt.

In unserem Zusammenhang ist nun wichtig, daß aufgrund des von den Fixpunkten ausgehenden chaotischen Wirrwarrs im allgemeinen *unendlich* viele Schnittpunkte der relevanten anziehenden Mannigfaltigkeit mit der Oberflächenrandbedingung und damit unendlich viele Lösungen der Molekularfeldgleichungen (siehe Abbildung 4.4c). Bei der numerischen Behandlung ist daher sorgfältig darauf zu achten, daß

- der Startpunkt für die Intervallschachtelung bereits hinreichend nahe am „gewünschten“ Schnittpunkt liegt, und
- die Diskretisierung Δ klein genug ist, damit sich nicht mehrere Schnitt-

punkte im Ausgangsintervall befinden.

Die aus den in Abbildung 4.4c eingezeichneten Schnittpunkten von stabiler Mannigfaltigkeit und Oberflächenrandbedingung folgenden Ordnungparameterprofile sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Das absolute Minimum der

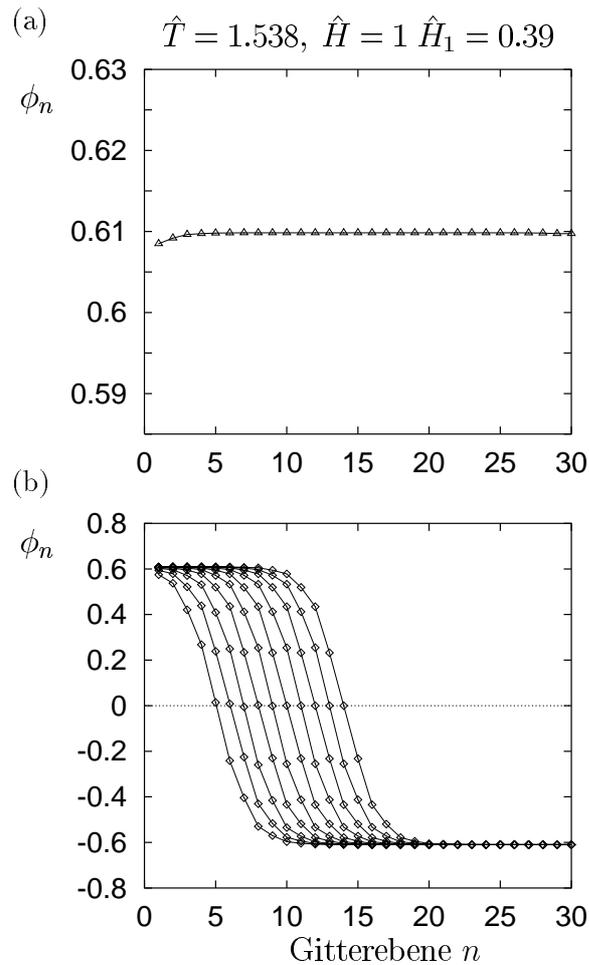


Abbildung 4.5: (a) Ordnungparameterprofil, das man aus dem in Abbildung 4.4c gezeigten Schnittpunkt S_∞ erhält. (b) Wie (a), jedoch für die Schnittpunkte S_1, S_2, S_3, \dots . Das Profil mit dem Nulldurchgang bei etwa $n = 5$ entspricht dem Schnittpunkt S_1 . Bei den durch S_2, S_3, \dots generierten Lösungen wandert die Position der Grenzfläche dann schrittweise immer tiefer in das Volumen des Systems hinein.

Freien Energie entspricht der durch den Schnittpunkt S_∞ (auf der stabilen Mannigfaltigkeit von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$) generierten Lösung (Abbildung 4.5a). Trajektorien, die durch Iteration der Schnittpunkte S_1, S_2, \dots auf der stabilen Mannig-

faltigkeit von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ entstehen, verweilen erst eine Zeitlang in der Umgebung von $\mathbf{v}_{\text{ord}}^+$, bevor sie schließlich in $\mathbf{v}_{\text{ord}}^-$ hineinlaufen. Dadurch werden Ordnungsparameterkonfigurationen erzeugt, die eine Grenzfläche in endlichem Abstand von der Oberfläche beschreiben (Abbildung 4.5b) und daher eine höhere Freie Energie haben. Solche Lösungen spielen im Zusammenhang mit Benetzungsphänomenen eine Rolle (siehe Kapitel 6).

Algebraischer Zerfall des kritischen Ordnungsparameterprofils

Am volumenkritischen Punkt divergiert die Korrelationslänge ξ , und der exponentielle Zerfall der Ordnungsparameterprofile für $T \neq T_c$ geht in ein Potenzgesetz bei $T = T_c$ über, das eine charakteristische Signatur der gemeinsamen Universalitätsklasse des außergewöhnlichen und normalen Übergangs ist. Den Exponenten dieses Potenzgesetzes erhält man sehr einfach aus einem phänomenologischen Skalenargument.

Das Ordnungsparameterprofil $\phi(z)$ sollte (zumindest in der Umgebung des kritischen Punkts) vom Abstand $z \geq 0$ von der Oberfläche nur über die Skalenvariable z/ξ abhängen, da ξ die einzige relevante makroskopische Längenskala des Systems im kritischen Gebiet ist. Diese Überlegung führt zu dem folgenden Skalenansatz:

$$\phi(z) = M_- |t|^\beta \mathcal{P}_\pm(z/\xi). \quad (4.91)$$

Die nichtuniverselle Amplitude M_- wird durch die Normierungsbedingung $\lim_{x \rightarrow \infty} \mathcal{P}_\pm(x) = 1$ festgelegt: M_- ist dann durch die in dem Potenzgesetz für den Volumenordnungsparameter $\phi_b = \lim_{z \rightarrow \infty} \phi(z)$ auftretende Amplitude, vergleiche Gleichung (2.15):

$$\phi_b = M_- |t|^\beta, \quad t \rightarrow 0 - . \quad (4.92)$$

Andererseits muß aber der Ordnungsparameter an der Oberfläche am außergewöhnlichen und normalen Übergang für $t \rightarrow 0$ endlich bleiben und daher $\mathcal{P}_\pm(x)$ für $x \rightarrow 0$ wegen $\xi \sim |t|^{-\nu}$ und (4.91) ein führendes singuläres Verhalten der folgenden Art haben:

$$\mathcal{P}_\pm(x) = c_\pm x^{-\beta/\nu}, \quad x \rightarrow 0. \quad (4.93)$$

mit geeigneten Amplituden c_\pm . Daraus folgt, daß das kritische Ordnungsparameterprofil ($T \rightarrow T_c$ beziehungsweise $\xi \rightarrow \infty$) algebraisch zerfällt:

$$\phi_{\text{crit}}(z) = C_0 z^{-\beta/\nu}, \quad z \rightarrow \infty, \quad (4.94)$$

mit einer weiteren Amplitude C_0 . Wir merken an, daß der Ansatz (4.91) nicht nur im Rahmen feldtheoretischer Renormierungsgruppenanalysen bestätigt,

sondern auch die Skalenfunktion \mathcal{P}_{\pm} in Einschleifen-Näherung berechnet [92]. und mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen wurden [172], wobei man eine gute Übereinstimmung festgestellt hat.

In Molekularfeldtheorie ist $\beta^{\text{MF}} = \nu^{\text{MF}} = 1/2$, man erwartet also einen Zerfall von $\phi(z)$ proportional zu z^{-1} . Um diesen für das hier betrachtete Modell nachzuweisen, haben wir die kritischen Ordnungsparameterprofile (für verschiedene Werte von \hat{H}) mit den oben beschriebenen numerischen Verfahren bis zu sehr großen Abständen von der Oberfläche (bis zu 10^4 Schichten) bestimmt. Beim Vergleich von (4.94) mit den Lösungen der Molekularfeldgleichungen ist aber zu berücksichtigen, daß für das Gittermodell keine Kurzabstandssingularität des Ordnungsparameterprofils möglich ist, wie sie aus (4.94) für $z \rightarrow 0$ folgen würde.¹² Es ist daher angemessener, das kritische Ordnungsparameterprofil ϕ_n des Gittermodells mit dem Gesetz (in Molekularfeldnäherung)

$$\phi_n = C_0(n + n_0)^{-1} \quad (4.95)$$

zu vergleichen, wobei n_0 ein Fitparameter ist. Natürlich sind solche Modifikationen für das asymptotische Verhalten weit weg von der Oberfläche ($z \rightarrow \infty$ beziehungsweise $n \rightarrow \infty$) irrelevant. Erfahrungsgemäß gelingt es aber mit einem derartigen Ansatz, noch bessere Übereinstimmungen von Gittermodellergebnissen und Vorhersagen der Kontinuumstheorie zu erzielen (siehe auch [172]). Das Ergebnis (für die Parameterwerte $\hat{H} = 1$, $\hat{H}_1 = 2$) zeigt Abbildung 4.6. Das gemäß (4.95) am normalen Übergang erwartete Verhalten wird durch die numerischen Lösungen nahezu perfekt reproduziert.

Temperatursingularität des Oberflächenordnungsparameters

Ein weiteres Kennzeichen der Universalitätsklasse des normalen Übergangs ist die thermische $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität des Ordnungsparameters an der Oberfläche nach Gleichung (2.50). Im Fall des bcc-Ising-Antiferromagneten mit (100)-Orientierung kann man den Oberflächenordnungsparameter ϕ_1 durch die Differenz der Gittermagnetisierungen der ersten beiden Schichten definieren:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}(m_1 - m_2). \quad (4.96)$$

¹²Dies ergibt sich allein schon daraus, daß die Schichtmagnetisierungen m_n nach ihrer Definition als Erwartungswerte von Ising-Spins immer $|m_n| \leq 1$ erfüllen. In einer etwas folkloristischen Sprechweise ausgedrückt, wirkt die endliche Gitterkonstante immer regularisierend, verhindert also das für die Feldtheorie charakteristische Auftreten von Kurzabstands- oder „Ultraviolett“-Divergenzen (vergleiche Seite 15f.).

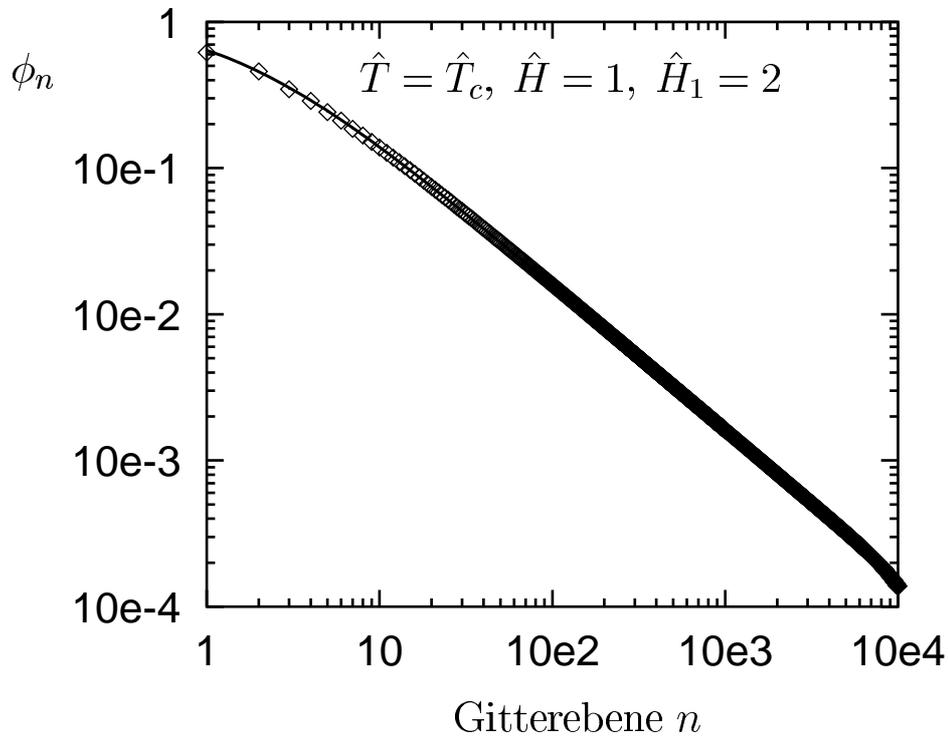


Abbildung 4.6: Numerisch bestimmtes Ordnungsparameterprofil ϕ_n am kritischen Punkt für die ersten 10^4 Schichten in doppelt logarithmischer Auftragung. Die durchgezogene Linie ist ein Fit an Gleichung (4.95) mit optimal angepaßten Parametern C_0 und n_0 .

Wie wir schon bei der Diskussion des normalen Übergangs in Abschnitt 2.2.5 erwähnt haben, ist die Temperatursingularität von ϕ_1 sehr schwach und daher nur schwierig einwandfrei nachzuweisen. Hierfür sind numerische Lösungen mit hoher Genauigkeit erforderlich. Abbildung 4.7 zeigt zunächst unser Ergebnis für ϕ_1 über einen größeren Temperaturbereich. Man erkennt das qualitative Verhalten, das wir in Abschnitt 2.2.5 diskutiert haben (Abbildung 2.6). Insbesondere verschwindet ϕ_1 auch für beliebig hohe Temperaturen im allgemeinen nicht. Dies ist im Rahmen der Darstellung der Molekularfeldgleichungen als nichtlinearer rekursiver Abbildung leicht einzusehen: die Oberflächenrandbedingung wird – außer für ganz bestimmte Parameterwerte (siehe nächster Abschnitt) – in der Regel nicht durch den Fixpunkt laufen, sondern die stabile Mannigfaltigkeit des Fixpunkts \mathbf{v}_{dis} in irgendeinem Punkt schneiden (vergleiche Abbildung 4.2). Die Iteration dieses Schnittpunkts liefert eine Trajektorie, die in \mathbf{v}_{dis} hineinläuft und ein räumlich inhomogenes Magnetisierungs- und damit auch Ordnungsparameterprofil erzeugt.

Um die mit bloßem Auge nicht sichtbare Temperatursingularität bei $\hat{T} =$

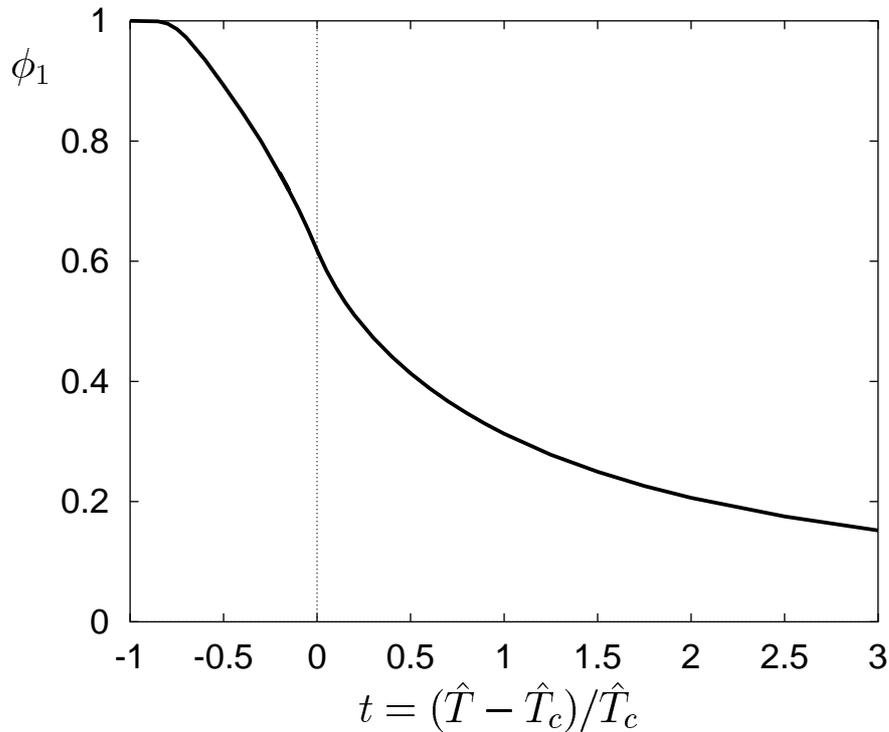


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsparameters ϕ_1 an der Oberfläche. Das Verhalten erinnert an dasjenige des normalen Übergangs (vergleiche Abbildung 2.6).

\hat{T}_c aufzulösen, haben wir die Molekularfeldgleichungen auch in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punkts gelöst (bis zu kleinsten reduzierten Temperaturen von $|t| \simeq 10^{-7}$). In Molekularfeldtheorie ist $\alpha^{\text{MF}} = 0$ und man erwartet daher, wenn das System in die Oberflächenuniversalitätsklasse des normalen Übergangs fällt, eine Unstetigkeit in der zweiten Ableitung von ϕ_1 nach der Temperatur. Die Präzision der Daten erlaubte uns ein numerisches Differenzieren nach der Temperatur (Bildung des Differenzenquotienten), ohne dadurch zu große Ungenauigkeiten einzuführen. Ein Knick in der ersten Temperaturableitung ist eindeutig zu identifizieren, die zweite Ableitung besitzt daher einen Sprung (Abbildung 4.8). Neben dem Potenzabfall des kritischen Ordnungsparameterprofils ist dies ein erneuter Beweis für die Realisierung der Oberflächenuniversalitätsklasse des normalen Übergangs.

4.3.3 Sonderfall: Gewöhnlicher Übergang

Nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts weist das System mit (100)-Oberfläche in der ungeordneten Volumenphase ein im allgemeinen nichtver-

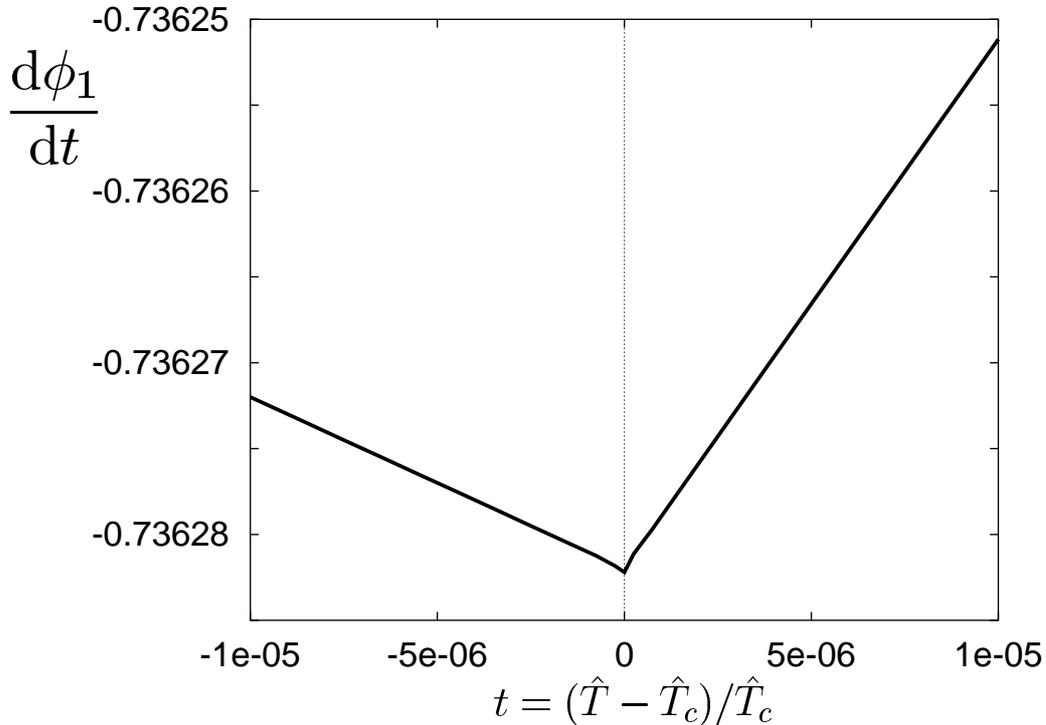


Abbildung 4.8: Durch numerisches Differenzieren aus den Lösungen der Molekularfeldgleichungen gewonnene Ableitung des Oberflächenordnungsparameters ϕ_1 nach der reduzierten Temperatur t . Die für den normalen Übergang charakteristische thermische $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität kann zweifelsfrei nachgewiesen werden.

schwindendes Ordnungsparameterprofil auf. Hiervon sind aber Ausnahmen möglich. Ein räumlich konstantes Magnetisierungs- und damit ein verschwindendes Ordnungsparameterprofil in der A2-Phase erhält man offenbar genau dann, wenn die durch die Oberflächenrandbedingung definierte Gerade (4.36) durch den Fixpunkt $\mathbf{v}_{\text{dis}} = (m_{\text{dis}}, m_{\text{dis}})^T$ verläuft, was äquivalent ist zu

$$\hat{H}_1 + m_{\text{dis}}(\hat{T}, \hat{H}) = 0. \quad (4.97)$$

Die eindeutig bestimmte Lösung der Molekularfeldgleichungen des halbunendlichen Systems ist dann durch $m_n = m_{\text{dis}}$ für $n = 1, 2, \dots$ gegeben. Anschaulich kompensiert \hat{H}_1 , wenn (4.97) erfüllt ist, den Effekt der an der Oberfläche fehlenden nächsten Nachbarn, so daß die Volumenlösung der Molekularfeldgleichungen auch eine Lösung für das halbunendliche System ist.

Wenn das im letzten Abschnitt beobachtete oberflächenkritische Verhalten des normalen Übergangs in einer Kontinuumsbeschreibung auf ein effektives ordnendes („staggered“) Oberflächenfeld g_1 zurückgeführt werden kann,

das von \hat{T} , \hat{H} und \hat{H}_1 abhängt, dann müßte dieses Feld für Parameterwerte, die (4.97) erfüllen, konsequenterweise verschwinden.

Das effektive ordnende Oberflächenfeld

Im nächsten Kapitel werden wir bei der Herleitung einer Kontinuumstheorie aus dem Gittermodell zeigen, daß ein solches ordnendes Oberflächenfeld für die symmetriebrechende (100)-Oberfläche tatsächlich existiert und gegeben ist durch

$$g_1(\hat{T}, \hat{H}, \hat{H}_1) = \hat{H}_1 + m_{\text{dis}}(\hat{T}, \hat{H}). \quad (4.98)$$

Also verschwindet g_1 genau dann, wenn (4.97) gilt, was als wichtiger Konsistenztest für das von uns hergeleitete Kontinuumsmodell gewertet werden kann.

Die Bedingung (4.97) für das Verschwinden von g_1 definiert eine zweidimensionale Untermannigfaltigkeit in dem durch \hat{T} , \hat{H} und \hat{H}_1 aufgespannten dreidimensionalen Parameterraum, die man durch Auflösen von (4.97) numerisch bestimmen kann. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9 gezeigt. In der dortigen Auftragung gilt $g_1 > 0$ oberhalb der Fläche (zu positiven Werten von \hat{H}_1 hin) und $g_1 < 0$ unterhalb. Man beachte, daß die Bedingung $g_1 = 0$ nur in der ungeordneten Volumenphase zu einem verschwindenden Ordnungsparameterprofil führt. In der B2-Phase ist der Volumenordnungsparameter ungleich Null, und man hat daher auch für $g_1 = 0$ ein im allgemeinen räumlich inhomogenes Profil des Ordnungsparameters.

Für $\hat{H} = \hat{H}_1 = 0$ ist die Bedingung (4.97) für *alle* Temperaturen \hat{T} erfüllt, da für $\hat{H} = 0$ stets $m_{\text{dis}} = 0$ gilt. Die Fläche im Parameterraum, auf der g_1 Null ist, verläuft also durch die Gerade $\hat{H} = \hat{H}_1 = 0$, \hat{T} beliebig (siehe Abbildung 4.9). Das Ordnungsparameterprofil verschwindet in diesem Fall für alle Temperaturen in der ungeordneten Volumenphase und das Modell fällt in die Oberflächenuniversalitätsklasse des *gewöhnlichen* Übergangs. Dies folgt bereits aus der Äquivalenz des Ising-Antiferromagneten in verschwindendem Volumenmagnetfeld zum Ising-Ferromagneten (siehe Seite 2.4.2).

Wenn dagegen $\hat{H} \neq 0$ gilt, ist (4.97) für gegebenes \hat{H}_1 jeweils nur für eine bestimmte Temperatur $\hat{T} = \hat{T}_0$ zu befriedigen (für $\hat{H} \neq 0$ ist nämlich m_{dis} , wie man sich überlegen kann, eine streng monotone Funktion, vergleiche Abbildung A.1). Für alle anderen Temperaturen $\hat{T} \neq \hat{T}_0$ (bei festem \hat{H} und \hat{H}_1) verläuft die Randbedingung dagegen *nicht* durch den Fixpunkt. Solange daher \hat{T}_0 nicht zufällig mit der kritischen (von \hat{H} abhängigen) Temperatur des A2-B2-Übergangs übereinstimmt, erhält man ein nichtverschwindendes Ordnungsparameterprofil in einer endlichen Umgebung um $\hat{T} = \hat{T}_c$, und das

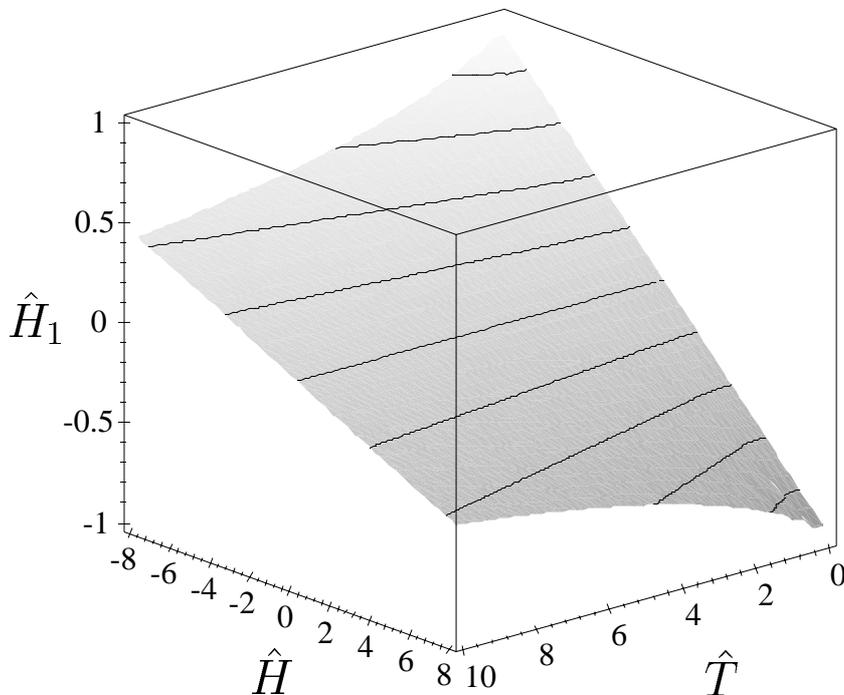


Abbildung 4.9: Fläche im dreidimensionalen Parameterraum des Modells, auf der das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 , Gleichung (4.98), verschwindet. Bei Durchstoßen dieser Fläche entlang eines beliebigen Pfades im Parameterraum wechselt g_1 sein Vorzeichen.

System zeigt wie im letzten Abschnitt beschrieben das asymptotische oberflächenkritische Verhalten des *normalen* Übergangs.

Verschwindendes ordnendes Oberflächenfeld am kritischen Punkt

Wir gehen nun auf die Situation ein, in der das effektive ordnende Oberflächenfeld genau am kritischen Punkt verschwindet, jedoch bei allen anderen Temperaturen von Null verschieden ist. Dazu müssen \hat{H} und \hat{H}_1 so adjustiert werden, daß

$$\hat{H}_1 + m_c = 0 \quad (4.99)$$

gilt, mit der Magnetisierung m_c am kritischen Punkt (vergleiche Fußnote 10, Seite 104 bezüglich der Eindeutigkeit von m_c bei gegebenem \hat{H}). Diese Gleichung definiert eine Kurve $\hat{H}_{1,c} = \hat{H}_{1,c}(\hat{H})$ in der \hat{H} - \hat{H}_1 -Ebene, von der ein

Ausschnitt in Abbildung 120) gezeigt ist. In der Praxis kann (4.99) allerdings

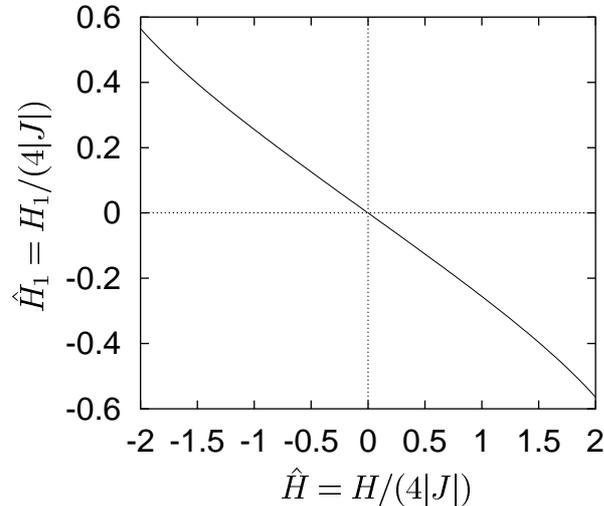


Abbildung 4.10: Für Parameterwerte \hat{H} und \hat{H}_1 , die auf der gezeichneten, durch numerisches Auflösen von (4.99) bestimmten Kurve liegen, verschwindet das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 am kritischen Punkt.

kaum erfüllt werden, da hierzu eine Feinabstimmung mikroskopischer, nicht von außen kontrollierbarer Parameter nötig wäre.¹³ Aus theoretischer Sicht ist es aber eine interessante Frage, welche Art von oberflächenkritischem Verhalten das System in diesem Fall zeigt.

