

# Computersimulationen zu Phasenübergängen und kritischen Phänomenen

Burkhard Dünweg

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Habilitationsschrift

Mainz, April 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeines zur Simulation von Phasenübergängen</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Gittergase</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Elastische Gittergase</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Potts–Gläser</b>	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>Phasenübergänge in einzelnen geladenen Polymerketten</b>	<b>18</b>
<b>7</b>	<b>Abschließende Bemerkungen</b>	<b>24</b>
<b>A</b>	<b>Phasenübergänge mit Ankopplung des Ordnungsparameters an elastische Freiheitsgrade</b>	<b>27</b>
A.1	Allgemeines . . . . .	27
A.2	Elastische Fluktuationen . . . . .	28
A.3	Ordnungsparameter und Kopplung . . . . .	30
A.4	Kopplung und mikroskopische Modelle . . . . .	32
A.5	Effektiver Hamiltonian bei linearer Kopplung . . . . .	34
A.6	Phasenübergänge bei linearer Kopplung . . . . .	35
A.6.1	Kanonisches Ensemble . . . . .	35
A.6.2	Großkanonisches Ensemble . . . . .	35
A.7	Phasenübergänge bei quadratischer Kopplung . . . . .	41
A.7.1	Konstanter Druck, $J > 0$ . . . . .	44
A.7.2	Konstantes Volumen, $J < 0$ . . . . .	46
A.8	Vergleich mit der Literatur . . . . .	47
A.8.1	Theorie für quadratische Kopplung . . . . .	47
A.8.2	Theorie für lineare Kopplung . . . . .	54
A.8.3	Simulationen . . . . .	59
	<b>Literatur</b>	<b>67</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>71</b>
<b>B</b>	<b>Zugrundeliegende Veröffentlichungen</b>	<b>72</b>

## Zugrundeliegende Veröffentlichungen

1. B. Dünweg, *Simulation of phase transitions: Critical phenomena*, eingeladene Vorlesung auf der “Euroconference” über “Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems”, Como, 3.–28. Juli 1995, Conference proceedings Vol. 49, hrsg. von K. Binder und G. Ciccotti, Societa Italiana Fisica, Bologna, 1996, S. 215.
2. S. Kämmerer, B. Dünweg, K. Binder, and M. d’Onorio De Meo, *Nearest-neighbor Ising antiferromagnet on the fcc lattice: Evidence for multicritical behavior*, Physical Review B **53**, 2345 (1996).
3. B. Dünweg, A. Milchev, and P. A. Rikvold, *A model for adsorption of O on Mo(110): Phase transitions with nonuniversal behavior*, Journal of Chemical Physics **94**, 3958 (1991).
4. B. Dünweg and D. P. Landau, *Phase diagram and critical behavior of the Si-Ge unmixing transition: A Monte Carlo Study of a model with elastic degrees of freedom*, Physical Review B **48**, 14182 (1993).
5. M. Laradji, D. P. Landau, and B. Dünweg, *Structural properties of  $Si_{1-x}Ge_x$  alloys: A Monte Carlo simulation with the Stillinger-Weber potential*, Physical Review B **51**, 4894 (1995).
6. M. Presber, B. Dünweg, and D. P. Landau, *Monte Carlo studies of adsorbed monolayers: Lattice-gas models with translational degrees of freedom*, Physical Review E **58**, 2616 (1998).
7. B. O. Peters, B. Dünweg, K. Binder, M. d’Onorio de Meo, and K. Vollmayr, *Finite size scaling in the p-state mean field Potts glass: Exact statistical mechanics for small samples*, Journal of Physics A: Math. Gen. **29**, 3503 (1996).
8. A. V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, A. A. Darinskii, *Computer simulation studies of a single polyelectrolyte chain in poor solvent*, Macromolecules **32**, 3264 (1999).
9. V. Yamakov, A. Milchev, O. Borisov, B. Dünweg, *Adsorption of a polyelectrolyte chain on a charged surface: A Monte Carlo simulation of scaling behaviour*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9907 (1999).

# 1 Einleitung

Zu den vornehmsten Aufgaben der statistischen Physik zählt die Aufklärung des Phasenverhaltens von Vielteilchensystemen. Für das Verständnis des Verhaltens kondensierter Materie ist es von fundamentaler Bedeutung zu wissen, welche Phasen in einem System überhaupt auftreten können, wie sie zu charakterisieren sind, und unter welchen Bedingungen verschiedene Phasen stabil sind. Dies ist zunächst die einfachste Fragestellung, da sie ausschließlich Konzepte der statistischen Physik des Gleichgewichts verwendet. Ohne dieses grundlegende Verständnis ist es in vielen Fällen praktisch unmöglich, Aussagen zum Verhalten unter Bedingungen des Nichtgleichgewichts zu treffen, wenn auch letzteres aus Sicht der praktischen Anwendung oftmals weit relevanter ist — die wenigsten Substanzen des täglichen Lebens befinden sich ja im thermischen Gleichgewicht.

Zunächst ist ein qualitatives Verständnis bedeutsam. Der erste und bedeutsamste Schritt ist die konzeptionelle Charakterisierung der Phasen, die überhaupt nur als solche definierbar sind, wenn es mindestens zwei von ihnen gibt. Man untersucht dann entweder eine typische Kenngröße, die an der Phasengrenzlinie einen Sprung macht (so etwa die Dichte beim Übergang erster Ordnung von der Flüssigkeit zum Gas), oder einen sog. “Ordnungsparameter” [1], der per definitionem in der einen Phase identisch verschwindet, und in der anderen Phase einen von Null verschiedenen Wert annimmt (hierbei kann der Ordnungsparameter beim Übergang singular anwachsen — Phasenübergang zweiter Ordnung wie etwa im Ising–Ferromagneten, oder ebenfalls springen — Phasenübergang erster Ordnung wie etwa der Übergang isotrop / nematisch).

Insbesondere bei komplizierteren Systemen ist die Identifikation des Ordnungsparameters nicht völlig trivial. Symmetriebetrachtungen spielen hier eine zentrale Rolle. Der Gewinn ist jedoch enorm, da dann die zugehörige Landau–Theorie aufgeschrieben werden kann, deren Analyse oftmals direkt zeigt, ob ein Übergang erster oder zweiter Ordnung zu erwarten ist. In letzterem Fall weiß man dann auch noch die Universalitätsklasse, bzw. man weiß, ob das System bezüglich seines kritischen Verhaltens isomorph zu einem bereits behandelten Fall ist: In der Nähe des kritischen Punktes wächst die Korrelationslänge über alle Grenzen, so daß das Verhalten dort (also insbesondere die Exponenten) nur von der Natur der langwelligen Fluktuationen abhängt, die typischerweise über den Landau–Ginzburg–Wilson(LGW)–Hamiltonian beschrieben werden [2–4]. Zwei Systeme mit dem gleichen LGW–Hamiltonian

müssen damit identische Fluktuationen, d. h. die gleichen Exponenten aufweisen, so daß oftmals eine Abbildung auf bereits studierte Systeme gelingt.

Allgemein bekannt ist die Tatsache, daß die einfache Landau–Theorie in der Regel falsche Vorhersagen über die Werte der kritischen Exponenten macht, da sie die Fluktuationen des Ordnungsparameters nicht konsistent mitnimmt. Es gibt jedoch noch weit dramatischere Fälle, wo selbst die Vorhersage der *Ordnung* des Übergangs falsch ist. In dieser Arbeit werden konkret derartige Beispiele auftreten. Diesen Mängeln der Landau–Theorie weiß die statistische Physik heute erfolgreich zu begegnen. Auf der analytischen Seite sind hier vor allem feldtheoretische Methoden zu nennen [2, 3], während seitens der Numerik vor allem Transfermatrix–Rechnungen (für zweidimensionale Systeme), Hochtemperatur–Entwicklungen, sowie Computersimulationen (also Monte–Carlo– und Molekulardynamik– und verwandte Methoden) verwendet werden. Letztere haben immer mehr an Bedeutung gewonnen, da sie konzeptionell relativ einfach sind, und an Genauigkeit heute gleichwertig, zum Teil sogar überlegen sind. Zudem handelt es sich um Standardverfahren, die quasi–universell einsetzbar sind, da ihre Anwendbarkeit nur sehr gering von der Natur der Freiheitsgrade (also z. B. kontinuierlich vs. diskret, etc.) abhängt. Allerdings lassen sich oftmals dramatische Verbesserungen im Konvergenzverhalten erzielen, wenn mit gezielten Tricks auf die Natur der simulierten Freiheitsgrade und ihrer Fluktuationen Rücksicht genommen wird, wie etwa im Fall von Cluster–Algorithmen [5] oder dem Pivot–Algorithmus [6].

Außerdem ist man aus Sicht der Materialwissenschaft auch an einer quantitativen Analyse des Phasenverhaltens konkreter Substanzen interessiert. Hierfür ist es notwendig, relativ komplizierte Hamiltonians zu studieren. An dieser Stelle zeigt sich klar die Überlegenheit von Simulationen. Allerdings werden diese nur selten von Erfolg gekrönt sein, wenn nicht zugleich ein grundlegendes Verständnis der Phänomene gewonnen wurde.

Die vorliegende Arbeit präsentiert einige Beiträge zu Computersimulationen des Phasenverhaltens verschiedener Systeme. Es handelt sich hierbei durchweg um Systeme, die noch einfach genug sind, daß eine voll–quantitative Analyse möglich ist. Auf der anderen Seite weisen sie jedoch so viel Komplexität auf, daß ihre grundlegende Physik nicht bereits vorab als völlig geklärt gelten konnte. Vielmehr geht es um eine Kombination von quantitativer Analyse mit theoretischer Einsicht. Die folgenden Kapitel sollen einen kurzen inhaltlichen Überblick über diese Arbeiten geben. Zu einem Themenkomplex (den elastischen Gittergasen) wird der theoretische Hintergrund noch in ei-

nem ausführlichen Anhang erläutert.

## 2 Allgemeines zur Simulation von Phasenübergängen

Die Methodologie der Analyse von Phasenübergängen mittels Monte-Carlo-Simulation ist heutzutage recht weit gediehen. Bei Phasenübergängen (stark) erster Ordnung wird immer noch die älteste Methode mit großem Erfolg angewandt: Man generiert Daten in beiden Phasen für ein großes System, und betrachtet die Hysterese einer thermodynamisch extensiven Observablen als Funktion des Kontrollparameters, der thermodynamisch intensiv und (idealerweise) zu der Observablen thermodynamisch konjugiert sein sollte. Voraussetzung hierfür ist die Benutzung des geeigneten Ensembles, in dem die *intensive* Variable festgehalten wird. Außerdem muß das System so groß sein, daß das “Springen” von einer Phase in die andere und zurück wirksam vermieden wird: Für ein großes System ist der Zwischenzustand, den die Simulation bei einem solchen “Springen” durchlaufen müßte, einer mit einer Grenzfläche, die viel freie Energie kostet, und folglich bei kurzen Läufen nicht beobachtet wird. Man kann dann die Äste der freien Energie bis in die jeweiligen metastabilen Bereiche hinein durch thermodynamische Integration gewinnen; der Schnittpunkt dieser Äste liefert den Übergangspunkt.

Bei Phasenübergängen zweiter Ordnung werden die Singularitäten in den thermodynamischen Funktionen durch die endliche Systemgröße abgerundet. Die Philosophie des “finite size scaling”, die sich als der bei weitem erfolgreichste Ansatz zur Analyse von Übergängen zweiter Ordnung erwiesen hat, besteht darin, diese Abrundungen nicht etwa als einen systematischen Fehler unterdrücken zu wollen, sondern vielmehr die Systematik des Abrundens selbst zur präzisen Analyse des Verhaltens zu nutzen. Hinter dieser Methode steht das Konzept der Skaleninvarianz, das besagt, daß im kritischen Bereich keine relevante Längenskala existiert außer der Korrelationslänge und der Systemgröße (bzw. noch einer “thermodynamischen Länge” für Mean-Field-Übergänge, die die Hyperskalenrelation verletzen). Damit wird das System durch eine doppelte Skalentransformation, die einerseits die Systemgröße um einen bestimmten Faktor ändert, andererseits die Korrelationslänge um denselben Faktor (durch Variation des Abstands vom kritischen Punkt), im wesentlichen in sich selbst überführt.

Dies führt direkt auf Skalenrelationen für Observable bzw. Verteilungen von Observablen. Diese wiederum erlauben die sehr genaue Bestimmung sowohl der Lage des kritischen Punktes als auch der kritischen Exponenten. Entscheidend ist hierbei jedoch, daß Daten hinreichender Qualität zur Verfügung stehen. Zum einen sind hier schnelle Simulationsalgorithmen zu nennen (insbesondere Clusteralgorithmen und dergleichen [5]), die durch kollektive “updates” die kritische Verlangsamung umgehen, zum anderen aber auch die Histogramm–Extrapolation, die es ermöglicht, von Daten eines simulierten Zustandspunktes auf Größen bei einem nicht simulierten Zustandspunkt zu schließen, sofern dieser nur nahe genug liegt. Damit können z. B. Maxima in Zustandsfunktionen sehr genau bestimmt werden.

In den letzten Jahren sind “finite size scaling”–Methoden immer häufiger auch zur Analyse von Übergängen erster Ordnung angewandt worden. Hier beruht aber die Systemgrößenabhängigkeit nicht auf Skaleninvarianz, sondern auf gewöhnlichen Gaußschen Fluktuationen in den koexistierenden Phasen. Das “Springen” ist jetzt erwünscht und wird oftmals durch nicht–Boltzmann–“sampling” unterstützt: Im sogenannten “multikanonischen Ensemble” z. B. werden Vorwichtungsfaktoren eingeführt, die die eigentlich ungünstigen Zwischenzustände gezielt begünstigen. Damit ist der kinetische Pfad von der einen Phase in die andere geebnet; außerdem erhält man genaue statistische Information über die Zwischenzustände, was z. B. zur Bestimmung der Grenzflächenspannung ausgenutzt werden kann. Das Resultat einer solchen Simulation ist dann eine zweigipflige Verteilung etwa des Ordnungsparameters an verschiedenen Zustandspunkten. Wiederum durch Histogramm–Umwichtung kann dann auch auf die Verteilung an anderen Zustandspunkten geschlossen werden. Man kann somit Momente der Verteilung als Funktion des Kontrollparameters bestimmen, und daraus Rückschlüsse auf den Übergangspunkt ziehen, oder aber direkt als Kriterium für Phasenkoexistenz fordern, daß beide Phasen gleich wahrscheinlich sein müssen. Die Wahrscheinlichkeit für eine Phase aber läßt sich direkt als die Fläche unter dem zugehörigen Peak bestimmen.

Dieser gesamte Themenkomplex ist ausführlich in Publikation Nr. 1 behandelt worden. Es handelt sich hierbei um den Beitrag des Verfassers für eine internationale Ferienschule, in welchem der Versuch unternommen wird, sowohl den formalen Apparat zu “finite size scaling” und den Umwichtungsmethoden (sowie einigen verwandten Themen) zu entwickeln, als auch die praktischen Probleme zu erläutern. Für weitere Details sei der Leser deshalb hierauf verwiesen.

### 3 Gittergase

Das Standard-Gittergas-Modell weist jedem Gitterplatz eines regulären Gitters eine binäre Variable zu, also etwa besetzt / unbesetzt, A-Atom / B-Atom, Spin up / Spin down, etc. Die durchsichtigste Darstellung, die die Symmetrien am klarsten zum Ausdruck bringt, erhält man über Pseudospins  $S_i = \pm 1$ , wo +1 die eine und -1 die andere Möglichkeit bezeichnet. Für ein Paar von Gitterplätzen  $ij$  gibt es dann drei verschiedene Möglichkeiten — die Plätze können verschieden besetzt sein, oder auf zwei verschiedene Weisen identisch. Bezeichnet man die zugehörigen Wechselwirkungsenergien mit  $v_{AB}, v_{AA}, v_{BB}$ , so sieht man, daß die Energie der Bindung gegeben ist über

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ij} &= \frac{1}{4} (1 + S_i + S_j + S_i S_j) v_{AA} & (3.1) \\ &+ \frac{1}{4} (1 - S_i - S_j + S_i S_j) v_{BB} \\ &+ \frac{1}{2} (1 - S_i S_j) v_{AB}.\end{aligned}$$

Damit liegt ein gewöhnliches Ising-Modell vor. Es lassen sich auch Dreikörper-, Vierkörper-, etc. Wechselwirkungen einführen; diese erscheinen dann im Hamiltonian über Terme  $S_i S_j S_k, S_i S_j S_k S_l$  etc.. Interessant wird ein solches System, wenn Wechselwirkungsparameter antiferromagnetische Natur haben; hier können dann geordnete Überstrukturen auftreten. Zudem können Phasen auftreten, deren Symmetrie nicht mehr über einen skalaren Ordnungsparameter beschrieben werden kann. In diesem Fall bekommt man neue Universalitätsklassen anstelle von der des ferromagnetischen Ising-Modells, z. B. XY-Modell mit kubischer Anisotropie, Heisenberg-Modell mit kubischer Anisotropie. Typischerweise untersucht man das Phasendiagramm solcher Systeme in der Ebene  $(T, H)$  (Temperatur / Feld, wobei das Feld linear an die Gesamtmagnetisierung ankoppelt, was im Falle einer adsorbierten Schicht bzw. einer Legierung interpretiert wird als ein chemisches Potential bzw. eine chemische Potentialdifferenz).

