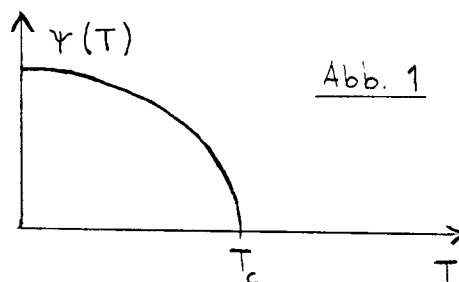


Kinetik von Phasenumwandlungen zweiter Ordnung

V. Dohm

I. Überblick [1]

Charakteristisch für "Phasenübergänge zweiter Ordnung" in makroskopischen Systemen ist die Existenz eines "kritischen Punktes" mit einer kritischen Temperatur T_c , unterhalb derer sich das System in einem "geordneteren" Zustand befinden kann als für $T > T_c$. Ein Maß für diese sich spontan bildende Ordnung ist ein makroskopischer "Ordnungsparameter" $\psi(T)$, der die in Abb. 1 skizzierte Temperaturabhängigkeit hat (vgl. Beitrag VIII). In Legierungen treten zwei Typen von Phasenumwandlungen auf: a) Ausbildung einer Untergitterordnung, b) Entmischung von Legierungskomponenten. Im Beitrag VIII wurden die statischen, d.h. zeitunabhängigen Eigenschaften dieser Phasenumwandlungen für den Fall eines Phasenübergangs 2. Ordnung behandelt; zur Theorie im Falle eines Phasenübergangs 1. Ordnung siehe den Beitrag XVIII. Im vorliegenden Beitrag wird die "Kinetik" oder "Dynamik", d.h. die Zeitabhängigkeit der Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Umgebung der kritischen Temperatur T_c behandelt, zunächst für den Fall a) (Untergitterordnung). Die unterschiedliche kritische Dynamik im Fall b) (Entmischung) wird in Kap. V diskutiert. Zur Theorie der Dynamik unterhalb von T_c im Fall b) siehe auch Beitrag XV.



Betrachtet sei eine A-B-Legierung, z.B. CuZn, die für $T < T_c$ eine Untergitterordnung besitzt, d.h. für $T < T_c$ besetzen die A- bzw. B-Atome bevorzugt die Gitterplätze eines Untergitters I bzw. II.* Für $T > T_c$ ist jeder Gitterplatz mit gleicher Wahrscheinlichkeit mit einem A- oder B-Atom besetzt. Es wird angenommen, daß die

* Siehe entsprechende Abbildung in Beitrag VIII.

Zahl $N_A = N_B = N/2$ der A- und B-Atome fest vorgegeben und jeder Gitterplatz entweder von einem A- oder B-Atom besetzt ist (keine Leerstellen). Zur Beschreibung dieses Systems ist die Einführung von Besetzungszahlen $C_j^B \equiv C_j$ zweckmäßig (vgl. Beitrag VIII): $C_j = 1$, wenn ein B-Atom auf Gitterplatz j sitzt, $C_j = 0$ sonst. Nach Übergang zu "Spinvariablen" $\sigma_j = 2C_j - 1$ ist der Zustand totaler Ordnung (bei $T=0$) durch die Mittelwerte $\langle \sigma_{j_{II}} \rangle = 1$, $\langle \sigma_{j_I} \rangle = -1$ charakterisiert, d.h. alle B-Atome sitzen auf Untergitter II, alle A-Atome auf I; für $T > T_c$ ist dagegen $\langle \sigma_j \rangle = 0$ ($\langle C_j \rangle = 1/2$). Dies ist analog zur alternierenden Spinordnung in Antiferromagneten. Dementsprechend ist es zweckmäßig, alternierende Spinvariable

$$\psi_j = \begin{cases} \sigma_j & \text{wenn } j \text{ auf II} \\ -\sigma_j & \text{wenn } j \text{ auf I} \end{cases} = \sigma_j e^{i\vec{k}\vec{R}_j} \quad (1)$$

mit $\vec{k} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1)$ einzuführen [einfach kubisches Gitter mit Gitterabstand a , der Gitterplatz mit $\vec{R}_j = (0, 0, 0)$ soll auf Untergitter II liegen]. Dann ist der Zustand totaler Ordnung durch $\langle \psi_j \rangle = 1$ für alle j charakterisiert, während $\langle \psi_j \rangle = 0$ für $T > T_c$. Es ist naheliegend, $\psi = \frac{1}{N} \sum_j \langle \psi_j \rangle$ als makroskopischen Ordnungsparameter zu definieren; er entspricht der Differenz der Untergittermagnetisierungen in Antiferromagneten.

Die lokalen Abweichungen (Fluktuationen) des Ordnungsparameters vom Gleichgewichtswert $\langle \psi_j \rangle$ seien mit $\delta\psi_j \equiv \psi_j - \langle \psi_j \rangle$ bezeichnet. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen sind natürlich Fluktuationen $\delta\psi_i$ und $\delta\psi_j$ auf der Skala der Reichweite der atomaren Wechselwirkung miteinander korreliert; diese Korrelation nimmt i.a. auf Entfernungen $|\vec{R}_i - \vec{R}_j| \gg a$ sehr stark ab. Eine zentrale Eigenschaft von Phasenübergängen zweiter Ordnung ist jedoch, daß trotz kurzreichweitiger atomarer Wechselwirkung die Ordnungsparameterfluktuationen für den Temperaturbereich $|T - T_c| \ll T_c$ auf der Skala makroskopischer Abstände korreliert sind: Entsprechend dem asymptotischen Verhalten der Korrelationsfunktion (vgl. VIII)

$$C_{ij} = \langle \delta\psi_i \delta\psi_j \rangle \sim \exp\{-|\vec{R}_i - \vec{R}_j|/\xi(T)\} \quad (2)$$

wächst die Reichweite, auf der die Fluktuationen korreliert sind, mit der Korrelationslänge

$$\xi(T) = \xi_0 \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\nu}, \quad \nu > 0 \quad (3)$$

für $T \rightarrow T_c$ gegen ∞ (im unendlich großen System). Dies sind die für Phasenumwandlungen 2. Ordnung charakteristischen "kritischen Fluktuationen" des Ordnungsparameters.

Hauptgegenstand des vorliegenden Beitrags ist die Zeitabhängigkeit dieser kritischen Fluktuationen, $\delta\psi_j(t) = \psi_j(t) - \langle \psi_j \rangle$. Zwar ist natürlich $\langle \delta\psi_j \rangle = 0$ im thermischen Gleichgewicht, aber die Korrelationsfunktion $C_{ij}(t-t') \equiv \langle \delta\psi_i(t) \delta\psi_j(t') \rangle$ ist auch im thermischen Gleichgewicht von Null verschieden: Auf einer i.a. mikroskopischen Zeitskala wirken sich lokale Fluktuationen über die atomare Wechselwirkung auch auf die Fluktuationen der Umgebung aus, d.h. sicherlich ist $\langle \delta\psi_i(t) \delta\psi_j(t') \rangle \neq 0$ für benachbarte i, j und kleine $t-t'$. Für große räumliche und zeitliche Abstände ist auch klar, daß die Korrelationen verschwinden müssen: $C_{ij}(t-t') \rightarrow \langle \delta\psi_i \rangle \langle \delta\psi_j \rangle = 0$ für $|\vec{R}_i - \vec{R}_j| \rightarrow \infty$ oder $|t-t'| \rightarrow \infty$. Nachdem es für $|T-T_c| \ll T_c$ eine typische räumliche Skala, auf der C_{ij} verschwindet, gibt, nämlich die Korrelationslänge ξ , liegt die Frage nach einer analogen typischen Zeitskala und ihrer Temperaturabhängigkeit nahe.