Liegen die Parameter \hat{H} und \hat{H}_1 auf der Kurve von Abbildung 4.10, dann wird, wenn man von dem trivialen Spezialfall $\hat{H} = \hat{H}_1 = 0$ absieht, g_1 bei allen Temperaturen $\hat{T} \neq \hat{T}_c$ nicht verschwinden. Der Oberflächenordnungsparameter ϕ_1 ist daher *sowohl* in der geordneten *als auch* in der ungeordneten Phase von Null verschieden, verschwindet aber bei Annäherung an \hat{T}_c kontinuierlich. Wir möchten nun ergründen, welcher Oberflächenuniversalitätsklasse das Modell in diesem Fall zuzuordnen ist.

Thermische Singularität von ϕ_1 bei $\hat{T} = \hat{T}_c$

Um das singuläre Verhalten des Ordnungsparameters ϕ_1 an der Oberfläche möglichst klar herauszupräparieren, haben wir die Molekularfeldgleichungen

¹³Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der hier angegebene Ausdruck für g_1 nur in Molekularfeld- beziehungsweise Landaunäherung gilt. Es besteht zwar kaum ein Zweifel, daß die Schlußfolgerungen qualitativ richtig bleiben, wenn man über diese Näherungen hinausgeht. Es wird also auch dann das kritische Ordnungsparameterprofil für bestimmte Parameter \hat{H} , \hat{H}_1 verschwinden, nur werden diese nicht mit den aus (4.99) folgenden Werten übereinstimmen.

in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punkts (für einen diskreten Satz von Werten der reduzierten Temperatur t) gelöst. Die numerischen Daten deuten unzweifelhaft auf eine Unstetigkeit von ϕ_1 in der ersten Ableitung nach der Temperatur hin (Abbildung 4.11). Das effektive ordnende Ober-

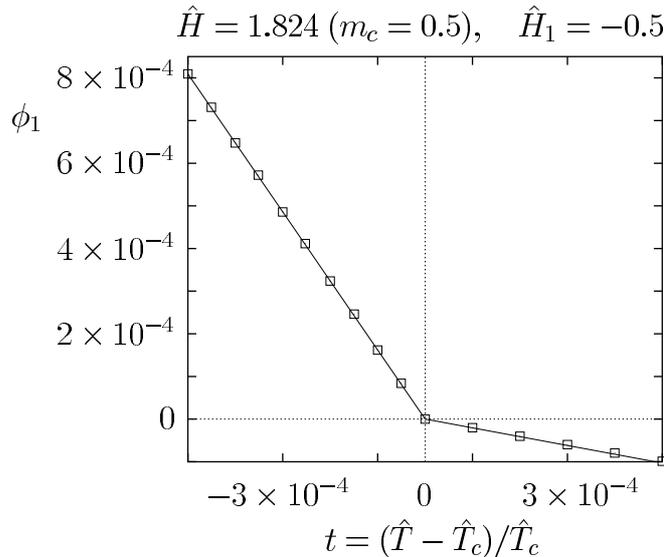


Abbildung 4.11: Ordnungsparameter an der Oberfläche für den Fall, daß das effektive ordnende Oberflächenfeld genau am volumenkritischen Punkt verschwindet, für $\hat{T} \neq \hat{T}_c$ aber von Null verschieden ist. Die Quadrate stehen für die Lösungen der Molekularfeldgleichungen bei der jeweiligen reduzierten Temperatur. Die durchgezogenen Linien sind die Vorhersagen der im nächsten Kapitel abgeleiteten Kontinuumstheorie (siehe Text).

flächenfeld g_1 und damit auch ϕ_1 wechseln bei $t = 0$ gerade ihr Vorzeichen. Eine derartige Temperatursingularität von ϕ_1 läßt sich auf den ersten Blick nicht ohne weiteres einer der in Abschnitt 2.2 diskutierten Oberflächenuniversalitätsklassen zuordnen. Das lineare Verschwinden mit t für $t \rightarrow 0-$ würde für den gewöhnlichen Übergang (Abschnitt 2.2.2) sprechen, da in Molekularfeldtheorie $\beta_1^{\text{MF}} = 1$ gilt [1]. Andererseits sollte dann $\phi_1 = 0$ für $t \geq 0$ gelten, was hier aber aufgrund des für $t \neq 0$ nichtverschwindenden ordnenden Oberflächenfeldes ausgeschlossen ist. Um diesen Widerspruch aufzulösen, muß beachtet werden, daß das führende kritische Verhalten häufig begleitet ist von analytischen Hintergrundtermen oder weniger singulären Beiträgen. Aussagen über kritische Exponenten beziehen sich meist auf die führenden singulären Anteile. Das Nichtverschwinden von ϕ_1 in der ungeordneten Phase könnte also prinzipiell auf solche analytischen Hintergrundbeiträge oder nichtführenden singulären Anteile zurückzuführen sein. Das aus den nume-

rischen Lösungen gefundene Verhalten könnte man daher als konsistent mit der Oberflächenuniversalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs interpretieren, wenn man annimmt, daß ϕ_1 am kritischen Punkt eine Singularität der folgenden Form aufweist:

$$\phi_1 = \phi_{1,\pm}|t|^{\beta_1} + \phi_1^{(1)}t + \phi_1^{(2)}t^2 + \dots, \quad t \rightarrow 0\pm, \quad (4.100)$$

wobei $\phi_{1,+} = 0$ und $\phi_{1,-} \neq 0$ gilt und β_1 den für den gewöhnlichen Übergang charakteristischen Wert annehmen soll. Analytische Terme von höherer Ordnung als t^2 sowie im allgemeinen ebenfalls zu erwartende weniger singuläre Terme wurden in (4.100) weggelassen. In Molekularfeldtheorie ist $\beta_1^{\text{MF}} = 1$ [1] und die Singularität von ϕ_1 reduziert sich auf eine Unstetigkeit der ersten Ableitung. Für $t \rightarrow 0$ hat man dann mit $\phi_{1,-}^0 = \phi_{1,-} + \phi_1^{(1)}$ und $\phi_{1,+}^0 = \phi_1^{(1)}$:

$$\phi_1 = \phi_{1,\pm}^0 |t|, \quad t \rightarrow 0\pm \quad (\text{Molekularfeldtheorie}). \quad (4.101)$$

Im Rahmen der im nächsten Kapitel hergeleiteten Kontinuumstheorie (Landau-Ginzburg-Modell) lassen sich die Amplituden $\phi_{1,\pm}^0$ relativ leicht analytisch berechnen (Abschnitt 5.1.2). Das Ergebnis dient uns als ein Test für die korrekte Durchführung des Kontinuumslimites und ist in Abbildung 4.11 illustriert. Offensichtlich läßt die Übereinstimmung keine Wünsche offen.

Im folgenden möchten wir ein sehr allgemeines Argument für die Gültigkeit von (4.100) auch über die Molekularfeld- und Landautheorie hinaus geben [171]. Wir greifen dazu auf eine *Skalenüberlegung* zurück, die, wie man sich überzeugen kann, als Spezialfall die Landautheorie miteinschließt und daher auch das Ergebnis (4.101) verständlicher macht.

Das Skalenargument

Unsere Grundannahmen, die mit allen bisherigen Ergebnissen kompatibel sind, aber auch in einem allgemeineren Rahmen gelten sollten, lauten:

- Der führende singuläre Anteil der Freien Oberflächenenergie besitze eine Skalenform analog zu (2.38):

$$g_s^{\text{sing}}(t, g_1) = |t|^{2-\alpha_s} \mathfrak{g}_{\pm} (g_1 |t|^{-\Delta_1}). \quad (4.102)$$

Dabei ist g_1 ein zum Ordnungsparameter an der Oberfläche konjugiertes Skalenfeld, das von sämtlichen Gittermodellparametern abhängt, aber nicht mit dem aus der Molekularfeld- beziehungsweise Landautheorie erhaltenen Ausdruck (4.98) übereinstimmen muß.

- Das Skalenfeld g_1 sei eine analytische Funktion der Gittermodellparameter $\hat{T}, \hat{H}, \hat{H}_1$.

- Wählt man \hat{H} und \hat{H}_1 geeignet, soll g_1 am kritischen Punkt verschwinden. Wir können also schreiben:

$$g_1 = g_1^{(1)}t + g_1^{(2)}t^2 + \dots, \quad t \rightarrow 0. \quad (4.103)$$

Die Koeffizienten in der obigen Taylorentwicklung werden im allgemeinen von den Werten von \hat{H} und \hat{H}_1 abhängen: $g_1^{(1)} = g_1^{(1)}(\hat{H}, \hat{H}_1)$ und so weiter.

Mit diesen Annahmen erhält man den singulären Anteil des Ordnungsparameters ϕ_1 an der Oberfläche durch Ableiten von g_s^{sing} nach g_1 :

$$\phi_1^{\text{sing}} = \phi_1 - \phi_1^{\text{reg}} = |t|^{\beta_1} \mathfrak{g}'_{\pm}(g_1 |t|^{-\Delta_1}), \quad (4.104)$$

wobei wir das aus (2.40) folgende Skalengesetz $\beta_1 = 2 - \alpha_s - \Delta_1$ verwendet haben. Der reguläre Anteil ϕ_1^{reg} von ϕ_1 ist in niedrigster Ordnung durch die lineare Antworttheorie gegeben:

$$\phi_1^{\text{reg}} = a_{\text{reg}}^{(1)} g_1 + \mathcal{O}(g_1^2), \quad (4.105)$$

mit einer Amplitude $a_{\text{reg}} > 0$. Da die Skalenfunktionen \mathfrak{g}_{\pm} analytisch sind und der (führende) singuläre Anteil von ϕ_1 für $t \geq 0$ verschwinden muß (Universalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs), hat man weiter:

$$\mathfrak{g}'_+(x) = y_+^{(1)} x + \mathcal{O}(x^2), \quad (4.106)$$

$$\mathfrak{g}'_-(x) = y_-^{(0)} + y_-^{(1)} x + \mathcal{O}(x^2). \quad (4.107)$$

Setzt man (4.103) und (4.105)–(4.107) in (4.104) ein und betrachtet nur Terme bis zur ersten Ordnung in t und die jeweils führenden singulären Beiträge, so erhält man mittels der Skalenrelation $-\gamma_{11} = \beta_1 - \Delta_1$ [3] das folgende führende singuläre Verhalten:

$$\phi_1 = \begin{cases} a_{\text{reg}}^{(1)} g_1^{(1)} t + g_1^{(1)} y_+^{(1)} t^{1-\gamma_{11}}, & t \rightarrow 0+, \\ a_{\text{reg}}^{(1)} g_1^{(1)} t + y_-^{(0)} |t|^{\beta_1}, & t \rightarrow 0-. \end{cases} \quad (4.108)$$

Der Exponent γ_{11} der Oberflächensuszeptibilität ist aber am gewöhnlichen Übergang negativ (siehe Seite 30). Damit bestätigt das obige Ergebnis die Vermutung (4.100).

4.4 Ergebnisse für die (110)-Orientierung

Die Fixpunkt- und Stabilitätsanalyse der vierdimensionalen Abbildung G ist ähnlich problemlos wie diejenige von F durchführbar und soll daher im folgenden in kompakter Form vorgestellt werden.

4.4.1 Lineare Stabilitätsanalyse

Die Fixpunkte von G entsprechen den Lösungen der Molekularfeldgleichungen (4.41,4.42) im Volumen. Daher lassen sich die Ergebnisse der Fixpunktanalyse der Abbildung F (Abschnitt 4.3.1) leicht auf G übertragen:

- Wenn die A2-Phase die thermodynamisch stabile Lösung der Molekularfeldgleichungen ist, gibt es genau einen Fixpunkt \mathbf{w}_{dis} von G :

$$\mathbf{w}_{\text{dis}} = \begin{pmatrix} m_{\text{dis}} \\ m_{\text{dis}} \\ m_{\text{dis}} \\ m_{\text{dis}} \end{pmatrix}. \quad (4.109)$$

- In der B2-Phase existieren zwei weitere Fixpunkte $\mathbf{w}_{\text{ord}}^+$ und $\mathbf{w}_{\text{ord}}^-$ mit

$$\mathbf{w}_{\text{ord}}^+ = \begin{pmatrix} m_{\text{ord}} + \phi_b \\ m_{\text{ord}} - \phi_b \\ m_{\text{ord}} + \phi_b \\ m_{\text{ord}} - \phi_b \end{pmatrix}, \quad \mathbf{w}_{\text{ord}}^- = \begin{pmatrix} m_{\text{ord}} - \phi_b \\ m_{\text{ord}} + \phi_b \\ m_{\text{ord}} - \phi_b \\ m_{\text{ord}} + \phi_b \end{pmatrix}. \quad (4.110)$$

Diese entsprechen den beiden geordneten B2-Zuständen mit Werten $\phi_b > 0$ beziehungsweise $-\phi_b < 0$ des Volumenordnungsparameters.

Die Linearisierung von G um einen der Fixpunkte \mathbf{w}_{dis} , $\mathbf{w}_{\text{ord}}^+$ oder $\mathbf{w}_{\text{ord}}^-$ liefert, mit den gleichen Bezeichnungen wie in Abschnitt 4.3.1, die Eigenwerte

$$\Lambda_{1,2} = -1 + 2\sqrt{u_a u_b} \mp 2\sqrt{u_a u_b - \sqrt{u_a u_b}}, \quad (4.111)$$

$$\Lambda_{3,4} = -1 - 2\sqrt{u_a u_b} \pm 2\sqrt{u_a u_b + \sqrt{u_a u_b}}, \quad (4.112)$$

mit zugehörigen Eigenvektoren

$$\mathbf{L}_{1,2} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{\frac{u_a}{u_b}} \\ \Lambda_{1,2} \\ -\sqrt{\frac{u_a}{u_b}} \Lambda_{1,2} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}_{3,4} = \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{\frac{u_a}{u_b}} \\ \Lambda_{3,4} \\ \sqrt{\frac{u_a}{u_b}} \Lambda_{3,4} \end{pmatrix}. \quad (4.113)$$

Wie man sich leicht überzeugt, gilt $\Lambda_1 \Lambda_2 = \Lambda_3 \Lambda_4 = 1$. Das Auftreten der Eigenwerte in Paaren, deren Produkt Eins ergibt, ist eine Konsequenz aus der Symplektizität der Abbildung G (siehe die Bemerkungen auf Seite 96).

Berücksichtigt man, daß nach Anhang A, Gleichung (A.7), in der jeweils thermodynamisch stabilen Phase $u(m_\infty^a)u(m_\infty^b) > 1$ und für den instabilen Zustand $u(m_\infty^a)u(m_\infty^b) < 1$ gilt, so leitet man leicht das in Abbildung 4.12 illustrierte Bifurkationsverhalten von G ab. Während Λ_3 und Λ_4 stets auf

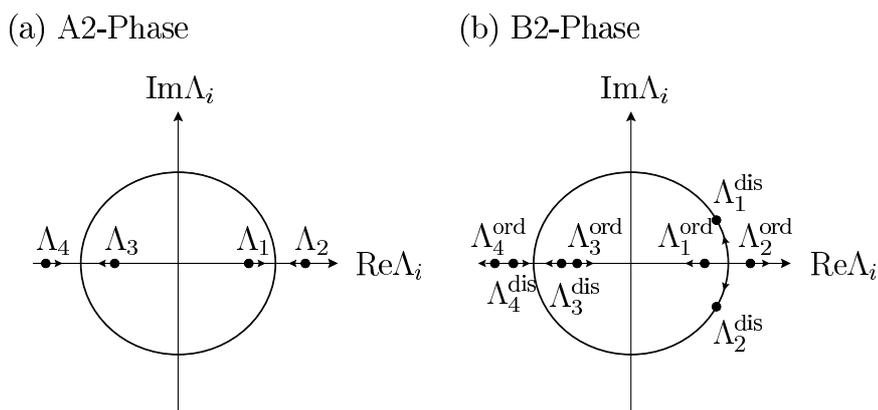


Abbildung 4.12: Verhalten der Eigenwerte $\Lambda_1 = \Lambda_2^{-1}$ und $\Lambda_3 = \Lambda_4^{-1}$ der Linearisierung von G um einen der Volumenfixpunkte \mathbf{w}_{dis} und $\mathbf{w}_{\text{ord}}^\pm$ bei Veränderung der thermodynamischen Parameter (siehe auch Abbildung 4.1). Das Superskript „dis“ beziehungsweise „ord“ deutet an, zu welchem Fixpunkt das betreffende Λ_i ($i = 1, \dots, 4$) gehört.

der reellen Achse bleiben, zeigen die Eigenwerte $\Lambda_1 = \Lambda_1^{\text{dis}}$ und $\Lambda_2 = \Lambda_2^{\text{dis}}$ der Linearisierung um \mathbf{w}_{dis} ein ähnliches Verhalten wie $\lambda_{1,2}^{\text{dis}}$ im Fall der zweidimensionalen Abbildung F (vergleiche Abbildung 4.1). Wenn man sich aus der A2-Phase der kritischen Linie des Phasendiagramms nähert, kollidieren Λ_1^{dis} und Λ_2^{dis} auf der reellen Achse bei Eins und laufen anschließend als ein komplex konjugiertes Paar auf dem Einheitskreis weiter. Gleichzeitig bewegen sich die beiden Eigenwerte Λ_1^{ord} und Λ_2^{ord} des neu entstandenen Fixpunkts $\mathbf{w}_{\text{ord}}^+$ (oder $\mathbf{w}_{\text{ord}}^-$) auf der reellen Achse von dem Kollisionspunkt bei Eins weg. Dieser Typ von Bifurkation wird in der Theorie der Dynamischen Systeme als *Tangentenbifurkation* bezeichnet (siehe [167], Abschnitt 3.3c).

Im Unterschied zur zweidimensionalen Abbildung F , wo der Fixpunkt \mathbf{v}_{dis} in der B2-Phase elliptisch wird, bleibt \mathbf{w}_{dis} stets instabil, da $|\Lambda_4| > 1$ ist.

Linearisierte Gleichungen und Längenskalen

Aus den Eigenwerten und -vektoren erhält man nun wieder die Lösungen (Trajektorien) des um die Volumenfixpunkte linearisierten Dynamischen Systems. Bezeichne also ähnlich wie in Abschnitt 4.3.1 \mathbf{w}_* einen der Fixpunkte $\mathbf{w}_{\text{dis}}, \mathbf{w}_{\text{ord}}^+$ und $\mathbf{w}_{\text{ord}}^-$. Die anziehenden Eigenrichtungen sind durch die Eigen-

vektoren \mathbf{L}_1 und \mathbf{L}_3 gegeben. Der Startpunkt $\mathbf{w}_1 = (m_0^a, m_0^b, m_1^a, m_1^b)^T$ der gesuchten Trajektorien muß auf der anziehenden Hyperfläche liegen:

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{w}_* + q\mathbf{L}_1 + \tilde{q}\mathbf{L}_3. \quad (4.114)$$

Die Amplituden q und \tilde{q} folgen aus der Randbedingung (4.34):

$$q = -\hat{H}_1 \left(1 - \sqrt{\frac{u_b}{u_a}} \right) - \frac{1}{2} \left(m_\infty^a - \sqrt{\frac{u_b}{u_a}} m_\infty^b \right), \quad (4.115)$$

$$\tilde{q} = -\hat{H}_1 \left(1 + \sqrt{\frac{u_b}{u_a}} \right) - \frac{1}{2} \left(m_\infty^a - \sqrt{\frac{u_b}{u_a}} m_\infty^b \right). \quad (4.116)$$

Die Trajektorien des linearisierten Dynamischen Systems sind dann gegeben durch

$$\mathbf{w}_{n+1} = \mathbf{w}_* + q\Lambda_1^n \mathbf{L}_1 + \tilde{q}\Lambda_3^n \mathbf{L}_3, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (4.117)$$

woraus man mit $\mathbf{w}_{n+1} = (m_n^a, m_n^b, m_{n+1}^a, m_{n+1}^b)^T$ sofort die Lösungen der linearisierten Molekularfeldgleichungen erhält:

$$m_n^a = m_\infty^a + qe^{-n/\ell'} + \tilde{q}(-1)^n e^{-n/\tilde{\ell}}, \quad (4.118)$$

$$m_n^b = m_\infty^b - q\sqrt{\frac{u_a}{b}} e^{-n/\ell'} + \tilde{q}\sqrt{\frac{u_a}{b}} (-1)^n e^{-n/\tilde{\ell}}, \quad (4.119)$$

mit den beiden Längenskalen

$$\ell' = \frac{1}{|\ln \Lambda_1|} \quad \text{und} \quad \tilde{\ell} = \frac{1}{|\ln |\Lambda_3||}. \quad (4.120)$$

Nur die mit der Eigenmode \mathbf{L}_1 assoziierte Längenskala ℓ' divergiert am kritischen Punkt (wegen $\Lambda_1 \rightarrow 1$), während $\tilde{\ell}$ stets endlich bleibt. Daher ist die Identifizierung von \mathbf{L}_1 als der mit dem Ordnungsparameter assoziierten Eigenmode gerechtfertigt, während \mathbf{L}_3 eine „nichtkritische“ Eigenmode ist. Deren Charakter wird deutlicher, wenn man die Lösungen (4.118,4.119) in der ungeordneten A2-Phase betrachtet ($m_\infty^a = m_\infty^b = m_{\text{dis}}$). Dann gilt $q = 0$, $\tilde{q} = -2\hat{H}_1 - m_{\text{dis}}$ und $u_a = u_b = u_{\text{dis}}$. Das Ordnungsparameterprofil ϕ_n ,

$$\phi_n = \frac{1}{2}(m_n^a - m_n^b), \quad (4.121)$$

verschwindet daher, während das Profil der mittleren Magnetisierung \bar{m}_n ,

$$\bar{m}_n = \frac{1}{2}(m_n^a + m_n^b), \quad (4.122)$$

um seinen Volumenwert m_{dis} oszilliert. Diese Oszillationen kommen durch die antiferromagnetische nächste-Nachbar-Kopplung zwischen den Spins auf benachbarten Schichten zustande.

Ganz analog wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben (Seite 104) kann man sich die Asymptotik der beiden Längenskalen ℓ' und $\tilde{\ell}$ für $t = (\hat{T} - \hat{T}_c)/\hat{T}_c \rightarrow 0$ überlegen. Man erhält dann

$$\ell' = \frac{1}{\sqrt{2}} \ell_{\pm} |t|^{-1/2} + \mathcal{O}(t), \quad (4.123)$$

$$\tilde{\ell} = \left| \ln \left(3 - 2\sqrt{2} \right) \right|^{-1} + \mathcal{O}(t), \quad (4.124)$$

wobei ℓ_+ und ℓ_- durch (4.90) gegeben sind und $|\ln(3 - 2\sqrt{2})|^{-1} \simeq 0.567$ gilt. Es ist also wiederum gerechtfertigt, ℓ' mit der Korrelationslänge des Ordnungsparameters (bis auf einen Proportionalitätsfaktor) zu identifizieren.

4.4.2 Spezifische numerische Probleme

Bei der numerischen Lösung der Molekularfeldgleichungen für die (110)-Orientierung mit der Methode der nichtlinearen Abbildungen gibt es einige wichtige Unterschiede zum System mit (100)-Oberfläche, die im folgenden erläutert werden.

Prinzipiell geht man natürlich ähnlich vor, wie wir es in Abschnitt 4.3.2 für die zweidimensionale rekursive Abbildung F dargestellt haben. Dabei ist aber zu beachten:

- Stabile und instabile Mannigfaltigkeiten der relevanten hyperbolischen Fixpunkte sind nun zweidimensionale Untermannigfaltigkeiten von \mathbb{R}^4 im Vergleich zu eindimensionalen Kurven bei F . Auch die Oberflächenrandbedingung (4.34) definiert nun eine zweidimensionale Hyperebene W , Gleichung (4.37), und nicht mehr eine Gerade wie im Fall der (100)-Orientierung. Daher kann man für das Auffinden der Schnittpunkte von stabiler Mannigfaltigkeit und Oberflächenrandbedingung nicht mehr auf die numerisch besonders effiziente Intervallschachtelung zurückgreifen, sondern muß eine *Zweiparametersuche* durchführen, wodurch die Numerik deutlich aufwendiger wird.
- Das gesamte numerische Verfahren ist erheblich instabiler als im Fall der zweidimensionalen Abbildung F . Der Grund hierfür ist die Existenz einer nichtkritischen Eigenmode, deren Längenskala auch am kritischen Punkt endlich (von der Größenordnung der Gitterkonstanten) bleibt.

Die Ursache dieser numerischen Instabilität läßt sich am besten erläutern, wenn man die um den jeweiligen Volumenfixpunkt linearisierte Abbildung betrachtet (das Argument bleibt auch für das nichtlineare diskrete Dynamische System qualitativ richtig). Gesucht sind bekanntlich Trajektorien des Dynamischen Systems, die auf der anziehenden Mannigfaltigkeit des Fixpunkts liegen und daher asymptotisch in diesen hineinlaufen. Aufgrund der endlichen Rechengenauigkeit kann man sich aber nie *exakt* auf der stabilen Mannigfaltigkeit befinden. Unvermeidliche Abweichungen schaukeln sich bei jedem Iterationsschritt um einen Faktor auf, der (in der hier betrachteten linearen Näherung) im wesentlichen durch die Eigenwerte der instabilen Mannigfaltigkeit des Fixpunkts bestimmt wird.

Im Falle der in Abschnitt 4.3 besprochenen zweidimensionalen Abbildung F (genauer, deren zweifach iterierter $F^{[2]}$) hat die anziehende Eigenrichtung den Eigenwert $\lambda_1 < 1$ und die abstoßende den Eigenwert $\lambda_2 = \lambda_1^{-1} > 1$. Eine kleine Abweichung von der anziehenden Mannigfaltigkeit wird daher bei jeder Iteration um den Faktor $\lambda_2 > 1$ größer werden und damit exponentiell anwachsen. Bei Annäherung an den kritischen Punkt gilt aber $\lambda_1 \rightarrow 1$ und damit auch $\lambda_2 \rightarrow 1$ (vergleiche Abbildung 4.1). Störungen wachsen daher immer langsamer an und man kann, für Parameterwerte in der Nähe des kritischen Punkts, Trajektorien des Dynamischen Systems bestimmen, die sehr lange (bis zu einer Größenordnung von 10^4 bis 10^5 Iterationen) auf den Volumenfixpunkt zulaufen, ehe sie – wie alle numerischen Lösungen – aufgrund des hyperbolischen Charakters des Fixpunkts von diesem weglaufen.

Die lineare Stabilitätsanalyse des letzten Abschnitts hat aber ergeben, daß im Fall der vierdimensionalen Abbildung G neben den kritischen auch noch „nichtkritische“ Eigenmoden existieren. Die ordnenden Eigenmoden $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2$ mit zugehörigen Eigenwerten Λ_1 und $\Lambda_2 = \Lambda_1^{-1}$ entsprechen einer anziehenden ($\Lambda_1 < 1$) und einer abstoßenden Eigenrichtung ($\Lambda_2 > 1$). Bei Annäherung an den kritischen Punkt gilt $\Lambda_{1,2} \rightarrow 1$ (siehe Abbildung 4.12) und die Situation ähnelt derjenigen bei der zweidimensionalen Abbildung F .