Die Symmetrie von geordneten Phasen läßt sich ganz allgemein anhand des folgenden Verfahrens analysieren: Zunächst wird das gesamte Gitter in hinreichend viele (im Falle der vorgestellten Publikationen: zwei bzw. vier) Untergitter zerlegt, und jedem Untergitter wird eine Untergittermagnetisierung  $m_\alpha$  zugewiesen. Die Phasen werden dann *definiert* über die Antwort auf

die Frage, welche von den Untergittern identische Magnetisierung haben. Es gibt immer eine ungeordnete Hochtemperaturphase, in der alle Untergittermagnetisierungen identisch sind. Nun wird die Raumgruppe des Gitters (also die möglichen Translationen, Drehungen und Spiegelungen) betrachtet, die dann bestimmte Permutationen der Untergitter induziert. Man erhält damit im Raum der Untergittermagnetisierungen eine (relativ kleine) Gruppe von Permutationsmatrizen. In diesem Raum sucht man dann irreduzible Darstellungen, indem man Unterräume bestimmt, die unter der ganzen Gruppe invariant sind. Ein trivialer Unterraum ist der von dem Vektor  $(1, 1, \dots, 1)$  aufgespannte, da dieser Vektor ja von jeder beliebigen Permutation in sich übergeführt wird. Man kann damit die Suche auf den Orthogonalraum hierzu beschränken, der gegeben ist durch  $\sum_{\alpha} m_{\alpha} = 0$ .

Im Falle der Publikation Nr. 6 wird das Quadratgitter in zwei Untergitter zerlegt, die jeweils durch übernächste-Nachbar-Bindungen verbunden sind. Damit ist der Orthogonalraum eindimensional, und entspricht der "staggered magnetization"

$$m_{st} = m_a - m_b. \quad (3.2)$$

Es liegt hier also mit  $m_{st}$  ein Ising-artiger skalarer Ordnungsparameter vor, der die geordnete  $c(2 \times 2)$ -Struktur beschreibt. Im reinen Gittergas-Fall erwartet man somit kritisches Verhalten gemäß der zweidimensionalen Ising-Universalitätsklasse. Tatsächlich wird oberhalb der trikritischen Punkte dieses Verhalten in der Simulation beobachtet, was aber in diesem Fall nicht völlig trivial ist, da zusätzlich noch translatorische Freiheitsgrade in dem Modell betrachtet werden. Dies soll weiter unten noch genauer diskutiert werden.

In den Publikationen Nr. 2 und 3 handelt es sich um vier Untergitter. Damit entspricht der dreidimensionale Orthogonalraum den Linearkombinationen

$$\begin{aligned} \psi_1 &= m_a - m_b + m_c - m_d \\ \psi_2 &= m_a + m_b - m_c - m_d \\ \psi_3 &= -m_a + m_b + m_c - m_d. \end{aligned} \quad (3.3)$$

(Man beachte, daß in den beiden Publikationen eine leicht unterschiedliche Notation gewählt wird.) Allerdings ist die zugrundeliegende Symmetrie unterschiedlich, was (abgesehen von der unterschiedlichen Dimensionalität der Systeme) zu gänzlich unterschiedlichem Verhalten führt. Im Folgenden soll dies genauer diskutiert werden. Es wird gezeigt, wie die Symmetrie-Analyse

bereits weitgehend das Phasenverhalten erklärt, und wie Simulationen dieses Bild bestätigen bzw. verfeinern.

Im Falle von Publikation 2 handelt es sich um das antiferromagnetische Ising-Modell mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung auf dem kubisch-flächenzentrierten Gitter, das zur Beschreibung der geordneten Phasen in vier einfach-kubische Untergitter zerlegt wurde. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß hier die kubische Symmetriegruppe jede beliebige Permutation von Untergittern generieren kann, sowie, daß nur der dreidimensionale Unterraum als Ganzes invariant bleibt. In diesem Fall liegt also ein genuin dreidimensionaler Ordnungsparameter vor. Weiterhin sind die beiden geordneten Phasen gekennzeichnet durch zwei unterschiedliche Untergittermagnetisierungen, die sich in der AB-Phase auf zwei und zwei Untergitter, in der  $A_3B$ -Phase auf ein und drei Untergitter verteilen. Im Ordnungsparameterraum entsprechen die sechs äquivalenten Zustände der AB-Phase den Vektoren  $(\pm\psi, 0, 0)$ ,  $(0, \pm\psi, 0)$ ,  $(0, 0, \pm\psi)$ , und damit einem Heisenberg-Modell mit kubischer Anisotropie. Analog ist die  $A_3B$ -Phase gekennzeichnet durch die vier Vektoren  $\vec{\Psi} = (\psi, \psi, \psi)$ ,  $(\psi, -\psi, -\psi)$ ,  $(-\psi, \psi, -\psi)$  und  $(-\psi, -\psi, \psi)$  (Ecken eines regulären Tetraeders), was einem vier-Zustands-Potts-Modell entspricht: Für die vier Vektoren  $\vec{\Psi}_i$  gilt ja gerade  $\vec{\Psi}_i \cdot \vec{\Psi}_j = -\psi^2(1 - \delta_{ij}) + 3\psi^2\delta_{ij}$ , also bis auf Normierung genau der Potts-Hamiltonian  $\delta_{ij}$ . Aus diesem Grund weiß man bereits aus der Theorie für diese Modelle, daß der Phasenübergang in die ungeordnete Phase in beiden Fällen erster Ordnung sein muß, was auch durch die Simulation (Hysterese-Schleifen großer Systeme) bestätigt wird.

Weiterhin stellt sich heraus, daß der Tripelpunkt bei endlicher Temperatur liegt, und es also bei tiefen Temperaturen eine Koexistenzlinie zwischen den beiden geordneten Phasen gibt. Nach Symmetrieanalyse sollte dieser Übergang dann ebenfalls erster Ordnung sein — das Oktaeder der AB-Phase läßt sich nicht kontinuierlich in das Tetraeder der  $A_3B$ -Phase überführen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu einer älteren Simulation, die zu dem Ergebnis gekommen war, der Tripelpunkt liege vermutlich bei  $T = 0$ , so daß keine Koexistenzlinie zwischen den geordneten Phasen existiere. Ebenfalls konnte die von Cluster-Variations-Rechnungen behauptete Stabilität einer weiteren Phase von noch geringerer Symmetrie widerlegt werden. Simulationen dieses Modells sind sehr schwierig, da die Grundzustände aufgrund der Frustration hochgradig entartet sind; bei  $T = 0$  tritt nur zweidimensionale Ordnung auf. Erst bei endlichen Temperaturen werden die dreidimensionalen geordneten Phasen entropisch stabilisiert (im wesentlichen aufgrund einer

erhöhten Zahl von tiefliegenden Anregungszuständen). Dies bedeutet aber, daß die Grenzflächenspannung zwischen den äquivalenten Zuständen (also Domänen) für  $T \rightarrow 0$  nach Null tendiert. Damit sind die Systeme extrem anfällig für Antiphasendomänen, die nur durch Simulation eines hinreichend großen Systems (in der Arbeit ca.  $10^6$  Spins) unterdrückt werden können. Das wichtigste Ergebnis ist jedoch, daß die Sprünge, die mit den Übergängen erster Ordnung assoziiert sind, bei Annäherung an den Tripelpunkt gegen Null tendieren, so daß, im Rahmen der numerischen Genauigkeit, dieser Punkt als ein multikritischer Punkt zu interpretieren ist, dessen Natur noch nicht richtig verstanden ist. Der Versuch, ein derartiges Verhalten mittels einer einfachen Landau-Theorie zu beschreiben, scheitert: Hier erhält man stets einen gewöhnlichen Tripelpunkt. Allerdings ist dieses Ergebnis nicht allzu verwunderlich. Nach Landau-Theorie wäre z. B. der Übergang AB – ungeordnet von zweiter Ordnung, während in Wirklichkeit die Fluktuationen zu einem Übergang erster Ordnung führen. Zwar wurde in Arbeit Nr. 2 versucht, dieses Verhalten über geeignet gewählte Koeffizienten vierter und sechster Ordnung von Hand einzubauen; es muß aber stark bezweifelt werden, daß dies auf eine konsistente Theorie führt. Zur Erklärung des multikritischen Charakters des Tripelpunkts muß wohl die Renormierungsgruppen-Theorie herangezogen werden. Ansonsten läßt sich lediglich spekulieren, daß das Verhalten etwas damit zu tun haben könnte, daß auf der Koexistenzlinie AB –  $A_3B$  insgesamt zehn Zustände im Ordnungsparameterraum gleichberechtigt sind, und somit Fluktuationen ermöglicht werden, die das normale Verhalten erster Ordnung am Tripelpunkt “ausschmieren”. Jedenfalls tritt in dem Modell, das in der Veröffentlichung Nr. 3 studiert wird, ein analoger Effekt auf; davon soll im Folgenden die Rede sein.

In Publikation Nr. 3 wird ein Gittergas mit Zwei- und Dreikörper-Wechselwirkungen auf dem zentrierten Rechteckgitter studiert, dessen Wechselwirkungsparameter an das System Sauerstoff adsorbiert auf Molybdän angepaßt wurden. Bei einer Reichweite der Wechselwirkung bis zum fünfnächsten Nachbarn sind eine ganze Reihe von geordneten Grundzuständen möglich, siehe Fig. 2 in Arbeit 3. Für den betrachteten Satz Parameter sind aber nur die Phasen  $(1 \times 1)$  (also die ungeordnete Phase),  $(2 \times 1)$  und  $p(2 \times 2)$  (siehe Fig. 2 in Arbeit 3) stabil. Diese können durch eine Zerlegung des Gitters in vier Untergitter beschrieben werden (siehe Fig. 1 in Arbeit 3). Man stellt jetzt fest, daß die Raumgruppe lediglich acht Untergitter-Permutationen generiert. Die Darstellung ist jetzt reduzibel;  $\psi_1$  (siehe Gl. 3.3) wird stets in sich oder sein Negatives überführt und stellt somit einen eindi-

mensionalen Ising-artigen Ordnungsparameter dar. Der Raum der  $(\psi_2, \psi_3)$  ist hingegen irreduzibel; hier haben wir es also mit einem zweidimensionalen, XY-artigen Ordnungsparameter zu tun.

Damit ist die  $(2 \times 1)$ -Phase charakterisiert durch  $\psi_1 = 0$  sowie vier Vektoren im Raum  $(\psi_2, \psi_3)$ , nämlich  $(\pm\psi, 0)$ ,  $(0, \pm\psi)$ . Der zugehörige Phasenübergang zweiter Ordnung gehört dann zur Klasse des zweidimensionalen XY-Modells mit kubischer Anisotropie, für welches bekannt ist, daß es nicht-universelles Verhalten zeigt, also Exponenten, die kontinuierlich entlang der Übergangslinie variieren. Analog findet man für die  $p(2 \times 2)$ -Phase  $\psi_1 \neq 0$  sowie im  $(\psi_2, \psi_3)$ -Raum die vier Vektoren  $(\pm\psi, \pm\psi)$ . Naiv würde man nun einen Phasenübergang erster Ordnung erwarten, da ja zwei Ordnungsparameter, die zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören, zugleich ordnen. Dem ist aber nicht so, da der Ising-Ordnungsparameter stark an den XY-artigen gekoppelt ist: Aufsuchen der invarianten Polynome (also aller Terme, die unter der achtelementigen Permutationsgruppe invariant sind) liefert die Landau-Entwicklung

$$F = F_0 + a\psi_1^2 + b(\psi_2^2 + \psi_3^2) + c\psi_1\psi_2\psi_3 + d\psi_1^4 + e(\psi_2^2 + \psi_3^2)^2 + f\psi_2^2\psi_3^2 + g\psi_1^2(\psi_2^2 + \psi_3^2), \quad (3.4)$$

wie dies in der Arbeit 3 über Taylor-Entwicklung der Mean-Field freien Energie gezeigt wird (dies ist ein Alternativzugang zu den Symmetrie-Überlegungen, der jedoch die gleichen Resultate liefert). Die Kopplung ist direkt ersichtlich an dem Term dritter Ordnung  $\psi_1\psi_2\psi_3$ . Nun ist im Rahmen der Landau-Theorie der kritische Punkt gerade gekennzeichnet durch das Verschwinden des Koeffizienten des Terms zweiter Ordnung. Man kann also einen kritischen Punkt durch  $a = 0$  oder  $b = 0$  erhalten. Im ersteren Fall baut  $\psi_1$  kritische Fluktuationen auf, an welche  $\psi_2$  und  $\psi_3$  über den Term dritter Ordnung ankoppeln. Da aber hier noch  $b > 0$  und in diesem Bereich  $|c\psi_1| \ll b$  gelten muß, ist es klar, daß der Kopplungsterm nicht ausreicht, um die von dem Term  $\propto b$  bevorzugte Konfiguration  $\psi_2 = \psi_3 = 0$  zu stören. Man erhält somit in diesem Fall einen Ising-artigen Übergang, aber nicht in die  $p(2 \times 2)$ -Phase. Andererseits baut beim Verschwinden von  $b$  der XY-artige Ordnungsparameter kritische Fluktuationen auf, an die  $\psi_1$  ankoppelt. Diese Kopplung ist linear in  $\psi_1$  und überwiegt folglich über die quadratische Kopplung  $\propto a > 0$ . Damit ordnet auch  $\psi_1$  als sekundärer oder parasitärer Ordnungsparameter als Antwort auf das "Feld"  $\psi_2\psi_3$ .  $\psi_1$  zeigt dann Gauß'sche Fluktuationen um den Momentanwert von  $q\psi_2\psi_3$ , wo  $q$  eine geeignete "Suszeptibilität" ist. Weiterhin ist hieraus ersichtlich, daß der Ordnungsparameter-Exponent für  $\psi_1$

gegeben ist durch  $\beta_1 = 2\beta$ , wo  $\beta$  das Verhalten des XY-Ordnungsparameters charakterisiert. In der Arbeit ist im einzelnen ausgeführt, wie diese Überlegungen in die Standardtheorie des “finite size scaling” eingebaut werden können. Für diesen Phasenübergang liegt ebenfalls die Universalitätsklasse des XY-Modells mit kubischer Anisotropie vor. In der Tat läßt sich die Variation der Exponenten in den numerischen Rechnungen (Monte-Carlo-Simulationen und Transfer-Matrix-Analyse) nachweisen.

Die beiden geordneten Phasen haben unterschiedliche kubische Anisotropie im Raum der  $(\psi_2, \psi_3)$ : Einmal wird die Diagonale bevorzugt, einmal die Achsen. Daran ist direkt ersichtlich, daß der Übergang zwischen diesen Phasen nach der Mean-Field-Theorie erster Ordnung sein muß; es gibt keine Möglichkeit, die beiden Muster kontinuierlich ineinander zu überführen. Unter Berücksichtigung von Fluktuationen geschieht jedoch Folgendes (wie auch bereits vorher für analoge Modelle über Renormierungsgruppenrechnungen bekannt war [7]): Auf der Koexistenzlinie koexistieren insgesamt acht verschiedene Zustände. Bei hinreichend hohen Temperaturen reicht diese hohe Zahl aus, die Anisotropie “auszuschmieren”, so daß ab einem gewissen Punkt völlige Isotropie im Ordnungsparameterraum (also reines XY-Verhalten) vorliegt. Diese Isotropie wird durch die Simulationsdaten sehr schön bestätigt. Die XY-Linie endet dann in einem Punkt, an dem alle drei Phasen zusammentreffen; dieser hat dann Kosterlitz-Thouless-Natur mit exponentiellen Divergenzen. Konsistent damit ist das Ergebnis, daß der Korrelationslängenexponent  $\nu$  der beiden Linien zweiter Ordnung bei Annäherung an diesen Punkt divergiert.