Zur Beantwortung dieser Frage ist es zweckmäßig, zu Fourierkomponenten $C(\vec{q}, t-t')$ der Korrelationsfunktion

$$C_{ij}(t-t') = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} C(\vec{q}, t-t') \quad (4)$$

überzugehen. Wir werden sehen, daß $C(\vec{q}, t-t')$ für $|t-t'| \rightarrow \infty$ auf einer charakteristischen, temperaturabhängigen Zeitskala τ_q abklingt. Für $T \approx T_c$ und $q \ll \frac{1}{a}$ nimmt τ_q makroskopische Werte an (Minuten oder sogar Stunden), d.h. im kritischen Temperaturbereich bleiben die langwelligen Fluktuationen über lange Zeiten korreliert. Dies ist das sogenannte "critical slowing down", die kritische Verlangsamung der Zeitabhängigkeiten des Ordnungsparameters am kritischen Punkt. Speziell bei $T=T_c$ oder bei $q=0$ wächst τ_q nach einem Potenzgesetz an:

$$\tau_q \sim \begin{cases} q^{-z} & \text{für } T=T_c \\ \xi^z & \text{für } q=0 \end{cases}, \quad (5)$$

$z \approx 2$ ist der sog. "dynamische kritische Exponent". Somit wird (im unendlich großen System) $\tau_q = \infty$ bei $T=T_c$, $q=0$. Zusammen mit dem Anwachsen der Korrelationslänge ξ bedeutet dies, daß sich bei T_c eine langreichweitige Ordnung zu stabilisieren beginnt (im obigen Fall der A-B-Legierung die Untergitterordnung).

Außer der obigen Zeitabhängigkeit der Korrelationen im thermischen Gleichgewicht ist auch die Frage der zeitlichen Relaxation des Ordnungsparameters aus einem Nichtgleichgewichtszustand ins thermische Gleichgewicht interessant. Für $T \approx T_c$ treten dabei ebenfalls makroskopische Relaxationszeiten auf (s. Kap. III.3, zum Experiment s. Beitrag XIV).

II. Modelle

1. Gittermodell: Kinetisches Ising-Modell [2]

In Beitrag VIII wurden die statischen Eigenschaften des Phasenübergangs einer A-B-Legierung im Rahmen eines Ising-Modells für die Spinvariablen σ_i auf einem Gitter behandelt. Eine bestimmte Spinkonfiguration (entsprechend einer bestimmten Besetzung der Gitterplätze mit A- und B-Atomen) besitzt die Wechselwirkungsenergie

$$H\{\sigma\} = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_i h_i \sigma_i. \quad (6)$$

Die Kopplungsparameter J_{ij} und h_i lassen sich durch interatomare Potentiale und chemische Potentiale ausdrücken (vgl. VIII). Betrachtet sei nun die Zeitabhängigkeit $\{\sigma\}(t)$ dieser Konfiguration. Sie rührt daher, daß bei endlicher Temperatur Platzwechsel der Atome stattfinden. Modellvorstellung: Die verschiedenen mikroskopischen Ursachen (Wechselwirkung mit Phononen, Defekten) für die Platzwechsel sollen pauschal als Einfluß eines "Wärmebads" beschrieben werden. Die Ankopplung der "Spins" an das Wärmebad der Temperatur T soll auch die Relaxation von $\{\sigma\}(t)$ ins

thermische Gleichgewicht beschreiben.

Stochastische Beschreibung: $P(\{\sigma\}, t)$ sei die Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t die Konfiguration $\{\sigma\} \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N\}$ vorliegt. Ferner sei $W\{\sigma \rightarrow \sigma'\}$ die (bedingte) Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit ("Übergangswahrscheinlichkeit"), daß das Wärmebad eine Konfigurationsänderung von $\{\sigma\}$ nach $\{\sigma'\}$ verursacht, wenn $\{\sigma\}$ vorliegt. Dann kann die zeitliche Änderung von P durch die folgende Mastergleichung beschrieben werden:

$$\frac{d}{dt} P(\{\sigma\}, t) = \sum_{\{\sigma'\}} [-W\{\sigma \rightarrow \sigma'\} P(\{\sigma\}, t) + W\{\sigma' \rightarrow \sigma\} P(\{\sigma'\}, t)] \quad (7)$$

Der negative Term ist die (Simultan-) Wahrscheinlichkeit, daß $\{\sigma\}$ zur Zeit t vorliegt und daß pro Zeiteinheit eine Konfigurationsänderung nach $\{\sigma'\}$ erfolgt; der positive Term beschreibt den umgekehrten Prozeß. Die Summe aller Verlust- und Gewinnterme auf der rechten Seite ergeben dann die totale zeitliche Änderung von $P(\{\sigma\}, t)$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten hängen nur von den Konfigurationen $\{\sigma\}, \{\sigma'\}$ und von T ab, zeitliche Nachwirkungen werden vernachlässigt. Die Forderung, daß für $t \rightarrow \infty$ $P(\{\sigma\}, t)$ gegen die Gleichgewichtsverteilung $P(\{\sigma\}, \infty) \equiv P_\infty(\sigma) \sim \exp(-H/kT)$ relaxiert, führt wegen $\frac{d}{dt} P_\infty(\sigma) = 0$ auf die Gleichheit der Verlust- und Gewinnterme im thermischen Gleichgewicht:

$$\sum_{\sigma'} W\{\sigma \rightarrow \sigma'\} P_\infty(\sigma) = \sum_{\sigma'} W\{\sigma' \rightarrow \sigma\} P_\infty(\sigma') \quad (8)$$

Eine stärkere Forderung an W ist die Annahme des "detaillierten Gleichgewichts"

$$W\{\sigma \rightarrow \sigma'\} P_\infty(\sigma) = W\{\sigma' \rightarrow \sigma\} P_\infty(\sigma') \quad , \quad (9)$$

bei dem die Hin- und Rücksprungbilanz der Einzelprozesse auch lokal ausgeglichen ist. Dies setzt ein lokales thermisches Gleichgewicht voraus und läßt sich aus der mikroskopischen Reversibilität begründen. Damit sind die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten festgelegt:

$$\frac{W\{\sigma \rightarrow \sigma'\}}{W\{\sigma' \rightarrow \sigma\}} = \frac{P_\infty(\sigma')}{P_\infty(\sigma)} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \frac{\exp(-\Delta E/2kT)}{\exp(\Delta E/2kT)} = \frac{1 - \tanh(\Delta E/2kT)}{1 + \tanh(\Delta E/2kT)} \quad (10)$$

wobei $\Delta E \equiv H(\sigma') - H(\sigma)$. Somit läßt sich W schreiben als

$$W\{\sigma \rightarrow \sigma'\} = \alpha(\sigma, \sigma') \left[1 - \tanh \frac{\Delta E}{kT} \right] \quad (11)$$

mit $\alpha(\sigma, \sigma') = \alpha(\sigma', \sigma)$. Einfacher Fall: $\alpha = \text{const.}$, unabhängig von σ, σ' .

Mit der Festlegung von W liefert das durch (7) beschriebene "kinetische Isingmodell" Bewegungsgleichungen für Mittelwerte und Korrelationsfunktionen, z.B. für $\langle \sigma_i \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i P(\{\sigma\}, t)$, $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle = \sum_{\{\sigma\}} \sigma_i \sigma_j \sigma_k P(\{\sigma\}, t)$.

Nach Multiplikation mit σ_i und Summation über alle Konfigurationen $\{\sigma\}$ folgt aus (7)

$$\frac{d}{dt} \langle \sigma_i \rangle = F_1(\langle \sigma_i \rangle, \langle \sigma_k \rangle, \langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle, \dots) \quad (12)$$

wobei F_1 eine nichtlineare Funktion ist, die gemäß (6) und (11) auch von höheren Korrelationen abhängt. (12) beschreibt die zeitliche Relaxation von $\langle \sigma_i \rangle$ aus dem Nichtgleichgewicht ins thermische Gleichgewicht [vgl. die Kontinuumsversion (23)]. Um ein geschlossenes Gleichungssystem zu erhalten, müßte man auch Bewegungsgleichungen für immer höhere Korrelationen aufstellen. Diese "Hierarchie" von Bewegungsgleichungen läßt sich nur im eindimensionalen Fall (Spinkette) exakt lösen. Andernfalls ist man auf molekularfeldartige Näherungen, d.h. auf Entkopplungen des Typs $\langle \sigma_i \sigma_j \sigma_k \rangle \sim \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle \langle \sigma_k \rangle$ oder auf numerische Methoden angewiesen. Eine analytische Behandlung der dynamischen kritischen Phänomene wird jedoch möglich, wenn man von dem obigen Gittermodell auf die Kontinuumsformulierung des kinetischen Isingmodells übergeht:

2. Kontinuumsmodell: Zeitabhängiges Ginzburg-Landau-Modell [3]

Motiv für den Übergang vom Gitter zur Kontinuumsbeschreibung ist die lange Reichweite $\xi \gg a$ ($=$ Gitterabstand) der räumlichen Korrelationen nahe bei T_c . Da nur die langsam veränderlichen, langwelligen Fluktuationen dominieren, nimmt man an, daß $\psi_i \approx \text{const}$ für $r_i \in V(r_i)$, wobei $V(r_i)$ ein halbmakroskopisches Volumen ist, das die Ungleichung $a^3 \ll V(r_i) \ll \xi^3$ erfüllt. Diese

Annahme legt den Übergang zu Variablen $\psi(r)$ mit kontinuierlichem Ortsargument nahe

$$\psi_i \rightarrow \psi(r) = \frac{1}{V(r)} \sum_{i \in V(r)} \psi_i . \quad (13)$$

Auch der Wertebereich von ψ wird als kontinuierlich angesehen. Wie im Beitrag VIII ausgeführt wurde, geht die Konfigurationsenergie $H\{\sigma\}$ des diskreten Isingmodells in das Funktional

$$H\{\psi\} = H_0 + \int d^3r \left[\frac{1}{2} A \psi^2 + \frac{1}{2} (\nabla\psi)^2 + \frac{1}{4} B \psi^4 \right] \quad (14)$$

über. Im Prinzip treten bei diesem Kontinuumsübergang beliebig hohe Potenzen von ψ und $\nabla\psi$ in $H\{\psi\}$ auf, diese spielen aber für das asymptotische kritische Verhalten in 3-dimensionalen Systemen keine Rolle (s. Kapitel VI).

Der entsprechende Übergang in der Dynamik besteht in der Herleitung einer Mastergleichung für $P(\psi, t)$ aus (7), die dann unter gewissen Voraussetzungen durch eine "Fokker-Planck-Gleichung" für $P(\psi, t)$ approximiert werden kann. Diesen Übergang wollen wir hier nicht durchführen, sondern die zur Fokker-Planck-Gleichung äquivalente "Langevin-Gleichung" [s.u. Gleichung (18)] phänomenologisch begründen. Zur Erläuterung dieses Typs von stochastischer Bewegungsgleichung:

Exkurs: Brownsche Bewegung [4] (hat nichts mit Phasenübergang zu tun)

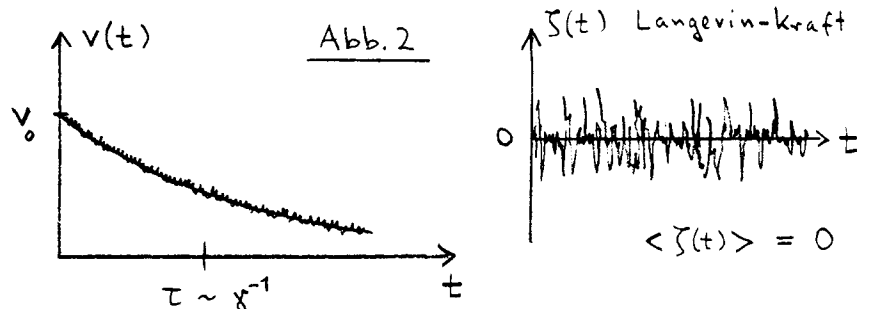
Betrachtet wird die ("Brownsche") Bewegung eines kleinen, makroskopischen Teilchens der Masse M , das sich mit der Geschwindigkeit v in x -Richtung durch eine Flüssigkeit bewegt. Die Moleküle der Flüssigkeit haben die Masse m , die sehr viel kleiner als M ist: $m \ll M$. Die Flüssigkeit sei im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T . Die thermischen Molekülstöße bewirken auf das betrachtete Teilchen der Geschwindigkeit $v(t)$ zwei verschiedene Effekte: 1) Dämpfung der mittleren Geschwindigkeit $\langle v(t) \rangle$, 2) Fluktuationen von v um den Mittelwert $\langle v(t) \rangle$. Dementsprechend teilt man die Kraft $k(t)$ in der Bewegungsgleichung $\dot{p} = k(t)$ oder $\dot{v} = \frac{1}{M} k(t)$ in einen Dämpfungsterm und eine stochastische Kraft

auf,

$$\dot{v}(t) = -\gamma v + \zeta(t) , \quad (15)$$

($t \geq 0$) und zwar derart, daß $\langle \zeta(t) \rangle = 0$. Somit wird die mittlere Bewegung für $t > 0$ allein durch $\frac{d}{dt} \langle v \rangle = -\gamma \langle v \rangle$ oder $\langle v(t) \rangle = e^{-\gamma t} \langle v(0) \rangle$ beschrieben. Zur vollständigen Charakterisierung der "Langevin-Gleichung" (15) gehört die Festlegung der Korrelationen der stochastischen Kraft $\zeta(t)$. Qualitativ ist die Zeitabhängigkeit der (nicht gemittelten) Geschwindigkeit $v(t)$ und von $\zeta(t)$ in Abb. 2

skizziert. Der Punkt, auf den es hier ankommt, ist die Existenz zweier getrennter Zeitskalen, die der mittleren Bewegung von der



Größenordnung $1/\gamma$, und eine mikroskopische Zeitskala $\tau_0 \ll 1/\gamma$, auf der sich die stochastische Kraft ändert. Der physikalische Grund für die verschiedenen Zeitskalen ist der große Massenunterschied $m \ll M$. Da die stochastischen Kräfte nur auf der Zeitskala τ_0 korreliert sind, macht man die idealisierende Annahme

$$\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = C \delta(t-t') . \quad (16)$$

Diese Annahme fehlender Korrelationen auf der makroskopischen Zeitskala γ^{-1} ist um so besser begründet, je kleiner γ , d.h. je langsamer die mittlere Bewegung ist.

Hier liegt die Analogie zur kritischen Dynamik von Phasenübergängen 2. Ordnung: Die langwelligen Ordnungsparameterfluktuationen $\psi(\vec{r}, t)$ haben bei T_c die in Kap. I erwähnte langsame (mittlere) Zeitabhängigkeit ("critical slowing down"), während die Kopplung an Phononen, Elektronen und an kurzwellige Fluktuationen des Ordnungsparameters durch stochastische, nur kurzzeitig korrelierte Kräfte $\zeta(\vec{r}, t)$ beschreibbar ist. Mit dem Hamiltonian $H = \frac{M}{2} v^2 + V_{\text{Pot.}}(x)$ für das Teilchen in der Flüssigkeit läßt sich die Langevingleichung (15) in der verallgemeinerten Form

$$\frac{d}{dt} v = -\Gamma \frac{\partial H}{\partial v} + \zeta(t), \quad \Gamma = \frac{\gamma}{M} \quad (17)$$

schreiben. Analog lautet die Langevin-Gleichung für $\psi(r,t)$ [3]

$$\frac{d}{dt} \psi(\vec{r},t) = -\Gamma \frac{\delta H\{\psi\}}{\delta \psi} + \zeta(\vec{r},t) = -\Gamma \left[A\psi + \nabla^2 \psi + B\psi^3 \right] + \zeta(\vec{r},t) \quad (18)$$

mit den "kinetischen Koeffizienten" Γ und

$$\langle \zeta \rangle = 0, \quad \langle \zeta(\vec{r},t) \zeta(\vec{r}',t') \rangle = C \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(t-t') \quad (19)$$

Schließlich bleibt noch die Bestimmung der Konstanten C in (16) und (19). Sie folgt aus der Forderung, daß die stochastischen Kräfte thermischen Ursprungs sind und die Langevingleichung den Übergang ins thermische Gleichgewicht beschreiben muß. Explizite Integration von (15) ergibt

$$v(t) = e^{-\gamma t} \left[v(0) + \int_0^t dt' \zeta(t') e^{\gamma t'} \right], \quad (20)$$

($t \geq 0$), somit wegen (16)

$$\langle v(t)^2 \rangle = e^{-2\gamma t} \langle v(0)^2 \rangle + \frac{C}{2\gamma} (1 - e^{-2\gamma t}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{C}{2\gamma} \quad (21)$$

(Dabei wurde auch $\langle v(0) \zeta(t') \rangle = 0$ für $t' > 0$ benutzt). Andererseits muß für $t \rightarrow \infty$ thermisches Gleichgewicht vorliegen. Nach dem Gleichverteilungssatz gilt $\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle_{\text{Gl.g.}} = \frac{1}{2} kT$, somit folgt

$$C = 2 kT \Gamma \quad (22)$$

(22) zeigt, daß Dämpfung (Dissipation) und die Stärke der Fluktuationen im thermischen Gleichgewicht direkt miteinander verknüpft sind. Die Gleichungen (14) und (18) mit (19) und (22) definieren das "zeitabhängige Ginzburg-Landau-Modell".