Der Eigenwerte $\Lambda_{3,4}$ der nichtkritischen Eigenmoden $\mathbf{L}_{3,4}$ (mit $|\Lambda_3| < 1$ und $|\Lambda_4| > 1$) bleiben dagegen stets – auch am kritischen Punkt – in einem *endlichen* Abstand von $(-1, 0)$ in der komplexen Zahlenebene (Abbildung 4.12). Die Punkte der gesuchten Trajektorien haben aber im allgemeinen sowohl Komponenten längs einer der kritischen als auch der nichtkritischen Eigenmoden. Störungen (Abweichungen von der stabilen Mannigfaltigkeit) werden daher aufgrund des Beitrags der nichtordnenden Eigenmoden immer mit einem relativ großen Faktor vom Betrag $|\Lambda_4| > 1$ anwachsen.

Aus diesem Grund ist es nicht möglich, die Molekularfeldgleichungen mit ähnlicher Genauigkeit wie für die (100)-Orientierung zu lösen und beispielsweise Profile wie in Abbildung (4.6) zu erzeugen. Auch unter optimalen Be-

dingungen gelingt es meist nur Teilgittermagnetisierungsprofile m_n^a, m_n^b bis zu einem maximalen Schichtindex n von der Größenordnung $n = 10^2$ zu bestimmen.

4.4.3 Gewöhnlicher Übergang

Die Ergebnisse unserer numerischen Analyse der Molekularfeldgleichungen für die (110)-Orientierung, unter Auseinandersetzung mit den oben geschilderten Schwierigkeiten, kann man kurz wie folgt zusammenfassen. In Abhängigkeit von den Parametern \hat{H} und \hat{H}_1 finden wir zwei grundlegend verschiedene Arten von Lösungen. Im ersten Fall verschwindet das Ordnungsparameterprofil am kritischen Punkt und in der ungeordneten Volumenphase. Dies entspricht dem naiv erwarteten Verhalten, da kein (effektives) ordnendes Oberflächenfeld vorhanden und die Wechselwirkung an der Oberfläche nicht verstärkt ist. Es ist nicht überraschend, daß man in diesem Fall die kritischen Singularitäten des gewöhnlichen Übergangs wiederfindet. Diesen Lösungen wenden wir uns unten zu. Die Lösungen mit nichtverschwindender Oberflächenordnung am kritischen Punkt und in der ungeordneten Volumenphase werden dagegen im nächsten Abschnitt diskutiert.

Magnetisierungs- und Ordnungsparameterprofile

Abbildung 4.13 zeigt typische Beispiele für numerisch aus der Lösung des diskreten nichtlinearen Dynamischen Systems erhaltene Profile von Ordnungsparameter und mittlerer Magnetisierung, definiert durch (4.121) und (4.122), für $\hat{T} > \hat{T}_c$ und $\hat{T} < \hat{T}_c$. Man beachte, daß in der ungeordneten Phase trotz verschwindendem Ordnungsparameterprofil ein nichtverschwindendes homogenes Magnetisierungsprofil auftritt. Dieses oszilliert (aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung zwischen den benachbarten Schichten) um den Volumenwert m_{dis} und beschreibt im Legierungsbild ein oszillierendes Segregationsprofil mit abwechselnder Anreicherung von Teilchen der Sorte A oder B in aufeinanderfolgenden Schichten. Solche oszillierenden Segregationsprofile in binären Legierungen wurden experimentell beobachtet und sind auch aus theoretischer Sicht von Interesse (siehe zum Beispiel [173]).

Profil der nichtordnenden Dichte und Fluktuationseffekte

Ein Artefakt der Molekularfeldtheorie ist jedoch der stets exponentielle Zerfall des Segregationsprofils (auch am kritischen Punkt) auf der Längenskala $\tilde{\ell}$, siehe Gleichung (4.120), die wir aus der Lösung der linearisierten Gleichungen erhalten haben. Die Amplitude des Segregationsprofils ist nämlich

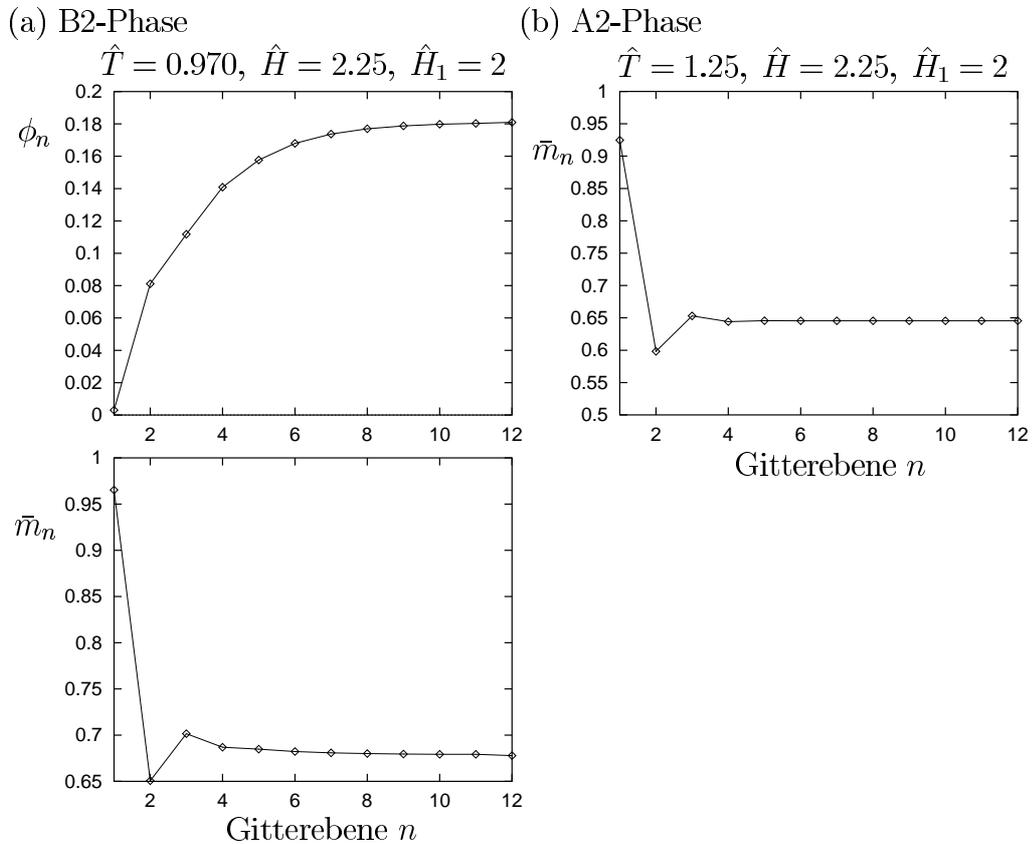


Abbildung 4.13: Profile von Ordnungsparameter ϕ_n und mittlerer Magnetisierung \bar{m}_n für Parameterwerte (a) in der geordneten, und (b) in der ungeordneten Volumenphase (in letzterem Fall ist $\phi_n = 0$).

ein Beispiel einer nichtordnenden oder sekundären Dichte, die das gleiche führende singuläre Verhalten hat wie die sogenannte Energiedichte ϕ^2 (siehe die Diskussion Seite 64f.). Auch sekundäre Dichten zeigen daher am kritischen Punkt einen Potenzabfall $\sim z^{-\omega_\varepsilon}$ als Funktion des Abstands z von der Oberfläche, wobei $\omega_\varepsilon = (1 - \alpha)/\nu$ die Skalendimension der Energiedichte ist [174, 175].

Der Defekt der Molekularfeldtheorie, den algebraischen Abfall der nichtordnenden Dichte am kritischen Punkt nicht wiedergeben zu können, ist jedoch nicht verwunderlich. Die Molekularfeldtheorie differenziert nicht hinreichend fein zwischen den Erwartungswerten von ϕ und ϕ^2 . Symbolisch ausgedrückt, wird der thermische Erwartungswert des (in feldtheoretischer Sprechweise) „Operators“ ϕ^2 mit dem Quadrat des Erwartungswerts von ϕ gleichgesetzt: $\langle \phi^2 \rangle = \langle \phi \rangle^2$. Wenn daher das Ordnungsparameterprofil verschwindet, ist auch das Energiedichteprofil Null. Im allgemeinen ist dies aber

nicht richtig: aufgrund von Fluktuationen ist $\langle \phi^2 \rangle \neq \langle \phi \rangle^2$. Es gibt nun Situationen, in denen das Ordnungsparameterprofil Null ist, aber ein räumlich inhomogenes Energiedichteprofil vorliegt. Ein Standardbeispiel ist ${}^4\text{He}$ in einer eingeschränkten Geometrie nahe dem Übergang zur suprafluiden Phase, da es in diesem Fall in der Regel kein symmetriebrechendes, an den Ordnungsparameter koppelndes Oberflächenfeld gibt (siehe die Diskussion in [174, 175]). Die Molekularfeldtheorie kann aufgrund der erwähnten Gleichsetzung von ϕ und ϕ^2 solche Effekte im allgemeinen nicht beschreiben.

Temperatursingularität des Oberflächenordnungsparameters

Wenn die Universalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs realisiert ist, sollte der Ordnungsparameter ϕ_1 an der Oberfläche für $t \rightarrow 0^-$ nach einem Potenzgesetz mit dem charakteristischen Exponenten β_1 verschwinden, siehe Gleichung (2.37). In Molekularfeldtheorie ist $\beta_1^{\text{MF}} = 1$ [1], so daß dann ϕ_1 *linear* mit dem Abstand von der kritischen Temperatur gegen Null geht. Um dies zu überprüfen, haben wir in Abbildung 4.14 den Oberflächenordnungsparameter ϕ_1 gegen die Temperatur aufgetragen. Das erwartete Potenzverhalten

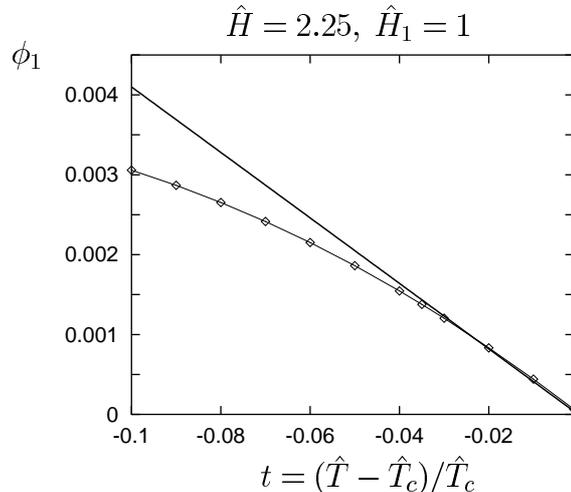


Abbildung 4.14: Ordnungsparameter ϕ_1 an der Oberfläche als Funktion der Temperatur. Die eingezeichnete Gerade ist ein Fit an die numerischen Daten.

$\phi_1 \sim |t|^{\beta_1^{\text{MF}}=1}$ mit $\beta_1^{\text{MF}} = 1$ ist sehr gut erfüllt. Das System zeigt also in der Tat die für die Universalitätsklasse des gewöhnlichen Übergangs typischen kritischen Singularitäten.

4.4.4 Segregationsinduzierte Oberflächenordnung

In bestimmten Parameterbereichen von \hat{H} und \hat{H}_1 finden wir Lösungen der Molekularfeldgleichungen mit spontaner Oberflächenordnung am kritischen Punkt und in der ungeordneten Volumenphase, die, wie wir nachgeprüft haben, eine niedrigere Freie Oberflächenenergie als die immer noch existierenden Lösungen mit verschwindendem Ordnungsparameterprofil haben. Diese Lösungen sind im Vergleich zu denjenigen mit verschwindendem Ordnungsparameter nicht leicht zu finden. Für letztere reduziert sich nämlich wegen $m_n^a = m_n^b$ die vierdimensionale auf eine zweidimensionale Abbildung, was eine erhebliche Vereinfachung bedeutet. Die Lösungen mit nichtverschwindender spontaner Oberflächenordnung wurden von F. Schmid [15] in ihren Molekularfeldrechnungen nicht beobachtet – dies könnte jedoch auch daran gelegen haben, daß sie nicht im dafür nötigen Parameterbereich gesucht hat.

Es erscheint uns wichtig darauf hinzuweisen, daß für das Auffinden der Lösungen mit nichtverschwindender, spontaner Oberflächenordnung die Betrachtung der vollen, *nichtlinearen* Gleichungen essentiell ist. Die um den Volumenfixpunkt der A2-Phase linearisierten Molekularfeldgleichungen (siehe Abschnitt 4.4.1) haben nämlich *niemals* Lösungen mit von Null verschiedenem Ordnungsparameterprofil in der A2-Phase. Die die Oberflächenrandbedingung repräsentierende zweidimensionale Hyperebene W , Gleichung (4.37), und die durch die beiden anziehenden Eigenvektoren \mathbf{L}_1 und \mathbf{L}_3 , Gleichung (4.113), aufgespannte linearisierte stabile Mannigfaltigkeit des Fixpunkts \mathbf{w}_{dis} schneiden sich nur längs der Geraden $\{\lambda\mathbf{L}_3 \in \mathbb{R}^4 : \lambda \in \mathbb{R}\}$. Damit bleiben aber alle Trajektorien des linearisierten diskreten Dynamischen Systems, die die Oberflächen- und die Volumenrandbedingung erfüllen, stets in dem eindimensionalen, durch die nichtordnende Eigenmode \mathbf{L}_3 aufgespannten Unterraum und das Ordnungsparameterprofil verschwindet.

Es liegt hier ein höherdimensionales Analogon zur Molekularfeldtheorie des halbumendlichen Ising-Ferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung vor, die Pandit und Wortis [156] mit der Nichtlinearen-Abbildungsmethode untersucht haben. Die nichtlineare Abbildung ist in diesem Fall zweidimensional, und sowohl linearisierte stabile Mannigfaltigkeit des jeweiligen Fixpunkts als auch die Oberflächenrandbedingung sind Geraden. Letztere verläuft, wenn kein Oberflächenmagnetfeld vorhanden ist, durch den Fixpunkt der ungeordneten (paramagnetischen) Phase, und hat eine endliche Steigung, die durch die Oberflächenverstärkung der Kopplungskonstante bestimmt wird. Wenn man keine Oberflächenmodifikation der Wechselwirkung zuläßt, ist die Gerade vertikal, so wie bei uns im Fall der (100)-Orientierung und der nichtlinearen Abbildung F . Die beiden Geraden (Randbedingung und linearisierte stabile Mannigfaltigkeit) schneiden sich daher – wenn sie

nicht zufällig zusammenfallen sollten, was aber nicht der Fall ist – in genau einem Punkt (dem Fixpunkt), und man erhält ausschließlich Lösungen mit identisch verschwindendem Ordnungsparameterprofil, auch wenn die Oberflächenkopplung gegenüber dem Volumen beliebig verstärkt ist. Die stabile Mannigfaltigkeit der vollen (nichtlinearen) Abbildung ist dagegen eine gekrümmte Kurve, und erst damit wird die Existenz neuer, nichttrivialer Schnittpunkte mit der durch die Oberflächenrandbedingung definierten Geraden möglich (siehe [156]). In ähnlicher Weise kann auch bei der von uns betrachteten vierdimensionalen Abbildung G erst die „Verzerrung“ der stabilen Mannigfaltigkeit des Fixpunkts der ungeordneten Volumenphase gegenüber der linearisierten Version zum Auftreten nichttrivialer Schnittpunkte führen, die Lösungen mit nichtverschwindender spontaner Oberflächenordnung beschreiben.

Abbildung 4.15 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenordnungsparameters ϕ_1 über einen größeren Temperaturbereich, der sowohl die geordnete als auch die ungeordnete Volumenphase abdeckt. Das Ergebnis erinnert sehr stark an den halbunendlichen Ising-Ferromagneten mit überkritischer Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung (Abbildung 2.5b). Das

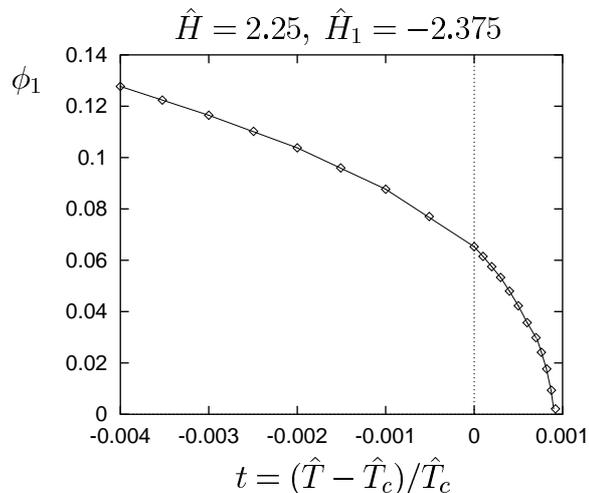


Abbildung 4.15: Ordnungsparameter ϕ_1 an der Oberfläche als Funktion der dimensionslosen Temperatur \hat{T} für Werte von \hat{H} und \hat{H}_1 , für die das Phänomen der spontanen segregationsinduzierten Oberflächenordnung auftritt (im Temperaturbereich $\hat{T}_c < \hat{T} < T_{c,s}$).

von uns betrachtete Modell hat aber keine verstärkten Kopplungen an der Oberfläche, so daß es einen anderen Grund für die spontane Oberflächenordnung geben muß. Eine Erklärung im Rahmen der Kontinuumstheorie durch die (lokale) Kopplung des Ordnungsparameters an nichtordnende Dichten

werden wir in Kapitel 5 (Abschnitt 5.2.2) geben. Aber auch auf der Ebene des Gittermodells läßt sich der Effekt qualitativ verstehen. Der Schlüssel hierzu liegt, wie wir bereits in der Einführung angedeutet haben (Seite 3), in der Oberflächensegregation.

Der Einfluß der Oberflächensegregation

Eine notwendige Voraussetzung, zumindest nach unseren numerischen Erfahrungen mit der Lösung der Molekularfeldgleichungen, für das Auftreten der oben beschriebenen spontanen Oberflächenordnung ist die Konkurrenz der Volumen- und Oberflächenmagnetfelder \hat{H} und \hat{H}_1 . In den oben präsentierten Beispielen betrug $\hat{H} = 2.25$ und $\hat{H}_1 = -2.375$, die Felder haben sich also lokal an der Oberfläche nahezu neutralisiert. Es ist anschaulich klar, daß ein homogenes Magnetfeld der Ausbildung von Teilgitterordnung entgegenwirkt. Dies ist auch am Volumenphasendiagramm des Modells (Abbildung 2.9) zu erkennen: für $\hat{H} = 0$ ist die kritische Temperatur des A2-B2-Übergangs am höchsten. Wenn \hat{H} und \hat{H}_1 groß sind und entgegengesetztes Vorzeichen haben, heißt dies aber, daß die Volumen- und Oberflächenmagnetisierung stark voneinander abweichen. Dies entspricht im Legierungsbild einer deutlich ausgeprägten Oberflächensegregation.

Allerdings kann man die Oberfläche natürlich nicht isoliert betrachten, da ja gerade das Spezifikum der hier untersuchten oberflächenkritischen Phänomene an einem volumenkritischen Punkt die Existenz einer tief ins Volumen reichenden oberflächendominierten Randschicht ist (vergleiche Abbildung 2.1). Obige heuristische Interpretation läßt sich aber auf eine solide Grundlage stellen, indem man eine Grundzustandsanalyse des Modells durchführt. Man sucht also diejenigen Spinkonfigurationen bei $\hat{T} = 0$, die die Wechselwirkungsenergie des Systems minimieren. In einem bestimmten Parameterbereich, in dem \hat{H} und \hat{H}_1 insbesondere entgegengesetztes Vorzeichen haben, findet man tatsächlich Konfigurationen, die eine lokale Teilgitterordnung an der Oberfläche bei gleichzeitig ungeordnetem Volumen besitzen [176]. Aus Stetigkeitsgründen sollten diese Eigenschaften des Modells auch noch in einem endlichen Temperaturbereich oberhalb von $\hat{T} = 0$ gültig bleiben, wobei man ohne weitere Untersuchungen natürlich keine Aussagen darüber machen kann, wie groß dieser Bereich ist.

Algebraischer Zerfall des kritischen Ordnungsparameterprofils

Abbildung 4.16 dokumentiert unseren Versuch, das kritische Ordnungsparameterprofil ϕ_n (für $\hat{H} = 2.25$ und $\hat{H}_1 = -2.375$) bis zu möglichst großen Schichtindizes n zu bestimmen. Dies ist uns aufgrund der in Abschnitt 4.4.2

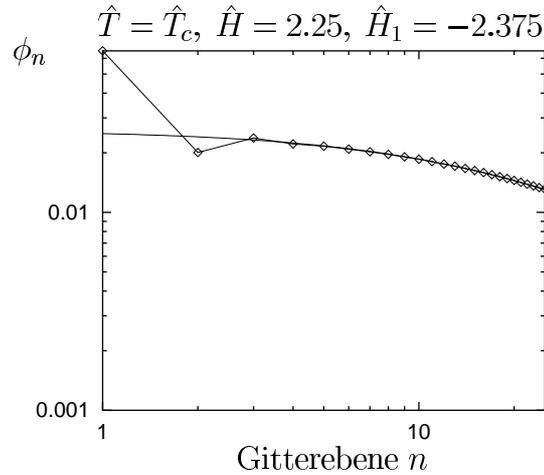


Abbildung 4.16: Kritisches Ordnungsparameterprofil in doppelt logarithmischer Auftragung für Parameterwerte, für die segregationsinduzierte, spontane Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase auftritt. Der erwartete Abfall nach der Potenzgesetz (4.95) wird durch die numerischen Daten gut bestätigt (durchgezogene Linie). Hierbei wurden, wie schon in Abbildung 4.6, die Amplitude C und der Parameter n_0 optimal angepaßt.

geschilderten numerischen Instabilität mit einer vernünftigen Genauigkeit nur bis zu etwa $n = 30$ gelungen. Mit entsprechenden Anstrengungen, etwa einer Erhöhung der Anzahl der signifikanten Stellen in den numerischen Rechnungen, ließe sich dieser Wert vermutlich noch erhöhen. Dennoch reichen auch die von uns präsentierten Daten aus, um den am außergewöhnlichen und normalen Übergang erwarteten algebraischen Zerfall des Ordnungsparameterprofils zu überprüfen. In der Tat können wir das asymptotische Potenzgesetz (4.95) sehr gut an die numerischen Daten anfitzen (Abbildung 4.16).

Eine eindeutige Identifizierung der thermischen $|t|^{2-\alpha}$ -Singularität des Oberflächenordnungsparameters, wie wir sie für die (100)-Orientierung in Abbildung 4.8 präsentiert haben, ist uns bislang aufgrund der begrenzten Genauigkeit der Ergebnisse noch nicht möglich gewesen. Wir sind uns jedoch sicher, daß man auch dieses Ziel mit einem entsprechend höheren numerischen Aufwand erreichen könnte.

Temperatursingularität bei $\hat{T} = \hat{T}_{c,s}$

Auf der anderen Seite stellte es sich als unproblematisch heraus, die Singularität von ϕ_1 für $\hat{T} \uparrow \hat{T}_{c,s}$ aus unseren numerischen Daten herauszupräparieren.

Bei der Diskussion des außergewöhnlichen Übergangs des halbunendli-

chen Ising-Ferromagneten in Abschnitt 2.2.3 haben wir festgestellt (Seite 27), daß der „Oberflächenübergang“ bei $T = T_{c,s}$ in die Universalitätsklasse des $(d - 1)$ -dimensionalen Ising-Modells fällt, wenn $d > 2$ die Raumdimension des halbumendlichen Systems bezeichnet. Gemäß der Molekularfeldtheorie hängen aber die kritischen Exponenten nicht von d ab, was einer der bekanntesten – und gravierendsten – Defizite dieser Näherung ist. Das Verschwinden des Oberflächenordnungsparameters für $t \uparrow t_s = (T - T_c)/T_c$ gemäß dem Potenzgesetz (2.42) sollte dann durch den Molekularfeldexponenten $\beta^{\text{MF}} = 1/2$ beschrieben werden. Um dies nachzuprüfen, haben wir in Abbildung 4.17 das Quadrat von ϕ_1 gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Größe müßte dem-

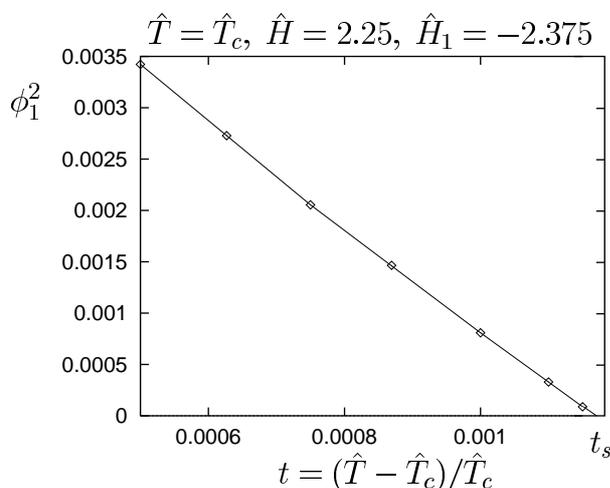


Abbildung 4.17: Quadrat des Oberflächenordnungsparameters ϕ_1 in der Nähe des sogenannten „Oberflächenübergangs“ bei $t = t_s$. Wie erwartet, verschwindet ϕ_1^2 linear mit $t - t_s = (\hat{T} - \hat{T}_{c,s})/\hat{T}_{c,s}$.

nach linear mit $t - t_s$ verschwinden, was in der Tat durch die numerischen Lösungen bestätigt wird.

Bemerkungen zu Teraokas Ergebnissen

Wie in der Einführung erwähnt (Seite 4), studierte auch Teraoka [20] die Molekularfeldgleichungen des bcc-Ising-Antiferromagneten mit (110)-Oberfläche. Dabei beschränkte er sich auf eine reine nächste-Nachbar-Wechselwirkung und fand wie wir Lösungen mit einer nichtverschwindenden Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase, wofür er die Auswirkungen der Oberflächensegregation verantwortlich machte. Teraoka löste die Molekularfeldgleichungen jedoch nur approximativ unter Verwendung von Annahmen, die unserer Meinung nach nicht ohne weiteres gerechtfertigt sind.

So wurden die Gleichungen im lokalen Ordnungsparameter ϕ_n linearisiert und für diesen anschließend ein Exponentialansatz der Form $\phi_n \sim e^{-\kappa n}$ mit $\kappa > 0$ gemacht. In den mittleren Magnetisierungen \bar{m}_n , Gleichung (4.122), führte er dagegen keine Linearisierung durch – andernfalls würde man nach obiger Diskussion (Seite 132f.) überhaupt keine Lösungen mit spontaner Oberflächenordnung bekommen. Die Näherungen Teraokas sind zweifellos gerechtfertigt, wenn man das *asymptotische* Verhalten des Ordnungsparameterprofils ϕ_n für $n \rightarrow \infty$ bestimmen will *und bereits weiß*, daß es überhaupt Lösungen mit $\phi_n \neq 0$ gibt. Unsere numerischen Ergebnisse zeigen, daß das Ordnungsparameterprofil in den ersten Schichten zwei bis drei Schichten in der Regel noch etwas oszilliert und erst dann in einen exponentiellen Zerfall beziehungsweise in einen Potenzabfall am kritischen Punkt übergeht (vergleiche Abbildung 4.16). Das Profil kann also sicherlich nicht bis $n = 1$ durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, so perfekt diese Näherung auch asymptotisch für $n \rightarrow \infty$ werden mag. Um die *Existenz* von Lösungen der Molekularfeldgleichungen mit spontaner Oberflächenordnung nachzuweisen, ist dieses Vorgehen daher ungeeignet. Zumindest erscheint es uns ratsam, die Molekularfeldgleichungen zur Bestätigung des gefundenen Effekts *ohne* weitere Näherungen zu lösen, wie wir es hier getan haben.