## 4 Elastische Gittergase

Um eine binäre Legierung etwas realistischer zu beschreiben als über ein gewöhnliches Gittergas, bietet es sich an, auch translatorische Freiheitsgrade der Teilchen zuzulassen und anstelle der konstanten Parameter  $v_{AA}$  etc. in Gl. 3.1 abstandsabhängige Funktionen einzuführen. Der Vorteil im Vergleich zu einer echten Kontinuumssimulation besteht darin, daß die Frage nach Existenz bzw. Nichtexistenz einer Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen nicht immer wieder neu gestellt und über die Abstände beantwortet werden muß, sondern aufgrund der Positionen auf dem deformierbaren Gitter ein für alle Mal beantwortet ist. Das Schmelzen ist verboten (was natürlich die Anwendbarkeit solcher Modelle einschränkt), und die Teilchen müssen aufgrund ihrer

unterschiedlichen Gitterpositionen als unterscheidbar gelten. Außerdem geht in der Regel auch die sonst bei Paarwechselwirkungen übliche Spin up – Spin down – Symmetrie verloren. Allerdings hat ein Modell mit Paarwechselwirkungen ausschließlich bis zum nächsten Nachbarn das Problem einer oftmals zu geringen Koordinationszahl: Ist diese kleiner oder gleich dem Doppelten der Raumdimension, so ist der Festkörper scherinstabil. Man muß in solchen Fällen die Reichweite ausdehnen oder Dreikörperwechselwirkungen zur Stabilisierung von Bindungswinkeln einführen. Damit übersteigt aber die Anzahl der Potentialterme die Anzahl der translatorischen Freiheitsgrade, und aus diesem Grund ist es in der Regel nicht möglich, letztere rigoros auszuintegrieren. Deshalb wird in den vorgestellten Arbeiten Nr. 4, 5 und 6 der Ansatz verfolgt, sie explizit mitzusimulieren. Allerdings ist für das qualitative Verständnis der wesentlichen Phänomene, insbesondere des Einflusses der elastischen Freiheitsgrade auf das kritische Verhalten, eine vereinfachte feldtheoretische Beschreibung im Rahmen der Elastizitätstheorie ausreichend. Hier ist dann das Ausintegrieren möglich, und es können sehr interessante Schlußfolgerungen gezogen werden. Diese Theorie lag zwar zum Zeitpunkt der durchgeführten Simulationen (Arbeiten Nr. 4, 5 und 6) bereits vollständig vor; sie war aber in nicht sehr zugänglicher Weise über viele Artikel verstreut, die sich teilweise widersprechen (tatsächlich oder nur scheinbar bei oberflächlicher Betrachtung). Dementsprechend war damals ein durchgreifendes theoretisches Verständnis der Simulationsergebnisse noch nicht gelungen. Vielmehr wurden die numerischen Resultate, die genau genug waren, um die Universalitätsklasse ziemlich eindeutig festzulegen, als letztlich empirischer Befund publiziert, während die Erklärung ziemlich vage bleiben mußte. Nach nochmaliger Auseinandersetzung mit dem Themenkreis ist nach Ansicht des Verfassers nun jedoch ein vollständiges Verständnis gelungen. Anhang A unternimmt den Versuch, die Phänomene möglichst umfassend zu diskutieren, und die Literatur (sowohl analytische Theorie als auch Simulationen) kritisch zu beleuchten. Es stellt sich heraus, daß die Simulationsergebnisse aus den Arbeiten 4, 5 und 6 ganz natürlich und nahtlos in das existierende Gebäude hineinpassen.

Die Physik von Phasenübergängen von Ising-artigen Systemen auf elastischen Medien kann im wesentlichen wie folgt zusammengefaßt werden (Details siehe Anhang A): Der Ordnungsparameter kann aus Gründen der Drehinvarianz nur an die Spur des Verzerrungstensors (d. h. an longitudinale Phononen) ankoppeln, und zwar, je nach Details des Systems, quadratisch oder linear (letzteres bezieht sich auf die Potenz des Ordnungsparameters

im Kopplungsterm; der Verzerrungstensor tritt stets linear auf). Aufgrund der endlichen Schersteifigkeit haben Verformungen des ganzen Festkörpers (die  $k = 0$ -Moden) eine geringere elastische Konstante als die longitudinalen langwelligen ( $k \rightarrow 0$ ) Phononen. Deshalb kann die  $k = 0$ -Mode des Ordnungsparameters anomal leicht ordnen, weil die damit einhergehende Deformation des Festkörpers anomal leicht zu bewerkstelligen ist. Im Bild eines effektiven Hamiltonians erscheint dies als eine unendlichreichweitige ferromagnetische Zwei- oder Vier-Spin-Wechselwirkung (je nachdem, ob die Kopplung linear oder quadratisch ist). Dieser Term erzeugt dann im linearen Fall Mean-Field-artiges Verhalten, im quadratischen einen Phasenübergang erster Ordnung — allerdings nur, wenn das thermodynamische Ensemble die betreffenden  $k = 0$  Fluktuationen überhaupt zuläßt (also konstanter Druck, nicht-erhaltener Ordnungsparameter). In anderen Ensembles ergeben sich andere Szenarios, siehe Anhang A. Verschiedene Ensembles sind also demgemäß bei solchen Systemen nicht äquivalent; dies ist eine direkte Konsequenz der unendlichreichweitigen Korrelationen. Insbesondere ist bei Legierungssimulationen bei konstantem Druck darauf zu achten, daß das üblicherweise benutzte semi-großkanonische Ensemble (mit fluktuierender Komposition) nicht äquivalent zum kanonischen (mit festgehaltener Komposition) ist, ein Umstand, auf den Vandeworp und Newman [8] hingewiesen haben.

In Arbeit Nr. 4 wird ein elastisches Gittergas auf dem Diamantgitter betrachtet, dessen Parameter (im Rahmen des Möglichen) angepaßt wurden an die Legierung Si-Ge. Ganz wesentlich ist hierbei die Tatsache, daß die Ge-Atome deutlich größer sind als die Si-Atome. Somit ist konstanter Druck zwingend nötig, wenn nicht völlig unphysikalische Spannungen in dem Körper erzeugt werden sollen (das System wurde in Unkenntnis der erst später von Vandeworp und Newman entdeckten Probleme [8] im semi-großkanonischen Ensemble simuliert). Dies führt dann zu einer *linearen* Ankopplung des Ordnungsparameters an die elastischen Verzerrungen; nach der Theorie von Anhang A ist somit ein Mean-Field-artiger kritischer Punkt als Endpunkt der Entmischungslinie erster Ordnung im Phasendiagramm Temperatur / chemische Potentialdifferenz zu erwarten.

Neben nächste-Nachbar-Wechselwirkungen werden auch Bindungswinkelpotentiale eingeführt, um den Festkörper stabil zu halten. Dies geschieht im Rahmen des für solche Systeme entwickelten einfachen Keating-Potentials. Es stellt sich jedoch heraus, daß dieses Potential die Pathologie eines negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wie sich durch Grüneisen-Theorie qualitativ leicht verstehen läßt. Die Nachfolgearbeit Nr. 5

behebt dies durch Einführen des realistischeren Stillinger–Weber–Potentials, das zu einer thermischen Ausdehnung in Übereinstimmung mit Experimenten führt. Daneben werden in Arbeit Nr. 5 noch strukturelle Untersuchungen zu Bindungslängen– und Bindungswinkelverteilungen etc. durchgeführt, und ansonsten das neue Modell auf die gleiche Weise analysiert wie das ursprüngliche (mit identischen oder ähnlichen Ergebnissen). Hiervon soll jetzt noch genauer die Rede sein.

Das thermodynamische Ensemble ist das semi–großkanonische bei konstantem Druck. Der Entmischungsübergang wird in der Ebene Temperatur / chemische Potentialdifferenz (Feld) sorgfältig berechnet. Bei tiefen Temperaturen werden Hystereseschleifen aufgenommen, die zusammen mit thermodynamischer Integration das Übergangsfeld genau bestimmen. Hier tauchte das Problem der freien Energiedifferenz zwischen den Tieftemperaturzuständen auf, das durch eine Überlappmethode zwischen den dominanten harmonischen Hamiltonians gelöst wurde. Das kritische Verhalten wird durch zweidimensionale Multi–Histogramm–Analyse bestimmt. Die Theorie der Gaußschen Fluktuationen in der Nähe von Phasenkoexistenzlinien wird benutzt, um das Verhalten der normierten Kumulante vierter Ordnung des Ordnungsparameters vorherzusagen (die Momente werden hier zentriert definiert). Der Übergangspunkt ist gekennzeichnet durch einen scharfen “peak” in dieser Größe, und die Position des Maximums weicht vom thermodynamisch asymptotischen Übergangspunkt nur um Korrekturen  $O(N^{-2})$  ab. Damit kann entlang des Pfades maximaler Kumulante die gewöhnliche Schnittpunkt–Analyse zur Bestimmung des kritischen Punkts durchgeführt werden; “field mixing”–Effekte, wie sie in etwas mehr Detail in Arbeit Nr. 1 beschrieben werden, führen nur zu Korrekturen zum Skalen, sind aber vermutlich die Ursache dafür, daß letztere als vergleichsweise groß beobachtet wurden. Sämtliche Indikatoren des “finite size scaling” deuten auf Mean–Field–artiges Verhalten hin, wie auch aus der Theorie erwartet (siehe Anhang A).

In Arbeit Nr. 6 wird ein analoges zweidimensionales Modell betrachtet. Hier geht es um eine adsorbierte Monoschicht, d. h. die Spinvariablen haben nun die Bedeutung  $S_i = +1 \leftrightarrow$  besetzt sowie  $S_i = -1 \leftrightarrow$  unbesetzt. Das System soll simuliert werden mit einem Standard–Spinflip–Algorithmus, kombiniert mit translatorischen Bewegungen aller Teilchen (also unabhängig vom Pseudospin). Es ist nun nicht ratsam, einfach im Hamiltonian des elastischen Gittergases sämtliche Wechselwirkungen auszuschalten, die einen  $S_i = -1$  –Gitterplatz involvieren, und die Simulation ansonsten einfach laufen zu lassen. Dies würde dazu führen, daß einmal dematerialisierte Teilchen

praktisch niemals wieder zu ihren natürlichen Gitterplätzen zurückfänden. Nur in deren unmittelbarer Nähe ist die Anregungsenergie gering genug, um eine Rematerialisierung zu ermöglichen. Eine solche Simulation wäre inakzeptabel langsam. Rein theoretisch existieren solche “Verdampfungsprobleme” übrigens auch in dem Stillinger–Weber–Modell (Arbeit Nr. 5), dessen Potentiale ab einer bestimmten Reichweite verschwinden (im Gegensatz zum Keating–Potential, das unendliche Reichweite hat und mit wachsendem Abstand immer mehr anwächst): Falls ein Teilchen einmal zufällig sich an einen Ort bewegt hat, wo es hinreichend weit weg von seiner Nachbarschale ist, wird es keine Wechselwirkung mehr spüren und frei diffundieren. Allerdings ist im dreidimensionalen dichten System die Wahrscheinlichkeit für derartige Vorkommnisse derart gering, daß sie auf der Zeitskala der Simulationsläufe nie zu beobachten waren.

In einem großkanonischen Modell hingegen, in dem nach Dematerialisierung alle Wechselwirkungen ausgeschaltet sind, unabhängig von der Position der Teilchen, ist das Problem nicht zu umgehen. Aus diesem Grund werden die “Geistteilchen” durch ein zusätzliches Potential daran gehindert, zu weit von ihrem Platz wegzudiffundieren. Da in dem Modell die realen Teilchen ohnehin über ein Substratpotential in der Nähe der von außen vorgegebenen Adsorptionsplätze gehalten werden, bietet es sich an, ein analoges Potential (konkret wurde ein Kastenpotential gewählt, das ist aber keinesfalls zwingend) auch für die Geistteilchen zu fordern. In der Arbeit wird durch Transformation der Zustandssumme gezeigt, daß nach geeigneter Umdefinition des chemischen Potentials ein solcher effektiver Hamiltonian die richtige statistische Physik des großkanonischen Ensembles liefert.

Als Modell wird dann ein System studiert, das der Adsorption von Wasserstoff auf Palladium nachempfunden ist, und das im starren Limes übergeht in ein Modell, das bereits früher sorgfältig mit Monte–Carlo–Simulation analysiert worden war. Als geordnete Überstruktur bildet sich die  $c(2 \times 2)$ –Phase aus (also der nächste–Nachbar–Antiferromagnet auf dem Quadratgitter). Als einfachster Fall werden harmonische Wechselwirkungen angesetzt, mit Federn, deren Ruhelängen gerade ideal zum Gitter passen. Es stellt sich heraus, daß das Phasendiagramm des Systems bemerkenswert ähnlich ist zu dem des starren Systems. Allerdings tritt eine leichte Asymmetrie auf, die an der Brechung der Spin up / Spin down –Symmetrie liegt. Die geordnete Phase ist von der ungeordneten getrennt durch eine Linie, die bei tiefen Temperaturen von erster Ordnung und bei höheren Temperaturen von zweiter Ordnung ist. Letztere wird über “finite size scaling” als klar ungestört Ising–artig identi-

fiziert. Dies ist auch nach der Symmetrie des skalaren Ordnungsparameters zu erwarten. Nach Anhang A ändern die elastischen Freiheitsgrade in diesem Fall nichts: Die Kopplung ist quadratisch, und die Simulation läuft bei konstantem Volumen. Bei einem reinen Antiferromagneten auf einem elastischen Medium hätte man dann Fisher-renormierte Exponenten zu erwarten (siehe Anhang A); diese sind aber wegen  $\alpha = 0$  im zweidimensionalen Ising-Modell ohnehin identisch mit den ursprünglichen. Im vorliegenden Fall muß man das System aber sogar als starres Ising-Modell ansehen, da ja das Substrat elastische Fluktuationen auf praktisch allen Längenskalen unterbindet.

## 5 Potts-Gläser

Das  $p$ -Zustands-Potts-Glas ist definiert über den Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -p \sum_{i < j} J_{ij} \delta_{s_i s_j} \quad (5.1)$$

mit Gitterplätzen  $i, j$ , auf denen Potts-Variable  $s_i = 1, 2, \dots, p$  sitzen, sowie zufälligen Kopplungen  $J_{ij}$ . In der Simplex-Darstellung wird transformiert auf Spins in einem  $p$ -dimensionalen Raum mit Einheitsvektoren  $\hat{e}_i$  gemäß

$$\vec{S}_i = \frac{\hat{e}_{s_i} - (1/p) \sum_{k=1}^p \hat{e}_k}{|\hat{e}_{s_i} - (1/p) \sum_{k=1}^p \hat{e}_k|}; \quad (5.2)$$

hierbei bilden die  $p$  möglichen Vektoren für einen Gitterplatz die Ecken eines  $p - 1$ -dimensionalen Simplex. Unter Ignorieren konstanter Terme ist dann der Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -(p - 1) \sum_{i < j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j; \quad (5.3)$$

diese Darstellung bringt die Symmetrie des Modells besser zum Ausdruck.

Von der Computersimulation her sind solche Modelle vor allem im Falle kurzreichweitiger Wechselwirkung interessant, da sie zum einen physikalisch realistischer sind als langreichweitige Modelle, und im Gegensatz zu letzteren nicht analytisch lösbar sind. Allerdings haben Monte-Carlo-Simulationen das generelle Problem, daß in der Spinglas-Phase bzw. in der Nähe des Übergangs die Dynamik extrem langsam wird, und die Korrelationszeit sehr schnell mit der Systemgröße anwächst. Aus Gründen der statistischen Genauigkeit sind somit solche Simulationen auf sehr kleine Systeme beschränkt. Damit können aber keine wirklich verlässlichen Aussagen zum kritischen Verhalten getroffen

werden, da nicht klar ist, wie stark die Daten von Korrekturen zum “finite size scaling” beeinflusst sind, und somit systematisch falsche Schätzwerte für Übergangstemperatur und Exponenten liefern.

Dies war die Motivation für die Studie, die in Arbeit Nr. 7 vorgelegt ist. Hier wird das Modell für Wechselwirkungen mit unendlicher Reichweite studiert. Genauer gesagt, existiert zwischen den Plätzen  $i, j$  überhaupt keine unterliegende Geometrie, sondern jeder Platz wechselwirkt mit jedem anderen (im Mittel) mit der gleichen Stärke. Dieses Mean-Field-Modell ist im thermodynamischen Limes unendlicher Anzahl von Plätzen exakt lösbar. Zu beachten ist dabei, daß die Wechselwirkung mit der Teilchenzahl skaliert werden muß, da andernfalls die Energie nicht extensiv wäre. Außerdem muß die statistische Verteilung der Kopplungskonstanten  $J_{ij}$  Gaußisch sein bzw., im Sinne des zentralen Grenzwertsatzes, im Attraktionsgebiet der Gaußverteilung liegen, also endliche Momente bis zu beliebiger Ordnung haben. Für das Verhalten des Systems spielt es dann nur eine Rolle, welchen Wert die ersten beiden Momente haben:

$$[J_{ij}] = \tilde{J}_0 / (N - 1) \quad (5.4)$$

bzw.

$$[J_{ij}^2] - [J_{ij}]^2 = \tilde{J}^2 / (N - 1), \quad (5.5)$$

wobei  $[\dots]$  die Mittelung über die Unordnungsrealisationen bezeichnet,  $N$  die Anzahl der Plätze ist und die Parameter  $J_0$  und  $\tilde{J}$  festgehalten werden. In der Arbeit wurde dies konkret realisiert über eine bimodale Verteilung.

Für endliche Systeme ist aber die Lösung nicht bekannt. Der Ansatz bestand somit darin, numerische Daten für kleine Systeme zu generieren, und für diese eine “finite size scaling”-Analyse durchzuführen. Der Vorteil ist hierbei, daß die analytische Lösung sowohl die Übergangstemperatur als auch die Exponenten festlegt, so daß man überprüfen kann, wie gut die Daten dem asymptotischen Skalengesetz genügen. Für die betrachteten (sehr kleinen) Systeme waren in der Tat noch sehr große Abweichungen von der Asymptotik zu beobachten.