Als Kontinuumsversion der Mittelwertgleichung (12) erhält man nun aus (18)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(\vec{r},t) \rangle = -\Gamma \left\langle \frac{\delta H\{\psi\}}{\delta \psi(\vec{r},t)} \right\rangle = -\Gamma \left[(A - \nabla^2) \langle \psi(r,t) \rangle + B \langle \psi(r,t)^3 \rangle \right]. \quad (23)$$

Auch hier taucht die Schwierigkeit auf, daß infolge des nicht-linearen Terms $\sim \psi^3$ Gleichung (23) keine geschlossene Gleichung für $\langle \psi(r,t) \rangle$ ist.

III. Klassische Theorie der kritischen Dynamik1. "Critical slowing down" für $T > T_c$ [1]

Oberhalb von T_c ist* $A = a(T - T_c)$ positiv, außerdem geht $\langle \psi(r, t) \rangle$ im thermischen Gleichgewicht ($t \rightarrow \infty$) gegen Null. Dies legt nahe, in erster Näherung den Term $\sim \psi^3$ als klein im Vergleich zum linearen Term anzusehen und ihn zu vernachlässigen. Für die Fourierkomponenten

$$\psi_q(t) = \int d^3r e^{i\vec{q}\vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \quad (24)$$

ergibt sich dann aus (18)

$$\frac{d}{dt} \psi_q(t) = -\Gamma(A + q^2) \psi_q(t) + \zeta_q(t) \quad (25)$$

Wegen $\langle \zeta_q \rangle = 0$ und der Annahme $\langle \psi_{-q}(0) \zeta_q(t) \rangle = 0$ für $t > 0$ folgt nach Mittelung

$$\langle \psi_q(t) \rangle = e^{-t/\tau} \langle \psi_q(0) \rangle, \quad \langle \psi_q(t) \psi_{-q}(0) \rangle = e^{-t/\tau_q} \langle \psi_q(0) \psi_{-q}(0) \rangle \quad (26)$$

mit der "Relaxationszeit"

$$\tau_q = [\Gamma(A + q^2)]^{-1} \quad (27)$$

(26) beschreibt die Relaxation von $\langle \psi_q \rangle$ ins thermische Gleichgewicht bzw. die zeitliche Korrelation von $\psi_q(t)$ und $\psi_{-q}(0)$ im thermischen Gleichgewicht. Beide Vorgänge werden für $q \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_c$ beliebig langsam ($\tau_q \rightarrow \infty$). Diese einfache Theorie beschreibt also bereits die oben erwähnte kritische Verlangsamung ("critical slowing down"). Mit der Ornstein-Zernike-Form für die statische Suszeptibilität [vgl. Beitrag VIII] $\langle \psi_q(0) \psi_{-q}(0) \rangle = \chi_{O.Z.}(q, \xi) = (\xi^{-2} + q^2)^{-1}$, $\xi^{-2} = a(T - T_c)$, wird

$$\tau_q = \frac{1}{\Gamma} \chi_{O.Z.}(q, \xi) \sim \begin{cases} \xi^2 & \text{für } q=0 \\ q^{-2} & \text{für } T=T_c \end{cases} \quad (28)$$

* Genauer müßte man $A = a(T - T_c^0)$ schreiben, wobei T_c^0 die kritische Temperatur in Molekularfeldnäherung ist. Eine (in Kap. III nicht durchgeführte) korrekte Behandlung des nichtlinearen Terms $\sim B$ würde $T_c \neq T_c^0$ ergeben.

Somit ist der klassische Wert für den in Kap. I eingeführten dynamischen kritischen Exponenten z gleich 2.

2. Dynamischer Strukturfaktor für $T > T_c$ [1]

Bei der inelastischen Neutronenstreuung mit Energie- und Impulsübertrag $\hbar\omega$ und $\hbar q$ wird die Streuintensität proportional zu

$$C(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \psi_q(t) \psi_{-q}(0) \rangle . \quad (29)$$

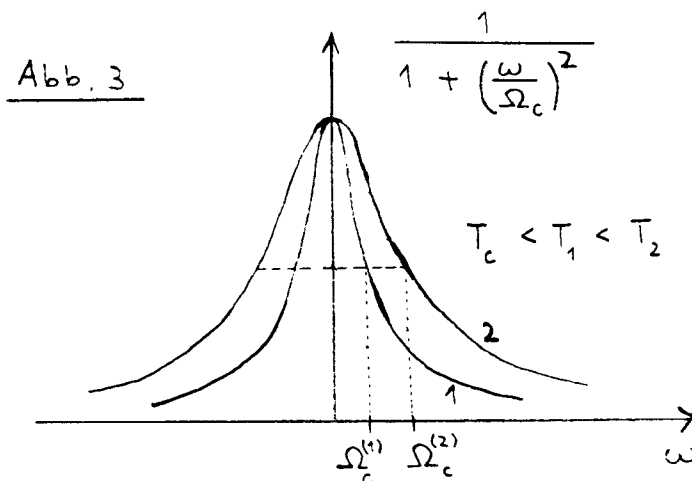
Mit (26) und $\langle \psi_q(0) \psi_{-q}(0) \rangle \equiv \chi(q, \xi)$ erhält man

$$C(q, \omega) = \chi(q, \xi) \left[(i\omega + \tau_q^{-1})^{-1} + (-i\omega + \tau_q^{-1})^{-1} \right] = \frac{\chi(q, \xi)}{\Omega_c} \frac{2}{1 + \left(\frac{\omega}{\Omega_c}\right)^2} \quad (30)$$

mit der "charakteristischen Frequenz" $\Omega_c(q, \xi) = \tau_q(\xi)^{-1}$. Wegen $C(q, \Omega_c) = \frac{1}{2} C(q, 0)$ hat Ω_c die Bedeutung der Halbwertsbreite der Lorentzkurve (30). Die

kritische Verlangsamung ($\Omega_c \rightarrow 0$) macht sich in der Frequenzdarstellung als Verschärfung des Maximums bei $\omega=0$ für $T \rightarrow T_c$ bemerkbar (Abb. 3). Wegen des begrenzten Auflösungsvermögens bei der Neutronenstreuung läßt sich die spektrale Form von $C(q, \omega)$ im kritischen Bereich

$|T - T_c| \ll T_c$ infolge der Kleinheit von Ω_c (kleine Sprungraten) in Legierungen i.a. nicht messen (im Gegensatz zur Neutronenstreuung bei magnetischen Phasenübergängen und Lichtstreuung in Flüssigkeiten). Von experimenteller Bedeutung für die kritische Dynamik in Legierungen ist dagegen die