Ein verwandtes Phänomen: oberflächeninduzierte Ordnung (SIO)

In [177,178] berichten die Autoren von einem Oberflächenordnungseffekt bei einem fcc-Ising-Antiferromagneten, der dem in diesem Abschnitt untersuchten Phänomen ähnelt: der sogenannten oberflächeninduzierten Ordnung oder „SIO“ („surface induced order“). Während die oberflächeninduzierte *Un*ordnung in fcc-Ising-Antiferromagneten beziehungsweise den durch sie modellierten binären Legierungen bereits seit längerem sowohl theoretisch [127,179] als auch experimentell (siehe [14], Abschnitt 5.1) studiert wurde, ist die Erkenntnis, daß es an der Oberfläche derartiger Systeme auch zu einer spontanen Ausbildung von *Ordnung* kommen kann, jüngerer Datums. Ähnlich wie wir betrachteten die Autoren ein Modell *ohne* Oberflächenverstärkung der Kopplungskonstanten (nächste- und übernächste-Nachbar-Wechselwirkung). Für eine bestimmte Orientierung der Oberfläche beobachteten sie dann in Monte-Carlo-Simulationen eine nichtverschwindende Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase, die bei einer bestimmten „oberflächenkritischen Temperatur“ $T_{c,s}$ oberhalb der Übergangstemperatur des Volumenübergangs zusammenbricht. Dabei konnte aus den vorliegenden Simulationsdaten überzeugend begründet werden, daß der Phasenübergang bei $T = T_{c,s}$ in die Universalitätsklasse des zweidimensionalen Ising-Modells fällt. In dieser Hinsicht verhält sich das System also ähnlich wie der bcc-Ising-Antiferromagnet

in dem Parameterbereich, in dem segregationsinduzierte Oberflächenordnung auftritt. Allerdings ist der Volumenübergang im Fall des fcc-Ising-Antiferromagneten von erster Ordnung, was im wesentlichen dadurch begründet ist, daß das fcc-Gitter nicht bipartit ist wie das bcc-Gitter, sich also nicht in zwei sich gegenseitig durchdringende Teilgitter zerlegen läßt. Auch der Mechanismus, der zur spontanen Oberflächenordnung führt, ist etwas anders als bei uns, also nicht durch die Oberflächensegregation bedingt. Aufgrund des eben geschilderten Charakters des fcc-Gitters, nicht bipartit zu sein, treten dort nämlich immer Frustrationseffekte auf: so können zum Beispiel niemals alle nächsten-Nachbar-Bindungen antiferromagnetisch „abgesättigt“ werden. Für bestimmte Oberflächenorientierungen sind diese Frustrationseffekte aber lokal an der Oberfläche reduziert, was nach Meinung der Autoren die von ihnen beobachtete Phänomene erklärt.

Insgesamt geben die in diesem Abschnitt vorgelegten Ergebnisse deutliche Hinweise darauf, daß in einem bestimmten Parameterbereich das oberflächenkritische Verhalten des Modells in die gemeinsame Universalitätsklasse des außergewöhnlichen und normalen Übergangs fällt. Dies kann aber anders als bei der (100)-Oberfläche nicht durch ein effektives ordnendes Oberflächenfeld erklärt werden, das hier aus Symmetriegründen ausgeschlossen werden, sondern ist offensichtlich auf eine effektive überkritische Oberflächenverstärkung zurückzuführen. Hierfür spricht das Auftreten des Gegenstücks zu dem vom Studium des halbumendlichen Ising-Ferromagneten bekannten Oberflächenübergang, an dem die spontane Oberflächenordnung zusammenbricht.

Kapitel 5

Kontinuumstheorie

Hauptziel des vorliegenden Kapitels ist die Herleitung eines Landau-Ginzburg-Modells für die (100)-Orientierung, das die Nachteile der von Schmid in [15] vorgeschlagenen Kontinuumstheorie vermeidet (siehe Seite 58ff.). Dieser Aufgabe ist Abschnitt 5.1 gewidmet. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Randbedingung des Ordnungsparameterprofils an der Oberfläche und dem Nachweis der Existenz eines effektiven ordnenden Oberflächenfeldes.

Auch für das Modell mit (110)-Oberfläche haben wir eine Kontinuumsbeschreibung entwickelt, indem wir die Methode der Konzentrationsmoden auf Systeme mit Oberfläche verallgemeinert haben [180]. Mit diesem Verfahren gelang es uns, einiger subtiler Probleme Herr zu werden, die bei einer „naiven“ Durchführung des Kontinuumslikes der Gittermolekularfeldgleichungen allzu leicht auftreten. Eine angemessene Darstellung würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ist einer geplanten zukünftigen Veröffentlichung vorbehalten. In Abschnitt 5.2 begnügen wir uns daher mit einer Erläuterung der Grundprinzipien unserer Methode. Dies reicht jedoch aus, um insbesondere den Mechanismus hinter der in Abschnitt 4.4 beschriebenen segregationsinduzierten Oberflächenordnung zu verstehen.

5.1 Kontinuumsmodell, (100)-Orientierung

Wie wir in Kapitel 2 erläutert haben (Seite 58ff.), ist ein Großteil der Schwierigkeiten, mit denen die von Schmid hergeleitete Kontinuumstheorie behaftet ist, auf die ungünstige Definition (2.74) des lokalen Ordnungsparameters zurückzuführen. Obwohl auf der Ebene des Gittermodells sicherlich sinnvoll, führt diese nach Ausführung des Kontinuumslikes zur Verletzung einer elementaren Symmetrie des Ausgangsproblems (Raumspiegelungsinvarianz) und damit zum Auftreten ungewöhnlicher Volumenbeiträge zum Freie-

Energie-Funktional, die nicht mit der üblichen Form der Landau-Ginzburg-Theorie für derartige Modelle kompatibel sind. Vorrangiges Ziel muß es daher zunächst sein, eine im Hinblick auf den Kontinuumslikes besser geeignete Wahl des lokalen Ordnungsparameters zu treffen.

5.1.1 Ableitung des Freie-Energie-Funktional

Wir schlagen vor, den lokalen Ordnungsparameter für die n -te Schicht wie folgt zu definieren:

$$\phi_n = \frac{1}{2}(-1)^n \left(\frac{1}{2}(m_{n+1} + m_{n-1}) - m_n \right). \quad (5.1)$$

Anschaulich gesprochen bildet man also ähnlich wie in (2.71) oder (2.74) die lokale Differenz der Teilgittermagnetisierungen, wobei man aber *drei* Schichten $n - 1$, n und $n + 1$ heranzieht. Deshalb ist diese Definition symmetrisch in $n - 1$ und $n + 1$ und zeichnet keine Richtung längs der Achse senkrecht zur Oberfläche aus

Mit der obigen Wahl von ϕ_n ist es uns in [171] gelungen, ein Landau-Ginzburg-Funktional herzuleiten, dessen Volumenanteil mit den üblichen Erwartungen konform ist und das die Probleme der Schmidtschen Kontinuumstheorie daher nicht kennt. Wir beschreiben im folgenden zunächst die Ableitung der Landau-Ginzburg-Gleichungen im Volumen, ehe wir uns der Randbedingung an der Oberfläche zuwenden.

Kontinuumslikes der Molekularfeldgleichungen: Volumen

Setzt man (5.1) in die Molekularfeldgleichungen (4.12) ein, so erhält man

$$\phi_n = (-1)^{n+1} \varphi(m_n), \quad n > 1, \quad (5.2)$$

mit

$$\varphi(x) = -\frac{\hat{H}}{4} + \frac{x}{2} + \frac{\hat{T}}{4} \operatorname{artanh} x. \quad (5.3)$$

Die Funktion $\varphi(x)$ ist streng monoton und daher invertierbar. Die Umkehrfunktion bezeichnen wir mit $\mathcal{M}(x)$, so daß mit (5.2) gilt:

$$m_n = \mathcal{M}((-1)^{n+1} \phi_n), \quad n > 1. \quad (5.4)$$

Die anschauliche Bedeutung von $\mathcal{M}(x)$ kann man sich leicht klarmachen. Es ist nämlich $\mathcal{M}(\phi)$ beziehungsweise $\mathcal{M}(-\phi)$ die Magnetisierung von Teilgitter

a beziehungsweise b als Funktion des Volumenordnungsparameters ϕ . Dies muß aus Konsistenzgründen allein schon wegen (5.4) gelten, weil man für m_n und ϕ_n die Volumenlösungen der Molekularfeldgleichungen einsetzen kann und die Gleichung dann ebenfalls richtig sein muß. Man prüft aber auch leicht explizit nach, daß die Molekularfeldgleichungen (4.41,4.42) im Volumen äquivalent sind zu

$$m_\infty^a = \mathcal{M} \left(\frac{m_\infty^a - m_\infty^b}{2} \right), \quad m_\infty^b = \mathcal{M} \left(-\frac{m_\infty^a - m_\infty^b}{2} \right). \quad (5.5)$$

Insbesondere gilt daher $\mathcal{M}(0) = m_{\text{dis}}$, und die Entwicklung von $\mathcal{M}(\phi)$ in Potenzen von ϕ lautet:

$$\mathcal{M}(\phi) = m_{\text{dis}} + M^{(1)}\phi + M^{(2)}\phi^2 + M^{(3)}\phi^3 + \mathcal{O}(\phi^4), \quad (5.6)$$

mit

$$M^{(1)} = \mathcal{M}'(0) = \frac{2}{1 + u(m_{\text{dis}})}, \quad (5.7)$$

$$M^{(2)} = -\frac{1}{\hat{T}} m_{\text{dis}} u(m_{\text{dis}})^2 (M^{(1)})^3, \quad (5.8)$$

$$M^{(3)} = \frac{1}{6} \left(3M^{(1)} \left(\frac{2}{\hat{T}} m_{\text{dis}} u(m_{\text{dis}})^2 \right)^2 - \frac{4}{\hat{T}^2} (1 + 3m_{\text{dis}}^2) u(m_{\text{dis}})^3 \right) (M^{(1)})^4, \quad (5.9)$$

und $u(x) = 1/(1 - x^2)$.

Mit Hilfe von (5.2)–(5.4) können wir die Molekularfeldgleichungen (4.12) vollständig in den Variablen ϕ_n ausdrücken:

$$\mathcal{M}((-1)^n \phi_{n-1}) + \mathcal{M}((-1)^n \phi_{n+1}) = 2\mathcal{M}((-1)^{n+1} \phi_n) + 4(-1)^n \phi_n. \quad (5.10)$$

Im Kontinuumslimites ersetzt man nun den nur für diskrete Werte von n definierten Schichtordnungsparameter ϕ_n durch ein für alle $z \geq 0$ definiertes, räumlich langsam veränderliches Profil $\phi(z)$, wobei die ursprünglichen Gitterebenen an den Stellen $z_n = n - 1$ sitzen. Bezeichnen $\dot{\phi}$ und $\ddot{\phi}$ die erste und zweite Ableitung des Kontinuumsprofils nach z , so folgt:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}((-1)^n \phi_{n-1}) + \mathcal{M}((-1)^n \phi_{n+1}) \\ = 2\mathcal{M}((-1)^n \phi(z_n)) + \mathcal{M}'(0)\ddot{\phi}(z_n) + \mathcal{O}(\phi\ddot{\phi}, \dot{\phi}^2). \end{aligned} \quad (5.11)$$

Mit obiger Entwicklung erhält man aus (5.10) die Landau-Ginzburg-Gleichung

$$M^{(1)}\ddot{\phi} = 4\phi + 2\mathcal{M}(-\phi) - 2\mathcal{M}(\phi). \quad (5.12)$$

Randbedingung an der Oberfläche

Analog zu (5.10) kann man die Molekularfeldgleichung (4.13) an der Oberfläche wie folgt umschreiben:

$$-\hat{H}_1 + \mathcal{M}(-\phi_2) = 2\mathcal{M}(\phi_1) - 4\phi_1. \quad (5.13)$$

Das Analogon der Kontinuumsnäherung (5.11) lautet dann:

$$\mathcal{M}(-\phi_2) = \mathcal{M}(-\phi(0)) - \mathcal{M}'(0) \left(\dot{\phi}(0) + \frac{1}{2}\ddot{\phi}(0) \right) + \dots \quad (5.14)$$

Setzt man diese Näherung in (5.13) ein und fordert die Gültigkeit von (5.13) auch bei $z = 0$, erhält man unter Vernachlässigung des Terms in der zweiten Ableitung $\ddot{\phi}$ schließlich:

$$M^{(1)}\dot{\phi}(0) = -\hat{H}_1 - \mathcal{M}(-\phi(0)). \quad (5.15)$$

Die Landau-Ginzburg-Gleichung (5.12) mit der Randbedingung (5.15) erhält man durch die Variation eines Freie-Energie-Funktional der Form

$$\mathcal{H}_{\text{LG}}[\phi] = \int_0^\infty dz \left(\frac{M^{(1)}}{2} \dot{\phi}(z)^2 + V(\phi(z)) \right) + f_s(\phi(0)). \quad (5.16)$$

Die Euler-Lagrange-Gleichungen für dieses Funktional lauten

$$M^{(1)}\ddot{\phi} = V'(\phi), \quad (5.17)$$

$$M^{(1)}\dot{\phi}(0) = f'_s(\phi). \quad (5.18)$$

Es muß also offensichtlich gelten

$$V'(\phi) = 4\phi + 2\mathcal{M}(-\phi) - 2\mathcal{M}(\phi), \quad f'_s(\phi) = -\hat{H}_1 - \mathcal{M}(-\phi). \quad (5.19)$$

Sowohl $V(\phi)$ als auch $f_s(\phi)$ können in der üblichen Weise in Potenzen von ϕ entwickelt werden (siehe [171]). In der Entwicklung von V treten dabei aus Symmetriegründen nur gerade Potenzen auf.

In der phänomenologischen Landautheorie der oberflächenkritischen Phänomene lautet die Randbedingung bei Anwesenheit eines zum Ordnungspaarparameter konjugierten Oberflächenfeldes g_1 (siehe etwa [1]):

$$R_0\dot{\phi}(0) = \frac{R_0}{\lambda}\phi(0) - g_1, \quad (5.20)$$

wobei $R_0/2$ der Koeffizient des Gradiententerms im Freie-Energie-Funktional und die sogenannte Extrapolationslänge λ ein Maß für die Oberflächenverstärkung der Wechselwirkungen ist. Falls die Wechselwirkungen an der Oberfläche nicht verstärkt sind, sollte $\lambda > 0$ gelten.

Berücksichtigt man nun die Entwicklung (5.6), so hat die Randbedingung (5.15) in der Tat die erwartete Form mit $R_0 = M^{(1)}$, einer *positiven* Extrapolationslänge $\lambda = 1$ und

$$g_1 = \hat{H}_1 + m_{\text{dis}}. \quad (5.21)$$

Dies ist also der gesuchte Ausdruck für das *effektive ordnende Oberflächenfeld* in Landaunäherung. Man beachte, daß sich unser Ergebnis für dieses Feld von demjenigen, das Schmid in [15] hergeleitet hat, in wichtigen Aspekten unterscheidet, wie wir in Kapitel 2 (Seite 63f.) betont haben. Insbesondere ist $g_1 = g_1(\hat{T}, \hat{H}, \hat{H}_1)$ eine *analytische* Funktion der Gittermodellparameter, da $m_{\text{dis}} = m_{\text{dis}}(\hat{T}, \hat{H})$ als Lösung der Molekularfeldgleichung für die ungeordnete Volumenphase analytisch von \hat{T} und \hat{H} abhängt (siehe Anhang A).

Um die Korrektheit der von uns abgeleiteten Ginzburg-Landau-Theorie und insbesondere des Ausdrucks für das effektive ordnende Oberflächenfeld zu überprüfen, vergleichen wir im folgenden Abschnitt eine Vorhersage der Kontinuumstheorie mit den numerischen Lösungen der Molekularfeldgleichungen aus dem letzten Kapitel. Man beachte, daß es sich hierbei durchaus um einen empfindlichen, aussagekräftigen Test handelt: die Schmidische Kontinuumstheorie würde eine abweichende Voraussage liefern.

5.1.2 Vergleich mit der Gittermolekularfeldtheorie

Wir betrachten die in Abschnitt 4.3.3 ausführlich untersuchte Situation, in der das effektive ordnende Oberflächenfeld genau am kritischen Punkt verschwindet und daher in erster Näherung linear mit der reduzierten Temperatur t variiert. Aus der im letzten Abschnitt hergeleiteten Kontinuumstheorie erhält man relativ leicht eine Vorhersage für die beiden Amplituden $\phi_{1,\pm}^0$, Gleichung (4.101), die das lineare Verschwinden des Ordnungsparameters für $t \rightarrow 0\pm$ charakterisieren.

Dazu bedient man sich der „Oberflächenzustandsgleichung“, die man aus dem Ginzburg-Landau-Funktional (5.16) erhält. Die Variation des Ginzburg-Landau-Funktional ist vollkommen äquivalent zu einem Problem aus der klassischen Mechanik, nämlich der Bewegung eines Partikels der Masse $M^{(1)}$ in einem Potential $-V$. Es gilt daher insbesondere die Energieerhaltung. Wenn man die Oberflächenrandbedingung (5.15) ebenso berücksichtigt wie die Volumenrandbedingung $\phi(z) \rightarrow \phi_\infty = (m_\infty^a - m_\infty^b)/2$ für $z \rightarrow \infty$, so folgt aus der Energieerhaltung:

$$\frac{M^{(1)}}{2} f'_s(\phi_1)^2 - V(\phi_1) = -V_\infty, \quad (5.22)$$

mit $V_\infty = V(\phi_\infty)$. In der ungeordneten Phase gilt $\phi_\infty = 0$, wohingegen in der geordneten Volumenphase $|\phi_\infty|$ proportional zu $|t|^{1/2}$ ist (zumindest asymptotisch für $t \rightarrow 0$). Daraus folgt:

$$V_\infty = \begin{cases} 0, & t > 0, \\ -\frac{(r_0^{(1)})^2}{12u_0^{(0)}}t^2 + \mathcal{O}(t^3), & t < 0, \end{cases} \quad (5.23)$$

wobei man $r_0^{(1)}$ und $u_0^{(0)}$ mit den Entwicklungskoeffizienten des Potentials $V(\phi)$ zusammenhängen:

$$V(\phi) = \frac{r_0}{2}\phi^2 + \frac{u_0}{4!}\phi^4 + \mathcal{O}(\phi^6), \quad (5.24)$$

mit

$$r_0 = r_0^{(1)}t + \mathcal{O}(t^2), \quad u_0 = u_0^{(0)} + \mathcal{O}(t). \quad (5.25)$$

Explizit erhält man:

$$r_0^{(1)} = 2 - \frac{2}{\hat{T}_c}m_c \left(\hat{H} - 2m_c \right), \quad u_0^{(0)} = \frac{8}{3\hat{T}_c^2}, \quad (5.26)$$

wobei m_c die Magnetisierung am kritischen Punkt ist. Man überlegt sich leicht, daß wegen $\phi_1 = 0$ für $t = 0$ (da das effektive ordnende Oberflächenfeld am kritischen Punkt nach Voraussetzung verschwindet) in Übereinstimmung mit (4.101) in führender Ordnung gilt:

$$\phi_1 = \phi_{1,\pm}^0 t + \dots \quad (5.27)$$

Um die Amplituden $\phi_{1,\pm}^0$ zu bestimmen, berücksichtigt man $f_s(\phi) = -g_1\phi + \mathcal{O}(\phi^2)$ und verschafft sich die Entwicklung von g_1 für $t \rightarrow 0$:

$$g_1 = \hat{H}_1 + m_c + g_1^{(1)}t + \mathcal{O}(t^2), \quad (5.28)$$

mit

$$g_1^{(1)} = -\frac{\hat{H} - 2m_c}{4}. \quad (5.29)$$

Da nach Voraussetzung $\hat{H}_1 + m_c = 0$ ist, folgt durch Einsetzen in (5.22) unter Beachtung von (5.23) in führender Ordnung in t :

$$\left(-g_1^{(1)} + \phi_{1,\pm}^0 \right)^2 = \begin{cases} 0, & t > 0, \\ \frac{(r_0^{(1)})^2}{6u_0^{(0)}}t^2 & t < 0. \end{cases} \quad (5.30)$$

Daraus schließt man leicht:¹

$$\phi_{1,+}^0 = g_1^{(1)}, \quad \phi_{1,-}^0 = g_1^{(1)} - \frac{r_0^{(1)}}{\sqrt{6u_0^{(0)}}}. \quad (5.31)$$

Das aus (5.27) und (5.31) folgende Ergebnis für die asymptotische Temperaturabhängigkeit von ϕ_1 ist (für einen Wert von $\hat{H} = 1.82396$) in Abbildung 4.11 eingezeichnet. Wie man erkennt, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung mit den numerischen Lösungen der Gittermolekularfeldgleichungen.

Weitere Vergleiche zwischen den Vorhersagen unserer Kontinuumstheorie und den numerischen Ergebnissen der Gittermolekularfeldtheorie finden sich in [171]. Die Übereinstimmung war stets bestens.

5.2 Skizzen zur (110)-Orientierung

Wie wir in der Einleitung zu diesem Kapitel angekündigt haben, möchten wir hier keine detaillierte Ableitung der Kontinuumstheorie für das Modell mit symmetrieerhaltender (110)-Oberfläche geben, sondern diese in einer späteren, separaten Veröffentlichung nachreichen. Im folgenden konzentrieren wir uns daher auf eine Darstellung der Grundideen unseres Verfahrens. Dies ist jedoch keine gravierende Einschränkung, da sich die Struktur der Ergebnisse bereits sehr gut mittels allgemeiner Symmetrieargumente verstehen läßt.

5.2.1 Methode der Konzentrationsmoden: Das Prinzip

Im Kern handelt es sich bei der Methode der Konzentrationsmoden um eine Landau-Entwicklung des Freien-Energie-Funktional (4.6) (oder eines anderen, geeigneten Variationsfunktional) nach den Fourierkoeffizienten der lokalen Spinmagnetisierungen m_i . Im Legierungsbild entsprechen die Magnetisierungen den lokalen Teilchenkonzentrationen oder Besetzungswahrscheinlichkeiten (siehe Abschnitt 2.3.2), woraus sich die Namensgebung erklärt. Die Methode ist ein gebräuchliches Hilfsmittel in der Theorie der Ordnungs-Unordnungsübergänge in Legierungen (siehe [26, 27] und [28], §4.4) und hat bekannte Stärken und Schwächen. In jüngerer Zeit wurde sie zudem auch für die Vorhersage der Eigenschaften von Antiphasengrenzflächen in binären Legierungen verwendet [29, 30]. Aus unserer Sicht hat sie unter anderem den Vorteil einer größeren Systematik und der Beseitigung einer gewissen

¹Hier nehmen wir ohne Einschränkung $\hat{H} > 0$ an. Für $\hat{H} < 0$ würde stattdessen die andere Lösung der quadratischen Gleichung (5.30) das Minimum der Freien Energie liefern.

Willkür bei der Durchführung der Kontinuumsnäherung. Wie man sich leicht klarmacht, verlief etwa die Ableitung des Kontinuumsmodells für die (100)-Orientierung im letzten Abschnitt nur deshalb so reibungslos, weil wir eine geschickte Definition des lokalen Ordnungsparameters gewählt haben und das Modell auf nächste-Nachbar-Kopplungen beschränkt ist. Schon bei Vorliegen einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn würde man durch Einsetzen in die Molekularfeldgleichungen keinen mit (5.2) beziehungsweise (5.4) vergleichbaren lokalen Zusammenhang zwischen der Schichtmagnetisierung m_n und dem lokalen Ordnungsparameter ϕ_n mehr erhalten.

Konzentrationsmodenzerlegung und Volumenfunktional

Eine der Grundannahmen der Methode besteht darin, daß sich alle am Volumenphasenübergang beteiligten Phasen als Superposition endlich vieler Fouriermoden mit Wellenvektoren \mathbf{k}_i , $i = 1, \dots, s$ darstellen lassen. Der A2-B2-Übergang ist in dieser Hinsicht besonders einfach, da sogar nur ein einziger Wellenvektor berücksichtigt werden muß. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ändern wir in diesem Abschnitt unsere bisherige Notation geringfügig: Gittervektoren sollen jetzt mit \mathbf{R} statt \mathbf{i} , und die lokalen Magnetisierungen mit $m(\mathbf{R})$ statt $m_{\mathbf{i}}$ bezeichnet werden. Mit dem Volumenordnungsparameter ϕ kann man dann schreiben:

$$m(\mathbf{R}) = \bar{m} + \phi e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}} \quad (5.32)$$

wobei \bar{m} die mittlere Volumenmagnetisierung und \mathbf{k}_0 der ordnende Wellenvektor der B2-Phase ist (die Gitterkonstante wurde hier Eins gesetzt):

$$\mathbf{k}_0 = 2\pi(1, 0, 0). \quad (5.33)$$

Um nun ein Kontinuumsfunktional vom Ginzburg-Landau-Typ herzuleiten, läßt man räumliche Fluktuationen des Ordnungsparameters auf großen Längenskalen zu:

$$m(\mathbf{R}) = \bar{m} + \phi(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}}, \quad (5.34)$$

wobei $\phi(\mathbf{R})$ räumlich langsam veränderlich ist. Die obige Konzentrationsmodenzerlegung setzt man dann in das Freie-Energie-Funktional (4.6) ein und entwickelt nach Potenzen des Ordnungsparameters. Nimmt man weiter an, daß die Wechselwirkung kurzreichweitig und daher eine Gradientenentwicklung sinnvoll ist und verwendet zudem, daß $\phi(\mathbf{R})$ räumlich langsam veränderlich, also die Fouriertransformierte $\hat{\phi}(\mathbf{q})$ nur für Wellenvektoren in der Nähe

von $\mathbf{q} = 0$ merklich von Null verschieden ist, so landet man schließlich bei einem Kontinuumsfunktional von der üblichen ϕ^4 -Form wie in (2.20).

Wir haben der Einfachheit halber oben im kanonischen Ensemble argumentiert, also die Magnetisierung (Teilchenzahlen im Legierungsbild) festgehalten. Wenn man wie im Rest dieser Arbeit eine großkanonische Sichtweise wählt, also das Magnetfeld H (das heißt die Differenz der chemischen Potentiale der beiden Teilchensorten) und nicht die Magnetisierung vorgibt, dann muß man in der Zerlegung (5.34) auch noch eine „Nullmode“ berücksichtigen, also \bar{m} ersetzen durch $m_0 + \Delta m(\mathbf{R})$, wobei m_0 die Magnetisierung eines geeigneten Referenzzustands ist, um den die Entwicklung ausgeführt wird. In unserem Fall ist m_0 die Magnetisierung des ungeordneten Zustands ($m_0 = m_{\text{dis}}$). Führt man dann die Kontinuumsnäherung wie oben beschrieben durch, taucht im Freie-Energie-Funktional unter dem Integral eine Landau-Freie-Energiedichte $f_b(\phi, \Delta m)$ auf, die, wenn man sie in Potenzen von ϕ und Δm entwickelt, bezüglich ϕ wieder von der üblichen ϕ^4 -Form ist. Wenn man $f_b(\phi, \Delta m)$ bei gegebenen thermodynamischen Parametern (Temperatur und homogenes Magnetfeld) bezüglich ϕ und Δm minimiert und so die Gleichgewichtswerte von ϕ und Δm bestimmt, stellt man fest, daß Δm proportional zu ϕ^2 und daher nur dann von Null verschieden ist, wenn auch ϕ nicht verschwindet (siehe [124], Kapitel II, Abschnitt 5). Aus diesem Grund nennt man Δm in der Landautheorie häufig einen *sekundären Ordnungsparameter*. Wir bevorzugen aber in dieser Arbeit die Bezeichnung „nichtordnende Dichte“. Mit diesem Ergebnis der Landautheorie kann man auch den Grund für das Auftreten der in Anhang A beschriebenen thermischen Singularität der mittleren Magnetisierung in Molekularfeldnäherung (das heißt die Unstetigkeit der ersten Ableitung nach der reduzierten Temperatur) verstehen.

Das skizzierte Vorgehen ist üblicher Standard und bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Wenn wir aber ein System mit Oberfläche betrachten, treten interessante neue Aspekte auf, die unseres Wissens nach in der Literatur noch keine Beachtung gefunden haben.

Erweiterung auf Systeme mit Oberfläche

In diesem Fall müssen neben $\phi = \phi(\mathbf{R})$ auch noch weitere Konzentrationsmoden berücksichtigt werden, die bildlich gesprochen durch die Oberfläche (aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz) „angeregt“ werden. Dies wird schon aus der Analyse der Molekularfeldgleichungen im letzten Kapitel deutlich. Für die (110)-Orientierung erhalten wir *immer* ein nichtverschwindendes Segregationsprofil, auch wenn das Ordnungsparameterprofil verschwindet.