Die wichtigste Größe ist hierbei der Edwards-Anderson-Ordnungsparameter

$$q = \left( \sum_{\mu} \sum_{\nu} q^{\mu\nu} q^{\mu\nu} \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

mit

$$q^{\mu\nu} = \frac{1}{N} \sum_i S_{i,1}^{\mu} S_{i,2}^{\nu}, \quad (5.7)$$

wo  $\vec{S}_{i,1}, \vec{S}_{i,2}$  Simplex-Spins auf dem Gitterplatz  $i$  bezeichnen, und zwei statistisch unabhängigen Systemen 1 und 2 mit *identischem* Satz von Kopplungen (sog. Replikas) angehören. Damit lassen sich die geraden Momente  $[\langle q^2 \rangle], [\langle q^4 \rangle]$  durch Betrachtung nur eines Systems auswerten. Die Größe  $q$  folgt in ganz natürlicher Weise aus der analytischen Lösung, die sich des Replika-Tricks bedient: Für die Unordnungsmittelung der freien Energie, also im wesentlichen des Logarithmus der Zustandssumme, schreibt man

$$[\ln Z] = \lim_{n \rightarrow 0} \frac{1}{n} ([Z^n] - 1) \quad (5.8)$$

und interpretiert  $Z^n$  als  $n$  nicht wechselwirkende identische Systeme. Bei Gaußverteilung der Kopplungen kann dann die Unordnungsmittelung für endliche  $n$  durchgeführt werden, was zu effektiven Kopplungen zwischen Paaren von Replikas führt. Bei einem Phasenübergang erster Ordnung springt  $q$  von Null auf einen endlichen Wert (dies geschieht für  $p > 4$ , allerdings ohne latente Wärme), während bei einem Übergang zweiter Ordnung  $q$  unterhalb der Übergangstemperatur kontinuierlich anwächst. Dies gilt natürlich nur im thermodynamischen Limes, sowie für geeignet gewählte Kopplungen, die die Spinglas-Ordnung erst ermöglichen ( $\tilde{J}_0 < 2 - p/2$  in Einheiten wo  $\tilde{J} = 1$ ).

Damit ist es aber nicht klar, wie bei dem Übergang erster Ordnung das “finite size scaling” durchzuführen ist: Die Verteilung der inneren Energie weist mangels latenter Wärme die sonst übliche Doppelpeak-Struktur unterhalb der Umwandlungstemperatur *nicht* auf. Ebensovwenig kann der Ordnungsparameter ohne weiteres herangezogen werden: Seine Verteilung ist selbst im thermodynamischen Limes nicht scharf, sondern aufgrund der Replika-Symmetriebrechung breit [9]. Es war damit im Rahmen dieser Studie nicht gelungen, ein konsistentes “finite size scaling” für den Fall  $p = 6$  zu entwickeln, obwohl dieser Fall gleichwohl numerisch studiert wurde.

Anders ist es bei dem Fall  $p = 3$  (Übergang zweiter Ordnung). Hier liefert die analytische Lösung folgende Struktur der Landau-freien Energie:

$$f(q) = \frac{r}{2}q^2 + \frac{u}{6}q^3 \quad (5.9)$$

mit  $r \propto T - T_c$ . Man sollte sich hierbei im klaren sein, daß die Landau-Theorie nichts ist als eine vereinfachte Version der Mean-Field-Theorie, die die wesentlichen Züge herauspräpariert. Die angegebene Form ist ohne die tatsächliche Durchführung der Replika-Theorie [9] nur schwer einsichtig. Daraus läßt sich aber das “finite size scaling” auf genau die gleiche Weise konstruieren

wie für gewöhnliche Mean-Field-Systeme (siehe Kapitel 3.3 der eingereichten Arbeit 1). Man erhält damit

$$\left[ \langle q^k \rangle \right] = N^{-k/3} \tilde{f}(N^{1/3} \tau) \quad (5.10)$$

mit  $\tau = 1 - T_c/T$ . Die numerischen Daten weichen für die kleinen Systeme deutlich vom asymptotischen Verhalten ab; vor allem unterschätzt der Kumulantenschnittpunkt (Fig. 4 von Arbeit 7) die kritische Temperatur ganz erheblich.

Methodologisch wurde hier der Zugang gewählt, für sehr kleine Systeme die Zustandssumme exakt aufzusummieren. Hierbei wurde die Unordnungsmittelung für kleine Systeme ebenfalls exakt durchgeführt, während für größere Systeme eine Anzahl von Bindungskonfigurationen stochastisch generiert wurde. Wichtige Optimierungen sind hierbei die Definition von geeigneten Äquivalenzklassen, sowohl bezüglich der Observablen, als auch bezüglich der Bindungskonfigurationen. Für weitere Details sei der Leser auf Arbeit 7 verwiesen.

## 6 Phasenübergänge in einzelnen geladenen Polymerketten

Das Konformationsverhalten von einzelnen Polymerketten läßt sich verstehen als Resultat des Wechselspiels zwischen Konformationsentropie und Wechselwirkung: Der Zustand maximaler Konformationsentropie ist das Gaußsche Knäuel [10], also ein “random walk” (wir betrachten hier die Konnektivität nicht als Wechselwirkung, sondern als eingebaute Struktur), mit  $R \sim bN^{1/2}$ , wo  $R$  die Ausdehnung des Knäuels ist,  $b$  die Größe eines Monomers, und  $N$  die Anzahl der Monomere. Ein solcher Zustand liegt im sogenannten  $\Theta$ -Lösungsmittel vor, wo sich die attraktiven und repulsiven Anteile der Wechselwirkung gerade effektiv kompensieren. Schaltet man nun kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Monomeren ein, so wird sich das Knäuel deformieren: Bei Abstoßung bzw. Volumenausschluß (realisiert durch Erhöhung der Temperatur, was die attraktiven Anteile stärker abschwächt als die repulsiven) dehnt sich das Knäuel aus, bei Anziehung schrumpft es. Dieses Phänomen wird als  $\Theta$ -Kollaps bezeichnet; im thermodynamischen Limes unendlich langer Ketten ist dies ein scharfer Phasenübergang zweiter Ordnung bei der Temperatur  $T = \Theta$  (genauer, im Rahmen der nullkomponentigen Feldtheorie [10] ein trikritischer Punkt).

Skalenrelationen werden in der Physik einzelner Polymerketten typischerweise über das “blob”-Bild hergeleitet: Man geht aus von relativ schwachen Wechselwirkungen, und fragt, auf welcher Längenskala genügend Energie akkumuliert wurde, um den Wert  $k_B T$  zu erreichen. Unterhalb dieser Längenskala ist das Verhalten dominiert durch die Entropie (man hat also im wesentlichen “random walks”), oberhalb durch die Energie. Vorfaktoren der Größenordnung eins werden hierbei stets ignoriert. Für das Problem des  $\Theta$ -Übergangs etwa schätzt man für ein  $d$ -dimensionales Gaußsches Knäuel über die mittlere Dichte ab, daß es typischerweise  $N^{2-d/2}$  Kontakte enthält (die Wechselwirkungsreichweite ist von der Größenordnung  $b$ ). Oberhalb von vier Dimensionen sind somit kurzreichweitige Wechselwirkungen nicht in der Lage, etwas an der Struktur des Knäuels zu ändern (obere kritische Dimension). Jedem Kontakt wird nun eine Energie  $k_B(T - \theta)$  zugewiesen. Mit  $\tau = (\Theta - T)/\Theta$  erhält man somit, daß die Kette Gaußsich bleiben wird, solange die Längenskala unterhalb von  $n = |\tau|^{-2/(4-d)}$  (Anzahl der Monomere) bzw.  $\xi_t \sim b|\tau|^{-1/(4-d)}$  (Ausdehnung im Raum) bleibt. Dies führt dann direkt auf die Skalenrelation

$$R^2 = b^2 N f(N^{(4-d)/2} \tau), \quad (6.1)$$

wo  $f(x)$  für  $x \rightarrow +\infty$  sich wie  $f(x) \propto x^{(2/d)(2-d)/(4-d)}$  verhalten muß, damit im Tieftemperaturlimit das Verhalten eines kompakten Objekts  $R^2 \propto N^{2/d}$  resultiert. Im Hochtemperaturlimit muß sich die Struktur eines “self avoiding walk” ( $R \sim bN^\nu$  mit  $\nu \approx 0.59$  in  $d = 3$  Dimensionen) ergeben, und somit  $f(x) \propto |x|^{(4\nu-2)/(4-d)}$ .

Diese Relationen sind in Computersimulationen oftmals getestet worden. In drei Dimensionen sind sie korrekt (obere kritische Dimension für trikritisches Verhalten; man beachte, daß die Zahl der Kontakte über einen simplen Mean-Field-Ansatz berechnet wurde); in zwei Dimensionen gilt hingegen ein “crossover scaling” mit nichttrivialen Exponenten. In der vorgestellten Publikation Nr. 8 bilden sie jedoch einen Nebenaspekt. Zentrales Thema ist hier vielmehr das Wechselspiel (in drei Dimensionen) zwischen kurzreichweitiger Attraktion (also  $T < \Theta$ ) und langreichweitiger Repulsion, die daraus resultiert, daß die Monomere geladen sind, und die Gegenionen als unendlich weit entfernt angenommen werden. In der Standardtheorie wird die elektrostatische Wechselwirkung nun zunächst nach dem bekannten Schema auf eine typische Länge abgebildet. Als dimensionslosen Parameter für die effektive Stärke der Elektrostatik führt man sinnvollerweise ein  $u = q^2/(4\pi\epsilon k_B T b)$ , wo  $q$  die mittlere Ladung pro Monomer ist, und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante

(in Arbeit Nr. 8 statt  $u$ :  $f^2u$ ; hier wird der Ladungsbruchteil  $f$  explizit betrachtet). Als elektrostatische Selbstenergie eines Objekts der Abmessung  $R$  und der Ladung  $Q$  kann man stets die Formel  $U \sim Q^2/(\epsilon R)$  ansetzen. Damit erhält man für die elektrostatische “blob”-Größe  $\xi_e \sim bu^{-1/3}$ . Unterhalb dieser Skala wird sich eine  $\Theta$ -Kette Gaußisch verhalten, oberhalb wird sie gestreckt sein mit  $R \propto N$  (“blob pole”).

Geht man nun unterhalb von  $\Theta$  von einer kompakten ungeladenen Globule aus (also einem sphärischen dicht gepackten Objekt aus Gauß-“blobs” der Größe  $\xi_t$ ), und schaltet die Ladungen langsam ein, so wird die Abstoßung wichtig, wenn die elektrostatische Energie größenordnungsmäßig die Oberflächenenergie erreicht; letztere wird als  $k_B T$  pro “blob” an der Oberfläche abgeschätzt. Nach kurzer Rechnung findet man, daß dies gerade dann geschieht, wenn die elektrostatische “blob”-Größe  $\xi_e$  auf die Größe der gesamten Globule abgesunken ist, bzw., äquivalent, wenn die Variable  $Nu/\tau$  von der Größenordnung eins ist.

Für ein einfaches geladenes Flüssigkeitströpfchen erwartet man dann eine Rayleigh-Instabilität, d. h. das Tröpfchen zerfällt in zwei gleich große kleinere sphärische Tröpfchen. Dieses Problem ist insofern einfach, als sich die Tröpfchen unendlich weit voneinander entfernen können, also nicht wechselwirken. Interessanterweise tritt aber im Fall der Polymerkette trotz der Konnektivität im wesentlichen das gleiche Phänomen auf: Die Globule zerfällt zunächst in eine Hantel (also zwei kleinere Globule, die durch einen langen dünnen Strang verbunden sind), dann (bei noch stärkerer Ladung) in drei verbundene Globule, und so weiter (“pearl-necklace”-Strukturen). Dieses Szenario hat sich in den neunziger Jahren etabliert, auch stimuliert durch Computersimulationen. Zuerst entdeckt wurde es im Zusammenhang mit Polyampholyten [11], wo Ladungen zufällig auf der Kette verteilt sind und die Attraktion von ungleichnamigen Ladungen herrührt, während Überschlußladungen die Kette strecken.

Das Problem der geladenen Kette im schlechten Lösungsmittel haben Dobrynin, Rubinstein und Obukhov (DRO) [12] im Detail betrachtet. Die Struktur der Kette wird als allgemeine “pearl necklace” angenommen, und dann zur Minimierung der freien Energie optimiert. Das Resultat ist folgendes: Die “pearl-necklace”-Strukturen sind stabil, solange die elektrostatische Repulsion schwach genug ist, daß  $\xi_e \gg \xi_t$  gilt. Ist diese Bedingung verletzt, so ist die Repulsion so stark, daß die Kette bereits völlig gestreckt ist. Genauer gesagt, bildet sie dann einen “blob pole” aus “blobs” der Größe  $\xi_e$  (hier jetzt kleiner als  $\xi_t$ ). Im “pearl-necklace”-Regime hingegen erhält man

große Globulen der typischen Dicke  $\xi_e$ , verbunden durch dünne Stränge der typischen Dicke  $\xi_t$  und der typischen Länge  $\xi_e(\xi_e/\xi_t)^{1/2}$ . Diese Rechnung ist allerdings insofern etwas inkonsistent, als sie einerseits von einer sehr langen Kette ausgeht (damit ist die Anzahl der Globulen eine quasi-kontinuierliche Variable, nach der man differenzieren kann), andererseits aber die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Globulen auf nächste Nachbarn einschränkt. Im Limes sehr langer Ketten wird aber die Wechselwirkung mit all den anderen Globulen dominant und führt auf logarithmische Korrekturterme, die bislang aber noch nicht konsistent in die Theorie eingebaut sind. In Arbeit 8 wurde diese Rechnung insofern leicht verbessert, als auch der entgegengesetzte und für Simulationen relevante Grenzfall betrachtet wurde, nämlich nur wenige Globule (genauer gesagt, zwei). Man erhält im wesentlichen das gleiche Resultat, allerdings mit folgender Verfeinerung: Um eine wirklich sauber definierte Struktur zu erhalten, muß man die Anzahl der Monomere  $N$  gegen unendlich tendieren lassen. Um aber zugleich eine gewisse vorgegebene Zahl von Globulen (also z. B. zwei für eine Hantel) stabil zu halten, muß zugleich die elektrostatische Wechselwirkung gegen Null tendieren, und zwar gemäß  $Nu = \text{const.}$  (ebenfalls unter Vernachlässigung logarithmischer Korrekturen). Dies ist ganz analog zu den “equivalent neighbor”-Spinmodellen. In diesem Limes erweist sich der Übergang als ein gewöhnlicher Phasenübergang erster Ordnung. Hauptsächlich besteht Arbeit Nr. 8 jedoch aus einer umfassenden Computersimulation (Molekulardynamik mit Monte Carlo, insbesondere Pivot-Schritte), in der die Skalenvorhersagen der Theorie (also insbesondere die Variation der Abmessungen der Kette mit den Wechselwirkungsparametern, aber auch vieles mehr) im Detail verifiziert werden. Die älteren Simulationsdaten von DRO [12] waren demgegenüber bei weitem nicht so aussagekräftig. —

In Arbeit Nr. 9 wird schließlich das Problem der Adsorption einer geladenen Polymerkette in der Nähe einer ungleichnamig geladenen Wand durch Simulationen untersucht. Hierbei werden sowohl volle Coulomb-Kräfte als auch abgeschirmte Debye-Hückel-Wechselwirkungen betrachtet. An dieser Stelle sollen die unterliegenden theoretischen Konzepte etwas erläutert werden. Zunächst ist es notwendig (sowohl in der analytischen Theorie als auch in der Simulation), eine Kette zu betrachten, die an der Wand (z. B. mit einem Ende) festgebunden ist. Andernfalls würde die triviale translatorische Entropie des unendlichen Halbraums (zumindest bei Wechselwirkungen endlicher Reichweite) die Adsorption stets verhindern. In realen Systemen hat man natürlich eine Lösung endlicher Konzentration in dem Halbraum und in-

folgedessen stets einige Ketten in der Nähe der Wand. Die Betrachtung eines solchen Falls würde jedoch auf das Wechselspiel zwischen äußerem chemischem Potential und der freien Energie der Adsorption hinauslaufen. Für ein reines Einzelkettenproblem ist jedoch nur letztere von Interesse; insbesondere will man die Kettenkonformationen in der Nähe der Wand in Abhängigkeit von der Stärke der Anziehung wissen.

Ein klassisches Problem ist das der Adsorption einer einzelnen flexiblen Kette (hier im guten Lösungsmittel, nur kurzreichweitige Volumenausschluß-Wechselwirkung) nahe einer Wand mit kurzreichweittiger Attraktion [13]. Es handelt sich hier ebenfalls, im thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ , um einen Phasenübergang zweiter Ordnung, analog zum  $\Theta$ -Kollaps. Oberhalb des Adsorptionsübergangs skaliert die Ausdehnung der Kette senkrecht zur Oberfläche  $H$  wie  $H \propto N^\nu$ , unterhalb wie  $H \propto N^0$ . Dies legt es nahe, das Verhältnis  $H/R_G$  ( $R_G$  Gyrationradius der Kette) zu betrachten. Dieses Verhältnis wird sich ganz analog zur Kumulante bei Spinsystemen (siehe vorgestellte Publikation Nr. 1) verhalten: Oberhalb des Übergangs konvergiert das Verhältnis gegen eine Konstante, unterhalb gegen Null (bis auf "finite size"-Effekte). Dieser Übergang wird umso schärfer, je länger die Ketten sind. Aus den Skalenrelationen  $H = N^\nu f(N^\phi \tau)$  und  $R_G = N^\nu g(N^\phi \tau)$ , wo  $\tau$  der normierte Abstand vom Adsorptionspunkt und  $\phi$  ein Crossover-Exponent ist, sieht man, daß das Verhältnis bei  $\tau = 0$  von  $N$  nicht abhängt. Der Übergangspunkt läßt sich somit durch eine Schnittpunktmethode genau lokalisieren. Diese Methode wurde in Arbeit 9 erfolgreich angewandt.