3. Lineare und nichtlineare Relaxation für $T < T_c$ [5]

Wir untersuchen im folgenden den Fall, daß sich eine Legierung, die sich bei der Temperatur $T_0 < T_c$ im geordneten Zustand befindetet,

durch schnelle Temperaturerhöhung von T_0 auf $T_1 < T_c$ aus dem Gleichgewichtszustand gebracht wird. Dann wird der Ordnungsparameter

$$\psi(t) = \frac{1}{V} \int d^3r \langle \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (31)$$

von seinem ursprünglichen Gleichgewichtswert ψ_{T_0} für $t \rightarrow \infty$ gegen einen neuen Gleichgewichtswert ψ_{T_1} relaxieren. Diese Relaxation wird nach (23) durch

$$\frac{d}{dt} \psi(t) = -\Gamma \left[a(T_1 - T_c) \psi(t) + \frac{B}{V} \int d^3r \langle \psi(\vec{r}, t)^3 \rangle \right] \quad (32)$$

beschrieben (der Term $\sim \nabla^2$ ergibt nach Integration nur einen vernachlässigbaren Oberflächenbeitrag). Wegen $T_1 < T_c$ muß hier der nichtlineare Term wenigstens näherungsweise mitberücksichtigt werden (andernfalls würde ψ exponentiell anwachsen). Mit der Molekularfeldnäherung $\langle \psi(r, t)^3 \rangle \approx \psi(t)^3$ ergibt sich

$$\dot{\psi}(t) = -\Gamma \left[a(T_1 - T_c) \psi(t) + B\psi(t)^3 \right] \quad (33)$$

Anfangsbedingung zur Zeit $t=0$: $\psi(0) = \psi_{T_0} = \sqrt{\frac{a}{B} (T_c - T_0)}$ (Molekularfeldnäherung, vgl. Beitrag VIII). Der Endzustand ψ_{T_1} wird natürlich $\psi(\infty) = \psi_{T_1} = \sqrt{\frac{a}{B} (T_c - T_1)}$ sein. Die Lösung von (33) [z.B. Multiplikation mit ψ und Substitution $\phi = \psi^{-2}$ ergibt die lineare Gleichung $\phi = -\tau^{-1} \psi + 2\Gamma B$] ist

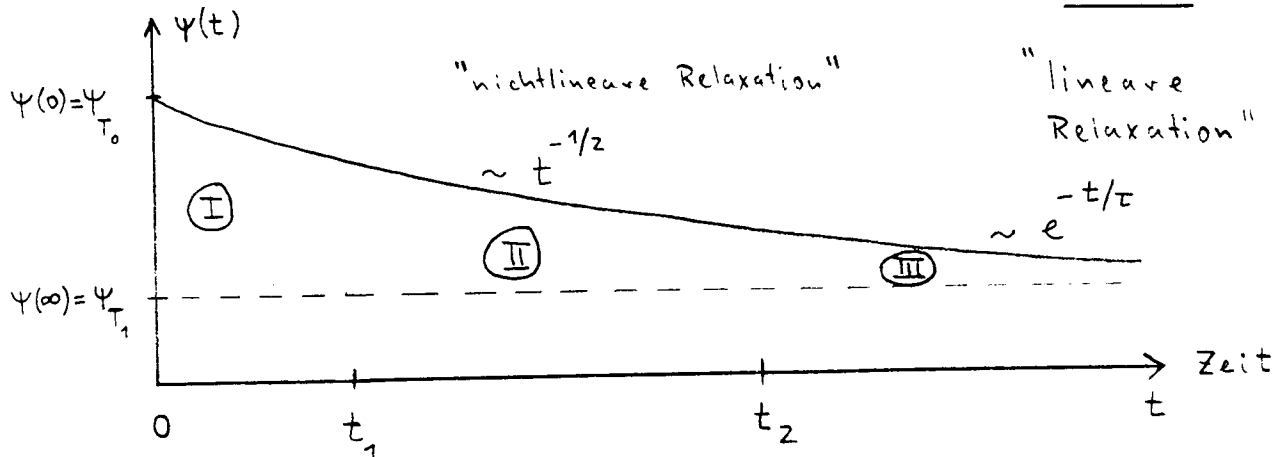
$$\psi(t) = \psi(\infty) \left[1 - \frac{T_1 - T_0}{T_c - T_0} e^{-t/\tau} \right]^{-1/2}, \quad \boxed{T_0 < T_1 < T_c} \quad (34)$$

mit

$$\tau = [2\Gamma a(T_c - T_1)]^{-1} \quad (35)$$

Wie in Abb. 4 skizziert, sind 3 verschiedene Zeitbereiche zu unterscheiden: $t \ll t_1$, $t_1 \ll t \ll t_2$, $t_2 \ll t$, wobei

Abb. 4



$$\Gamma \rightarrow \Gamma(t), \quad a(T_c - T_1) \rightarrow \tau^{-1}$$

$t_1 = [2\Gamma a(T_1 - T_0)]^{-1}$ und $t_2 = [2\Gamma a(T_c - T_1)]^{-1}$. Nach dem von T_0 abhängigen Anfangsverhalten in Bereich (I) fällt $\psi(t)$ im Bereich (II) nach einem Potenzgesetz (wie $t^{-1/2}$) ab und relaxiert erst im Bereich (III) exponentiell mit der "linearen Relaxationszeit" τ , (35), gegen $\psi(\infty)$. Dieser exponentielle Abfall kann durch den um $\psi(\infty)$ linearisierten Anteil von (33) beschrieben werden: Setzt man $\psi(t) = \psi(\infty) + \delta\psi(t)$ in (33) ein, so erhält man $\delta\dot{\psi}(t) = -\tau^{-1} \delta\psi(t) + O((\delta\psi)^2)$. Dagegen ist für den Bereich II die volle Nichtlinearität ψ^3 wichtig (speziell im Extremfall $T_1 = T_c$). Das Molekularfeldverhalten $\sim t^{-1/2}$ und $\tau \sim (T_c - T_1)^{-1}$ wird in der Renormierungsgruppentheorie zu $t^{-\beta/\nu z}$ ($\beta/\nu z \approx 0.25$) und $\tau \sim (T_c - T_1)^{-\nu z}$ ($\nu z \approx 1.3$) korrigiert [5].

Es ist üblich, durch

$$\tau_{NL} = \int_0^{\infty} dt \frac{\psi(t) - \psi(\infty)}{\psi(0) - \psi(\infty)} \quad (36)$$

eine "nichtlineare Relaxationszeit" zu definieren. Im Falle eines rein exponentiellen Abfalls $\psi(t) - \psi(\infty) \sim e^{-t/\tau}$ wäre natürlich $\tau_{NL} \equiv \tau$. Wegen des Potenzverhaltens im Bereich II ergibt sich aber nach Einsetzen von (34) in (36) $\tau_{NL} \sim (T_c - T_1)^{-1/2}$ im Gegensatz zur linearen Relaxationszeit (35). Die Renormierungsgruppentheorie liefert $\tau_{NL} \sim (T_c - T_1)^{-\nu z + \beta}$ mit $\nu z - \beta \approx 1.0$. Zum Experiment siehe Beitrag XIV.

IV. Dynamische Skalen und Universalität [1]

Aus der Ornstein-Zernike-Theorie für die statische (gleichzeitige) Korrelationsfunktion $\int d^3r \langle \psi(\vec{r}) \psi(0) \rangle e^{i\vec{q}\vec{r}} \equiv \chi(q, \xi)$ ergab sich [siehe VIII] $\chi_{O.Z.}(q, \xi) = \xi^2 f_{O.Z.}(q \cdot \xi)$ mit $f_{O.Z.}(x) = (1+x^2)^{-1}$, d.h. $\chi_{O.Z.}$ ist eine "homogene Funktion" von q und ξ . Die Renorm.gr.th. führt auf $\chi(q, \xi) = \xi^{2-\eta} f(q \cdot \xi)$ (mit $f(0) > 0$, $0 < \eta < 1$). Der wesentliche Punkt ist, daß die Funktion f und somit die Struktur von χ nur vom Produkt $q\xi$ abhängt. Der physikalische Grund dafür ist, daß im kritischen Bereich die Korrelationslänge ξ die einzige charakteristische Länge ist und daher die relevante Skala der q - (oder Orts-) Abhängigkeit dar-

stellt. Eine ähnliche "Skaleneigenschaft" gilt auch für die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Korrelationsfunktion $C(q, \omega, \xi)$, (29). Sie läßt sich, wie aus der Renormierungsgruppentheorie folgt, für $q \ll a^{-1}$, $\xi \gg a$, $\omega \ll \Gamma a^2$ in der Form

$$C(q, \omega, \xi) = \frac{\chi(q, \xi)}{\Omega_c} F\left(\frac{\omega}{\Omega_c}, q \cdot \xi\right) \quad (37)$$

schreiben, in Übereinstimmung mit der in der klassischen Theorie gefundenen Struktur (30), d.h. die typische Skala der Frequenzabhängigkeit ist eine "charakteristische Frequenz" $\Omega_c(q, \xi) = \tau_q^{-1}$. Für sie gilt wiederum die Skalenform

$$\Omega_c(q, \xi) = \xi^{-z} \phi(q \cdot \xi) \quad (38)$$

[mit $\phi(0) > 0$] mit den dynamischen kritischen Exponenten z . Die Homogenitätseigenschaft (38) erklärt insbesondere die in Kap. I genannte Tatsache, daß $\tau_q(\xi)$ wie $\sim \xi^z$ bzw. $\sim q^{-z}$ (für $q=0$ bzw. $T=T_c$) mit demselben Exponenten z divergiert. [Zusätzlich zu $\phi(0) > 0$ benötigt man dazu wegen $\Omega_c(q, \xi) = q^z (q\xi)^{-z} \phi(q\xi)$ noch die Eigenschaft, daß $x^{-z} \phi(x)$ für $x \rightarrow \infty$ endlich ist].