Auch die nichtordnenden Dichten werden wegen ihrer Kopplung an das Quadrat des Ordnungsparameters im allgemeinen auf großen räumlichen

Skalen variieren und müssen daher in eine Kontinuumsbeschreibung aufgenommen werden. Der Konzentrationsmodenansatz für das System mit einer (110)-Oberfläche lautet dann (wie oben arbeiten wir der Einfachheit halber wieder im kanonischen Ensemble)²

$$m(\mathbf{R}) = \bar{m} + \phi(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{R}} + \psi(\mathbf{R})e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{R}}, \quad (5.35)$$

mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_1 der „Segregationsmode“ $e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{R}}$:

$$\mathbf{k}_1 = 2\pi(1, 1, 0). \quad (5.36)$$

In der ungeordneten Volumenphase kann die nichtordnende Dichte $\psi = \psi(\mathbf{R})$ mit der (ortsabhängigen) Amplitude des räumlich oszillierenden Segregationsprofils identifiziert werden, das wir in Abschnitt 4.4.3 studiert haben.

Mit dem Ansatz (5.35) führt man die Landauentwicklung weitgehend parallel zum Volumenfall durch. Um eine Trennung des resultierenden Kontinuumsfunktionals in einen Volumen- und Oberflächenanteil zu erreichen, nimmt man weiterhin an, daß die „Störung“ der mikroskopischen Wechselwirkungsparameter durch die Oberfläche kurzreichweitig ist, diese also höchstens an der Oberfläche oder deren unmittelbarer Umgebung von ihren Volumenwerten abweichen. Diese Bedingung ist bei dem hier betrachteten Modell natürlich erfüllt.

Das Endergebnis nach dem Kontinuumslimites für ein System, das das Volumen V ausfüllt, ist ein Funktional der Form [180]:

$$\mathcal{H}_{\text{LG}}[\phi, \psi] = \mathcal{H}_b[\phi, \psi] + \mathcal{H}_s[\phi, \psi]. \quad (5.37)$$

Der Volumenanteil ist ein lokales Funktional von ϕ, ψ :

$$\mathcal{H}_b[\phi, \psi] = \int_V \left(\frac{1}{2}(\nabla\phi)^2 + f_b(\phi, \psi) \right), \quad (5.38)$$

mit der Landau-Freien-Energiedichte $f_b(\phi, \psi)$ des homogenen Volumensystems. Der Oberflächenbeitrag hat ebenfalls eine lokale Struktur:

$$\mathcal{H}_s[\phi, \psi] = \int_{\partial V} f_s(\phi, \psi), \quad (5.39)$$

mit einer geeigneten Landauschen Freien Oberflächenenergiedichte $f_s(\phi, \psi)$. Auch ohne die Rechnungen im einzelnen durchgeführt zu haben, kann man allein aufgrund von Symmetrieüberlegungen, die denjenigen in Kapitel 3 ähneln, bereits sehr gut verstehen, welche Terme bei einer Entwicklung von $f_s(\phi, \psi)$ nach Potenzen von ϕ und ψ auftreten werden. Darauf möchten wir nun eingehen.

²Es stellt sich heraus, daß noch weitere Konzentrationsmoden in den Ansatz einbezogen werden müssen, der dementsprechend etwas komplizierter wird [180]. Dies ist aber für unsere Argumentation unerheblich und soll daher nicht weiter erörtert werden.

Struktur der Landautwicklung (Symmetrieüberlegungen)

Die in der Entwicklung der Landauschen Freien-Energiedichte $f_b(\phi, \psi)$ des Volumensystems auftretenden Terme müssen Invarianten bezüglich der Symmetriegruppe der ungeordneten Volumenphase sein. Diese Invarianten aufgrund gruppen- und darstellungstheoretischer Überlegungen zu klassifizieren, ist eine der Grundaufgaben der Landautheorie. Es ist leicht zu sehen, daß ein bestimmter Term, der aus einem endlichen Produkt von Konzentrationsmoden (beziehungsweise deren Amplituden) besteht, nur dann eine Invariante ist, wenn die Summe der der zu den Moden gehörenden Wellenvektoren ein reziproker Gittervektor ist. Dies schließt etwa im Falle des A2–B2-Übergangs alle ungeraden Potenzen von ϕ aus, da nur die geraden Vielfachen des ordnenden Wellenvektors (5.33) reziproke Gittervektoren sind.

Der Oberflächenanteil des Funktionals besitzt jedoch aufgrund der gebrochenen Translationsinvarianz eine kleinere Symmetriegruppe. Dementsprechend können in der Landautwicklung von $f_s(\phi, \psi)$ auch Terme auftreten, die im Volumenfunktional verboten sind.

Man kann sich konkret überlegen, daß die Bedingung der Invarianz der betreffenden Terme unter den erlaubten Symmetrietransformationen in der Tat schwächer als im Volumen ist: die Summe der Wellenvektoren muß nur noch (modulo eines reziproken Gittervektors) *in Richtung der Oberflächennormalen* zeigen und nicht mehr selbst ein reziproker Gittervektor sein [180].

Dieses Kriterium ist auch konsistent mit der Existenz eines effektiven ordnenden Oberflächenfeldes für die (100)-Orientierung: in diesem Fall ist nämlich der ordnende B2-Wellenvektor \mathbf{k}_0 parallel zur Oberflächennormale, also wird insbesondere ein im Ordnungsparameter *linearer* Term in der Entwicklung des Oberflächenanteils des Landaufunktionalen auftreten, dessen Koeffizient nichts anderes als das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 ist.

Im Falle der (110)-Orientierung ist \mathbf{k}_0 nicht parallel zur Oberflächennormale und die Landautwicklung von $f_s(\phi, \psi)$ enthält nur gerade Potenzen von ϕ . Da aber der Wellenvektor (5.36) der Segregationsmode parallel zur Oberflächennormalen zeigt, können beispielsweise Kopplungsterme der Form $\psi\phi^2$ auftreten. Die allgemeine Struktur der Landautwicklung von f_s bis zu quadratischer Ordnung in ϕ und in ψ lautet daher:

$$f_s(\phi, \psi) = a_{0,1}\psi + \frac{a_{0,2}}{2}\psi^2 + \frac{a_{2,0}}{2}\phi^2 + \frac{a_{2,1}}{2}\psi\phi^2 + \dots, \quad (5.40)$$

mit den zu den Termen $\phi^i\psi^j$ ($i = 0, 2, 4, \dots, j = 1, 2, 3, \dots$) gehörigen Koeffizienten $a_{i,j}$, die im allgemeinen von allen Gittermodellparametern \hat{T} , \hat{H} und \hat{H}_1 abhängen. Wegen der Abwesenheit verstärkter Oberflächenkopplungen muß $a_{2,0} > 0$ gelten, außerdem ist auch $a_{0,2} > 0$. Dagegen hängen $a_{0,1}$

und $a_{2,1}$ linear von \hat{H} und \hat{H}_1 ab und können daher sowohl positives als auch negatives Vorzeichen haben. Dies folgt auch aus Symmetriegründen und ist zumindest im Falle von $a_{0,1}$ und der Abhängigkeit von \hat{H}_1 sofort einsichtig: die Segregationsmode $e^{i\mathbf{k}_1\mathbf{R}}$ nimmt auf aufeinanderfolgenden (110)-Gitterebenen jeweils die Werte ± 1 an, das Feld \hat{H}_1 koppelt aber linear an die Spins der ersten Schicht und damit auch linear an $\psi(\mathbf{R})$ an der Oberfläche.

5.2.2 Die effektive überkritische Oberflächenverstärkung

Aus dem Ergebnis (5.40) wird nun auch der Mechanismus, der zu der in Abschnitt 4.4.4 festgestellten spontanen Oberflächenordnung führt, deutlich. Um zumindest auf heuristischem Niveau einen Zusammenhang mit der üblichen halbunendlichen ϕ^4 -Theorie, siehe Gleichung (2.33), herzustellen, kann man einen „effektiven Koeffizienten“ $c_{0,\text{eff}}$ vor dem in ϕ quadratischen Term im Oberflächenanteil der Landauschen Freien Energie einführen:

$$c_{0,\text{eff}} = a_{2,0} + a_{2,1}\psi(0). \quad (5.41)$$

Wenn $a_{2,1}\psi(0)$ hinreichend negativ wird, ist also $c_{0,\text{eff}} < 0$ möglich. Dies kann die Ausbildung spontaner Oberflächenordnung auslösen. Natürlich ist dieses Argument in seiner hier präsentierten sehr einfachen Form noch nicht wirklich stichhaltig, da der Wert $\psi(0)$ der nichtordnenden Dichte an der Oberfläche nicht wie ein konstanter Koeffizient behandelt werden darf. Aus der Variation von (5.37) erhält man ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem für die Profile $\phi = \phi(z)$ und $\psi = \psi(z)$ mit Randbedingungen bei $z = 0$, und erst dadurch wird $\psi(0)$ bestimmt. Dennoch bleibt die Überlegung zumindest qualitativ richtig.

Man kann verifizieren, daß die oben gegebene Erklärung der spontanen Oberflächenordnung im Rahmen der Kontinuumsbeschreibung konsistent ist mit den Argumenten, die wir in Abschnitt 4.4.4 angeführt haben (Seite 134). Sei etwa ohne Einschränkung \hat{H} positiv, so daß $a_{2,1} > 0$ ist [180]. Die Segregationsamplitude $\psi(0)$ an der Oberfläche muß dann negativ sein und einen hinreichend großen Betrag haben, damit $c_{0,\text{eff}} < 0$ gilt. Dazu benötigt man ein negatives Oberflächenfeld $\hat{H}_1 < 0$. Im Bild des Gittermodells muß nämlich die mittlere Magnetisierung in der ersten Schicht kleiner als Null sein, was durch ein negatives Feld \hat{H}_1 bewirkt wird. Eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten der spontanen Oberflächenordnung ist also die Konkurrenz von Volumen- und Oberflächenmagnetfeld, im Einklang mit der Diskussion in Abschnitt 4.4.4.

Kapitel 6

Exkurs über das Benetzungsverhalten

Benetzungsphänomene treten an Volumenübergängen *erster* Ordnung auf. Auf den ersten Blick würde man diese daher nicht mit dem hier untersuchten Modell, das einen kontinuierlichen A2–B2–Übergang aufweist, in Verbindung bringen. Dies ist aber nur die halbe Wahrheit: das Gebiet im Phasendiagramm (Abbildung 2.9), in dem die B2-Phase stabil ist, stellt nämlich eine Koexistenzfläche für die beiden geordneten Zustände dar, in denen Rolle der beiden Teilgitter vertauscht ist. Im Fall der (100)-Oberfläche existiert aber auch ein effektives, von der Temperatur abhängiges ordnendes Oberflächenfeld $g_1 \neq 0$, das einen der beiden im Volumen gleichberechtigten B2-Zustände lokal bevorzugt. Aus diesem Grund kann es ähnlich wie beim halbunendlichen Ising-Ferromagneten in einem äußeren Oberflächenmagnetfeld zu Benetzungsübergängen kommen. In diesem Kapitel präsentieren wir das Benetzungsphasendiagramm für das Modell mit (100)-Oberfläche in dem durch \hat{T} , \hat{H} und \hat{H}_1 aufgespannten thermodynamischen Parameterraum.

Zunächst geben wir am Beispiel des Ising-Ferromagneten einen groben Überblick über einige Aspekte von Benetzungsphänomenen (Abschnitt 6.1). Anschließend stellen wir unsere Ergebnisse für den bcc-Ising-Antiferromagneten mit (100)-Oberfläche vor (Abschnitt 6.2).

6.1 Benetzung beim Ising-Ferromagneten

Die Terminologie der Benetzungsphänomene ist sehr stark durch das – aus Anwendungssicht in der Regel wichtigste – Beispiel fluider Systeme geprägt. Dennoch sind Benetzungsphänomene (für einen Überblick siehe etwa [181]) keineswegs auf letztere beschränkt, sondern wurden unter anderem in binären

Legierungen in Form der sogenannten „oberflächeninduzierten Unordnung“ beobachtet (siehe [14], Kapitel 5.1).

Ein einfaches Gittermodell, an dem sich Benetzungsübergänge in Systemen studieren lassen, die durch kurzreichweitige Wechselwirkungen dominiert werden, ist der halbumendliche Ising-Ferromagnet in äußeren Volumen- und Oberflächenmagnetfeldern H und H_1 . Diesen hatten wir bereits in Abschnitt 2.2.1 zur Illustration der verschiedenen Oberflächenuniversalitätsklassen an einem Volumenübergang der Ising-Universalitätsklasse herangezogen.

Der halbumendliche Ising-Ferromagnet kann Benetzungsübergänge durchlaufen, wenn *miteinander konkurrierende Randbedingungen* an der Oberfläche und im Volumen vorliegen. So kann man etwa für $T < T_c$ einen der beiden Volumenzustände (ohne Einschränkung denjenigen mit negativer Magnetisierung) durch ein kleines Feld $H < 0$ stabilisieren, das man anschließend gegen Null gehen läßt ($H \rightarrow 0-$). Wenn nun das Oberflächenfeld entgegengesetztes Vorzeichen hat ($H_1 > 0$), kommt es zur Ausbildung einer Phasengrenzfläche oder Domänenwand, da dann die Oberfläche die andere Volumenphase bevorzugt (Abbildung 6.1). Der entstehende Benetzungsfilm hat, solange $H \neq 0$ gilt, eine endliche Dicke $l_w = l_w(T, H, H_1)$. Im allgemei-

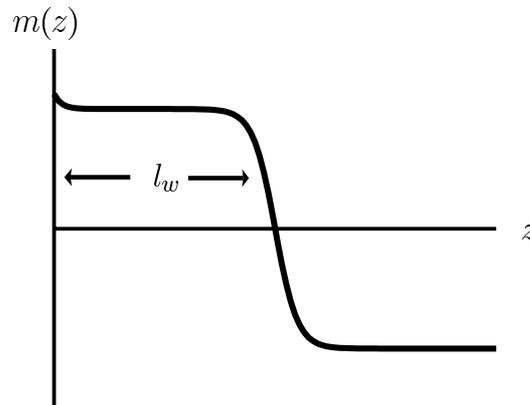


Abbildung 6.1: Magnetisierungsprofil des halbumendlichen Ising-Ferromagneten bei konkurrierenden Randbedingungen an der Oberfläche und im Volumen. Es kommt zur Ausbildung einer Phasengrenze im Abstand l_w von der Oberfläche.

nen existiert nun eine (von H_1 abhängige) Benetzungstemperatur $T_w < T_c$, so daß die Dicke $l_w(T, H, H_1)$ des Benetzungsfilms im Limes $H \rightarrow 0-$ (wenn man also wieder an die Zweiphasenkoexistenz herangeht) endlich bleibt für $T < T_w$ und divergiert für $T_c > T \geq T_w$:

$$l_w(T, H, H_1) \rightarrow \infty \quad \text{für } H \rightarrow 0-, T_c > T \geq T_w. \quad (6.1)$$

Hierbei spricht man auch von *vollständiger Benetzung*. Nach einem berühmten Argument von Cahn [182] erwartet man hinreichend nahe an einem kritischen Punkt immer vollständige Benetzung. Die Benetzungstemperatur ist umso niedriger, je stärker das Oberflächenfeld ist, da der Energiegewinn durch die an der Oberfläche adsorbierte Phase dann umso größer ausfällt.

Ferner kann der Benetzungsphasenübergang von erster Ordnung oder kontinuierlich sein, je nachdem ob die Dicke $l_w(T, 0, H_1)$ des Benetzungsfilms auf der Koexistenzlinie von einem endlichen Wert für $T < T_w$ auf unendlich für $T_w \leq T < T_c$ springt oder kontinuierlich im Limes $T \uparrow T_w$ divergiert.

Das Benetzungsverhalten des Ising-Ferromagneten wurde sowohl durch Studium des Gittermodells selbst [183] als auch im Rahmen der halbunendlichen ϕ^4 -Theorie [184] in der Vergangenheit sehr ausführlich untersucht.

6.2 Benetzung beim bcc-Ising-Antiferromagneten

In der B2-Phase mit ihrer spontan gebrochenen Symmetrie können zwei B2-Zustände miteinander koexistieren, die durch Vertauschung der beiden Teilgitter a und b (entsprechend einem Wechsel des Vorzeichens des Volumenordnungsparameters) auseinander hervorgehen. Die Situation ist insofern analog zum Ising-Ferromagneten: auch dort existieren für $T < T_c$ zwei geordnete Volumenphasen, die sich nur im Vorzeichen der spontanen Magnetisierung unterscheiden. Ein homogenes Volumenmagnetfeld $H \neq 0$ hebt diese Entartung auf. Stimmt man das Magnetfeld H bei fester Temperatur $T < T_c$ beispielsweise von positiven zu negativen Werten durch, so durchläuft das System bei $H = 0$ einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen den beiden ferromagnetischen Zuständen.

Beim Ising-Antiferromagneten übernimmt die Rolle von H (das nicht an den Ordnungsparameter des Übergangs koppelt) ein alternierendes oder „staggered“ Feld H^\dagger , das aber unphysikalisch ist (vergleiche Seite 42) und daher gewöhnlich Null gesetzt wird. Wenn man jedoch den thermodynamischen Parameterraum um ein „künstliches“ Feld H^\dagger erweitert, wäre die Lage ganz analog wie beim Ising-Ferromagneten.¹ Im Unterschied zum Ising-Ferromagneten hat man hier allerdings eine *Linie* von kritischen Punkten (siehe das Phasendiagramm in Abbildung 2.9) und dementsprechend eine *Koexistenzfläche*, die aus dem von der kritischen Linie und der \hat{H} -Achse

¹Die Einführung solcher eigentlich unphysikalischer Felder wie H^\dagger geht maßgeblich auf R. B. Griffiths zurück, der mit diesem Kunstgriff wesentliche Fortschritte im theoretischen Verständnis trikritischer Punkte erzielte [185, 186].

eingeschlossenen Gebiet besteht.

Antiphasengrenzflächen

Das Gegenstück zur Domänenwand des Ferromagneten ist bei Ising-Antiferromagneten und binären Legierungen als „Antiphasengrenzfläche“ bekannt. Dort stoßen zwei Volumenzustände mit entgegengesetztem Vorzeichen des (B2-) Ordnungsparameters aufeinander. An die Stelle von H_1 beim Ising-Ferromagneten tritt nun g_1 , das aber keine Konstante mehr ist, sondern von der (dimensionslosen) Temperatur \hat{T} und den nichtordnenden Felder \hat{H} und \hat{H}_1 abhängt.

Jede reale Legierung weist immer eine endliche Konzentration derartiger Antiphasengrenzflächen auf (zum Beispiel aufgrund von Defekten des Kristallgitters, die wie ein „Keim“ für derartige topologische Störungen des homogenen Volumenzustands wirken). Diese können auch experimentell detektiert werden [187]. Einige der Antiphasengrenzflächen werden auch in der Nähe der Oberfläche liegen und zu Ordnungsparameterkonfigurationen von der in Abbildung 6.1 gezeigten Art führen. Ganz analog wie beim Ising-Ferromagneten kann man sich nun fragen, ob die Dicke des Benetzungsfilms endlich bleibt oder divergiert, wenn man etwa die Temperatur (oder auch die anderen Parameter des Modells, das heißt die nichtordnenden Felder \hat{H} und \hat{H}_1) variiert. Da das effektive ordnende Oberflächenfeld temperaturabhängig ist und an bestimmten Stellen im Parameterraum verschwindet (siehe Abbildung 4.9), erwartet man ein reichhaltiges Benetzungsverhalten des Modells im Raum der thermodynamischen Parameter \hat{T} , \hat{H} und \hat{H}_1 .

Diese Vermutung wird durch konkrete Rechnungen bestätigt. Das volle Benetzungsphasendiagramm des Modells im Raum der Parameter $\hat{T} = k_B T / (4|J|)$, $\hat{H} = H / (4|J|)$ und $\hat{H}_1 = H_1 / (4|J|)$ wurde von A. Drewitz durch Minimierung des im letzten Kapitel hergeleiteten Ginzburg-Landau-Funktional (5.16) numerisch berechnet [188,189] und ist in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt. Zwei Beispiele für Schnitte bei festem \hat{H} sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Man beachte, daß das Phasendiagramm sowohl in \hat{H} - als auch in \hat{H}_1 -Richtung begrenzt ist: zum einen, weil für hinreichend großes $|\hat{H}|$ die B2-Phase zerstört wird (vergleiche das Volumenphasendiagramm, Abbildung 2.9), zum anderen, weil \hat{H}_1 linear in das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 eingeht und für sehr großes $|g_1|$ die Benetzungstemperatur – im Einklang mit der Anschauung – gegen Null tendiert.

Aufgrund des im Vergleich zum Ising-Ferromagneten größeren, dreidimensionalen Parameterraums hat das das Phasendiagramm einige neuartige Merkmale. Hierzu gehört das Auftreten einer Linie von trikritischen Punkten, die die Gebiete, innerhalb derer der Benetzungsübergang kontinuierlich

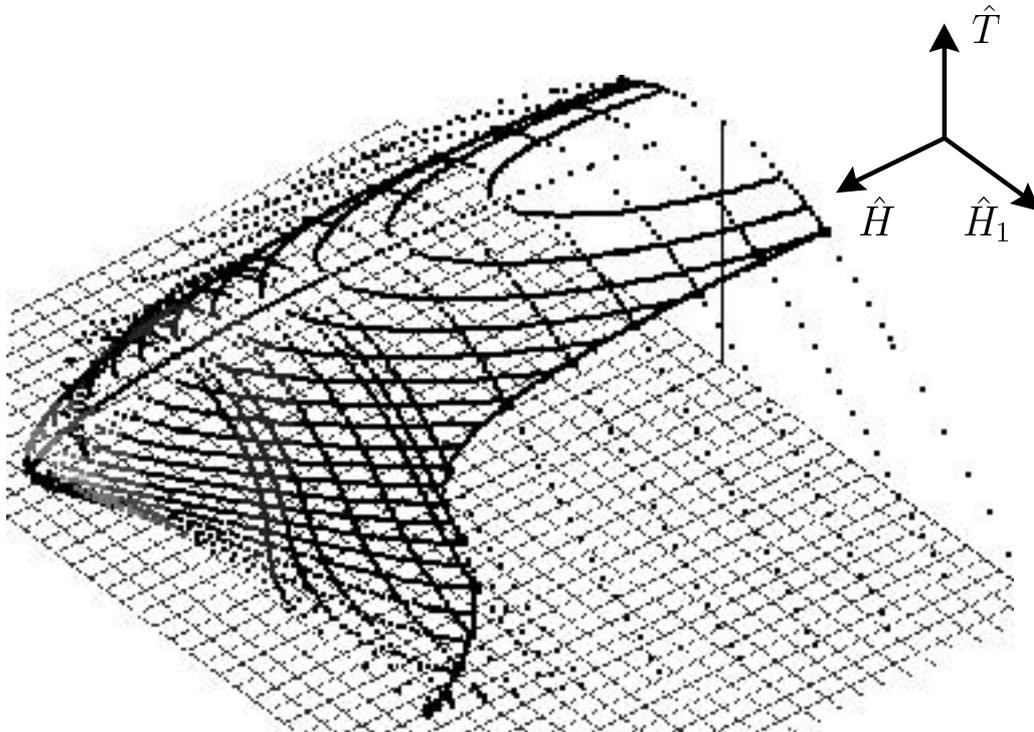


Abbildung 6.2: Benetzungsphasendiagramm des bcc-Ising-Antiferromagneten mit (100)-Oberfläche im dreidimensionalen Parameterraum des Modells. Die zweidimensionale Fläche, auf der die Phasenübergänge auftreten, ist hier durch ein Netz aus Linien konstanter Temperatur \hat{T} beziehungsweise konstanten Volumenfeldes \hat{H} veranschaulicht, um die räumliche Struktur besser sichtbar zu machen. Siehe auch Abbildung 6.3.

beziehungsweise von erster Ordnung ist, voneinander trennt.

Andeutungsweise zu erkennen (und durch eine genauere Datenanalyse verifizierbar) ist in Abbildung 6.3 ein „re-entrant“-Verhalten ähnlich zu demjenigen beim Volumenphasendiagramm (Abbildung 2.9). Für bestimmte Werte in der \hat{H} - \hat{H}_1 -Ebene in der Nähe der „Kappe“ des Phasendiagramms (bei hinreichend großen Werten von \hat{H}) gibt es *zwei* Benetzungstemperaturen: man durchläuft, wenn man bei festem \hat{H} und \hat{H}_1 die Temperatur erniedrigt, zunächst einen Übergang von der benetzten Phase zu einem Zustand mit mikroskopisch dünnem Benetzungsfilm, um anschließend wieder zurück zur benetzten Phase zu gelangen. Da ein ähnliches „re-entrant“-Verhalten beim Volumenphasendiagramm vermutlich *kein* Artefakt der Molekularfeldnäherung ist, sondern auch in Monte-Carlo-Simulationen gesehen wurde (vergleiche die Diskussion auf Seite 48), verwundert es nicht, daß man ein analoges Phänomen auch im Oberflächenphasendiagramm des Modells findet.

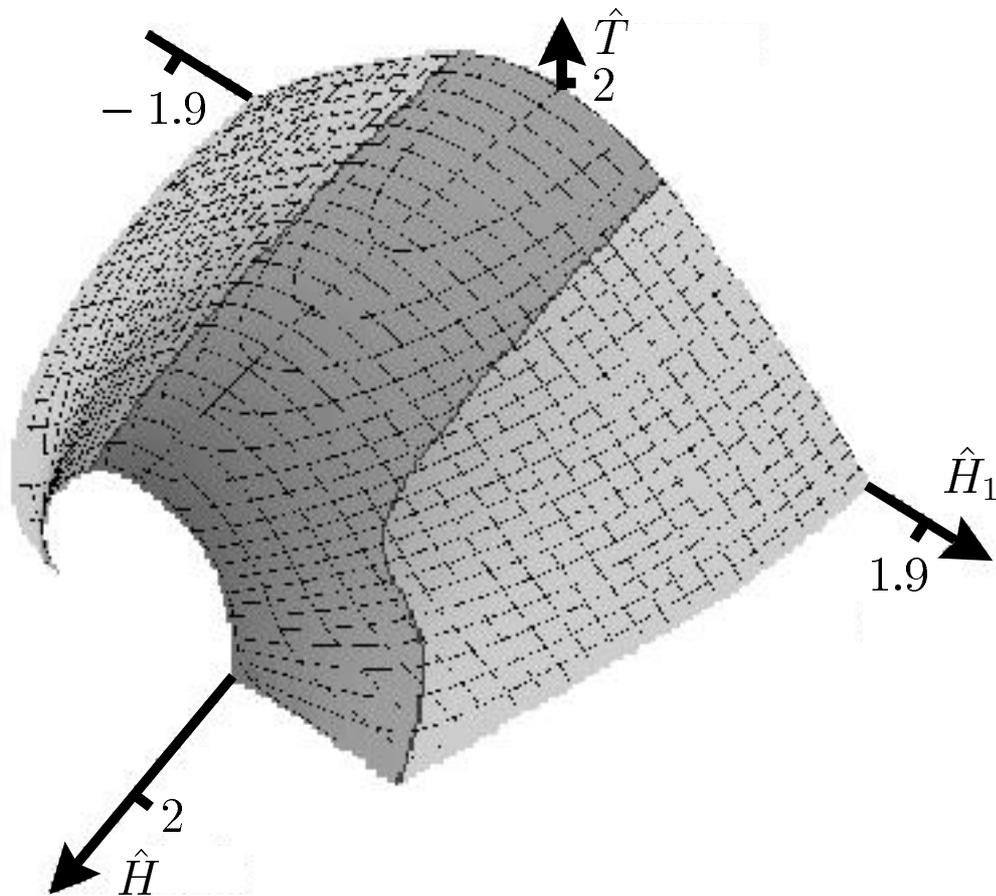


Abbildung 6.3: Andere Darstellungsart des Benetzungsphasendiagramms aus Abbildung 6.2. In dem dunkler schattierten Gebiet ist der Benetzungsphasenübergang kontinuierlich, in dem helleren von erster Ordnung. Zwischen diesen Gebieten liegt eine Linie trikritischer Punkte. Die in Abbildung 6.2 zu sehende „Kappe“ des Phasendiagramms im Bereich von $\hat{H} > 2$ ist hier nicht eingezeichnet.

Es wäre reizvoll zu untersuchen, ob man durch Simulationen die qualitative Gestalt des Benetzungsphasendiagramm und insbesondere die „re-entrant“-Übergänge nachweisen könnte. Dieser Aufgabe hat sich aber bislang noch niemand angenommen.