Der andere Grenzfall, derjenige einer geladenen Kette im guten Lösungsmittel ohne Gegenionen in der Nähe einer Wand, die ein homogenes elektrisches Feld generiert, wurde von Borisov *et al.* [14] mit einer einfachen Skalentheorie analytisch behandelt. Ohne Oberfläche ist die Kette wieder ein "blob pole", diesmal aber aus "blobs", die im Innern die Struktur eines "self avoiding walk" haben, also  $\xi_e \sim bu^{-\nu/(2-\nu)}$  und  $R \sim bNu^{(1-\nu)/(2-\nu)}$  (getestet durch "crossover scaling" in Fig. 3 von Arbeit 9). In Richtung senkrecht zur Orientierung des "blob pole" hat man dagegen einen "random walk" aus "blobs", und damit  $R_\perp \sim bN^{1/2}u^{(1-2\nu)/(4-2\nu)}$ .

Die Oberfläche trage nun Ladungen; mit dem dimensionslosen Parameter  $\sigma$  bezeichnen wir die Anzahl Ladungen  $q$  pro Fläche  $b^2$ . Damit spürt eine Ladung  $q$  im Abstand  $z$  von der Oberfläche das Potential  $U(z) = 4\pi k_B T u \sigma (z/b)$ . Eine unendlich lange Kette ist damit immer adsorbiert. Eine endliche Kette hingegen wird die Oberfläche erst spüren, wenn deren Ladung stark genug ist für  $NU(R) \sim k_B T$  oder  $\sigma \sim N^{-2}u^{-(3-2\nu)/(2-\nu)}$ . Für größeres  $\sigma$

schließt sich zunächst das Regime der Präadsorption an, d. h. Reorientierung des “blob pole”. Die Abmessung  $H$  der Kette senkrecht zur Wand erhält man dann aus der Bedingung  $NU(H) \sim k_B T$  bzw.  $H \sim b/(Nu\sigma)$ . Wenn  $H \sim R_\perp$  erreicht ist, wird die Kette deformiert. Zunächst geht die Entropie verloren, die in dem transversalen “random walk” gespeichert ist (schwache Kompression), dann diejenige, die in den “blobs” selbst sitzt (starke Kompression). Skalenanalyse [14] liefert dann dafür das Verhalten  $H \propto \sigma^{-1/3}$  (schwache Kompression) bzw.  $H \propto \sigma^{-\nu/(1+\nu)}$  (starke Kompression). Das Verhalten im Präadsorptions- und im starken Kompressionsregime konnte klar in den Simulationen verifiziert werden; für das schwache Kompressionsregime ist der Crossover zu stark ausgeschmiert, um es klar zu identifizieren.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß das Simulationsmodell Gegenioneneffekte ignoriert. Was die sog. Gouy–Chapman–Länge angeht, die angibt, wie dick die Schicht Gegenionen auf der Oberfläche ist, so gilt für sie  $\lambda \propto \sigma^{-1}$ . Im Regime der Präadsorption ist somit die adsorbierte Schichtdicke um einen Faktor  $1/N$  kleiner, d. h. man kann das elektrostatische Feld in guter Näherung als homogen ansehen. In den weiteren Regimes ist das weniger offensichtlich, da dann ja die Schichtdicke zum einen unabhängig von  $N$  wird, und zum anderen langsamer mit  $\sigma$  schrumpft als mit der Potenz  $\sigma^{-1}$ . Dennoch liefert grobe Abschätzung der numerischen Daten die Antwort, daß die meisten Zustandspunkte der Bedingung  $H < \lambda$  recht gut genügen. Gegenionen der Kette können ignoriert werden, da diese als unendlich weit entfernt angesehen werden können.

Darüberhinaus wurde die Adsorption in einer Salzlösung betrachtet. Der abschirmende Effekt der Salzionen wurde durch ein einfaches Debye–Hückel–Potential modelliert, d. h. die Monomere wechselwirken nun gemäß einem Yukawa–Potential  $\propto \exp(-\kappa r)/r$ , und die Wand übt ein attraktives Potential der Form  $[1 - \exp(-\kappa z)]/\kappa$  (anstelle von einfach  $z$ ) aus. Nun wurde ausgenutzt, daß ein solches System letztendlich kurzreichweitige Wechselwirkungen hat und somit einen konventionellen Adsorptionsübergang zeigt. Die kritische Oberflächenladungsdichte wurde mit der oben skizzierten “finite size scaling”–Methode für verschiedene Werte von  $\kappa$  bestimmt. Es zeigt sich ein effektives Potenzgesetz  $\sigma_c \propto \kappa^x$  mit  $x = 2.4 \dots 2.8$ . Klar ist  $\sigma_c \rightarrow 0$  für  $\kappa \rightarrow 0$ , da dieser Limes der Coulomb–Fall ist, in dem hinreichend lange Ketten *immer* adsorbiert sind. Weiterhin ist auch noch sehr leicht einsichtig, daß für reine Gaußsche Ketten, deren Monomere überhaupt nicht miteinander wechselwirken, und lediglich dem Oberflächenpotential unterworfen sind,  $\sigma_c \propto \kappa^3$  gelten muß. Man sieht dies zum Beispiel durch Aufstellen der

Schrödinger-artigen Gleichung für die Greensche Funktion [10], in der der Operator  $(-b^2/6)d^2/(dz^2) + U(z)/(k_B T)$  auftritt. Nach Transformation auf die dimensionslose Variable  $\kappa z$  sieht man, daß nur ein einziger nichttrivialer Parameter  $\sigma/\kappa^3$  übrig bleibt. Für die schwach geladenen Ketten, die diesem Grenzfall am nächsten kommen sollten, fand die Numerik einen effektiven Exponenten  $x = 2.8$ .

Zur Simulationstechnik sei noch angemerkt, daß es sich wiederum um einen Hybridalgorithmus handelt, der lokale Monte-Carlo-Bewegungen mit dem Pivot-Algorithmus [6] kombiniert. Insbesondere werden auch spezielle Pivot-Rotationen eingebaut, die um die Achse senkrecht zur Oberfläche laufen, um den adsorbierten Zustand gut ins Gleichgewicht zu bringen.

## 7 Abschließende Bemerkungen

Die voranstehenden Erläuterungen haben stark den theoretischen Hintergrund-Aspekt der jeweiligen Studien betont. Es ist daher angebracht, an dieser Stelle noch einmal besonders auf den zentralen Stellenwert der numerischen Ergebnisse hinzuweisen, die für das volle Verständnis ebenso wichtig sind wie theoretische bzw. analytische Überlegungen. Es ist dafür essentiell, möglichst genaue bzw. aussagekräftige Daten zu erhalten, was wiederum die Benutzung möglichst effizienter Algorithmen sowie sorgfältige Datenanalyse impliziert.

Für Gittergase spielen Symmetrie-Überlegungen eine zentrale Rolle, anhand derer sich die Struktur des Ordnungsparameters ermitteln läßt. Nichtsdestoweniger ist die tatsächliche Simulation der Systeme unerlässlich. Nur so läßt sich eindeutig feststellen, wie die Topologie des Phasendiagramms wirklich aussieht, also welche Phasenübergänge überhaupt auftreten. Mean-Field-Theorien liefern bezüglich dieser Frage oftmals nicht nur quantitativ, sondern sogar qualitativ falsche Resultate. In pathologischen Fällen wie dem voll frustrierten Ising-Antiferromagneten auf dem kubisch-flächenzentrierten Gitter benötigt selbst die Klärung der Topologie des Phasendiagramms erheblichen numerischen Aufwand. Die multikritische Natur des Tripelpunktes wäre mit Mean-Field-Ansätzen nicht zu erhalten gewesen; eine renormierungstheoretische Behandlung dieses Problems steht noch aus. Andere Fälle wie das zweidimensionale Modell mit der Symmetrie des XY-Modells mit kubischer Anisotropie weisen ebenfalls nichttriviales Verhalten auf, können aber durch das Zusammenspiel von Simulation und analytischer Theorie als

im Prinzip geklärt gelten.

Die Simulationsergebnisse zu den elastischen Gittergasen haben das Interesse an der alten Fragestellung wieder geweckt, wie elastische Freiheitsgrade das Verhalten von Phasenübergängen modifizieren. Ein neuer Aspekt kommt durch Simulationen unter anderem dadurch hinein, daß hier Ensembles realisierbar sind, die experimentell schwer oder nicht zugänglich sind (z. B. das semi-großkanonische bei konstantem Druck). Dies ist von direktem theoretischem Interesse, da die Ensembles aufgrund der langreichweitigen Effekte teilweise nicht äquivalent sind. Die Simulationsergebnisse der vorgestellten Arbeiten können mittlerweile als verstanden gelten. Zur Überprüfung eines theoretisch vorhergesagten subtilen Effekts, nämlich daß bei konstantem Volumen das kompressible Ising-Modell einen Anisotropie-induzierten Phasenübergang erster Ordnung aufweisen sollte (siehe Anhang A), kommen wohl nur (sehr aufwendige) Simulationen in Frage, da es in einem Experiment nicht möglich ist, die *strikte* Randbedingung konstanten Volumens zu realisieren. — Als methodische Neuentwicklung im Zusammenhang mit den elastischen Gittergasen sei an dieser Stelle die konsistente Behandlung von unbesetzten Plätzen im Rahmen von einfachen und kompakten Spinflip-Algorithmen erwähnt.

Bei Spin- bzw. Pottsgläsern tritt die Replika-Theorie an die Stelle der einfachen Symmetrie-Überlegungen der einfachen Gittergase. Daraus läßt sich, für Modelle mit unendlicher Reichweite der Wechselwirkung, die effektive Landau-Entwicklung und damit die korrekte Form des “finite size scaling” für Übergänge zweiter Ordnung finden. Im unendlichreichweitigen Drei-Zustands-Pottsglas findet man bei kleinen Systemen durch Vergleich mit der exakten Lösung große Abweichungen, also Korrekturen zum Skalen. Im Sechs-Zustands-Pottsglas, das nach der Theorie eine Phasenumwandlung erster Ordnung ohne latente Wärme aufweist, ist es nicht ganz klar, wie das “finite size scaling” durchzuführen ist; die Ergebnisse lassen sich deshalb auch nicht ganz eindeutig interpretieren.

Bei geladenen einzelnen Polymeren konnte sowohl die vorhergesagte “pearl-necklace”-Struktur im schlechten Lösungsmittel, inklusive der zugehörigen Skalenrelationen, nachgewiesen werden, als auch das vorhergesagte Adsorptionsverhalten einer einzelnen Kette im guten Lösungsmittel in Gegenwart einer ungleichnamig geladenen Wand verifiziert werden. Wiederum sind die Simulationen als komplementär zur analytischen Theorie und zum Experiment zu sehen. Experimentell ist es sehr schwierig, das Verhalten von isolierten Ketten zu messen, und den Einfluß von Gegenionen durch hinrei-

chende Verdünnung zu unterdrücken, während die analytische Theorie das Modell ebenfalls nicht exakt löst (Minimierung der freien Energie nur in einem niedrigdimensionalen Unterraum der konformationellen Freiheitsgrade, Vernachlässigung des unendlichreichweitigen Charakters der repulsiven Wechselwirkung im gestreckten Zustand, also von logarithmischen Korrekturen). Die Ergebnisse sind also auch hier als durchaus nichttrivial anzusehen.

Insgesamt hofft der Verfasser, anhand dieser Beispiele demonstriert zu haben, wie Computersimulationen, kombiniert mit einem unterliegenden (z. T. zu testenden) physikalischen Bild bzw. einer unterliegenden Theorie, zu einem echten Fortschritt im Verständnis des Verhaltens (insbesondere Phasenverhaltens) von Systemen der statistischen Physik führen können.

# A Phasenübergänge mit Ankopplung des Ordnungsparameters an elastische Freiheitsgrade

## A.1 Allgemeines

In diesem Anhang soll erläutert werden, wie Phasenübergänge durch Ankopplung des Ordnungsparameters an elastische Verzerrungen in ihrem Verhalten modifiziert werden. Die meisten Phänomene lassen sich relativ einfach im Rahmen des Landau–Ginzburg–Wilson–Hamiltonians (LGW–Hamiltonians) verstehen, ohne daß der komplizierte Apparat der  $\epsilon$ –Entwicklung wirklich erforderlich ist, obwohl letztere natürlich in extenso auf das Problem angewendet worden ist. Auf die Literatur soll in einem gesonderten Abschnitt erst nach der Entwicklung der Theorie eingegangen werden.

Die (zu großen Teilen aus der Literatur übernommene) Vorgehensweise sieht skizziert aus wie folgt: Für die elastischen Freiheitsgrade wird ein harmonischer Hamiltonian angesetzt; da nur die langwelligen Fluktuationen von Interesse sind, ist eine Kontinuumsbeschreibung mittels der Elastizitätstheorie ausreichend. Hierbei wollen wir uns auf den einfachsten Fall, ein isotropes elastisches Medium mit lediglich zwei unabhängigen elastischen Konstanten, konzentrieren. Kristall–Anisotropien im elastischen Verhalten lassen sich im Prinzip ebenfalls behandeln, führen aber zu einer starken Verkomplizierung der Analyse. Nach Auffassung des Verfassers ist der anisotrope Fall in der Tat noch nicht völlig befriedigend geklärt; die Probleme werden später im Zusammenhang mit der Diskussion der Literatur erläutert.

Nachdem diese Fluktuationen durch geeignete statistisch unabhängige Freiheitsgrade ausgedrückt sind, können letztere direkt über Gauß–Integration eliminiert werden. Damit erhält man einen neuen effektiven Hamiltonian nur im Ordnungsparameter, und dieser kann dann für verschiedene Fälle diskutiert werden. Konstitutiv ist hierbei die Tatsache, daß die makroskopische Verzerrung des Festkörpers eine *andere* elastische Konstante aufweist als die langwelligen Moden. Die Wechselwirkung weist also eine Singularität beim Wellenvektor  $\vec{k} = 0$  auf, die bei zu geringer Sorgfalt leicht übersehen werden kann, was zu qualitativ falschen Resultaten führt. Insgesamt ergibt sich ein unparametrisiertes starres Ising–Modell mit einer zusätzlichen langreichweitigen Wechselwirkung, die von der Struktur her einem “equivalent neighbor model” identisch oder ähnlich ist. Damit läßt sich

die Analyse auf das Wechselspiel des starren Ising–Modells, dessen Verhalten ja bekannt ist, mit dieser langreichweitigen Wechselwirkung reduzieren. Wie wir sehen werden, läuft dies im wesentlichen auf die Thermodynamik eines einzelnen Parameters hinaus, und ist damit elementaren Methoden zugänglich.

Damit ergibt sich auch eine nichttriviale Abhängigkeit des Verhaltens vom thermodynamischen Ensemble, je nachdem, ob die Randbedingungen die makroskopische Verzerrung erlauben oder nicht, und abhängig davon, ob die makroskopische Mode an den Ordnungsparameter ankoppeln kann oder nicht. Die Natur der Ankopplung (linear vs. quadratisch) spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle. Dieses Programm soll nun im einzelnen durchgeführt werden.

## A.2 Elastische Fluktuationen

Wir starten von einem  $d$ –dimensionalen Festkörper mit periodischen Randbedingungen, der im unverzerrten Zustand die Abmessungen  $L \times L \times L \times \dots \times L$  haben möge, so daß sein Volumen  $V = L^d$  ist. Eine makroskopische Verzerrung wird beschrieben durch die Koordinatentransformation

$$\vec{r}' = \left( \overset{\leftrightarrow}{1} + \overset{\leftrightarrow}{E} \right) \tilde{\vec{r}}, \quad (\text{A.1})$$

wo  $\tilde{\vec{r}}$  die Koordinate im unverzerrten Zustand und  $\vec{r}'$  im verzerrten Zustand ist.  $\overset{\leftrightarrow}{1}$  ist die Einheitsmatrix und  $\overset{\leftrightarrow}{E}$  eine beliebige symmetrische Matrix; die Bedingung der Symmetrie ist äquivalent zur Elimination der trivialen makroskopischen Rotation.