Die in der Statik besprochene Universalitätseigenschaft (s. VIII) kritischer Phänomene gilt auch in der Dynamik: Der kritische Exponent z erweist sich als unabhängig von der Stärke der mikroskopischen Wechselwirkung, d.h. insbesondere unabhängig von der nichtlinearen Kopplung B in (18). Somit haben verschiedene Legierungen mit Ordnungs-Unordnungsübergängen identische Exponenten z . Ebenso ist die Struktur der "Skalenfunktionen" $F(y, x)$, $\phi(x)$ in (37), (38) universell (abgesehen von der Wahl des absoluten Maßstabs für die Argumente x, y). Demgegenüber ist der Wert T_c der kritischen Temperatur nicht universell, sondern hängt von der Stärke der atomaren Wechselwirkungen ab.

V. Erhaltungsgrößen [1,3]1. Entmischung

Wie im Beitrag VIII besprochen wurde, kann der Entmischungsphasenübergang einer A-B-Legierung ebenfalls durch ein Isingmodell mit Spins $\sigma_i = \pm 1$ mit der Konfigurationsenergie (6) beschrieben werden, bei der die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung J_{ij} aber positiv ist (bei dem Übergang mit Untergitterordnung ist J_{ij} negativ); dann ist nämlich die Besetzung benachbarter Gitterplätze mit Atomen gleicher Art (gleiche "Spin"-Richtung) energetisch bevor-

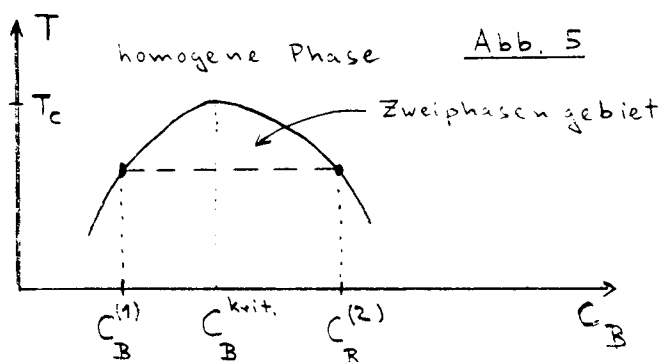
zugt. Dies führt unterhalb einer kritischen Temperatur T_c dazu, daß sich makroskopische Bereiche bilden, die vorwiegend Atome einer Sorte (A oder B) enthalten,

d.h. es koexistieren zwei

Phasen 1 und 2 mit unterschiedlichen Konzentrationen $C_B^{(1)}$ und $C_B^{(2)}$ von B-Atomen (Abb. 5). Oberhalb von T_c liegt dagegen eine räumlich homogene Mischung von A- und B-Atomen vor. Wird die Legierung bei festgehaltenem ^{ex/}kritischer Konzentration C_B^{krit} der B-Atome abgekühlt, so findet ein kontinuierlicher Phasenübergang aus dem homogenen Einphasengebiet ins Zweiphasengebiet statt. Als makroskopischen Ordnungsparameter kann man $C_B^{(2)} - C_B^{\text{krit}}$ betrachten (vgl. Abb. 1 und 5), der aus dem lokalen Ordnungsparameter $\langle \psi_i \rangle \equiv \langle C_i \rangle - C_B^{\text{krit}}$ durch Mittelung über die Gitterplätze im Bereich der Phasengebiete 2 hervorgeht. Demgegenüber ist nach Summation über das Gesamtsystem $\frac{1}{N} \sum_i \langle \psi_i \rangle = \frac{N_B}{N} - C_B^{\text{krit}} = \text{const.}$ In der Kontinuumsformulierung, $\psi_i(t) \rightarrow \psi(r,t)$, bedeutet dies, daß $\frac{1}{V} \int d^3r \langle \psi(r,t) \rangle = \text{const.}$, daher

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{V} \int d^3r \langle \psi(r,t) \rangle = 0. \quad (39)$$

Somit ist $\psi(r,t)$ im Falle des Entmischungsphasenübergangs die Dichte einer Erhaltungsgröße. Dies führt im zeitabhängigen Kontinuumsmodell auf die Langevingleichung [3]



$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = M \nabla^2 \frac{\delta H\{\psi\}}{\delta \psi} + \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (40)$$

mit der "Mobilität" M (vgl. auch Beitrag XV) und

$$\langle \zeta \rangle = 0 \text{ und } \langle \zeta(\vec{r}, t) \zeta(\vec{r}', t') \rangle = -2M\nabla^2 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \delta(t-t') . \quad (41)$$

Hier ist H wieder durch (14) gegeben, wobei jetzt $\psi(\mathbf{r}, t)$ als lokale Konzentration (sdifferenz) der B-Atome zu interpretieren ist. (40) ergibt in der Tat (39), weil $\nabla^2 \dots \equiv \text{div grad} \dots$ und nach dem Gaußschen Satz das Volumenintegral $\frac{1}{V} \int d^3r \text{div} \dots$ gleich dem Oberflächenintegral $\frac{1}{V} \int dF \dots$ ist, das für $V \rightarrow \infty$ wie $V^{-1/3}$ verschwindet.

(40) ist vom Typ einer Diffusionsgleichung (vgl. Beitrag XII), hier im Falle der kollektiven Diffusion vieler Teilchen in der Nähe des Entmischungsübergangs. Fluktuationen des Ordnungsparameters können wegen der Erhaltungseigenschaft (39) nicht relaxieren, wie im Falle der Untergitterordnung, sondern werden durch räumliche Ausbreitung per Diffusion abgebaut. Vernachlässigt man für $T > T_c$ in H den nichtlinearen Term und (für langwellige Fluktuationen) den Gradiententerm, so reduziert sich (40) nach Mittelung auf eine Diffusionsgleichung üblichen Typs (vgl. Beitrag XII)

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(\mathbf{r}, t) \rangle = D \nabla^2 \langle \psi(\mathbf{r}, t) \rangle , \quad (42)$$

bei der aber die Diffusionskonstante durch $D = Ma(T - T_c)$ gegeben ist. Für $T \rightarrow T_c$ geht $D \rightarrow 0$, es tritt also eine "kritische Verlangsamung" der Konzentrationsdiffusion ein: Bei T_c beginnen sich makroskopische Bereiche mit endlichem Konzentrationsunterschied zu stabilisieren. Die Renormierungsgruppentheorie ergibt $D \sim \xi^{-2+\eta} (T - T_c)^\gamma$ mit $\gamma = \nu(2-\eta) \approx 1.24$.

Die klassische Theorie aus Kap. III läßt sich ohne weiteres auf den vorliegenden Fall erweitern. Die zu (25) analoge Bewegungsgleichung

$$\dot{\psi}_q(t) = -Mq^2 (A + q^2) \psi_q(t) + \zeta_q(t) \quad (43)$$

führt auf (26) mit

$$\tau = \frac{1}{Mq^2 (A+q^2)} \quad (44)$$

Die charakteristische Frequenz ist $\Omega_c = \tau^{-1} = q^2 \cdot f(q\xi)$ mit dem klassischen Wert $z_{kl} = 4$. Der korrekte Wert ist $z = 4 - \eta$. Zur Theorie der Nichtgleichgewichtsdynamik der Entmischung im Zweiphasengebiet unterhalb von T_c siehe Beitrag XV.