Mittels Monte-Carlo-Simulationen wurden allerdings in jüngerer Zeit Benetzungsübergänge (oberflächeninduzierte Unordnung) am A2-DO3-Übergang untersucht [190]. Dazu wurde ein Modell mit nächster- und übernächster-Nachbar-Wechselwirkung betrachtet (sonst existiert weder ein B2-DO3- noch ein A2-DO3-Übergang). Es stellte sich heraus, daß das Benetzungsverhalten von der Oberflächenorientierung abhängt, und zwar aufgrund ganz

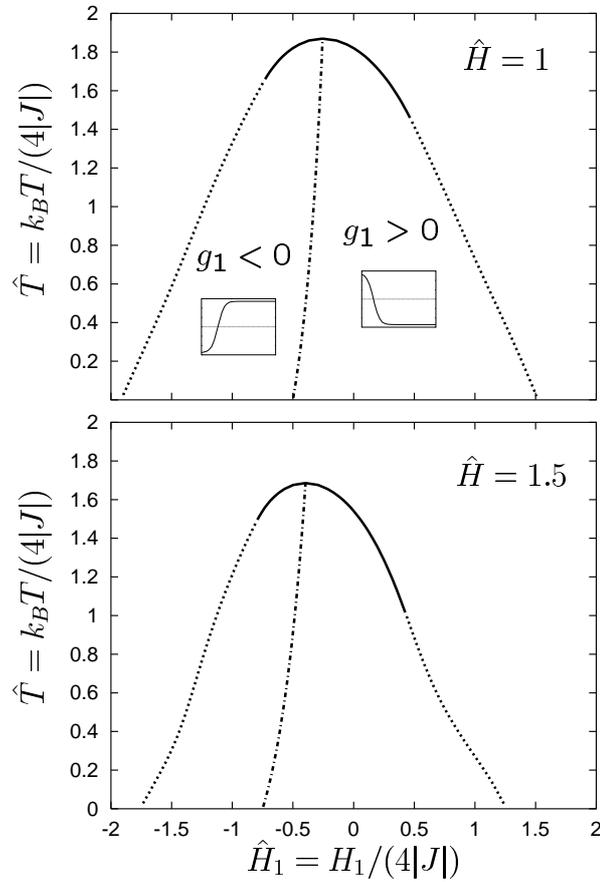


Abbildung 6.4: Schnitte durch das Benetzungsphasendiagramm bei $\hat{H} = 1$ und $\hat{H} = 1.5$ (aus [189]). Die durchgezogenen und punktierten Linien geben die Benetzungstemperatur \hat{T}_w als Funktion von \hat{H}_1 an: für $\hat{T} < \hat{T}_w$ hat der Benetzungsfilm eine endliche Dicke l_w (siehe die Ordnungparameterprofile in den Einsätzen), für $\hat{T}_w \leq \hat{T} < \hat{T}_c$ ist dagegen $l_w = \infty$. Entlang der durchgezogenen Kurve ist der Übergang kontinuierlich und entlang der punktierten Linie von erster Ordnung. Auf der strichpunktierten Linie verschwindet das effektive ordnende Oberflächenfeld g_1 .

ähnlicher Mechanismen, wie sie beim A2-B2-Übergang wirksam sind (Existenz eines effektiven ordnenden Oberflächenfeldes für bestimmte Orientierungen).

Vergleich mit der Gittermolekularfeldtheorie

Weiterhin haben wir die Benetzungstemperatur an einigen Stellen im Parameterraum auch durch Lösung der Gittermolekularfeldgleichungen mit den

in Kapitel 4 beschriebenen Methoden bestimmt. Dazu verschafft man sich zunächst Sequenzen von „Benetzungsprofilen“, wie sie in Abbildung 4.5b gezeigt sind. Wie in Abschnitt 4.3 (Seite 110f.) erläutert, existieren in der geordneten Phase im allgemeinen unendlich viele Schnittpunkte der Oberflächenrandbedingung mit der anziehenden Mannigfaltigkeit des betreffenden Volumenfixpunkts, weshalb man solche Lösungssequenzen ohne Probleme findet. Jedes einzelne Profil ist aber im allgemeinen nur ein *lokales* Minimum des Freien-Energie-Funktional. Um das *globale* Minimum zu finden, muß man daher anschließend die Freien Oberflächenenergien pro Spin für die einzelnen Profile miteinander vergleichen. Diese erhält man durch Einsetzen der Lösungen in das Funktional (4.6) und Subtraktion des Volumenanteils, ganz ähnlich wie man etwa für ein Modell in Filmgeometrie die Freie Oberflächenenergie gemäß (2.29) definiert. Fallen die derart berechneten Freien Oberflächenenergiedichten monoton auf einen endlichen Grenzwert ab, wenn die Position der Grenzfläche immer tiefer in das Volumen hineinwandert, liegt das globale Minimum und damit die Gleichgewichtslösung offenbar bei einem unendlich dicken Benetzungsfilm. Wenn man dagegen ein Minimum für ein Profil mit einem *endlichen* Abstand der Antiphasengrenzfläche von der Oberfläche erhält, ist die Oberfläche nicht benetzt. Auf diese Weise kann man versuchen (im Sinne einer Intervallschachtelung) die Benetzungstemperatur immer genauer einzugrenzen.

Das oben skizzierte, numerisch aufwendige Verfahren wurde nun stichprobenartig für einige Parameterwerte durchgeführt und jedes Mal eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Kontinuumstheorie gefunden [191]. Dies ist ein weiterer Beleg für deren Richtigkeit.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit haben wir das oberflächenkritische Verhalten eines halbunendlichen bcc-Ising-Antiferromagneten untersucht, der unter anderem als minimales Modell für binäre Legierungen mit einem kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungsübergang vom A2-B2-Typ aufgefaßt werden kann. Die Parameter des Modells sind die antiferromagnetische nächste-Nachbar-Kopplung $J < 0$ sowie das homogene Volumenmagnetfeld H und das homogene Oberflächenfeld H_1 beziehungsweise die entsprechenden reduzierten Größen $\hat{H} = H/(4|J|)$ und $\hat{H}_1 = H_1/(4|J|)$. Im Legierungsbild kann H als Differenz der chemischen Potentiale der beiden Teilchensorten und H_1 als Oberflächensegregationsfeld gedeutet werden. Sowohl H als auch H_1 sind im allgemeinen

Aufgrund von Effekten, die kein Gegenstück beim Ising-Ferromagneten haben, zeigt das Modell ein nichttriviales Oberflächenordnungsverhalten. Insbesondere kann es zur Ausbildung langreichweitiger Oberflächenordnung in der ungeordneten Volumenphase kommen, obwohl weder ein explizites ordnendes („staggered“) Oberflächenfeld vorhanden ist noch die Wechselwirkungen an der Oberfläche gegenüber dem Volumen verstärkt sind. Für dieses unerwartete Verhalten sind zwei Mechanismen verantwortlich: zum einen die explizite Brechung der Teilgittersymmetrie für bestimmte Oberflächenorientierungen, und andererseits (bei symmetrieerhaltender Orientierung) der Einfluß der Oberflächensegregation oder allgemeiner, sogenannter nichtordnender Dichten. Auch wenn diese Phänomene zum Teil bereits von anderen Autoren beschrieben wurden [15, 20], ging man der Frage nach den Folgen für die *universellen* oberflächenkritischen Eigenschaften bislang kaum nach oder zog die unserer Meinung nach falschen Schlüsse.

Um das universelle oberflächenkritische Verhalten zu untersuchen, haben wir exemplarisch Systeme mit einer (100)- und einer (110)-Oberfläche betrachtet. Eine überwiegend numerische Analyse der Gittermolekularfeldgleichungen mit Methoden der nichtlinearen Dynamik (Darstellung als re-

kursiver nichtlinearer Abbildung) hat überzeugende Belege für die folgenden Aussagen geliefert:

- (1) Die symmetriebrechende (100)-Oberfläche zeigt im allgemeinen das universelle Verhalten des sogenannten *normalen* Übergangs.
- (2) Bei symmetrieerhaltender (110)-Oberfläche hängt die Universalitätsklasse ab von den Werten von \hat{H} und \hat{H}_1 . Während man in einem breiten Parameterbereich die universellen kritischen Eigenschaften des *gewöhnlichen* Übergangs findet, ist bei geeigneter Abstimmung von \hat{H} und \hat{H}_1 (insbesondere müssen diese entgegengesetztes Vorzeichen haben) das Phänomen der spontanen segregationsinduzierten Oberflächenordnung möglich. Das System durchläuft dann am volumenkritischen Punkt den sogenannten *außergewöhnlichen* Übergang, der in dieselbe Universalitätsklasse wie der normale Übergang fällt.

Ein Nachweis von (1) wurde in einer früheren Arbeit im Rahmen von Transfermatrizenrechnungen für eine zweidimensionale Variante des Modells erbracht [23, 24]. Die hier präsentierten Untersuchungen können als eine Ausdehnung dieser Ergebnisse auf dreidimensionale Systeme angesehen werden.

Die Abhängigkeit der Oberflächenuniversalitätsklasse von der Orientierung der Oberfläche und dem Einfluß nichtordnender Dichten lassen sich auch im Rahmen von Kontinuumstheorien verstehen, die wir durch eine sorgfältige Durchführung des Kontinuumslimites aus dem Gittermodell hergeleitet haben. Im Falle der (100)-Orientierung ist das hervorstechendste Merkmal die Existenz eines auch aus allgemeinen Symmetrieüberlegungen im Sinne der Landautheorie folgenden effektiven ordnenden Oberflächenfelds $g_1 \neq 0$. Dessen Vorhandensein hat auch abseits des kritischen Punkts nichttriviale Auswirkungen und führt zu einem reichhaltigen Benetzungsphasendiagramm.

Für die symmetrieerhaltende (110)-Orientierung haben wir mit der Methode der Konzentrationsmoden eine mehrkomponentige Landau-Ginzburg-Theorie hergeleitet, die neben dem Ordnungsparameter auch noch (mindestens) eine nichtordnende Dichte enthält. Die Kopplung letzterer an den Ordnungsparameter kann ähnlich wirken wie eine effektive Oberflächenverstärkung der Wechselwirkung und damit das Phänomen der segregationsinduzierten Oberflächenordnung (und das Auftreten der kritischen Singularitäten des außergewöhnlichen Übergangs in diesem Fall) erklären.

Eine Erweiterung der hier angestellten Untersuchungen auf andere kontinuierliche Ordnungs-Unordnungsübergänge sollte unproblematisch sein und würde aller Voraussicht nach zu ganz analogen Ergebnissen führen. Wünschenswert wäre sicherlich auch die Durchführung von Monte-Carlo-Simula-

tionen, um unsere Schlußfolgerungen noch einmal mit einer anderen, unabhängigen Methode zu bekräftigen.

Von Interesse im Hinblick auf die in Kapitel 2 diskutierten Experimente an Fe_3Al ist insbesondere der B2-DO3-Übergang. Dies führt unmittelbar auf die Frage, wie die derzeit noch sehr wenigen verfügbaren experimentellen Ergebnisse zum oberflächenkritischen Verhalten binärer Legierungen im Lichte der Erkenntnisse dieser Arbeit zu beurteilen sind. Hier muß man unserer Meinung nach zurückhaltend sein. Ein zufriedenstellendes Verständnis der Fe_3Al -Experimente steht aus den in Kapitel 2 erläuterten Gründen (siehe Seite 66) noch aus. Dagegen sind die neueren Experimente an FeCo [136] konsistent mit unseren theoretischen Resultaten. Allerdings ist es dort aufgrund von Schwierigkeiten bei der Züchtung geeigneter Einkristalle bislang nur gelungen, Messungen an einer symmetriebrechenden (100)-Oberfläche durchzuführen. Die Orientierungsabhängigkeit der oberflächenkritischen Exponenten (oder anderer universeller kritischer Eigenschaften) konnte dagegen noch nicht explizit demonstriert werden.

Wir haben uns bislang ausschließlich mit *statischen* oberflächenkritischen Eigenschaften beschäftigt und gesehen, daß das hier betrachtete Modell – so einfach es auf den ersten Blick aussehen mag – einige Überraschungen birgt. Eine zukünftige Herausforderung aus experimenteller Sicht ist die Erforschung *dynamischen* oberflächenkritischen Verhaltens. Ähnlich wie in der Statik wären hier binäre Legierungen sicherlich wieder ein geeigneter Kandidat. Angesichts der unerwarteten Effekte in der Statik (wie der Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenuniversalitätsklasse) ist es nicht auszuschließen, daß ein genaueres theoretisches Studium neue Einsichten eröffnet. Man könnte hier etwa an die Kopplung des Ordnungsparameters an die nichtordnenden Dichten denken, die ja schon in der Statik bei der (110)-Orientierung eine wichtige Rolle gespielt hat. Zwar ist zumindest der Einfluß von erhaltenen nichtordnenden Dichten auf das dynamische kritische Verhalten in Volumensystemen verstanden [192], doch schließt dies aufgrund unserer in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen neue Effekte im Falle eines Systems mit Oberfläche nicht aus.

Zum Abschluß möchten wir kurz auf ein aktuelles Problem aus der Theorie der oberflächenkritischen Phänomene eingehen, das mit der Thematik unserer Arbeit eng verwandt ist. Von orientierungsabhängigen oberflächenkritischen Exponenten wurde nämlich auch in einer Untersuchung des halbunendlichen axialen übernächste-Nachbar-Ising-Modells (ANNNI-Modell) am Lifschitzpunkt berichtet [193, 194]. Diese Ergebnisse, die im Rahmen einer vereinfachten Molekularfeldtheorie (betrachtet wurden nur die linearisierten Gleichungen) gewonnen wurden, konnten partiell durch Monte-Carlo-Simu-

lationen bestätigt werden [195]. Im Fall des ANNNI-Modells mit Oberfläche gibt es einen natürlichen Wettstreit zwischen den verschiedenen Anisotropien, die durch den ordnenden Wellenvektor der räumlich modulierten Phase und die Oberfläche eingeführt werden. Insofern ist es noch viel weniger verwunderlich als bei dem konzeptionell einfacheren Ising-Antiferromagneten mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung, daß Symmetriemerkmale der Oberfläche einen nichttrivialen Einfluß auf universelles oberflächenkritisches Verhalten ausüben. Angesichts der interessanten volumenkritischen Eigenschaften von *anisotrop* skaleninvarianten Systemen, unter die auch Lifschitzpunkte fallen, und die immer noch nicht vollständig verstanden sind (für eine neuere Übersichtsarbeit siehe [196]), besteht hier das Potential für weitere interessante Entdeckungen.

Anhang A

Molekularfeldtheorie des Volumenmodells

A.1 Landau-Freie-Energie und Volumengleichungen

Die Molekularfeldgleichungen im Volumen folgen aus der Variation der Landau-Freien-Energie pro Spin, die (in Einheiten von $k_B T$) gegeben ist durch

$$f_b(m_\infty^a, m_\infty^b) = -4K m_\infty^a m_\infty^b - \frac{h}{2}(m_\infty^a + m_\infty^b) + \frac{1}{2} \left(\int_0^{m_\infty^a} dx \operatorname{artanh} x + \int_0^{m_\infty^b} dx \operatorname{artanh} x \right). \quad (\text{A.1})$$

Der obige Ausdruck ergibt sich aus dem Freie-Energie-Funktional (4.6), der Molekularfeldentropie (4.7) und dem Hamiltonian (2.65) (wobei der Oberflächenterm proportional zu H_1 hier keine Rolle spielt) durch Spezialisierung auf räumlich homogene Teilgittermagnetisierungen $m_{\mathbf{i}} = m_\infty^\sigma$ für $\mathbf{i} \in$ Teilgitter σ ($\sigma \in \{a, b\}$).

Lösungsverhalten der Molekularfeldgleichungen

Aus der Stationaritätsbedingung für die Landau-Freie-Energie,

$$\partial_a f_b = \partial_b f_b = 0, \quad (\text{A.2})$$

mit

$$\partial_\sigma = \frac{\partial}{\partial m_\infty^\sigma}, \quad \sigma \in \{a, b\}, \quad (\text{A.3})$$

folgen die in Kapitel 4 angegebenen Molekularfeldgleichungen (4.41,4.42):

$$m_\infty^a = \tanh(h + 8K m_\infty^b), \quad (\text{A.4})$$

$$m_\infty^b = \tanh(h + 8K m_\infty^a). \quad (\text{A.5})$$

Die für gegebene Werte von K und h thermodynamisch stabilen Lösungen von (A.4,A.5) minimieren die Landau-Freie-Energie. Damit eine bestimmte Lösung ein Minimum darstellt, muß die Determinante der Hessematrix positiv sein:

$$\det \begin{pmatrix} \partial_a^2 f_b & \partial_a \partial_b f_b \\ \partial_a \partial_b f_b & \partial_b^2 f_b \end{pmatrix} > 0, \quad (\text{A.6})$$

was äquivalent ist zu

$$u(m_\infty^a) u(m_\infty^b) > (8K)^2, \quad (\text{A.7})$$

mit $u(x) = 1/(1 - x^2)$.

Man überzeugt sich leicht davon, daß es für alle Werte von K und h beziehungsweise \hat{T} und \hat{H} stets eine Lösung von (A.4,A.5) mit $m_\infty^a = m_\infty^b = m_{\text{dis}}$ gibt, die den ungeordneten (A2-) Zustand beschreibt. Man erhält m_{dis} als Lösung von

$$m_{\text{dis}} = \tanh(h + 8K m_{\text{dis}}). \quad (\text{A.8})$$

Solange $u(m_{\text{dis}}) > 8|K|$ gilt, ist der ungeordnete Zustand die einzige Lösung der Molekularfeldgleichungen (A.4,A.5) und thermodynamisch stabil. Die Lösung von (A.8) wird aber zu einem lokalen Maximum der Landau-Freien-Energiedichte und damit thermodynamisch instabil, wenn $u(m_{\text{dis}}) < 8|K|$ ist. Der Volumenphasenübergang tritt daher auf, wenn $u(m_{\text{dis}}) = 8|K|$ gilt, das heißt

$$-\frac{1}{8K} = 1 - m_{\text{dis}}^2. \quad (\text{A.9})$$

Löst man obige Gleichung nach m_{dis} auf und setzt das Ergebnis in (A.8) ein, erhält man schließlich

$$h = \pm \left(-8K \sqrt{1 + \frac{1}{8K}} + \operatorname{artanh} \sqrt{1 + \frac{1}{8K}} \right). \quad (\text{A.10})$$

Dieses Ergebnis ist, in den Variablen $\hat{H} = h/(-4K)$ und $\hat{T} = -1/(4K)$ ausgedrückt, identisch mit dem in Kapitel 2 (Seite 48) angegebenen Ausdruck für die kritische Linie des A2-B2-Übergangs in Molekularfeldnäherung.

Für $u(m_{\text{dis}}) < 1$ ist der ungeordnete A2-Zustand thermodynamisch instabil. Es existieren dann aber zwei zusätzliche Lösungen von (A.4,A.5) mit von Null verschiedenem Volumenordnungsparameter ($\phi_b \neq 0$):

$$m_{\infty}^{\text{a}} = m_{\text{ord}} \pm \phi_b, \quad m_{\infty}^{\text{b}} = m_{\text{ord}} \mp \phi_b. \quad (\text{A.11})$$

Diese beiden entarteten Lösungen sind thermodynamisch stabil und repräsentieren die geordnete B2-Phase (Abbildung 2.8).

A.2 Ordnungsparameter und nichtordnende Dichte

Der Ordnungsparameter ϕ_b verschwindet bei Annäherung an den kritischen Punkt nach dem Potenzgesetz (2.15), wobei in Molekularfeldtheorie $\beta^{\text{MF}} = 1/2$ gilt. Es ist zu beachten, daß die mittlere Magnetisierung m_{ord} in der B2-Phase *nicht* identisch ist mit m_{dis} (der in diesem Parameterbereich thermodynamisch instabilen Lösung der Molekularfeldgleichungen), außer für $h = 0$, wo natürlich $m_{\text{dis}} = m_{\text{ord}} = 0$ gilt. Die mittlere Gleichgewichtsmagnetisierung $\bar{m} = \bar{m}(\hat{T}, \hat{H})$ des Modells ist gegeben durch

$$\bar{m}(\hat{T}, \hat{H}) = \begin{cases} m_{\text{dis}}(\hat{T}, \hat{H}), & \text{für Parameter } \hat{T}, \hat{H} \text{ innerhalb der A2-Phase,} \\ m_{\text{ord}}(\hat{T}, \hat{H}), & \text{für Parameter } \hat{T}, \hat{H} \text{ innerhalb der B2-Phase.} \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

Als Funktion der Temperatur weist \bar{m} am Phasenübergang eine Unstetigkeit in der ersten Ableitung auf (Abbildung A.1). Dieses Verhalten läßt sich von einer allgemeineren Warte aus wie folgt verstehen.

Die Größe \bar{m} ist ein typisches Beispiel einer *nichtordnenden Dichte*. Deren führender singulärer Anteil zeigt das folgende Potenzverhalten (siehe etwa [111]):

$$\bar{m}^{\text{sing}} = \bar{M}_{\pm} |t|^{1-\alpha}, \quad t \rightarrow 0 \pm. \quad (\text{A.13})$$

Da in Molekularfeldnäherung für den Exponenten α der spezifischen Wärmekapazität $\alpha^{\text{MF}} = 0$ gilt, reduziert sich (A.13) in diesem Fall auf einen Sprung der ersten Ableitung.

A.3 Asymptotik am kritischen Punkt

Man kann sich unschwer überlegen, daß die durch (A.8) definierte Magnetisierung m_{dis} eine eindeutige und analytische Funktion von K und h beziehungsweise \hat{T} und \hat{H} ist. Eine Entwicklung in $t = (\hat{T} - \hat{T}_c)/\hat{T}_c$ bereitet keine

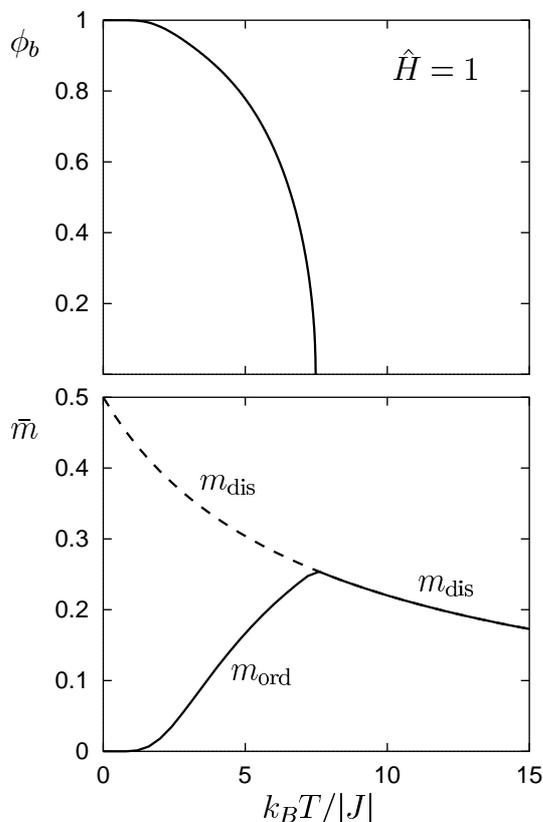


Abbildung A.1: Temperaturabhängigkeit des (Betrags des) Volumenordnungsparameters ϕ_b , der Magnetisierung m_{dis} des ungeordneten Zustands und der mittleren Magnetisierung m_{ord} in der geordneten Phase, wie sie aus der numerischen Lösung der Molekularfeldgleichungen (A.4,A.5) folgen. Die mittlere Gleichgewichtsmagnetisierung \bar{m} (mit $\bar{m} = m_{\text{dis}}$ in der A2-Phase beziehungsweise $\bar{m} = m_{\text{ord}}$ in der B2-Phase) weist eine führende $|t|^{1-\alpha}$ -Singularität auf, die sich in Molekularfeldnäherung wegen $\alpha^{\text{MF}} = 0$ in eine Unstetigkeit der ersten Ableitung verwandelt.

Schwierigkeiten und liefert

$$m_{\text{dis}} = m_c + m_{\text{dis}}^{(1)} t + \mathcal{O}(t^2), \quad (\text{A.14})$$

mit m_c als Magnetisierung am kritischen Punkt und¹

$$m_{\text{dis}}^{(1)} = -\frac{h - 2m_c}{4}. \quad (\text{A.15})$$

¹Wie auf Seite 48 ausgeführt, betrachten wir in dieser Arbeit ohne Einschränkung immer den Übergang bei der *höheren* kritischen Temperatur, sofern \hat{H} in einem Bereich liegt, in dem \hat{T}_c (und damit natürlich auch m_c) aufgrund des „re-entrant“-Verhaltens des Phasendiagramms nicht eindeutig bestimmt ist. (vergleiche auch Fußnote 10, Seite 104).

Auch die Lösungen (A.11) der Molekularfeldgleichungen in der geordneten Phase lassen sich leicht in t entwickeln. Der Ordnungsparameter ϕ_b variiert für $t \rightarrow 0-$ wie $|t|^\beta$ mit dem Molekularfeldwert $\beta^{\text{MF}} = 1/2$ für den kritischen Exponenten β , während m_{ord} in erster Näherung linear in t ist:²

$$m_{\text{ord}} = m_c + m_{\text{ord}}^{(1)}t + \mathcal{O}(t^2), \quad (\text{A.16})$$

$$\phi_b = \phi_0|t|^{1/2} + \mathcal{O}(|t|^{3/2}). \quad (\text{A.17})$$

Explizit erhält man durch Einsetzen der obigen Entwicklungen in die Molekularfeldgleichungen (A.4,A.5) und anschließendem Koeffizientenvergleich:

$$m_{\text{ord}}^{(1)} = m_{\text{dis}}^{(1)} + K_c m_c \phi_0^2, \quad (\text{A.18})$$

$$\phi_0 = \frac{\sqrt{3}}{2K_c} \sqrt{1 - K_c m_c (h - 2m_c)}, \quad (\text{A.19})$$

mit der kritischen Kopplung $K_c < 0$. Letztere hängt wegen (A.9) mit der Magnetisierung m_c am kritischen Punkt über

$$K_c = -\frac{1}{8} \frac{1}{1 - m_c^2} \quad (\text{A.20})$$

zusammen.

²Dies läßt sich verstehen, wenn man eine Landauentwicklung von (A.1) nach Potenzen von ϕ_b und von $\Delta m = m_{\text{ord}} - m_{\text{dis}}$ durchführt. Die Größe Δm koppelt dann an ϕ_b^2 . Auch die oben diskutierte $|t|^{1-\alpha}$ -Singularität der mittleren Gleichgewichtsmagnetisierung (mit $\alpha^{\text{MF}} = 0$) kann man in diesem Rahmen leicht erklären.

Anhang B

Ein Satz über reversible Abbildungen

B.1 Symplektische Räume und Matrizen

Im folgenden geben wir einen Überblick über die elementare Theorie der symplektischen linearen Räume und Abbildungen (siehe etwa [197], Kapitel I, §5). Eine symplektische Form auf einem endlichdimensionalen Vektorraum wird durch eine schiefsymmetrische, nichtausgeartete Bilinearform definiert.

Definition B.1.1 Sei V ein Vektorraum über dem Körper K .

(i) Eine Bilinearform auf V ist eine Abbildung $s : V \times V \rightarrow K$ mit den Eigenschaften

$$s(\alpha x + \beta y, z) = \alpha s(x, z) + \beta s(y, z), \quad (\text{B.1})$$

$$s(x, \alpha y + \beta z) = \alpha s(x, y) + \beta s(x, z) \quad (\text{B.2})$$

für alle $\alpha, \beta \in K$ und $x, y, z \in V$.

(ii) Eine Bilinearform s auf V heißt schief- oder antisymmetrisch, wenn

$$s(x, y) = -s(y, x) \quad (\text{B.3})$$

für alle $x, y \in V$ gilt.

(iii) Eine Bilinearform s auf V heißt nichtausgeartet, wenn für jedes $x \in V$ mit $x \neq 0$ ein $y \in V$ mit $s(x, y) \neq 0$ existiert.

(iv) Eine schiefsymmetrische, nichtausgeartete Bilinearform s auf V nennt man symplektische Form. Ein Paar (V, s) aus einem endlichdimensionalen Vektorraum V und einer symplektischen Form s auf V heißt symplektischer Raum.