Weiterhin ist die Koordinate  $\tilde{\vec{r}}$  zu verstehen als die Lage eines Volumenelements, das um die Verschiebung  $\vec{u}_0(\vec{r})$  aus einer ursprünglichen Position  $\vec{r}$  ausgelenkt wurde:

$$\tilde{\vec{r}} = \vec{r} + \vec{u}_0(\vec{r}). \quad (\text{A.2})$$

Linearisiert man bezüglich der kleinen Größen  $\overset{\leftrightarrow}{E}$  und  $\vec{u}_0$ , so erhält man für die gesamte Verschiebung

$$\vec{u}(\vec{r}) = \vec{r}' - \vec{r} = \overset{\leftrightarrow}{E} \vec{r} + \vec{u}_0(\vec{r}). \quad (\text{A.3})$$

Da das Feld  $\vec{u}_0(\vec{r})$  mit den periodischen Randbedingungen des unverzerrten Festkörpers verträglich sein muß, kann es in eine Fourier–Reihe entwickelt

werden:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \overset{\leftrightarrow}{E} \vec{r} + \sum_{\vec{k} \neq 0} \sum_{\lambda} \tilde{u}_{\lambda}(\vec{k}) \vec{e}_{\lambda}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}). \quad (\text{A.4})$$

Hierbei durchlaufen die Wellenvektoren  $\vec{k}$  die Werte  $\vec{k} = (2\pi\vec{n})/L$  ( $\vec{n}$  ganzzahlig);  $\vec{k} = 0$  ist ausgeschlossen, da dies lediglich einer globalen Translation des Systems entspricht.  $\lambda = 0, 1, \dots, d-1$  ist ein Polarisationsindex; die Polarisationsvektoren  $\vec{e}_{\lambda}$  seien orthonormiert,  $\vec{e}_{\lambda} \cdot \vec{e}_{\mu} = \delta_{\lambda\mu}$ .  $\lambda = 0$  bezeichnet die longitudinale Mode,  $\vec{e}_0 = \hat{k}$  (Einheitsvektor in  $k$ -Richtung), während  $\lambda \geq 1$  transversale Moden sind. Wir fordern die Symmetrierelationen  $\vec{e}_{\lambda}(-\vec{k}) = -\vec{e}_{\lambda}(\vec{k})$  und  $\tilde{u}_{\lambda}(\vec{k}) = -\tilde{u}_{\lambda}(-\vec{k})^*$ , die sicherstellen, daß das Verschiebungsfeld reell ist. Die Amplituden  $\tilde{u}_{\lambda}(\vec{k})$  sowie die Matrix  $\overset{\leftrightarrow}{E}$  betrachten wir als die unabhängigen Freiheitsgrade des Systems, als Funktion derer wir den der Elastizitätstheorie [15] entnommenen Hamiltonian aufschreiben:

$$\mathcal{H}_{el} = \int d^d \vec{r} \left( \frac{K}{2} e_{\alpha\alpha} e_{\beta\beta} + \mu \bar{e}_{\alpha\beta} \bar{e}_{\alpha\beta} \right). \quad (\text{A.5})$$

Hierbei erstreckt sich die Integration über das Volumen des Körpers.  $\alpha$  und  $\beta$  sind kartesische Indizes, bezüglich derer die Einsteinsche Summenkonvention gelten soll. Der Verzerrungstensor  $e_{\alpha\beta}$  hängt mit dem Verschiebungsfeld über

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_{\alpha}}{\partial r_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial r_{\alpha}} \right) \quad (\text{A.6})$$

zusammen, und  $\bar{e}_{\alpha\beta}$  bezeichnet dessen spurfreien Anteil:

$$\bar{e}_{\alpha\beta} = e_{\alpha\beta} - \frac{1}{d} \delta_{\alpha\beta} e_{\gamma\gamma}. \quad (\text{A.7})$$

Die Konstanten  $K > 0$  und  $\mu > 0$  sind der Kompressions- bzw. Schermodul. Der makroskopische Verzerrungstensor  $\overset{\leftrightarrow}{E}$  wird ebenfalls in einen spurbehafteten und spurfreien Anteil aufgespalten:

$$E_{\alpha\beta} = E_0 \frac{1}{d} \delta_{\alpha\beta} + \bar{E}_{\alpha\beta}, \quad (\text{A.8})$$

mit  $E_0 = E_{\gamma\gamma}$ . Nach Einsetzen der Fourier-Entwicklung, Gl. A.4, erhält man

$$e_{\alpha\beta} = E_{\alpha\beta} + \frac{i}{2} \sum_{\vec{k}\lambda} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \tilde{u}_{\lambda}(\vec{k}) (k_{\beta} \epsilon_{\lambda\alpha} + k_{\alpha} \epsilon_{\lambda\beta}) \quad (\text{A.9})$$

sowie

$$e_{\alpha\alpha} = E_0 + i \sum_{\vec{k}} k \tilde{u}_0(\vec{k}). \quad (\text{A.10})$$

Damit ergibt sich, unter Ausnutzung der Relation

$$\int d^d \vec{r} \exp [i (\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{r}] = V \delta_{\vec{k}\vec{q}}, \quad (\text{A.11})$$

der elastische Hamiltonian als

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{el}}{V} &= \frac{K}{2} E_0^2 + \mu \bar{E}_{\alpha\beta} \bar{E}_{\alpha\beta} \\ &+ \frac{1}{2} \left[ K + \left( 2 - \frac{2}{d} \right) \mu \right] \sum_{\vec{k}} k^2 |\tilde{u}_0(\vec{k})|^2 \\ &+ \frac{\mu}{2} \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda=1}^{d-1} k^2 |\tilde{u}_\lambda(\vec{k})|^2. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Man sieht, daß die longitudinalen Moden eine andere elastische Konstante haben als die transversalen, was nicht sonderlich überrascht, aber auch, daß die makroskopische Volumenänderung  $E_0$  eine geringere elastische Konstante hat als die longitudinalen Moden. Dieser Unterschied, der von der endlichen Schersteifigkeit herrührt, ist für die weitere Diskussion von fundamentaler Bedeutung. Modelle wie etwa die erste Version des Baker–Essam–Modells [16], die einen verschwindenden Schermodul annehmen, weisen diesen Unterschied nicht auf, und sind in diesem Sinne als unphysikalisch anzusehen.

### A.3 Ordnungsparameter und Kopplung

Wir betrachten nun ein skalares Ordnungsparameterfeld  $\phi(\vec{r})$ , das ebenfalls in eine Fourier–Reihe entwickelt wird:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \tilde{\phi}(\vec{k}) \exp (i \vec{k} \cdot \vec{r}) = \phi_0 + \sum_{\vec{k} \neq 0} \tilde{\phi}(\vec{k}) \exp (i \vec{k} \cdot \vec{r}); \quad (\text{A.13})$$

hierbei gilt die Symmetrierelation  $\tilde{\phi}(\vec{k}) = \tilde{\phi}(-\vec{k})^*$ . Ohne Kopplung an die elastischen Freiheitsgrade sei das System beschrieben durch den Landau–Ginzburg–Wilson–Hamiltonian (LGW–Hamiltonian)

$$\mathcal{H}_{LGW} = \int d^d \vec{r} \left\{ \frac{R}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{r_0}{2} \phi^2 + \frac{u_0}{4!} \phi^4 - H \phi \right\}, \quad (\text{A.14})$$

bzw., im Fourierraum, durch

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{LGW}}{V} &= \frac{R}{2} \sum_{\vec{k}} k^2 |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 + \frac{r_0}{2} \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \\ &+ \frac{u_0}{4!} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} \tilde{\phi}(\vec{k}_1) \tilde{\phi}(\vec{k}_2) \tilde{\phi}(\vec{k}_3) \tilde{\phi}(-\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3) - H \phi_0. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese Form keinen Verlust an Allgemeinheit beinhaltet, d. h. daß, unabhängig von etwaigen Symmetrieüberlegungen, ein Term dritter Ordnung nicht mitgenommen werden muß. Gehen wir etwa von einer allgemeinen Landau–Theorie der Form

$$f = -H_0 \rho + \frac{a}{2} \rho^2 + \frac{b}{3!} \rho^3 + \frac{c}{4!} \rho^4 \quad (\text{A.16})$$

aus, wo  $\rho$  einen zunächst “naiv” definierten Ordnungsparameter ohne spezielle Symmetrie bezeichnet, dann liefert die Transformation

$$\rho = \phi - \frac{b}{c} \quad (\text{A.17})$$

genau die Standardform, mit

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \frac{ab}{c} - \frac{b^3}{3c^2} \\ r_0 &= a - \frac{b^2}{2c} \\ u_0 &= c, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

wobei natürlich der konstante Beitrag weggelassen wurde. Dieser Sachverhalt ist im wesentlichen der Inhalt der Theorie des “field mixing”, die in der eingereichten Arbeit Nr. 1 kurz skizziert wird. Mit anderen Worten: Hat man es mit einem einkomponentigen Ordnungsparameter zu tun, und beinhaltet die Landau–Entwicklung eine Invariante dritter Ordnung, so läßt sich diese stets loswerden, indem man umparametrisiert und eine Ankopplung an ein äußeres Feld zuläßt. Die Aussage, daß eine Invariante dritter Ordnung einen Phasenübergang erster Ordnung erzwingt, stellt sich dann in diesem Bild genauer dar als eine Linie erster Ordnung (mit nichtverschwindender Steigung) im  $(H_0, a)$ –Phasendiagramm, die durchaus an einem kritischen Punkt enden kann.

Für kleine Felder  $\phi$  und kleine Verzerrungen wird die Kopplung niedrigster Ordnung die Form

$$\mathcal{H}_c = g \int d^d \vec{r} \phi(\vec{r}) e_{\alpha\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{A.19})$$

haben. Diese wird diktiert von der Bedingung, daß sowohl das Ordnungsparameterfeld als auch der Verzerrungstensor linear auftreten sollten, der Lokalität, und der Drehinvarianz: Der einzige Skalar, den man in linearer Ordnung aus einem Tensor zweiter Stufe bilden kann, ist dessen Spur — man beachte, daß  $\phi$  als Skalarfeld ohnehin dreihinvariant ist. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante  $g$  ist bedeutungslos; es gibt lediglich an, ob das System bei Erhöhung von  $\phi$  eine Ausdehnung oder eine Schrumpfung bevorzugt. Das Modell der eingereichten Arbeit Nr. 4 führt genau auf eine derartige Kopplung; im physikalischen Bild besagt sie, daß das System sich ausdehnen will, wenn die Germanium-Konzentration erhöht wird.

Es gibt jedoch Fälle, in denen die Symmetrie des Systems eine Kopplung der obigen Form verbietet. Dies ist zum einen der Fall, wenn der Ordnungsparameter eine magnetische Interpretation besitzt; Gl. A.19 ist nicht invariant gegenüber Spinumkehr. Zum anderen tritt dies bei Überstruktur-Übergängen auf, etwa in binären Legierungen oder adsorbierten Monoschichten (wie in der eingereichten Arbeit Nr. 6). Hier ist  $\phi$  ein Ordnungsparameter mit antiferromagnetischer Natur, und der Hamiltonian muß ebenfalls invariant gegenüber der Transformation  $\phi \rightarrow -\phi$  sein, da letztere einfach einer Vertauschung zweier Untergitter entspricht. In derartigen Fällen ist somit die Kopplung niedrigster Ordnung von der Form

$$\mathcal{H}_c = g \int d^d \vec{r} \phi(\vec{r})^2 e_{\alpha\alpha}(\vec{r}). \quad (\text{A.20})$$

Die Diskussion dieses Falles wird verschoben auf Abschnitt A.7; bis auf weiteres wollen wir stets von der linearen Kopplung, Gl. A.19 ausgehen. Bevor wir dies tun, wollen wir aber zunächst den Zusammenhang der Kopplungsterme mit mikroskopischen Modellen noch etwas genauer erörtern.

## A.4 Kopplung und mikroskopische Modelle

Für das kompressible Ising-Modell können wir mikroskopisch davon ausgehen, daß eine Abstandsabhängigkeit der magnetischen Austauschkonstanten vorliegt:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i < j} J_{ij}(r_{ij}) S_i S_j - H_0 \sum_i S_i, \quad (\text{A.21})$$

wo  $i$  die Gitterplätze numeriert,  $r_{ij}$  den Abstand zwischen den Plätzen  $i$  und  $j$  bezeichnet, und die Spinvariable  $S_i$  die Werte  $\pm 1$  annehmen kann. Nun ist, nach Definition des Verschiebungsfeldes,  $\vec{r}_i = \vec{r}_i^0 + \vec{u}(\vec{r}_i^0)$ . Für benachbarte Gitterplätze  $i$  und  $j$  wird  $\vec{u}(\vec{r}_j^0)$  nur wenig von  $\vec{u}(\vec{r}_i^0)$  abweichen. Dies erlaubt es,  $r_{ij}$  bis zur linearen Ordnung im Verzerrungstensor zu entwickeln:

$$r_{ij} \approx r_{ij}^0 \left( 1 + e_{\alpha\beta} \hat{r}_{ij\alpha}^0 \hat{r}_{ij\beta}^0 \right), \quad (\text{A.22})$$

$$J_{ij}(r_{ij}) \approx J_{ij}(r_{ij}^0) + \frac{dJ_{ij}}{dr} r_{ij}^0 e_{\alpha\beta} \hat{r}_{ij\alpha}^0 \hat{r}_{ij\beta}^0, \quad (\text{A.23})$$

wo  $\hat{r}_{ij}$  den Einheitsvektor in Richtung von  $\vec{r}_{ij}$  bezeichnet. Summiert man nun über eine Nachbarschale, so ist hier  $dJ_{ij}/dr$  konstant, und der Tensor  $\hat{r}_{ij\alpha} \hat{r}_{ij\beta}$  erhält die Punktsymmetrie des Gitters, wird also, bei kubischer Symmetrie, ein Vielfaches des Einheitstensors. Damit bleibt lediglich die Spur  $e_{\alpha\alpha}$  stehen. Der Term  $S_i S_j$  wird dann zum feldtheoretischen Äquivalent  $\phi^2$ , womit für diesen Fall Gl. A.20 gezeigt ist.

Im Falle eines Gittergases setzt man  $S_i = +1$  für ein A-Atom und  $S_i = -1$  für ein B-Atom, und schreibt die Energie der  $ij$ -Bindung als

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij} &= \frac{1}{4} (1 + S_i + S_j + S_i S_j) v_{AA}(r_{ij}) \\ &+ \frac{1}{4} (1 - S_i - S_j + S_i S_j) v_{BB}(r_{ij}) \\ &+ \frac{1}{2} (1 - S_i S_j) v_{AB}(r_{ij}), \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

wo  $v_{AA}$  das Potential zweier A-Teilchen ist, etc. Außer für sehr spezielle Potentiale bleibt somit ein abstandsabhängiger Term *linear* in den Spins stehen. Mit den analogen Manipulationen wie oben führt dies dann direkt auf die lineare Kopplung, Gl. A.19, *wenn* die Gesamt-Magnetisierung als Ordnungsparameter interpretiert werden kann, d. h. also wenn das System zur Entmischung und nicht zur Überstrukturbildung tendiert. Es gibt natürlich auch einen quadratischen Term in  $\phi$ , aber dieser ist von höherer Ordnung und kann daher für die Analyse des kritischen Verhaltens vernachlässigt werden.

Für den Fall der Bildung einer antiferromagnetischen Struktur wollen wir uns auf den einfachen Fall beschränken, daß diese über zwei Untergitter  $a$  und  $b$  beschrieben werden kann, so daß der Ordnungsparameter  $\phi = \rho_a - \rho_b$  ist, wo  $\rho_a$  und  $\rho_b$  die Untergittermagnetisierungen sind. Andernfalls hätte der Ordnungsparameter nicht mehr die einfache skalare Struktur. Analog zu

vorher hat dann der Kopplungs–Hamiltonian die Gestalt

$$\mathcal{H}_c = g_l \int d^d \vec{r} (\rho_a(\vec{r}) + \rho_b(\vec{r})) e_{\alpha\alpha}(\vec{r}) + g_q \int d^d \vec{r} \rho_a(\vec{r}) \rho_b(\vec{r}) e_{\alpha\alpha}(\vec{r}). \quad (\text{A.25})$$

Nun ist aber  $\rho_a + \rho_b = \rho$ , also die Gesamt–Magnetisierung, die an den Phasenübergang überhaupt nicht ankoppelt (die Variable ist zum Ordnungsparameter orthogonal). Infolgedessen tritt also keine lineare Kopplung auf, während eine quadratische Kopplung im Ordnungsparameter stehenbleibt, wie man anhand der Identität  $\rho_a \rho_b = (\rho_a + \rho_b)^2/4 - (\rho_a - \rho_b)^2/4$  unmittelbar verifiziert.

## A.5 Effektiver Hamiltonian bei linearer Kopplung

Aus Gl. A.10, A.13 und A.19 ergibt sich

$$\frac{\mathcal{H}_c}{V} = g\phi_0 E_0 + ig \sum_{\vec{k} \neq 0} k \tilde{\phi}(\vec{k})^* \tilde{u}_0(\vec{k}). \quad (\text{A.26})$$

Man erkennt hieran, daß die transversalen elastischen Moden, sowie der Scheranteil der globalen Verzerrung (also der spurfreie Anteil von  $\overset{\leftrightarrow}{E}$ ) überhaupt nicht an den Ordnungsparameter ankoppeln. Diese Freiheitsgrade können wir uns somit (gaußisch) ausintegriert denken, bzw. ignorieren. Nach quadratischer Ergänzung erhält man

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c}{V} &= -\frac{1}{2} \frac{g^2}{K} \phi_0^2 - \frac{1}{2} \frac{g^2}{K + (2 - 2/d)\mu} \sum_{\vec{k} \neq 0} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} K \left( E_0 + \frac{g}{K} \phi_0 \right)^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \left[ K + \left( 2 - \frac{2}{d} \right) \mu \right] \sum_{\vec{k} \neq 0} \left| k \tilde{u}_0(\vec{k}) - i \frac{g}{K + (2 - 2/d)\mu} \tilde{\phi}(\vec{k}) \right|^2. \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

Der letzte Term kann auf jeden Fall ignoriert werden, indem die stets präsenten longitudinalen Fluktuationen herausintegriert werden. Das gleiche gilt für den vorletzten Term, *falls* das Ensemble Fluktuationen in  $E_0$  zuläßt, d. h. also falls das System bei konstantem Druck betrachtet wird. Andernfalls (bei konstantem Volumen) ist  $E_0$  konstant. Diese Konstante kann jedoch in einer Umdefinition des Feldes  $H$  im LGW–Hamiltonian (siehe Gl. A.15) absorbiert

werden; damit können wir im Falle konstanten Volumens von  $E_0 = 0$  ausgehen. Dann kürzt sich der vorletzte Term gerade gegen den ersten. Der zweite Term kann ebenfalls im LGW-Hamiltonian absorbiert werden, indem man die Ersetzung

$$r_0 \rightarrow r = r_0 - \frac{g^2}{K + (2 - 2/d)\mu} \quad (\text{A.28})$$

vornimmt, was einer Verschiebung der kritischen Temperatur nach oben entspricht. Ab sofort wollen wir unter  $\mathcal{H}_{LGW}$  den Landau-Ginzburg-Wilson-Hamiltonian mit dieser verschobenen Kopplung verstehen. Allerdings enthält der zweite Term nur Moden  $\vec{k} \neq 0$ , was eine Korrektur bei  $\vec{k} = 0$  erfordert. Hierzu ist es nützlich, den Parameter

$$J = \frac{g^2}{2} \left( \frac{1}{K} - \frac{1}{K + (2 - 2/d)\mu} \right) > 0 \quad (\text{A.29})$$

einzuführen (die Fälle  $d = 1$  bzw.  $\mu = 0$  sind selbstverständlich ausgeschlossen). Damit ergibt sich für den Gesamt-Hamiltonian schließlich

$$\frac{\mathcal{H}}{V} = \frac{\mathcal{H}_{LGW}}{V} - J\phi_0^2 + \frac{1}{2}K \left( E_0 + \frac{g}{K}\phi_0 \right)^2, \quad (\text{A.30})$$

so daß sämtliche mikroskopischen Fluktuationen im undefinierten Landau-Ginzburg-Wilson-Hamiltonian absorbiert sind, und das kritische Verhalten diskutiert werden kann in Abhängigkeit vom thermodynamischen Ensemble, d. h. in Abhängigkeit von den Bedingungen, die an die makroskopischen Variablen  $\phi_0$  und  $E_0$  gestellt werden.