Wegen des zusätzlichen Faktors q^2 in (43) und (44), der von ∇^2 in (40) herrührt, ergibt sich im Unterschied zu (27), daß τ für $q \rightarrow 0$ auch für beliebige $T \neq T_c$ wie q^{-2} divergiert. Diese "hydrodynamische Verlangsamung" von Korrelationen und Relaxation hat nichts mit kritischen Phänomenen zu tun, sondern ist allein eine Folge des Erhaltungssatzes (39) [Teilchenzahlerhaltung].

2. Untergitterordnung mit Konzentrationserhaltung

Auch im Falle des Phasenübergangs mit Untergitterordnung ist die Gesamtzahl N_B aller B-Atome fest, d.h. zeitunabhängig. Somit ist zwar die lokale B-Atom-Konzentration $C(\vec{r}, t)$ veränderlich, nicht aber $\frac{1}{V} \int d^3r \langle C(\vec{r}, t) \rangle = \frac{N_B}{V} = \text{const.}$ Somit gilt

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{V} \int d^3r \langle C(\vec{r}, t) \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle C_{q=0} \rangle = 0 \quad (45)$$

Daher sind langwellige Konzentrationsfluktuationen $C(r, t)$ langsam veränderlich und nicht, wie in Kap. II der Einfachheit halber angenommen, als kurzzeitig korrelierter Wärmebeeinfluss beschreibbar. Vielmehr muß neben $\psi(\vec{r}, t)$ auch $C(\vec{r}, t)$ als langsame ("hydrodynamische") Variable explizit behandelt werden. Dies soll hier nur kurz skizziert werden. In Verallgemeinerung des Kontinuumsmodells von Kap. II.2. geht man von der freien Energie |3|

$$H\{\psi, C\} = H_0 + \int d^3r \left[\frac{1}{2} A\psi^2 + \frac{1}{2} (\nabla\psi)^2 + \frac{1}{4} B\psi^4 + \frac{1}{2} VC^2 + WC\psi^2 \right] \quad (46)$$

aus, wobei nur Terme niedrigster Ordnung in C berücksichtigt sind. Terme höherer Ordnung, z.B. C^4 oder $C\psi^4$ sowie ein Term $\sim (\nabla C)^2$ würden das asymptotische kritische Verhalten nicht ändern. Aus Symmetriegründen koppelt C nicht an ψ , sondern an

ψ^2 . Ebenso wie B können die Parameter V und W als temperaturabhängig angesehen werden (im Gegensatz zu A). Die Dynamik des Modells wird wieder durch Langevingleichung vom Relaxations- bzw. Diffusionstyp beschrieben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(r,t) = -\Gamma \frac{\delta H}{\delta \psi} + \zeta_\psi \quad (47)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r,t) = MV^2 \frac{\delta H}{\delta C} + \zeta_C \quad (48)$$

wobei ζ_ψ und ζ_C wieder δ -korrelierte stochastische Kräfte sind.

Resultate [1,3]: Die Ankopplung von C an den Ordnungsparameter ψ in (46) hat zur Folge, daß nicht nur $\langle \psi \psi \rangle$, sondern auch die Korrelationsfunktion $\langle C(\vec{r},0) C(0,0) \rangle$ ein singuläres Verhalten bei $T=T_c$ hat: Ihre Fouriertransformierte divergiert bei $T=T_c$ wie $\sim q^{-\alpha/\nu}$, wobei α und ν die kritischen Exponenten der spezifischen Wärme bzw. der Korrelationslänge ξ sind. Für die Fouriertransformierten der dynamischen Korrelationsfunktionen $\langle \psi(\vec{r},t) \psi(0,0) \rangle$ und $\langle C(\vec{r},t) C(0,0) \rangle$ ergeben sich aus der Renormierungsgruppentheorie die kritische Verlangsamung mit charakteristischen Zeitskalen τ_ψ und τ_C , die bei $T=T_c$ beide wie $\sim q^{-z}$ mit demselben

$$z = 2 + \frac{\alpha}{\nu} \quad (49)$$

divergieren. Ohne die Ankopplung von C an ψ hätte man für $\langle CC \rangle$ bei T_c nur die übliche hydrodynamische Verlangsamung $\tau_C \sim q^{-2}$. Für $q\xi \ll 1$ wird $\tau_\psi \sim \xi^z$, aber $\tau_C \sim q^{-2} \xi^{\alpha/\nu}$. Der Faktor q^{-2} ist, wie in (44), die Folge des Erhaltungssatzes (45).

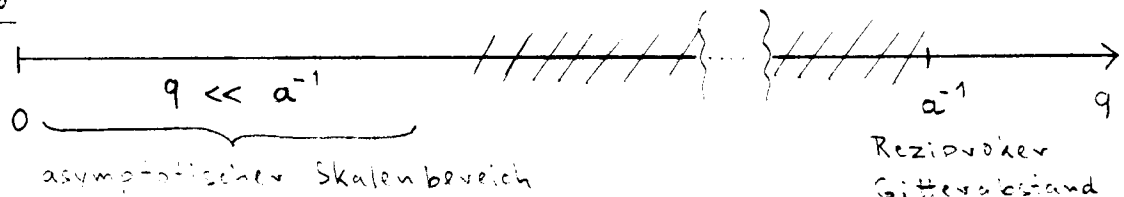
VI. Renormierungsgruppentheorie [1,3,6]

In den expliziten Rechnungen von Kap. III wurden entweder die Nichtlinearität (für $T > T_c$, 1. und 2.) oder die Fluktuationen (für $T < T_c$, 3.) vernachlässigt. Ziel einer vollständigen Theorie ist natürlich die systematische Behandlung der Nichtlinearität einschließlich der Fluktuationen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß makroskopisch viele Freiheitsgrade $\psi_q(t)$ über eine nicht-lineare Wechselwirkung gekoppelt sind, die für $T \rightarrow T_c$ und $q \rightarrow 0$ nicht als klein angesehen werden kann, und daß die Fluktuationen

in diesem Grenzfall (in 3-dimensionalen Systemen) nicht vernachlässigbar sind (vgl. Ginzburg-Kriterium in Beitrag VIII). Deshalb versagt eine einfache Störungstheorie bezüglich des nichtlinearen Terms in (18) ebenso wie eine Molekularfeldnäherung. Diese Schwierigkeit überwindet die Renormierungsgruppentheorie, deren Idee im Beitrag VIII von Herrn Fischer in der Statik besprochen wurde. Sie läßt sich auch auf die Dynamik erweitern. Wir müssen uns hier auf einige Anmerkungen zur Idee und den Resultaten dieser Theorie beschränken.

Ziel der RG-Theorie ist die Beschreibung der statischen und dynamischen Eigenschaften der Korrelationsfunktion (29) im asymptotischen Bereich $q \ll \frac{1}{a}$, $a =$ Gitterabstand. Der entsprechende asymptotische Anteil der Korrelationsfunktion läßt sich durch zwei verschiedene Verfahren herauspräparieren:

Abb. 6



1) Sukzessive Elimination kurzweiliger Fluktuationen: Dies entspricht der im Ortsraum erläuterten Blockspinrenormierung [VIII]. In der q -Darstellung ist über Fluktuationen z.B. mit q -Werten $\frac{1}{2a} \leq q \leq \frac{1}{a}$ zu summieren. Dies führt auf Bewegungsgleichungen für $\psi_q(t)$, $q < \frac{1}{2a}$, die sich (nach "Umskalen" der Variablen) wieder in der ursprünglichen Form der (Fourier-transformierten) Gleichung (18) schreiben lassen, aber mit geänderten ("renormierten") Parameters $\Gamma^{(1)}$, $A^{(1)}$, $B^{(1)}$. Sukzessive ℓ -fache Fortsetzung der Elimination kurzweiliger Fluktuationen ergibt eine Folge von Bewegungsgleichungen für immer langwelligere ψ_q mit renormierten Parametern $(\Gamma^{(\ell)}, A^{(\ell)}, B^{(\ell)})$. Für $\ell \rightarrow \infty$ konvergiert dieser Parametersatz gegen einen "Fixpunkt", wenn der ursprüngliche Wert von A (d.h., die kritische Temperatur) richtig gewählt wurde. Die Fixpunktwerte der Parameter bestimmen dann das asymptotische ($q \rightarrow 0$) Verhalten des Ordnungsparameters. Dieses Vorgehen entspricht der Elimination des in Abb. 6 schraffierten Bereiches.