Sei K ein Körper, E_n die $n \times n$ -Einheitsmatrix über K und I_n die $2n \times 2n$ -Matrix

$$I_n = \begin{pmatrix} 0 & -E_n \\ E_n & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Auf dem Vektorraum K^{2n} definieren wir eine Bilinearform s durch

$$s_{\text{kan}}(x, y) = x^T I_n y = \sum_{i=1}^n (x_{i+n} y_i - x_i y_{i+n}) \quad (\text{B.5})$$

für $x = (x_1, \dots, x_{2n})^T \in K^{2n}$ und $y = (y_1, \dots, y_{2n})^T \in K^{2n}$. Es ist leicht zu sehen, daß s_{kan} eine symplektische Form ist. Man bezeichnet s_{kan} als *kanonische symplektische Form* auf K^{2n} und K^{2n} zusammen mit s_{kan} als *kanonischen symplektischen Raum*.

Ein grundlegender Struktursatz besagt, daß jeder symplektische Raum über dem Grundkörper K , der nicht der Nullraum ist, isometrisch zum kanonischen symplektischen Raum K^{2n} mit geeignetem $n \in \mathbb{N}$ ist (siehe zum Beispiel [197], Kapitel I, §5.2). Dabei nennt man zwei symplektische Räume isometrisch, wenn es zwischen ihnen einen mit der symplektischen Struktur verträglichen Isomorphismus gibt.

Definition B.1.2 Seien (V, s) und (V', s') zwei symplektische Räume über dem gemeinsamen Grundkörper K . Dann heißen V und V' isometrisch, wenn es eine bijektive lineare Abbildung $L: V \rightarrow V'$ gibt mit

$$s'(Lx, Ly) = s(x, y) \quad (\text{B.6})$$

für alle $x, y \in V$.

Der angesprochene Struktursatz lautet damit:

Satz B.1.1 Sei V ein symplektischer Raum über dem Körper K , der nicht der Nullraum ist ($\dim V > 0$). Dann gilt:

- (i) Die Dimension von V ist gerade ($\dim V = 2n$ mit geeignetem $n \in \mathbb{N}$).
- (ii) V ist isometrisch zum kanonischen symplektischen Raum K^{2n} .

Analog zu einer linearen Abbildung (Endomorphismus) eines endlichdimensionalen Vektorraums läßt sich auch eine Bilinearform nach Wahl einer Basis durch eine Matrix darstellen. Während die Matrizen, die eine gegebene lineare Abbildung bezüglich verschiedener Basen darstellen, durch eine Ähnlichkeitstransformation verknüpft sind, sind die entsprechenden Darstellungsmatrizen einer Bilinearform zueinander kongruent.¹ Dies möchten wir im folgenden näher erläutern.

¹Zwei $n \times n$ -Matrizen A und A' heißen *ähnlich* beziehungsweise *kongruent*, wenn es eine invertierbare Matrix $n \times n$ -Matrix B gibt mit $A' = B^{-1}AB$ beziehungsweise $A' = B^T A B$.

Basiswechsel und kongruente Matrizen

Sei K ein Körper und V ein endlichdimensionaler Vektorraum der Dimension $n > 0$. Nach Wahl einer Basis $\mathcal{B} = \{b_1, \dots, b_n\}$ von V läßt sich jede Bilinearform s auf V durch eine $n \times n$ -Matrix mit Koeffizienten aus K darstellen. Dazu definiert man die Darstellungsmatrix $S = \mathfrak{S}_{\mathcal{B}}(s)$ durch

$$S_{ij} = s(b_i, b_j), \quad 1 \leq i, j \leq n. \quad (\text{B.7})$$

Bezeichnen $\xi_1, \dots, \xi_n \in K$ und $\eta_1, \dots, \eta_n \in K$ die Koordinaten von $x, y \in V$ bezüglich \mathcal{B} , das heißt $x = \xi_1 b_1 + \dots + \xi_n b_n$ und $y = \eta_1 b_1 + \dots + \eta_n b_n$, so gilt

$$s(x, y) = \sum_{i,j=1}^n \xi_i S_{ij} \eta_j. \quad (\text{B.8})$$

Die Zuordnung $s \mapsto \mathfrak{S}_{\mathcal{B}}(s)$ ist bijektiv, so daß man, bei festgehaltener Basis, Bilinearformen mit ihren Darstellungsmatrizen identifizieren kann. Man überlegt sich leicht das folgende

Lemma B.1.1 *Eine Bilinearform eines endlichdimensionalen Vektorraums ist genau dann schiefsymmetrisch beziehungsweise nichtausgeartet, wenn ihre Darstellungsmatrix S bezüglich irgendeiner Basis schiefsymmetrisch ($S^T = -S$) beziehungsweise invertierbar ist.*

Insbesondere werden symplektische Formen durch schiefsymmetrische, invertierbare Matrizen dargestellt.

Sei $\mathcal{B}' = \{b'_1, \dots, b'_n\}$ eine weitere Basis neben \mathcal{B} und B die Matrix des Basiswechsels, d.h.

$$b'_i = \sum_{j=1}^n B_{ji} b_j, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (\text{B.9})$$

Die Matrix B ist insbesondere invertierbar und es gilt

$$b_i = \sum_{j=1}^n (B^{-1})_{ji} b'_j, \quad 1 \leq i \leq n. \quad (\text{B.10})$$

Ist s eine Bilinearform auf V , transformieren sich die Darstellungsmatrizen $S = \mathfrak{S}_{\mathcal{B}}(s)$ und $S' = \mathfrak{S}_{\mathcal{B}'}(s)$ wegen (B.7) und (B.9) gemäß

$$S' = B^T S B. \quad (\text{B.11})$$

Es ist leicht zu sehen, daß sich der Begriff der Isometrie aus Definition B.1.2 wie folgt in die Sprache der Darstellungsmatrizen übersetzt:

Lemma B.1.2 *Zwei symplektische Räume sind genau dann isometrisch, wenn die Darstellungsmatrizen ihrer symplektischen Formen (bezüglich irgendwelcher Basen) kongruent sind.*

Wegen Satz B.1.1 gibt es daher in jedem symplektischen Raum (ungleich dem Nullraum) eine Basis, bezüglich der die symplektische Form durch die Matrix I_n aus Gleichung (B.4) mit geeignetem $n \in \mathbb{N}$ dargestellt wird (insbesondere ist die Dimension des Vektorraums gerade). Weiterhin folgt nun unmittelbar die Matrizenfassung von Satz B.1.1:

Korollar B.1.1 *Sei S eine schiefsymmetrische, invertierbare $m \times m$ -Matrix mit Koeffizienten aus einem Körper K . Dann ist m gerade ($m = 2n$ mit geeignetem $n \in \mathbb{N}$) und es existiert eine invertierbare $m \times m$ -Matrix B , so daß*

$$B^T S B = I_n. \quad (\text{B.12})$$

Symplektische Abbildungen und Matrizen

In einem euklidischen Vektorraum sind diejenigen linearen Abbildungen ausgezeichnet, die das Skalarprodukt invariant lassen. Diese Abbildungen heißen orthogonal und bilden die Isometriegruppe des Raums. Analog führt man für einen Vektorraum, der mit einer symplektischen Form ausgestattet ist, die symplektischen Abbildungen ein.

Definition B.1.3 *Sei V ein Vektorraum über dem Körper K und s eine symplektische Form auf V . Eine lineare Abbildung $L : V \rightarrow V$ heißt symplektisch, falls*

$$s(Lx, Ly) = s(x, y) \quad (\text{B.13})$$

für alle $x, y \in V$ gilt.

Für Matrizen definiert man entsprechend:

Definition B.1.4 *Eine $m \times m$ -Matrix M heißt symplektisch, falls es eine schiefsymmetrische, invertierbare Matrix J gibt mit*

$$M^T J M = J. \quad (\text{B.14})$$

Wegen Korollar (B.1.1) impliziert dies insbesondere, daß m gerade ist.

In Koordinaten bezüglich irgendeiner Basis hingeschrieben besagt (B.13), daß die Darstellungsmatrizen M und J der linearen Abbildung L und der symplektischen Form s die Beziehung (B.14) erfüllen. Hiervon gilt auch die Umkehrung, wie man sich leicht klarmacht: genügt die Darstellungsmatrix M einer linearen Abbildung L des Vektorraums V der Relation (B.14) mit einer geeigneten schiefsymmetrischen, invertierbaren Matrix J , dann ist L symplektisch (bezüglich der durch die Matrix J definierten symplektischen Form auf V). Insgesamt hat man daher:

Lemma B.1.3 *Eine lineare Abbildung L ist genau dann symplektisch, wenn ihre Darstellungsmatrix bezüglich irgendeiner Basis symplektisch ist.*

Aus (B.14) folgt unmittelbar $(\det M)^2 = 1$, also ist eine symplektische Matrix (oder Abbildung) invertierbar und hat eine Determinante vom Betrag Eins. Man kann sogar zeigen:

Satz B.1.2 *Eine symplektische Matrix oder lineare Abbildung hat stets die Determinante Eins.*

Der Beweis hiervon findet sich zum Beispiel in [197], Kapitel I, §5.5.

B.2 Reversible Abbildungen und symmetrische Fixpunkte

Im folgenden sei mit $U \subset \mathbb{R}^n$ stets eine offene Teilmenge von \mathbb{R}^n bezeichnet.

Definition B.2.1

(i) *Eine Abbildung $\mathcal{R} : U \rightarrow U$ heißt Involution, wenn*

$$\mathcal{R} \circ \mathcal{R} = \text{Id}|_U, \quad (\text{B.15})$$

wobei $\text{Id}|_U$ die Identität auf U bezeichnet.

(ii) *Eine Abbildung $\mathcal{T} : U \rightarrow U$ heißt reversibel, wenn es eine Involution $\mathcal{R} : U \rightarrow U$ gibt mit*

$$\mathcal{T} \circ \mathcal{R} \circ \mathcal{T} = \mathcal{R}. \quad (\text{B.16})$$

Die Involution \mathcal{R} wird dann auch als Symmetrie von \mathcal{T} bezeichnet.

Für eine anschauliche Deutung der obigen Definition der Reversibilität siehe die Diskussion in Kapitel 4 (Seite 91f.).

Aus (B.15) und (B.16) folgt $\mathcal{R} \circ \mathcal{T} \circ \mathcal{R} \circ \mathcal{T} = \mathcal{T} \circ \mathcal{R} \circ \mathcal{T} \circ \mathcal{R} = \text{Id}|_U$. Eine reversible Abbildung ist also invertierbar und die Inverse durch

$$\mathcal{T}^{-1} = \mathcal{R} \circ \mathcal{T} \circ \mathcal{R} \quad (\text{B.17})$$

gegeben.

Wir erinnern ferner an die Definition eines periodischen Orbits. Für $i \in \mathbb{Z}$ und eine beliebige Abbildung $\mathcal{T} : U \rightarrow U$ definieren wir $\mathcal{T}^{[i]}$ als i -fache Iterierte von \mathcal{T} (falls $i \geq 0$) beziehungsweise \mathcal{T}^{-1} (falls $i < 0$ und \mathcal{T} invertierbar ist):

$$\mathcal{T}^{[i]} = \begin{cases} \underbrace{\mathcal{T} \circ \dots \circ \mathcal{T}}_{i\text{-mal}}, & \text{falls } i > 0, \\ \text{Id}|_U & \text{falls } i = 0, \\ \underbrace{\mathcal{T}^{-1} \circ \dots \circ \mathcal{T}^{-1}}_{i\text{-mal}}, & \text{falls } i < 0. \end{cases} \quad (\text{B.18})$$

Ein *periodischer Orbit der Periode p* (oder *p -Zyklus*) besteht aus einer Menge $\omega = \{\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{p-1}\} \subset U$ von p Punkten mit

$$\mathbf{x}_i = \mathcal{T}^{[i]}(\mathbf{x}_0), \quad i = 1, \dots, p-1, \quad \text{und} \quad \mathcal{T}(\mathbf{x}_{p-1}) = \mathbf{x}_0. \quad (\text{B.19})$$

Ein periodischer Orbit der Periode $p = 1$ heißt Fixpunkt. Ist $\{\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{p-1}\}$ ein periodischer Orbit, so ist jedes \mathbf{x}_i , $i = 0, \dots, p-1$, ein Fixpunkt von $\mathcal{T}^{[p]}$. In der Theorie der reversiblen Abbildungen spielen symmetrische periodische Orbits und Fixpunkte eine ausgezeichnete Rolle [163]. Ein symmetrischer Fixpunkt \mathbf{x}_0 ist ein Fixpunkt von \mathcal{T} , der zugleich Fixpunkt von \mathcal{R} ist:

$$\mathcal{T}(\mathbf{x}_0) = \mathbf{x}_0 = \mathcal{R}(\mathbf{x}_0). \quad (\text{B.20})$$

Die Verallgemeinerung auf beliebige periodische Orbits lautet (vergleiche [162], Abschnitt 1.2.3):

Definition B.2.2 Sei $\mathcal{T} : U \rightarrow U$ eine reversible Abbildung mit Symmetrie \mathcal{R} . Ein p -Zyklus $\omega = \{\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{p-1}\}$ von \mathcal{T} heißt symmetrischer periodischer Orbit, wenn ω invariant unter \mathcal{R} ist:

$$\mathcal{R}(\omega) = \omega. \quad (\text{B.21})$$

B.3 Der Satz

Wir formulieren nun das zentrale Ergebnis dieses Anhangs:

Satz B.3.1 Sei $U \subset \mathbb{R}^{2n}$ offen und $\mathcal{T} : U \rightarrow U$ eine reversible Abbildung mit Symmetrie \mathcal{R} . Ferner sei $\{\mathbf{x}_0, \dots, \mathbf{x}_{p-1}\} \subset U$, $\mathbf{x}_i = \mathcal{T}^{[i]}(\mathbf{x}_0)$, $i = 0, \dots, p-1$, ein symmetrischer periodischer Orbit von \mathcal{T} . Ist \mathcal{T} differenzierbar und gilt $\det D\mathcal{T}(\mathbf{x}_i) > 0$, dann ist $D\mathcal{T}(\mathbf{x}_i)$ eine symplektische Matrix.

Bemerkung: Die Bedingung an die Determinante bedeutet, daß \mathcal{T} (zumindest lokal in der Umgebung des symmetrischen Fixpunkts beziehungsweise periodischen Orbits) eine *orientierungstreue* Abbildung ist. Ohne die Voraussetzung der Positivität der Determinante wäre der Satz falsch, da jede (lineare) symplektische Abbildung gemäß Satz B.1.2 die Determinante Eins hat und daher immer orientierungstreu ist, während eine reversible Abbildung auch orientierungsumkehrend sein kann.

Beweis des Satzes

Sei $i \in \{0, \dots, p-1\}$, $\det D\mathcal{T}(\mathbf{x}_i) > 0$ und $D = D\mathcal{T}(\mathbf{x}_i)$. Es ist zu zeigen, daß eine invertierbare, schiefsymmetrische $2n \times 2n$ -Matrix J existiert mit

$$D^T J D = J. \quad (\text{B.22})$$

Für ein beliebiges $m \in \mathbb{Z}$ folgt aus (B.15) und (B.17): $\mathcal{T}^{[-m]} = \mathcal{R} \circ \mathcal{T}^{[m]} \circ \mathcal{R}$, oder

$$\mathcal{R} \circ \mathcal{T}^{[m]} \circ \mathcal{R} \circ \mathcal{T}^{[m]} = \text{Id}|_U. \quad (\text{B.23})$$

Nach Definition (B.2.2) existiert ein $j \in \{0, \dots, p-1\}$, so daß

$$\mathcal{R}(\mathbf{x}_i) = \mathbf{x}_j. \quad (\text{B.24})$$

Es sei $\tilde{\mathcal{R}} = \mathcal{R} \circ \mathcal{T}^{[j-i-1]}$. Wählt man $m = j - i$ in (B.23), so folgt

$$\tilde{\mathcal{R}} \circ \mathcal{T} \circ \tilde{\mathcal{R}} \circ \mathcal{T} = \text{Id}|_U. \quad (\text{B.25})$$

Bildet man die Ableitung an der Stelle \mathbf{x}_i auf beiden Seiten der obigen Gleichung und berücksichtigt, daß wegen

$$\tilde{\mathcal{R}}(\mathcal{T}(\mathbf{x}_i)) = \mathcal{R}(\mathcal{T}^{[j]}(\mathbf{x}_0)) = \mathcal{R}(\mathbf{x}_j) = \mathbf{x}_i, \quad (\text{B.26})$$

so erhält man mit $Q = D\tilde{\mathcal{R}}(\mathcal{T}(\mathbf{x}_i))$:

$$QDQD = E_{2n}, \quad (\text{B.27})$$

oder

$$D^{-1} = QDQ. \quad (\text{B.28})$$

Um nun ein J wie nach (B.22) gefordert zu konstruieren, gehen wir von der *Jordan-Chevalley-Zerlegung* von D aus (siehe [198], Kapitel 8, §5).

1. Schritt

Spektrale Eigenschaften von D , Jordan-Chevalley-Zerlegung.

Jede Matrix, deren charakteristisches Polynom zerfällt, kann gemäß der Jordan-Chevalley-Zerlegung eindeutig in einen diagonalisierbaren und einen nilpotenten Anteil zerlegt werden. Wendet man dies auf D an, so existieren eindeutig bestimmte Matrizen H und N mit

$$D = H + N, \quad (\text{B.29})$$

und den Eigenschaften:

- (i) H ist (über \mathbb{C}) diagonalisierbar und hat die gleichen Eigenwerte wie D .
- (ii) N ist nilpotent, es existiert also ein eindeutiges $l \in \mathbb{N}$ mit

$$N^{l-1} \neq 0 \text{ und } N^l = 0. \quad (\text{B.30})$$

- (iii) H und N vertauschen:

$$NH = HN. \quad (\text{B.31})$$

Wenn D invertierbar ist, dann ist dies auch H . Außerdem vertauscht N mit H^{-1} , wie man durch Multiplikation der beiden Seiten von (B.31) mit H^{-1} sieht.

Behauptung B.3.1 *Es gilt:*

$$H^{-1} = QHQ, \quad (\text{B.32})$$

$$0 = M + M_Q + MM_Q, \quad (\text{B.33})$$

mit

$$M = H^{-1}N \quad \text{und} \quad M_Q = QMQ. \quad (\text{B.34})$$

Man beachte, daß mit N auch M nilpotent ist, da H^{-1} und N vertauschen. Insbesondere gilt $M^l = 0$.

Beweis. Setzt man die Zerlegung (B.29) in (B.28) ein, so erhält man

$$(H + N)^{-1} = QHQ + QNQ. \quad (\text{B.35})$$

Die linke Seite kann wie folgt umgeformt werden:

$$(H + N)^{-1} = H^{-1}(E_{2n} + M)^{-1} = H^{-1} + H^{-1} \sum_{k=1}^{l-1} (-1)^k M^k. \quad (\text{B.36})$$

Weiterhin ist $H^{-1} \sum_{k=1}^{l-1} (-1)^k M^k$ nilpotent und vertauscht mit H^{-1} (da H und H^{-1} mit N vertauschen). Andererseits ist mit H auch QHQ diagonalisierbar und vertauscht mit QNQ . Wegen der Eindeutigkeit der Jordan-Chevalley-Zerlegung folgt daher aus (B.35) und (B.36):

$$H^{-1} = QHQ, \quad H^{-1}(E_{2n} + M)^{-1} - H^{-1} = QNQ. \quad (\text{B.37})$$

Mit der ersten Gleichung ist (B.32) bewiesen. Multipliziert man die zweite Gleichung von links mit $(E_{2n} + M)H$ und benutzt $HQ = QH^{-1}$, so erhält man (B.33). \square

Da H invertierbar ist, sind alle Eigenwerte von H ungleich Null. Es bezeichne $\text{Eig}(H, \lambda)$ den Eigenraum von H zum Eigenwert $\lambda \neq 0$.

Behauptung B.3.2 *Es gilt:*

- (i) *Ist v ein Eigenvektor von H zum Eigenwert λ , so ist Qv ein Eigenvektor zum Eigenwert λ^{-1} . Insbesondere ist mit jedem Eigenwert $\lambda \neq \pm 1$ von H (und D , da H und D das gleiche Spektrum haben) auch λ^{-1} ein Eigenwert gleicher Vielfachheit von H (und D).*
- (ii) *Die Eigenräume von H sind invariant unter N .*

Beweis. Sei $v \neq 0$ Eigenvektor von H zum Eigenwert λ : $Hv = \lambda v$. Da die Involution \mathcal{R} definitionsgemäß invertierbar ist (mit $\mathcal{R}^{-1} = \mathcal{R}$), gilt dies auch für $\tilde{\mathcal{R}}$. Daher ist die Matrix Q als Differential von $\tilde{\mathcal{R}}$ an der Stelle $\mathcal{T}(\mathbf{x}_i)$ invertierbar, und es folgt $Qv \neq 0$ und weiterhin mit (B.32):

$$HQv = QH^{-1}v = \lambda^{-1}Qv. \quad (\text{B.38})$$

Also ist Qv Eigenvektor zum Eigenwert λ^{-1} . Wegen $NH = HN$ gilt

$$HNv = NHv = \lambda Nv. \quad (\text{B.39})$$

Für $Nv \neq 0$ ist Nv folglich Eigenvektor zum Eigenwert λ , liegt also im Eigenraum zum Eigenwert λ . Falls $Nv = 0$, gehört Nv trivialerweise zum Eigenraum zum Eigenwert λ . \square

Wegen obiger Behauptung wirken D , M und Q invariant auf den Teilräumen $\mathcal{U}_\lambda = \text{Eig}(H, \lambda) \oplus \text{Eig}(H, \lambda^{-1})$ von \mathbb{R}^{2n} , wo $\lambda \neq \pm 1$ ein Eigenwert von D ist. Außerdem sind natürlich auch eventuell existierende Eigenräume $\text{Eig}(+1, \lambda)$ und $\text{Eig}(-1, \lambda)$ zu Eigenwerten $\lambda = \pm 1$ invariant. Insgesamt sind daher D , M und Q ähnlich zu Blockdiagonalmatrizen, wobei die zu den Teilräumen \mathcal{U}_λ gehörigen Diagonaleinträge $2\nu_\lambda \times 2\nu_\lambda$ -Matrizen D_λ , M_λ und Q_λ sind, mit $\nu_\lambda = \dim \text{Eig}(H, \lambda) = \dim \text{Eig}(H, \lambda^{-1})$. Die den Eigenräumen $\text{Eig}(\pm 1, \lambda)$ zugeordneten Einträge (sofern vorhanden) bezeichnen wir mit D_\pm , M_\pm und Q_\pm . Hierbei handelt es sich jeweils um $n_+ \times n_+$ - beziehungsweise $n_- \times n_-$ -Matrizen.

Im folgenden behandeln wir zunächst die zu den Eigenwerten $\lambda \neq \pm 1$ gehörigen Teilräume \mathcal{U}_λ .

2. Schritt

Existenz einer invarianten symplektischen Form in $\text{Eig}(H, \lambda) \oplus \text{Eig}(H, \lambda^{-1})$, mit $\lambda \neq \pm 1$ Eigenwert von H .

Behauptung B.3.3 *Es gilt $M_\lambda^2 = 0$.*

Beweis. Wie man sich leicht klarmacht, bleibt die Beziehung (B.33) auch im invarianten Teilraum \mathcal{U}_λ gültig. Man hat also

$$0 = M_\lambda + M_{Q_\lambda} + M_\lambda M_{Q_\lambda}, \quad (\text{B.40})$$

mit $M_{Q_\lambda} = Q_\lambda M_\lambda Q_\lambda$. Mit der Nilpotenz von M_λ (das heißt $M_\lambda^l = 0$) folgt hieraus

$$M_{Q_\lambda} = -M_\lambda (E_{2\nu_\lambda} + M_\lambda)^{-1} = \sum_{k=1}^{l-1} (-1)^k M_\lambda^k \quad (\text{B.41})$$

Wegen Behauptung B.3.2 bildet Q_λ den Eigenraum $\text{Eig}(H, \lambda)$ auf den Eigenraum $\text{Eig}(H, \lambda^{-1})$ ab und kann daher in der Blockmatrizenform

$$Q_\lambda = \begin{pmatrix} & Q_\lambda^{(1)} \\ Q_\lambda^{(2)} & \end{pmatrix} \quad (\text{B.42})$$

geschrieben werden, wobei $Q_\lambda^{(1)}$ und $Q_\lambda^{(2)}$ $\nu_\lambda \times \nu_\lambda$ Matrizen sind. Ähnlich hat M_λ die Darstellung

$$M_\lambda = \begin{pmatrix} & M_\lambda^{(1)} \\ M_\lambda^{(2)} & \end{pmatrix}, \quad (\text{B.43})$$

mit geeigneten $\nu_\lambda \times \nu_\lambda$ Matrizen $M_\lambda^{(1)}$ und $M_\lambda^{(2)}$. Für $k = 0, 1, 2, \dots$ folgt für die geraden beziehungsweise ungeraden Potenzen von M_λ :

$$M_\lambda^{2k} = \begin{pmatrix} (P_\lambda^{(1)})^k & \\ & (P_\lambda^{(2)})^k \end{pmatrix} \quad (\text{B.44})$$

und

$$M_\lambda^{2k+1} = \begin{pmatrix} & (P_\lambda^{(1)})^k M_\lambda^{(1)} \\ (P_\lambda^{(2)})^k M_\lambda^{(2)} & \end{pmatrix}, \quad (\text{B.45})$$

mit $P_\lambda^{(1)} = M_\lambda^{(1)} M_\lambda^{(2)}$ und $P_\lambda^{(2)} = M_\lambda^{(2)} M_\lambda^{(1)}$. Sei nun zunächst l gerade: $l = 2m$, mit $m = 1, 2, \dots$. Dann erhält man nach einfacher Rechnung

$$M_{Q_\lambda} = \sum_{k=1}^{l-1} (-1)^k M_\lambda^k = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^{m-1} (P_\lambda^{(1)})^k & -\sum_{k=0}^{m-1} (P_\lambda^{(1)})^k M_\lambda^{(1)} \\ -\sum_{k=0}^{m-1} (P_\lambda^{(2)})^k M_\lambda^{(2)} & \sum_{k=1}^{m-1} (P_\lambda^{(2)})^k \end{pmatrix}. \quad (\text{B.46})$$

Völlig analog leitet man für l ungerade ($l = 2m + 1$ mit $m = 0, 1, 2, \dots$) her:

$$M_{Q_\lambda} = \sum_{k=1}^{l-1} (-1)^k M_\lambda^k = \begin{pmatrix} \sum_{k=1}^m (P_\lambda^{(1)})^k & -\sum_{k=0}^{m-1} (P_\lambda^{(1)})^k M_\lambda^{(1)} \\ -\sum_{k=0}^{m-1} (P_\lambda^{(2)})^k M_\lambda^{(2)} & \sum_{k=1}^m (P_\lambda^{(2)})^k \end{pmatrix}. \quad (\text{B.47})$$

Andererseits ist aber

$$M_{Q_\lambda} = Q_\lambda M_\lambda Q_\lambda = \begin{pmatrix} & Q_\lambda^{(1)} M_\lambda^{(2)} Q_\lambda^{(1)} \\ Q_\lambda^{(2)} M_\lambda^{(1)} Q_\lambda^{(2)} & \end{pmatrix}. \quad (\text{B.48})$$

Für gerades l folgt mit (B.46)

$$\sum_{k=0}^{m-1} \left(P_\lambda^{(1)}\right)^k = \sum_{k=0}^{m-1} \left(P_\lambda^{(2)}\right)^k = 0, \quad (\text{B.49})$$

so daß man schließlich

$$M_{Q_\lambda} = \begin{pmatrix} & -M_\lambda^{(1)} \\ -M_\lambda^{(1)} & \end{pmatrix} = -M_\lambda \quad (\text{B.50})$$

erhält. Mit (B.40) impliziert dies aber $M_\lambda^2 = 0$. Für ungerades $l = 2m + 1$ leitet man analog zu oben her:

$$\sum_{k=1}^m \left(P_\lambda^{(1)}\right)^k = \sum_{k=1}^m \left(P_\lambda^{(2)}\right)^k = 0. \quad (\text{B.51})$$

Da M_λ nilpotent ist mit $M_\lambda^l = 0$, gilt

$$\left(P_\lambda^{(1)}\right)^m M_\lambda^{(1)} = \left(P_\lambda^{(2)}\right)^m M_\lambda^{(1)} = 0. \quad (\text{B.52})$$

Daher hat man weiter

$$\sum_{k=1}^{m-1} \left(P_\lambda^{(1)}\right)^k M_\lambda^{(1)} = -\left(P_\lambda^{(1)}\right)^m M_\lambda^{(1)} = 0 \quad (\text{B.53})$$

und analog $\sum_{k=1}^{m-1} \left(P_\lambda^{(2)}\right)^k M_\lambda^{(2)} = 0$. Aus (B.47) folgt dann wiederum $M_{Q_\lambda} = -M_\lambda$ und damit $M_\lambda^2 = 0$. \square

Wegen $M_\lambda^2 = 0$ ist außerdem M_λ ähnlich zu einer Blockdiagonalmatrix mit Einträgen, die entweder Null sind oder aus nilzyklischen 2×2 -Matrizen der Form $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ bestehen (siehe [198], Kapitel 8, §5). Nach dem Jordanschen Normalformensatz, angewandt auf D_λ , gibt es daher eine invertierbare Matrix B_λ , mit deren Hilfe D_λ in die folgende Blockdiagonalgestalt gebracht werden kann:

$$B_\lambda^{-1} D_\lambda B_\lambda = \begin{pmatrix} \lambda E_{n_1} & & & \\ & Z(\lambda, n_2) & & \\ & & \lambda^{-1} E_{n'_1} & \\ & & & Z(\lambda^{-1}, n'_2) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.54})$$

Dabei ist $n_1 + n_2 = n'_1 + n'_2 = \nu_\lambda$, und für $\mu \in \mathbb{C}$ und $k \in \mathbb{N}$ bestehen die Blockdiagonalmatrizen $Z(\mu, k)$ aus 2×2 -Jordaneinträgen:

$$Z(\mu, k) = \text{Diag}(\underbrace{X_\mu, \dots, X_\mu}_{k\text{-mal}}), \quad (\text{B.55})$$

mit

$$X_\mu = \begin{pmatrix} \mu & 1 \\ 0 & \mu \end{pmatrix}. \quad (\text{B.56})$$

Unter Benutzung von Behauptung B.3.2 folgt man $n_2 = n'_2$, und daraus wiederum $n_1 = n'_1$. Es sei

$$Y_\lambda = \begin{pmatrix} 0 & -\lambda^2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.57})$$

Dann ist

$$X_\lambda^T Y_\lambda X_{\lambda^{-1}} = Y_\lambda. \quad (\text{B.58})$$

Mit der Definition

$$J(\lambda, n_2) = \text{Diag}(\underbrace{Y_\lambda, \dots, Y_\lambda}_{n_2\text{-mal}}) \quad (\text{B.59})$$

und der antisymmetrischen, nichtentarteten (invertierbaren) Blockmatrix

$$J_\lambda = (B_\lambda^{-1})^T \left(\begin{array}{c|c} \begin{array}{|c|c|} \hline E_{n_1} & \\ \hline \hline & J(\lambda, n_2)^T \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline -E_{n_1} & \\ \hline \hline & -J(\lambda, n_2) \\ \hline \end{array} \\ \hline \end{array} \right) B_\lambda^{-1}. \quad (\text{B.60})$$

erhält man aus (B.54) und (B.58):

$$D_\lambda^T J_\lambda D_\lambda = J_\lambda. \quad (\text{B.61})$$

Damit wurde die Existenz einer unter D_λ invarianten symplektischen Form gezeigt.