## A.6 Phasenübergänge bei linearer Kopplung

### A.6.1 Kanonisches Ensemble

Hierunter wollen wir den Fall eines festgehaltenen Ordnungsparameters verstehen,  $\phi_0 = \text{const.}$ . Damit können die beiden letzten Terme in Gl. A.30 als Konstanten betrachtet, also ignoriert werden, so daß lediglich der ursprüngliche LGW-Hamiltonian übrig bleibt. Das kritische Verhalten ist somit identisch mit dem des ursprünglichen Ising-Systems.

### A.6.2 Großkanonisches Ensemble

Im ‘‘großkanonischen’’ Ensemble, in dem Fluktuationen in der Variablen  $\phi_0$  zugelassen sind, muß unterschieden werden zwischen den Fällen konstanten

Drucks und konstanten Volumens. Im ersten Fall können die Fluktuationen in  $E_0$  herausintegriert werden, was dem Weglassen des letzten Terms in Gl. A.30 entspricht, so daß außer dem Landau–Ginzburg–Wilson–Term noch ein Mean–Field–artiger Term mit unendlicher Wechselwirkungsreichweite übrigbleibt, der die Ordnung zusätzlich begünstigt. Das kritische Verhalten ist dann Mean–Field–artig, wie weiter unten noch gezeigt werden soll. Im Falle konstanten Volumens ist  $E_0 = 0$ , so daß ebenfalls ein Mean–Field–artiger Term übrigbleibt, diesmal aber mit Kopplungskonstante

$$J - \frac{K g^2}{2 K^2} = -\frac{g^2}{2 K + (2 - 2/d)\mu} < 0, \quad (\text{A.31})$$

also der Ordnung entgegenwirkend. Diese beiden Fälle sollen nun genauer betrachtet werden.

**Konstanter Druck.** Im Falle konstanten Drucks ist es relativ einfach, das kritische Verhalten als Mean–Field–artig nachzuweisen. Hierzu gehen wir aus von der freien Energie, die wir mit  $\beta = 1/(k_B T)$  als Funktionalintegral über das Ordnungsparameterfeld ausdrücken können:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 \int \mathcal{D}'\phi \exp \left\{ -\beta \left( \mathcal{H}_{LGW} - V J \phi_0^2 \right) \right\} \\ &= -k_B T \ln \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 \exp \left\{ -\beta \left( F_0(T, \phi_0) - V J \phi_0^2 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

Hier ist  $J > 0$ , und  $\int \mathcal{D}'\phi$  bezeichnet die Integration über alle Feldkomponenten *außer*  $\phi_0$ ; die zweite Gleichung ist als Definition von  $F_0$  aufzufassen. Wir betrachten nun das System bei einer Temperatur *oberhalb* der kritischen Temperatur von  $\mathcal{H}_{LGW}$ . Hier sind die thermodynamischen Zustandfunktionen des LGW–Systems, also insbesondere  $F_0$ , bekanntlich analytisch. Ferner ist  $F_0$  extensiv. Es ist daher hier streng gerechtfertigt, für  $F_0$  die Form einer Landau–Theorie aufzuschreiben:

$$\frac{F_0}{V} = f_0 = a(T)\phi_0^2 + b(T)\phi_0^4 + \dots \quad (\text{A.33})$$

Da sich nun die Integration in der Zustandssumme nur noch über einen einzigen Freiheitsgrad erstreckt, wird die Ersetzung dieser Integration durch die Minimierung der freien Energie im thermodynamischen Limes exakt:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F}{V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\partial F}{\partial V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left\langle f_0 - \beta J \phi_0^2 \right\rangle = \min_{\phi_0} \left( f_0 - \beta J \phi_0^2 \right). \quad (\text{A.34})$$

Das Gesamtsystem hat damit einen Mean-Field-artigen kritischen Punkt, der gegeben ist über die Bedingung

$$a(T_c) = \frac{J}{k_B T_c}. \quad (\text{A.35})$$

Da an dieser Stelle  $a$  noch echt positiv ist, ist das System in der Tat noch oberhalb des kritischen Punkts des LGW-Systems. Mit anderen Worten: Bevor das System überhaupt den kritischen Punkt des LGW-Hamiltonians erreichen kann, führt der Mean-Field-artige Kopplungsterm bereits zur Ausbildung der geordneten Phase. Die Landau-Theorie ist somit für derartige Systeme streng gültig, und zwar bis einschließlich hinunter zur Raumdimension  $d = 2$ .

An dieser Stelle seien noch ein paar Bemerkungen zu den elastischen Freiheitsgraden und ihrem Verhalten am Phasenübergang angefügt. Zunächst muß man sich darüber im klaren sein, daß  $K$  und  $\mu$  zu verstehen sind als “nackte” elastische Konstanten, also als diejenigen elastischen Konstanten, die das System *hätte*, wenn der Ordnungsparameter überall identisch Null wäre. Die wahren elastischen Konstanten, die aus dem Hamiltonian des Gesamtsystems resultieren, sind davon verschieden, und zwar zum Teil dramatisch. In der Tat sollte am kritischen Punkt der Kompressionsmodul  $\tilde{K}$  (wir verwenden ein anderes Symbol, um eine Verwechslung mit dem nackten Wert  $K$  auszuschließen) verschwinden, bzw. die Kompressibilität divergieren. Dies muß so sein, da durch die starke (lineare) Kopplung die Fluktuationen des Gesamtvolumens proportional zu denen des Ordnungsparameters sein müssen. Erstere liefern aber nach einer Standard-Fluktuationsrelation die Kompressibilität, letztere die Ordnungsparameter-Suszeptibilität, die ja am kritischen Punkt divergiert.

Dies bedeutet aber, daß es auch möglich ist, die Phasen und den Phasenübergang *direkt über das Volumen selbst* als Ordnungsparameter zu charakterisieren. Im physikalischen Bild der Silizium-Germanium-Mischung ist dann also nicht mehr von der Si-reichen bzw. Ge-reichen Phase die Rede, sondern, äquivalent dazu, von der “geschrumpften” und der “ausgedehnten” Phase. Ein alternativer theoretischer Zugang besteht somit darin, den LGW-Hamiltonian direkt in den elastischen Variablen aufzuschreiben, und die Spin-artigen Variablen von Anfang an zu ignorieren. Der kritische Punkt ist dann dadurch charakterisiert, daß der Kompressionsmodul, der jetzt natürlich von thermodynamischen Variablen wie Temperatur und Zusammensetzung abhängt, verschwindet. Der Vorteil dieses Zugangs besteht

darin, daß man es von vornherein nur mit einer Sorte von Variablen zu tun hat. Die Verschiedenheit der langwelligen von den makroskopischen  $\vec{k} = 0$  Fluktuationen ist bei einer solchen Beschreibung noch voll berücksichtigt, da dies ja ein inhärent elastisches Phänomen ist. Somit ist zu erwarten, daß diese Beschreibung auf identische Vorhersagen bezüglich des kritischen Verhaltens führen sollte. Dies ist in der Tat der Fall, wie im Kapitel über die Literatur gezeigt werden soll. Der Phasenübergang läßt sich ganz zwanglos in die allgemeine Theorie der elastischen strukturellen Übergänge [17] einordnen, die genau den skizzierten Weg (elastische Verzerrung als Ordnungsparameter) wählt. Anhand dieser Theorie ist dann auch klar ersichtlich, daß kubische Anisotropie (wie im simulierten Modell der Arbeit 4) an der Vorhersage Mean-Field-artigen Verhaltens nichts ändert. Es sei aber auch bemerkt, daß diese Möglichkeit nur besteht, wenn die elastische Verzerrung als *primärer* Ordnungsparameter angesehen werden kann, also nur bei linearer, nicht aber quadratischer Kopplung.

**Konstantes Volumen.** Der Fall einer negativen Kopplung  $J$  ist deutlich schwieriger zu analysieren. Offensichtlich kann das System ungehindert den kritischen Punkt des LGW-Hamiltonians erreichen, ohne daß es vorher bereits zu Ordnungsphänomenen kommen würde. Es steht aber zu erwarten, daß dann der Mean-Field-Term, der  $\phi_0 = 0$  bevorzugt, die kritischen Fluktuationen unterdrückt. Daß dies in der Tat so ist, läßt sich vermutlich am einfachsten anhand von “finite size scaling”-Überlegungen einsehen. Die Temperatur sei also exakt die kritische Temperatur des LGW-Systems, die wir mit  $T_0$  bezeichnen wollen. Damit gilt für die Momente des Ordnungsparameters

$$\langle \phi_0^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 P(L, \phi_0) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} V J \phi_0^2 \right\} \phi_0^n}{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 P(L, \phi_0) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} V J \phi_0^2 \right\}}, \quad (\text{A.36})$$

wo  $P(L, \phi_0)$  die Ordnungsparameter-Verteilung des reinen LGW-Systems ist, und nach der Theorie des “finite size scaling” (siehe eingereichte Arbeit Nr. 1) die Form

$$P(L, \phi_0) = L^{\beta/\nu} \tilde{P} \left( L^{\beta/\nu} \phi_0 \right) \quad (\text{A.37})$$

haben muß, wo  $\beta$  und  $\nu$  die bekannten kritischen Exponenten des reinen LGW-Systems in Standardnotation sind. Nach Einführen der Variable  $x =$

$L^{\beta/\nu} \phi_0$  nimmt dies die Form

$$\langle \phi_0^n \rangle = L^{-\beta n/\nu} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{P}(x) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} L^{d-2\beta/\nu} J x^2 \right\} x^n}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \tilde{P}(x) \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} L^{d-2\beta/\nu} J x^2 \right\}} \quad (\text{A.38})$$

an. Nun ist aber nach den Skalenrelationen  $d - 2\beta/\nu = \gamma/\nu > 0$  (falls das LGW-System Mean-Field-artig ist, also für  $d \geq 4$ , hat man anstelle dieses Exponenten den Wert  $d/2$ , siehe Arbeit Nr. 1, der aber ebenfalls positiv ist). Man hat somit die Verteilung  $\tilde{P}(x)$ , gewichtet mit einer Gauß-Verteilung, die für große  $L$  sehr scharf um den Wert Null zentriert ist (man beachte  $J < 0$ ). Man kann daher für große Systeme  $\tilde{P}(x)$  durch  $\tilde{P}(0)$  ersetzen; damit fällt die Abhängigkeit von  $\tilde{P}$  heraus. Zurücktransformieren auf die Variable  $\phi_0$  liefert dann

$$\langle \phi_0^n \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} V J \phi_0^2 \right\} \phi_0^n}{\int_{-\infty}^{\infty} d\phi_0 \exp \left\{ \frac{1}{k_B T_0} V J \phi_0^2 \right\}}, \quad (\text{A.39})$$

also völlig triviale Gauß-Statistik, wie man sie für nicht-kritische Systeme kennt.

Unterhalb von  $T_0$  können wir wieder mit einer extensiven freien Energie  $F_0$  argumentieren, müssen hier aber den Tatbestand der Koexistenz zweier Phasen, charakterisiert durch die Ordnungsparameterwerte  $\phi_+$  und  $\phi_-$ , in Rechnung stellen:

$$f_0 = \frac{F_0}{V} = \frac{\phi_0 - \phi_-}{\phi_+ - \phi_-} f(\phi_+) - \frac{\phi_0 - \phi_+}{\phi_+ - \phi_-} f(\phi_-). \quad (\text{A.40})$$

Da der Ordnungsparameter so definiert ist, daß er Ising-Symmetrie aufweist, ist  $\phi_- = -\phi_+$  und  $f(\phi_+) = f(\phi_-)$ . Damit ist  $f_0 = f(\phi_+) = \text{const.}$ . Damit führt die Minimierung von  $f_0 - J\phi_0^2$  wegen  $J < 0$  stets auf die triviale Lösung  $\phi_0 = 0$ . Die Interpretation ist folgende: Jede Abweichung des Ordnungsparameters von  $\phi_0 = 0$  setzt das System global unter Über- oder Unterdruck. Das Volumen war gerade so gewählt worden, daß  $\phi = 0$  energetisch bevorzugt ist (eine andere Wahl würde den bevorzugten Wert verschieben). Eine globale Abweichung von  $\phi = 0$  kostet damit eine freie Energie, die mit  $L^d$  skaliert. Eine Phasengrenzfläche kostet aber nur einen Betrag, der mit  $L^{d-1}$  skaliert, und wird somit bevorzugt sein. D. h. unter Abkühlen wird das System diese Grenzfläche ganz allmählich ausbilden, und dabei überhaupt keinen Phasenübergang im Sinne einer thermodynamischen Singularität durchlaufen. Dieses Verhalten ist vielleicht aber ein Artefakt der einfachen linearen

Kopplung, wie sie in Gl. A.19 angesetzt worden war. In einer physikalischen Situation wie der vorliegenden muß man sicher auch die elastische Energie, welche die Ausbildung einer Grenzfläche kostet, mit berücksichtigen, und es ist unklar, inwieweit dies das Verhalten ändert.

Aus Gl. A.38 liest man die Längenskala

$$l_0 \propto |J|^{-\frac{\nu}{\gamma}} \quad (\text{A.41})$$

ab, die wir in Anlehnung an die Sprechweise der Polymerphysik als “elastische Blob-Größe” bezeichnen wollen. Zur Interpretation dieser Skala betrachten wir das System, das zunächst nur dem reinen LGW-Hamiltonian unterworfen sein soll, in der Nähe von  $T_0$ . Die Korrelationslänge  $\xi$  und die Suszeptibilität  $\chi$  sind groß, aber endlich, und es gilt  $\chi \propto \xi^{\gamma/\nu}$ . In einem Korrelationsvolumen ist somit die mittlere quadratische Fluktuation des Ordnungsparameters

$$\langle \phi^2 \rangle_\xi \propto \frac{k_B T_0 \chi}{\xi^d} \propto k_B T_0 \xi^{\gamma/\nu - d} \quad (\text{A.42})$$

und die assoziierte elastische Energie nach Gl. A.30

$$\Delta F \propto \xi^d |J| k_B T_0 \xi^{\gamma/\nu - d} \propto |J| k_B T_0 \xi^{\gamma/\nu}. \quad (\text{A.43})$$

Bei  $\xi = l_0$  ist also gerade  $\Delta F = k_B T$ . Mit anderen Worten: Das Anwachsen der Korrelationslänge wird durch die elastischen Verzerrungen bestraft, und ist daher nur im Rahmen von thermischen Fluktuationen erlaubt.  $\xi$  kann daher nur bis zur Skala  $l_0$  anwachsen. Der Phasenübergang ist somit über einen gewissen Temperaturbereich “ausgeschmiert”, welcher gegeben ist durch die Bedingung  $\xi = l_0$ ; unterhalb davon erfolgt nicht etwa das Ordnen in eine einzelne Phase, sondern der Aufbau einer Grenzfläche.