2) Der Übergang zum asymptotischen Bereich $q \ll \frac{1}{a}$ ist auch dadurch möglich, daß man formal $a \rightarrow 0$ gehen läßt. Dann fallen alle endlichen q in den asymptotischen Bereich. Der Gitterabstand a tritt explizit im Ginzburg-Landau-Modell als untere Integrationsgrenze bei Volumenintegrationen $\int d^3r \dots$ auf [bzw. a^{-1} als größter Wellenvektor q_{\max} in der q -Darstellung]. Gleichzeitig mit dem formalen Grenzübergang $a^{-1} \rightarrow \infty$ wird allerdings nicht nur der Skalenanteil der Korrelationsfunktionen herauspräpariert, sondern es treten auch (unphysikalische) Divergenzen in den Korrelationsfunktionen auf. Diese Divergenzen können jedoch von dem eigentlich interessierenden Skalenanteil mit den kritischen (physikalischen) Divergenzen isoliert und durch geeignete "Renormierung" der Kopplungsparameter und von ψ beseitigt werden (feldtheoretische Renormierung [6,7]).

Auf eine detaillierte Beschreibung der beiden verschiedenen Renormierungsverfahren 1) und 2) kann hier nicht eingegangen werden*. In beiden Verfahren ist die Existenz eines Fixpunktes wesentlich, der u.a. durch den Fixpunktwert $B=B^*$ des nicht-linearen Kopplungsparameters charakterisiert ist. Diese Kopplungsstärke B^* bestimmt das asymptotische Skalenverhalten der dynamischen Korrelationsfunktion. Wesentliche Resultate der Renormierungsgruppentheorie sind:

- a) Der Fixpunktwert B^* ist unabhängig vom ursprünglichen Wert B . Dies erklärt die Eigenschaft der Universalität.
- b) Die Existenz eines Fixpunktes impliziert für den asymptotischen ($q \ll \frac{1}{a}$, $\xi \ll a$, $\omega \ll \Gamma a^{-2}$) Anteil der dynamischen Korre-

* Es sei nur darauf hingewiesen, daß die dynamische Theorie weitgehend analog zur statischen Theorie behandelt werden kann. Dies liegt daran, daß man, in Analogie zur Gleichgewichtsverteilung $\sim \exp(-H\{\psi\}/kT)$ mit dem räumlichen Funktional $H\{\psi(r)\}$, auch eine der Langevin-Gleichung (18) äquivalente exponentielle Verteilungsfunktion $\sim \exp(-J\{\psi\})$ mit einem raum-zeitlichen Funktional $J\{\psi(r,t)\}$ konstruieren und damit dynamische Korrelations- und Responsefunktionen (ähnlich wie statische Korrelationsfunktionen aus $\sim \exp(-H/kT)$ berechnen kann [8]).

lationsfunktion des Ordnungsparameters eine Homogenitätsrelation der Form

$$C(q, \omega, \xi) = \ell^{-(z+2-\eta)} C\left(\frac{q}{\ell}, \frac{\omega}{\ell^z}, \xi \ell\right) \quad (50)$$

($\ell > 0$). Dies ist der dynamischen Skaleneigenschaft äquivalent.

c) Der Fixpunktwert B^* hängt wesentlich von der Dimension d des Systems ab. Für $d \geq 4$ ist $B^* = 0$. Als Konsequenz wird die klassische Theorie für $d > 4$ exakt, in Übereinstimmung mit dem Ginzburg-Kriterium (vgl. Beitrag VIII).

d) Die Fixpunktwerte der Kopplungskonstanten von Termen höherer Ordnung in $H\{\psi\}$, z.B. $\sim \psi^6$, verschwinden in $d \geq 3$ Dimensionen. Deshalb können diese Terme von vorneherein in $H\{\psi\}$ vernachlässigt werden.

Die Eigenschaft c) macht man sich folgendermaßen zunutze. Man erweitert das Ginzburg-Landau-Modell auch auf kontinuierliche Dimensionen d , was durch geeignete Verallgemeinerung des Integrals in $H\{\psi\} = \int d^d r \dots$ möglich ist, und betrachtet speziell $d = 4 - \epsilon$ mit $\epsilon \ll 1$. Dann ist $B^*(d = 4 - \epsilon) \sim O(\epsilon) \ll 1$, so daß eine Störungstheorie bezüglich der nichtlinearen Kopplung B^* nahe liegt. Das störungstheoretische Resultat dieser sog. " ϵ -Entwicklung" läßt sich mit dem generellen Resultat (50) sinnvoll verbinden und nach $\epsilon = 1$ ($d = 3$) extrapolieren.

Abschließend stellen wir die Resultate der Renormierungsgruppentheorie für den dynamischen Exponenten z des Ordnungsparameters in verschiedenen Fällen zusammen. In allen Fällen besitzt der Ordnungsparameter ein identisches statisches kritisches Verhalten. Das dynamische Verhalten ist vielfältiger, weil hier zusätzliche Erhaltungssätze zu berücksichtigen sind.

Für die Konstante C im ersten Fall der folgenden Tabelle ergeben die Renormierungsgruppenrechnungen noch keine schlüssigen Resultate, $|C|$ scheint aber kleiner als 1 zu sein [1]. Wegen $\alpha/\nu \approx 0.2$ und $\eta \approx 0.03$ (in 3 Dimensionen) sind die Abweichungen von der klassischen Theorie klein. Dies gilt aber nicht für die in Kap. IV erwähnten Skalenfunktionen.

Klassische Theorie	Renorm.gr.-Th.	Anwendung
$z=2$	$z=2+C\eta$	Untergitterordnung ohne Konzentrationserhaltung
$z=2$	$z=2 + \frac{\alpha}{\nu}$	Untergitterordnung mit Konzentrationserhaltung
$z=4$	$z=4-\eta$	Entmischung

Schließlich sei bemerkt, daß die hier besprochenen dynamischen Modelle durch rein irreversible (Relaxations- oder Diffusions-) Terme charakterisiert sind und deswegen nicht auf die kritische Dynamik in magnetischen Systemen mit schwacher Anisotropie und in Flüssigkeiten anwendbar sind. Dort sind reversible Modenkopplungen (z.B. Präzessionsterme) die dominanten dynamischen Wechselwirkungen [1]; sie führen zu Effekten (wie divergierende Transportkoeffizienten), die von der klassischen Theorie nicht beschrieben werden können.

Literatur

1. Zur Einführung in die Theorie kritischer Phänomene siehe z.B. S.-K. Ma, "Modern Theory of Critical Phenomena", *Frontiers in Physics*, 46, (1976). Ein Übersichtsartikel zur Theorie der kritischen Dynamik: P.C. Hohenberg, B.I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* 49, 435 (1977)
2. K. Kawasaki, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2, ed. C. Domb and M.S. Green, Academic Press (1972)
3. B.I. Halperin, P.C. Hohenberg, S.-K. Ma, *Phys. Rev.* B10, 139 (1974)
4. Siehe z.B. R. Becker, *Theorie der Wärme*, Springer-Verlag
5. Z. Rácz, *Phys. Rev.* B13, 263 (1976); K. Binder, D. Stauffer, H. Müller-Krumbhaar, *Phys. Rev.* B12, 5261 (1975); R. Bausch, H.K. Janssen, *Z. Physik* B25, 275 (1976); R. Bausch, E. Eisenriegler, H.K. Janssen, *Z. Physik* B (1979).
6. E. Brezin, J.C. LeGuillou, J. Zinn-Justin, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* (s.o.) Vol. 6
7. R. Bausch, H.K. Janssen, H. Wagner, *Z. Physik* B24, 113 (1976); C. De Dominicis, L. Peliti, *Phys. Rev.* B18, 353 (1978)
8. H.K. Janssen, *Z. Physik* B23, 377 (1976)