Insgesamt liefert die obige Konstruktion eine invariante symplektische Form auf der direkten Summe aller Teilräume \mathcal{U}_λ , die zu Eigenwerten $\lambda \neq \pm 1$ gehören. Natürlich könnte D auch die Eigenwerte $+1$ oder -1 haben. Diesem Spezialfall wenden wir uns nun zu.

3. Schritt

Existenz einer invarianten symplektischen Form in $\text{Eig}(H, +1)$ und $\text{Eig}(H, -1)$.

Die obige Argumentation, die zu (B.3) geführt hat, läßt sich analog für D_\pm , M_\pm und Q_\pm (vergleiche Seite 178) nachvollziehen. Es gibt also geeignete invertierbare Matrizen B_+ und B_- mit

$$B_+^{-1} M_+ B_+ = \text{Diag}(\underbrace{1, \dots, 1}_{n_1^+ \text{-mal}}, \underbrace{X_1, \dots, X_1}_{n_2^+ \text{-mal}}) \quad (\text{B.62})$$

$$B_-^{-1} M_- B_- = \text{Diag}(\underbrace{-1, \dots, -1}_{n_1^- \text{-mal}}, \underbrace{X_{-1}, \dots, X_{-1}}_{n_2^- \text{-mal}}). \quad (\text{B.63})$$

Da $\text{Det} D > 0$ gilt,² muß n_1^- , wie man sich leicht überlegt, gerade sein. Dies impliziert aber, daß auch n_1^+ gerade ist: D ist nämlich eine $2n \times 2n$ -Matrix und alle zu Eigenwerten $\lambda \neq \pm 1$ gehörigen Teilräume \mathcal{U}_λ haben nach Konstruktion gerade Dimensionen $2\nu_\lambda$ (siehe oben).

Man definiert nun schiefsymmetrische und invertierbare Blockmatrizen

$$J_\pm = \text{Diag}(C_\pm, \underbrace{I, \dots, I}_{n_2^\pm \text{-mal}}), \quad (\text{B.64})$$

mit

$$C_\pm = \begin{pmatrix} & -E_{n_1^\pm/2} \\ E_{n_1^\pm/2} & \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad I = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.65})$$

Unter Verwendung von (B.62, B.63) rechnet man explizit nach:

$$D_+^T J_+ D_+ = J_+ \quad \text{und} \quad D_-^T J_- D_- = J_-. \quad (\text{B.66})$$

Also sind die Matrizen D_\pm symplektisch. Dies vervollständigt den Beweis von Satz B.3. \square

²An dieser Stelle machen wir zum einzigen Mal von der im Satz vorausgesetzten Positivität der Funktionaldeterminante, das heißt der „lokalen Orientierungstreue“, Gebrauch.

Literaturverzeichnis

- [1] K. Binder, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 8, S. 1–144 (Academic Press, London, 1983).
- [2] H.W. Diehl und S. Dietrich, in *Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics)*, P. Grosse (Hrsg.), Band XXV, S. 39–52, (Vieweg, Braunschweig, 1985).
- [3] H.W. Diehl, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 10, S. 75–267 (Academic Press, London, 1986).
- [4] H.W. Diehl, *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 3503–3523 (1997).
- [5] M.N. Barber, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 8, S. 145–266 (Academic Press, London, 1983).
- [6] K. Binder, *Ferroelectrics* **73**, 43–67 (1987).
- [7] V. Privman (Hrsg.), *Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems*, World Scientific, 1990.
- [8] M. Krech, *The Casimir Effect in Critical Systems*, World Scientific, Singapur, 1994.
- [9] H.W. Diehl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 466–471 (1994).
- [10] Theodore W. Burkhardt und H.W. Diehl, *Phys. Rev. B* **B50**, 3894–3898 (1994).
- [11] L. Mailänder, H. Dosch, J. Peisl und R.L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2527–2530 (1990).

- [12] H. Dosch, L. Mailänder, R.L. Johnson und J. Peisl, *Surf. Sci.* **279**, 367–379 (1992).
- [13] H. Dosch, *Int. J. Mod. Phys. B* **6**, 2773–2808 (1992).
- [14] H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent X-ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Modern Physics, Band 126 (Springer, Heidelberg, 1992).
- [15] F. Schmid, *Z. Phys. B* **91**, 77–91 (1993).
- [16] P.A. Dowben und A. Miller (Hrsg.), *Surface Segregation Phenomena*, CRC Press, Boston, 1990.
- [17] D. Voges, E. Taglauer, H. Dosch und J. Peisl, *Surf. Sci.* **269/270**, 1142–1146 (1992).
- [18] H. Dosch, private Mitteilung (Essen, 1997).
- [19] R. Drautz, H. Reichert, M. Fähnle, H. Dosch und J.M. Sanchez, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 236102/1–4 (2001).
- [20] Y. Teraoka, *Solid State Commun.* **63**, 607–610 (1987).
- [21] Y. Teraoka, *Surf. Rev. Lett.* **5/6**, 1791–1809 (1996).
- [22] M. Polak und L. Rubinovich, *Surf. Sci. Rep.* **38**, 127–194 (2000).
- [23] Anja Drewitz, Diplomarbeit (Universität GH Essen, Juni 1996).
- [24] Anja Drewitz, Reinhard Leidl, Theodore W. Burkhardt und H.W. Diehl, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1090–1093 (1997).
- [25] D.B. Abraham und P.J. Upton, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2541–2544 (2000).
- [26] A.G. Khachaturyan, *Prog. Mater. Sci.* **22**, 1–150 (1978).
- [27] A.G. Khachaturyan, *Prog. Mater. Sci.* **29**, 1–138 (1985).
- [28] F. Ducastelle, *Order and Phase Stability in Alloys*, North Holland, Amsterdam, 1991.
- [29] V. G. Vaks, *JETP Lett.* **73**, 237–241 (2001).
- [30] V. G. Vaks, eingereicht bei *JETP Lett.*, siehe <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0205573> (2002).

- [31] H.W. Diehl und S. Dietrich, *Phys. Lett* **80A**, 408–412 (1980).
- [32] H.W. Diehl und S. Dietrich, *Z. Phys. B* **42**, 65–86 (1981) und Erratum, *B* **43**, 281 (1981).
- [33] S. Dietrich und H.W. Diehl, *Z. Phys. B* **43**, 315–320 (1981).
- [34] H.W. Diehl und S. Dietrich, *Phys. Rev. B* **24**, 2878–2880 (1981).
- [35] H.W. Diehl und S. Dietrich, *Z. Phys. B* **50**, 117–129 (1983).
- [36] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [37] P. Calmettes, I. Laguës und C. Laj, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 478–480 (1972).
- [38] R. F. Chang, H. Burstyn und J. V. Sengers, *Phys. Rev. A* **19**, 866–882 (1979).
- [39] D. Beysens, A. Bourgou und P. Calmettes, *Phys. Rev. A* **26**, 3589–3609 (1982).
- [40] L. M. Corliss, A. Delapalme, J.M. Hastings, H.Y. Lau und R. Nathans, *J. Appl. Phys.* **40**, 1278 (1969).
- [41] O. W. Dietrich *J. Appl. Phys.* **41**, 1437 (1970).
- [42] J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich, W. Kunmann und L. Passell, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 741–744 (1971).
- [43] A. Tucciarone, H. Y. Lau, L. M. Corliss, A. Delapalme und J. M. Hastings, *Phys. Rev. B* **4**, 3206–3245 (1971).
- [44] F.M. Gasparini und I. Rhee, in *Progress in Low Temperature Physics*, D.F. Brewer (Hrsg.), Band XIII, S. 1–90 (North Holland, Amsterdam, 1992).
- [45] R.B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1479–1482 (1970).
- [46] L.P. Kadanoff, in *Proceedings of the Enrico Fermi Summer School of Physics, Varenna 1970*, M.S. Green (Hrsg.), S. 100–117 (Academic Press, London, 1971).
- [47] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3892–3897 (1965).
- [48] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3898–3905 (1965).

- [49] R.B. Griffiths *Phys. Rev.* **158**, 176–187 (1967).
- [50] A. Hankey und H.E. Stanley, *Phys. Rev. B* **6**, 3515–3542 (1972).
- [51] K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174–3183 (1971).
- [52] K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3184–3205 (1971).
- [53] F. Wegner, *Phys. Rev. B* **5**, 4529–4536 (1972).
- [54] S. Ma, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 589–614 (1973).
- [55] K.G. Wilson und J.B. Kogut, *Phys. Rep.* **12C**, 75–199 (1974).
- [56] K.G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773–840 (1975).
- [57] D.J. Wallace und R.K.P. Zia, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1–85 (1978).
- [58] H.E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 589–592 (1968).
- [59] H.E. Stanley, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und M.S. Green (Hrsg.), Band 3, S. 485–567 (Academic Press, London, 1974).
- [60] H.E. Stanley, *Phys. Rev.* **176**, 718–722 (1968).
- [61] T.H. Berlin und M. Kac, *Phys. Rev.* **86**, 821–835 (1952).
- [62] P.G. de Gennes, *Phys. Lett.* **38A**, 339–340 (1972).
- [63] R. Balian und G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 544–546 (1973).
- [64] A. Liu und M.E. Fisher, *Physica A* **156**, 35–76 (1989).
- [65] G.S. Pawley, R.H. Swendsen, D.J. Wallace und K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **29**, 4030–4040 (1984).
- [66] A.M. Ferrenberg und D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **44**, 5081–5091 (1991).
- [67] C.F. Baillie, R. Gupta, K.A. Hawick und G.S. Pawley, *Phys. Rev. B* **45**, 10438–10453 (1992).
- [68] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (3. Auflage), Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [69] R.B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 623–624 (1965).
- [70] R.B. Griffiths, *J. Chem. Phys.* **43**, 1958 (1965).

- [71] M.E. Fisher, in *Lecture Notes in Physics*, Band 186, F.J.W. Hahne (Hrsg.), *Critical Phenomena*, S. 1–139 (Springer, Berlin, 1983).
- [72] B. Simon, *Functional Integration and Quantum physics* (Pure and Applied Mathematics, a Series of Monographs and Textbooks, Band 86), Academic Press, New York, 1979.
- [73] J. Glimm und A. Jaffe, *Quantum Physics: A Functional Integral Point of View* (2. Auflage), Springer, New York, 1987.
- [74] E. Brezin, J.C. Guillou und J. Zinn-Justin, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und M.S. Green (Hrsg.), Band 6, S. 125–247 (Academic Press, London, 1976).
- [75] D.J. Amit, *Field Theory, The Renormalization Group, and Critical Phenomena* (2. Auflage), World Scientific, Singapur, 1984.
- [76] D.P. Landau und K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [77] D. Ruelle, *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, Benjamin, New York, 1969.
- [78] R.B. Griffiths, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und M.S. Green (Hrsg.), Band 1, S. 7–109 (Academic Press, London, 1972).
- [79] M.E. Fisher und G. Caginalp, *Commun. Math. Phys.* **56**, 11–56 (1977).
- [80] G. Caginalp und M.E. Fisher, *Commun. Math. Phys.* **65**, 247–280 (1979).
- [81] K. Binder und P.C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **6**, 3461–3487 (1972).
- [82] T.C. Lubensky und M.H. Rubin, *Phys. Rev. B* **12**, 3885–3901 (1975).
- [83] K. Binder und D.P. Landau, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 318–321 (1984).
- [84] M. Kikuchi und Y. Okabe, *Prog. Theor. Phys.* **73**, 32–40 (1985).
- [85] D.P. Landau und K. Binder, *Phys. Rev. B* **41**, 4633–4645 (1990).
- [86] C. Ruge, S. Dunkelmann, F. Wagner und J. Wulf, *J. Stat. Phys.* **73**, 293–317 (1993).

- [87] Kerson Huang, *Statistical Mechanics* (2. Auflage), Wiley, New York, 1987.
- [88] M. Pleimling und W. Selke, *Eur. Phys. J. B* **1**, 385–391 (1998).
- [89] C.N. Yang, *Phys. Rev.* **85**, 808–816 (1952).
- [90] D.P. Landau und K. Binder, *Phys. Rev. B* **41**, 4786–4788 (1990).
- [91] A.J. Bray und M.A. Moore, *J. Phys. A* **10**, 1927–1962 (1977).
- [92] H.W. Diehl und M. Smock, *Phys. Rev. B* **47**, 5841–5848 (1993) und Erratum, *B* **48**, 6740 (1993).
- [93] P. M. Chaikin und T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [94] A. Pelizzola, private Mitteilung (Essen, Februar 1996).
- [95] T. Wolfram, R.E. Dewames, W.F. Hall und P.W. Palmberg, *Surf. Sci.* **28**, 45–60 (1971).
- [96] R.J. Celotta, D.T. Pierce, G.-C. Wang, S.D. Bader und G.P. Felcher, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 728–731 (1979).
- [97] D. Weller, S.F. Alvarado, W. Gudat, K. Schröder und M. Campagna, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1555–1558 (1985).
- [98] B. Dauth, W. Dürr und S.F. Alvarado *Surf. Sci.* **189/190**, 729–735 (1987).
- [99] C. Rau und S. Eichner, *Phys. Rev. B* **34**, 6347–6350 (1986).
- [100] C. Rau und M. Robert, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2714–2717 (1987).
- [101] L. Sigl und W. Fenzl, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2191–2194 (1986).
- [102] W. Helbing, B. Dünweg, K. Binder und D. P. Landau, *Z. Phys. B* **80**, 401–413 (1990).
- [103] B. Dünweg, private Mitteilung (November 1997).
- [104] B. Dünweg und K. Binder, *Phys. Rev. B* **36**, 6935–6952 (1987).
- [105] S.M. Allen und J.W. Cahn, *Acta Metall.* **24**, 425–437 (1976).
- [106] M.E. Fisher, *Physica A* **172**, 77–86 (1991).

- [107] B. Predel, in Landolt-Börnstein, Neue Serie, Gruppe IV, Band 5, *Phasengleichgewichte, kristallographische und thermodynamische Daten binärer Legierungen*, Teilband a (O. Madelung, Hrsg.), Springer, Berlin, 1991.
- [108] B. Legrand, G. Tréglia und F. Ducastelle, *Phys. Rev. B* **41**, 4422–4434 (1990).
- [109] F. Ducastelle, B. Legrand und G. Tréglia, *Prog. Theor. Phys. Supp.* **101**, 159–180 (1990).
- [110] R. Monnier, *Philos. Mag. B* **75**, 67–144 (1997).
- [111] M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **176**, 257–272 (1968).
- [112] TESLA Technical Design Report, Teil V, DESY, März 2001, siehe <http://tesla.desy.de/tdr/>.
- [113] Visions of Science: The BESSY SASE-FEL in Berlin-Adlershof, 2001, siehe <http://mosel.exp.bessy.de/publications/01.felscientific/>.
- [114] S. Dietrich und A. Haase, *Phys. Rep.* **260**, 1–138 (1995).
- [115] F. Schmid und K. Binder, *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 3569–3588 (1992).
- [116] F. Schmid und K. Binder, *Phys. Rev. B* **46**, 13553–13564 (1992).
- [117] F. Schmid und K. Binder, *Phys. Rev. B* **46**, 13565–13570 (1992).
- [118] D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **16**, 4164–4170 (1977).
- [119] U. Ritschel und P. Czerner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3645–3548 (1996).
- [120] A. Ciach und U. Ritschel, *Nuc. Phys. B* **489** [FS], 653–678 (1997).
- [121] P. Czerner und U. Ritschel, *Int. J. Mod. Phys. B* **11**, 2075–2091 (1997).
- [122] P. Czerner und U. Ritschel, *Physica A* **237**, 240–256 (1997).
- [123] A. Malik, A. Drzewiński und A. Ciach, *Phys. Rev. E* **64**, 26123/1–7 (2001).
- [124] J.-C. Tolédano und P. Tolédano, *The Landau Theory of Phase Transitions: Application to Structural, Incommensurate, Magnetic, and Liquid Crystal Systems*, World Scientific, Singapur, 1987.

- [125] W. Selke, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 15, S. 1–72 (Academic Press, London, 1992).
- [126] D. R. Nelson und M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **11**, 1030–1039 (1975).
- [127] D. M. Kroll und G. Gompper, *Phys. Rev. B* **36**, 7078–7090 (1987).
- [128] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 583–600 (1983).
- [129] R. B. Griffiths und J. C. Wheeler, *Phys. Rev. A* **2**, 1047–1064 (1970).
- [130] Y. Achiam und Y. Imry, *Phys. Rev. B* **12**, 2768–2776 (1975).
- [131] V. A. Alessandrini, H.J. de Vega und F. Schaposnik, *Phys. Rev. B* **10**, 3906–3912 (1974).
- [132] V. A. Alessandrini, H.J. de Vega und F. Schaposnik, *Phys. Rev. B* **12**, 5034–5042 (1975).
- [133] Y. Achiam *J. Phys.: Solid State Phys.* **10**, 1491–1509 (1977).
- [134] J. Reichl, Diplomarbeit (Universität München, August 1984).
- [135] F. Schmid, private Mitteilung (Mainz, Januar 1998).
- [136] S. Krimmel, W. Donner, B. Nickel, H. Dosch, C. Sutter und C. Grübel, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3880–3883 (1997).
- [137] U. Ritschel, *Phys. Rev. B* **57**, R693–R695 (1998).
- [138] G. Gompper, *Z. Phys. B* **56**, 217–227 (1984).
- [139] M. Shpot und A. Drewitz, Posterbeitrag *STATPHYS 20* (Paris, 1998).
- [140] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 26 (1937).
- [141] L. D. Landau, *Zh. éksp. teor. Fiz.* **7**, 19 (1937).
- [142] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 545 (1937).
- [143] L. D. Landau, *Zh. éksp. teor. Fiz.* **7**, 627 (1937).
- [144] D. Ter Haar (Hrsg.), *Collected papers of L. D. Landau*, Pergamon Press, Oxford, 1965.

- [145] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Statistische Physik, Teil 1* (Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band V), 8., berichtigte, von E.M. Lifschitz und L.P. Pitajewski ergänzte Auflage, Akademie-Verlag, Berlin, 1987.
- [146] J. Koćinski, *Theory of Symmetry Changes at Continuous Phase Transitions*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [147] J. Koćinski, *Commensurate and Incommensurate Phase Transitions*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [148] G. Gompper und M. Schick, *Self-Assembling Amphiphilic Systems* (Phase Transitions and Critical Phenomena, hrsg. von C. Domb und J.L. Lebowitz, Band 16), Academic Press, London, 1994.
- [149] S. Sternberg, *Group theory and physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [150] S. Aubry, in *Solitons and Condensed Matter Physics*, A. R. Bishop und T. Schneider (Hrsg.), *Solid State Science*, Band 8, S. 264–277 (Springer, Berlin, 1978).
- [151] S. Aubry, in *Stochastic Behavior in Classical and Quantum Hamiltonian Systems*, G. Casati und J. Ford (Hrsg.), *Lecture Notes in Physics*, Band 93, S. 201–212 (Springer, Berlin, 1979).
- [152] S. Aubry, in *Symmetries and broken symmetries in condensed matter physics : proceedings of the Colloque Pierre Curie, held at the Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, Paris, September 1980*, N. Boccara (Hrsg.), S. 313–322, I.D.S.E.T., Paris, 1981.
- [153] S. Aubry, *Physica* **7D**, 240–258 (1983).
- [154] S. Aubry, *Physica* **8D**, 381–422 (1983).
- [155] B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman, New York, 1983.
- [156] R. Pandit und M. Wortis, *Phys. Rev. B* **25**, 3226–3241 (1982).
- [157] P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 791–794 (1981).
- [158] P. Bak, *Rep. Prog. Phys.* **45**, 587–629 (1982).
- [159] M. H. Jensen und P. Bak, *Phys. Rev. B* **27**, 6853–6868 (1983).

- [160] T. Janssen und J. A. Tjon, *J. Phys. A: Math. Gen.* **16**, 673–696 (1983).
- [161] L. Trallori, M. G. Pini, A. Rettori, M. Maccio und P. Politi, *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 1935–1988 (1996).
- [162] R. S. MacKay, *Renormalisation in Area-Preserving Maps*, World Scientific, Singapur, 1993.
- [163] R. L. Devaney, *Trans. Amer. Math. Soc.* **218**, 89–113 (1976).
- [164] J. S. W. Lamb, *Physica A* **228**, 344–365 (1996).
- [165] J. A. G. Roberts und G. R. W. Quispel, *Phys. Rep.* **216**, 64–177 (1992).
- [166] H. Hofer, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A* **115**, 25–38 (1990).
- [167] A. J. Lichtenberg und M. A. Lieberman, *Regular and Chaotic Dynamics* (2. Auflage), Springer-Verlag, New York (1992).
- [168] F. R. Gantmacher, *Matrizentheorie*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [169] D. K. Arrowsmith und C. M. Place, *An introduction to dynamical systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [170] V. Privman, P. C. Hohenberg und A. Aharony, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 14, S. 1–134 (Academic Press, London, 1991).
- [171] R. Leidl und H. W. Diehl, *Phys. Rev. B* **98**, 1908–1921 (1998).
- [172] M. Smock, H.W. Diehl und D. P. Landau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 486–490 (1994).
- [173] K. Mecke und S. Dietrich, *Phys. Rev. B* **52**, 2107–2116 (1995).
- [174] L. V. Mikheev und M. E. Fisher, *J. Stat. Phys.* **66**, 1225–1244 (1992).
- [175] L. V. Mikheev und M. E. Fisher, *Phys. Rev. B* **49**, 378–402 (1994).
- [176] R. Leidl, unveröffentlichte Aufzeichnungen (Essen, 1999).
- [177] W. Schweika, D.P. Landau und K. Binder, *Phys. Rev. B* **53**, 8937–8955 (1996).
- [178] W. Schweika und D. P. Landau, in *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics X*, D.P. Landau, K. K. Mon und H.-B. Schüttler (Hrsg.), S. 186–190 (Springer, Heidelberg, 1998).

- [179] G. Gompper und D. M. Kroll, *Phys. Rev. B* **38**, 459–473 (1988).
- [180] R. Leidl, unveröffentlichte Aufzeichnungen (Essen, 2000).
- [181] S. Dietrich, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb und J.L. Lebowitz (Hrsg.), Band 12, S. 1–218 (Academic Press, London, 1988).
- [182] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **66**, 3667–3672 (1977).
- [183] R. Pandit, M. Schick und M. Wortis, *Phys. Rev. B* **26**, 5112–5140 (1982).
- [184] H. Nakanishi und M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1565–1568 (1982).
- [185] R.B. Griffiths, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 715–717 (1970).
- [186] R.B. Griffiths, *Phys. Rev. B* **7**, 545–551 (1973).
- [187] D. Le Floc’h, A. Loiseau, Ch. Ricolleau, C. Barreteau, R. Caudron, F. Ducastelle and J. M. Pénisson, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2272–2275 (1998).
- [188] R. Leidl, Vortrag auf *Thirteenth Symposium on Thermophysical Properties*, 22.–27. Juni 1997, Boulder, Colorado, USA.
- [189] R. Leidl, A. Drewitz und H. W. Diehl, *Int. J. Thermophysics* **19**, 1219–1228 (1998).
- [190] F. F. Haas, F. Schmid und K. Binder, *Phys. Rev. B* **61**, 15077–15091 (2000).
- [191] R. Leidl, unveröffentlicht (Essen, 1998).
- [192] E. Eisenriegler und B. Schaub, *Z. Phys. B* **39**, 65–74 (1980).
- [193] K. Binder und H. L. Frisch, *Eur. Phys. J. B* **10**, 71–90 (1999).
- [194] H. L. Frisch, J. C. Kimball und K. Binder, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 29–42 (2000).
- [195] M. Pleimling, *Phys. Rev. B* **65**, 184406/1–9 (2002).
- [196] M. Henkel, <http://arXiv.org/abs/hep-th/0205256> (2002).
- [197] W. Hein, *Einführung in die Struktur- und Darstellungstheorie der klassischen Gruppen*, Springer, Berlin, 1990.

- [198] M. Koecher, *Lineare Algebra und analytische Geometrie* (Zweite Auflage), Springer, Berlin, 1985.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Prof. Dr. H. W. Diehl für die freundliche Betreuung dieser Arbeit herzlichst danken. Auch Prof. Dr. Joachim Krug, der sich kurzfristig bereit erklärt hat, das Zweitgutachten zu übernehmen, bin ich zu großer Dankbarkeit verpflichtet.

Mit seinem Engagement und seinem Interesse an einem guten Fortschritt meiner Arbeit hat auch Prof. Dr. Fritz Haake zu deren Gelingen beigetragen.

Für ein höchst angenehmes Umfeld haben die Mitglieder der Arbeitsgruppen Diehl und Schäfer gesorgt. Insbesondere sei hier Andrea Ostendorf erwähnt, die das Entstehen dieser Arbeit mit nimmermüder Anteilnahme begleitet hat. Ein Teil meiner Forschungen profitierte von einer fruchtbaren Zusammenarbeit und Diskussionen mit Anja Gerwinski (geborene Drewitz).