Dieses Szenario bedeutet also, daß die ursprünglich existente Linie erster Ordnung im  $(T, H)$ -Diagramm ( $H$  das zum Ordnungsparameter konjugierte Feld) aufgespalten wird in zwei Linien erster Ordnung. In der Tat, beschreibt man die ursprünglich vorhandene Phasenkoexistenz durch eine Landau-Theorie der Gestalt

$$f = a\phi_0^2 + b\phi_0^4 - H\phi_0 \quad (\text{A.44})$$

mit  $a < 0, b > 0$ , so muß man nun unter Berücksichtigung der Möglichkeit einer Grenzfläche zumindest zwei Ordnungsparameterwerte einführen,  $\phi_1$  für

die “rechte” Hälfte des Systems, und  $\phi_2$  für die “linke” (bzw. vermutlich eher die “innere” und die “äußere”). Das System wird dann beschrieben über

$$f = \frac{1}{2} \left\{ a (\phi_1^2 + \phi_2^2) + b (\phi_1^4 + \phi_2^4) - H (\phi_1 + \phi_2) \right\} - \frac{1}{4} J (\phi_1 + \phi_2)^2 \quad (\text{A.45})$$

mit  $J < 0$ . Ohne den Kopplungsterm  $J$  sind  $\phi_1$  und  $\phi_2$  unabhängig; eine homogene Phase erhält man dann nur über Einbeziehung der Grenzflächenenergie, die hier überhaupt nicht berücksichtigt ist. Mit dem Kopplungsterm jedoch sind  $\phi_1$  und  $\phi_2$  antikorreliert, so daß bei  $H = 0$  die Gleichgewichtslösung  $\phi_1 = -\phi_2$  ist. Ein hinreichend starkes Feld  $H$  wird jedoch die “ungünstige” Hälfte umdrehen; dies ist ein typischer feldgetriebener Übergang erster Ordnung. Die “+”- und die “-”-Phase, die ursprünglich nur durch eine Linie erster Ordnung voneinander getrennt waren, werden nun durch eine neue weitere Phase mit einer Grenzfläche voneinander getrennt. Die beiden Linien erster Ordnung enden in kritischen Punkten; da die beiden Subvolumina gegenseitig als Volumen-Reservoir fungieren können, steht zu vermuten, daß diese kritischen Punkte dann ebenfalls Mean-Field-Charakter haben.

Es sei nochmals betont, daß dieser Fall in erster Linie der Vollständigkeit halber diskutiert worden ist; in der physikalischen Realität läßt sich das betrachtete Ensemble, wo das System mit der Umgebung zwar Teilchen austauscht, aber kein Volumen, vermutlich nur sehr schwer realisieren. Auch hat die Betrachtung die elastische Energie völlig unberücksichtigt gelassen, die der Aufbau der Grenzfläche kostet. In diese Richtung sind ganz klar noch genauere Untersuchungen erforderlich. Insbesondere bietet sich an, das System der Arbeit Nr. 4 auch einmal bei konstantem Volumen zu simulieren.

## A.7 Phasenübergänge bei quadratischer Kopplung

Im Falle einer quadratischen Kopplung (siehe Gl. A.20) liegt es nahe, zunächst die Substitution  $\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})^2$  vorzunehmen, die analoge Notation bezüglich Fourier-Entwicklung etc. einzuführen, und den Kopplungs-Hamiltonian direkt abzuschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_c}{V} &= -J\psi_0^2 - \frac{1}{2} \frac{g^2}{K + (2 - 2/d)\mu} \sum_{\vec{k}} |\tilde{\psi}(\vec{k})|^2 \quad (\text{A.46}) \\ &+ \frac{1}{2} K \left( E_0 + \frac{g}{K} \psi_0 \right)^2 ; \end{aligned}$$

hierbei wurden bereits alle elastischen Freiheitsgrade außer  $E_0$  ausintegriert, und  $J > 0$  ist definiert wie in Gl. A.29. Nun ist aber

$$V \sum_{\vec{k}} |\tilde{\psi}(\vec{k})|^2 = \int d^d \vec{r} \psi(\vec{r})^2 = \int d^d \vec{r} \phi(\vec{r})^4; \quad (\text{A.47})$$

somit kann der zweite Term in  $\mathcal{H}_{LGW}$  absorbiert werden durch die Umdefinition

$$\frac{u_0}{4!} \rightarrow \frac{u}{4!} = \frac{u_0}{4!} - \frac{1}{2} \frac{g^2}{K + (2 - 2/d)\mu}. \quad (\text{A.48})$$

Offensichtlich muß hier unterschieden werden zwischen dem Fall schwacher Kopplung, wo  $u$  nach wie vor positiv ist, und dem Fall starker Kopplung, wo  $u < 0$  ist. Hierauf soll später genauer eingegangen werden. Ab sofort wollen wir jedenfalls unter  $\mathcal{H}_{LGW}$  den LGW-Hamiltonian mit dem verschobenen Wert von  $u$  verstehen. Weiterhin ist

$$\psi_0 = \frac{1}{V} \int d^d \vec{r} \psi(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int d^d \vec{r} \phi(\vec{r})^2 = \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2, \quad (\text{A.49})$$

so daß sich insgesamt als effektiver Hamiltonian

$$\frac{\mathcal{H}}{V} = \frac{\mathcal{H}_{LGW}}{V} - J \left( \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \right)^2 + \frac{1}{2} K \left( E_0 + \frac{g}{K} \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \right)^2 \quad (\text{A.50})$$

ergibt. Offensichtlich macht die Unterscheidung zwischen kanonischem und großkanonischem Ensemble hier wenig Sinn, da die Korrekturterme stets einen Beitrag liefern, unabhängig davon, ob  $\phi_0$  festgehalten ist oder nicht. Die Unterscheidung zwischen konstantem Druck und konstantem Volumen ist aber wieder wichtig: Im ersten Fall kann der letzte Term weggelassen werden, so daß eine Kopplung  $J > 0$  stehenbleibt. Im zweiten Fall ist  $E_0 = \text{const.}$ , aber der konstante Beitrag kann in einer Umdefinition von  $r_0$  im LGW-Hamiltonian absorbiert werden, so daß wir wieder  $E_0 = 0$  setzen können. Wiederum haben wir es dann mit einer negativen Kopplung  $J < 0$  zu tun. Es geht somit darum, den Hamiltonian

$$\frac{\mathcal{H}}{V} = \frac{\mathcal{H}_{LGW}}{V} - J \left( \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 \right)^2 \quad (\text{A.51})$$

für die Fälle  $J > 0$  (konstanter Druck) und  $J < 0$  (konstantes Volumen) zu diskutieren.

Zunächst ist klar, daß eine starke Kopplung stets zu einem Phasenübergang erster Ordnung führen wird. In diesem Fall ist nämlich  $u$  nach Gl. A.48 negativ, und die Entwicklung des Hamiltonians nach Potenzen des Ordnungsparameters darf erst nach der sechsten Ordnung (die dann einen positiven Koeffizienten hat) abgebrochen werden. Auf dem Niveau der Landau-Theorie entspricht dies einem Potential, das drei Minima zuläßt, eines bei  $\phi = 0$ , und zwei bei  $\phi = \pm\phi_{sp}$ . Je nachdem, ob die freie Energie bei  $\phi = 0$  größer oder kleiner ist als die bei  $\pm\phi_{sp}$ , liegt entweder eine ungeordnete oder eine geordnete Phase vor, die also durch einen temperaturgetriebenen Phasenübergang erster Ordnung voneinander getrennt sind. Beim Sprung des Ordnungsparameters auf einen endlichen Wert wird, bei konstantem Druck, auch das Volumen des Körpers einen Sprung erleiden (nach oben oder unten, je nach Vorzeichen von  $g$ ). Im Feld-Temperatur-Phasendiagramm stellt sich dieser Punkt natürlich als ein Tripelpunkt dar, an dem die Linie erster Ordnung bei  $H = 0$  aufspaltet in zwei Linien erster Ordnung. Diese Linien erster Ordnung enden dann wiederum in kritischen Punkten; diese liegen jedoch bei *endlichen* Werten des Ordnungsparameters. Transformiert man auf die Abweichung von diesem endlichen Wert, so sieht man, daß für diese kritischen Punkte eine *lineare* Kopplung, und damit das im vorigen Abschnitt Gesagte zutreffen sollte.

Dies ist jedoch lediglich das triviale Szenario, das zu einem Übergang erster Ordnung führt. Wesentlich subtiler ist die Tatsache, daß selbst bei positivem  $u$  ein Übergang erster Ordnung vorliegt, solange das System konstantem Druck (bzw. positivem  $J$ ) unterworfen ist, und  $\mathcal{H}_{LGW}$  einen positiven Exponenten der spezifischen Wärme  $\alpha$  besitzt (also etwa im Falle des dreidimensionalen Ising-Modells). Es ist dies ein Effekt, der prinzipiell von einer Mean-Field-Theorie nicht zu erfassen ist, da dort stets  $\alpha = 0$  gilt. Natürlich geht die Stärke dieses Übergangs für  $J \rightarrow 0$  gegen Null. Weiterhin gilt im Falle konstanten Volumens (bzw. für negatives  $J$ ), daß der Phasenübergang zweiter Ordnung ist, bis die Kopplung  $g$  so stark ist, daß  $u$  negativ wird. Falls hier wieder  $\alpha(\mathcal{H}_{LGW}) > 0$  ist, zeigt das System interessanterweise keineswegs Ising-Exponenten, sondern Fisher-renormierte Exponenten, also  $\alpha_{eff} = -\alpha/(1 - \alpha)$ ,  $\nu_{eff} = \nu/(1 - \alpha)$ ,  $\beta_{eff} = \beta/(1 - \alpha)$ ,  $\gamma_{eff} = \gamma/(1 - \alpha)$ , etc. Für  $\alpha > 0$  hat man also reines Ising-Verhalten lediglich im Grenzfall  $J = 0$ , der z. B. dadurch zu realisieren ist, daß die elastischen Konstanten nach Unendlich tendieren (deswegen die Sprechweise "starres Ising-Modell"). Diese Zusammenhänge sollen nun genauer erläutert werden.

### A.7.1 Konstanter Druck, $J > 0$

Die Wechselwirkung vierter Ordnung in Gl. A.51 läßt sich für  $J > 0$  mit Hilfe einer Hubbard–Stratonovich–Transformation in den Griff bekommen. Hierzu benutzt man die Identität für  $a > 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ax^2 - \lambda x) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \exp\left(+\frac{\lambda^2}{4a}\right), \quad (\text{A.52})$$

die hier von rechts nach links zu lesen und auf den Boltzmann–Faktor des  $J$ –Terms anzuwenden ist. Damit wird die Zustandssumme zu

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int \mathcal{D}\phi \exp\left\{-\beta\mathcal{H}_{LGW}(r) - \frac{x^2}{4\beta V J} - x \sum_{\vec{k}} |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2\right\}, \quad (\text{A.53})$$

wo  $\beta = 1/(k_B T)$  ist und triviale konstante Vorfaktoren (wie auch im folgenden) weggelassen werden. Damit kann der verbleibende  $\phi$ –abhängige Term vollständig in  $\mathcal{H}_{LGW}$  absorbiert werden:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int \mathcal{D}\phi \exp\left\{-\beta\mathcal{H}_{LGW}\left(r + \frac{2}{\beta V}x\right) - \frac{x^2}{4\beta V J}\right\}. \quad (\text{A.54})$$

An dieser Stelle führen wir  $f_0(r)$  ein, die freie Energie pro Volumen des reinen LGW–Systems. Diese Funktion kann, zumindest bezüglich ihres asymptotischen kritischen Verhaltens, als bekannt vorausgesetzt werden. Damit lassen sich die  $\phi$ –Freiheitsgrade herausintegrieren:

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left\{-\beta V f_0\left(r + \frac{2}{\beta V}x\right) - \frac{x^2}{4\beta V J}\right\}. \quad (\text{A.55})$$

Sei nun  $r_c$  derjenige  $r$ –Wert, für den  $\mathcal{H}_{LGW}$  kritisch ist. Wir transformieren nun auf die Variable  $y = r - r_c + 2x/(\beta V)$ , so daß der LGW–Teil gerade an der Stelle  $y = 0$  kritisch ist. Mit  $f(y) = f_0(r + \frac{2}{\beta V}x) = f_0(y + r_c)$  erhalten wir somit

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left\{-\beta V f(y) - \frac{\beta V}{16J} (y - r + r_c)^2\right\}. \quad (\text{A.56})$$

Damit läßt sich die Integration im thermodynamischen Limes wieder durch eine Minimierung der freien Energie ersetzen:

$$f(y) + \frac{1}{16J} (y - r + r_c)^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (\text{A.57})$$

oder

$$-8Jf'(y) = y - r + r_c. \quad (\text{A.58})$$

Abgesehen von regulären Termen hat  $f$  die Form  $f(y) = -A|y|^{2-\alpha}$ , wo  $A > 0$  eine kritische Amplitude ist. Daraus folgt für obige Gleichung

$$g(y) := 8JA(2 - \alpha)|y|^{1-\alpha} \text{sign}(y) = y - r + r_c. \quad (\text{A.59})$$

Die linke Seite sieht nun qualitativ verschieden aus, je nachdem, ob  $\alpha$  positiv oder negativ ist. Diese Situation ist in Abbildung 1 illustriert.

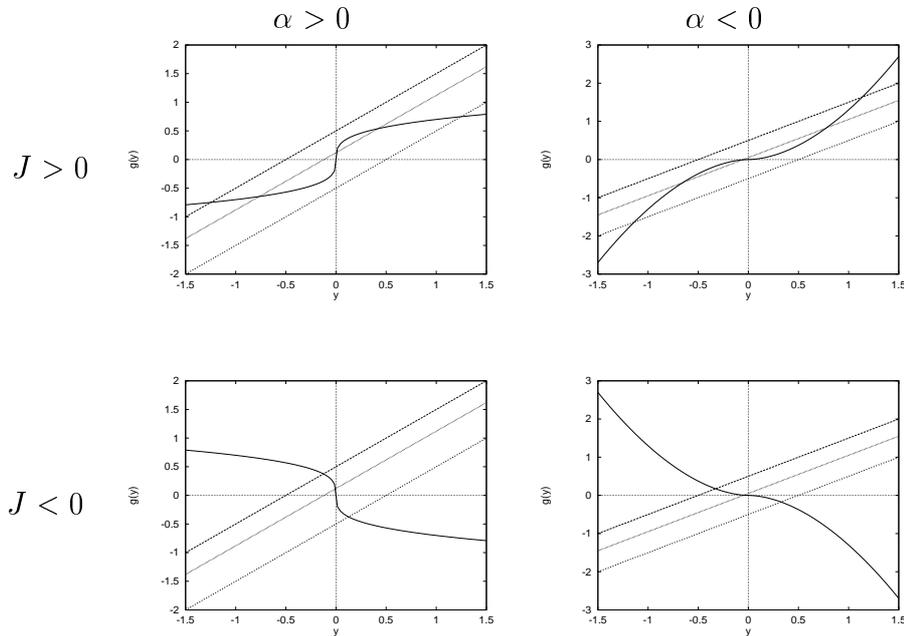


Abbildung 1: Graphische Lösung von Gl. A.59.

Die rechte Seite von Gl. A.59 ist eine Gerade mit Steigung 1, die bei Variation der Temperatur verschoben wird, und zwar bei hohen Temperaturen nach unten, und bei tiefen Temperaturen nach oben. Die Funktion auf der linken Seite der Gleichung wird umso flacher, je geringer die Kopplung  $J$  ist. Bei hohen und bei niedrigen Temperaturen gibt es jeweils nur eine Lösung, während bei Temperaturen nahe beim kritischen Punkt von  $\mathcal{H}_{LGW}$  drei Lösungen existieren. Zunächst soll die Stabilität dieser Lösungen untersucht werden. Offensichtlich muß für eine stabile Lösung (also eine, die in der Tat ein Minimum und kein Maximum liefert) gelten:  $f''(y) + 1/(8J) > 0$ ,

bzw., da  $g = -8Jf'$  ist,  $1 > g'(y)$ . Eine Lösung ist also dann stabil, wenn die Kurve  $g$  am Schnittpunkt *flacher* ist als die Gerade. Dementsprechend gibt es für  $\alpha < 0$  stets nur eine stabile Lösung (die mittlere), und demgemäß einen Phasenübergang zweiter Ordnung, während für  $\alpha > 0$  nur die beiden äußeren Lösungen stabil sind, so daß das System in einem Phasenübergang erster Ordnung von einer Lösung zur anderen springt.

Der Fall  $\alpha < 0$  verdient noch etwas genauere Diskussion. Das scheinbare Paradox, wonach in einem gewissen Temperaturbereich anscheinend überhaupt keine stabilen Lösungen existieren, erklärt sich natürlich aus der Nichtberücksichtigung der regulären Terme. Diese können in der Nähe des kritischen Punktes dadurch berücksichtigt werden, daß der Funktion  $g(y)$  noch eine Gerade positiver Steigung überlagert wird. Die Steigung ist positiv, da die spezifische Wärme am kritischen Punkt positiv und endlich ist; zugleich ist sie aber auch klein, da die Funktion  $g$  den kleinen Faktor  $J$  enthält. In führender Ordnung ist dann  $g$  eben diese Gerade, so daß wir  $y \propto r - r_c$  finden. Die kritischen Exponenten sind damit identisch mit denen des ursprünglichen LGW-Hamiltonians.

### A.7.2 Konstantes Volumen, $J < 0$

Für diesen Fall gehen wir von der Hypothese aus, daß wir das Verfahren des letzten Abschnitts bezüglich  $J$  in den negativen Bereich analytisch fortsetzen dürfen. Das Rezept ist damit: Man löse Gl. A.59 bezüglich  $y$ , und setze den gefundenen Wert in die Funktion  $f(y) + (y - r + r_c)^2 / (16J)$  ein, um so die freie Energie des Systems zu erhalten. Selbstverständlich geht dabei die Interpretation als Minimum einer freien Energie verloren; ebenso gelten die Stabilitätskriterien nicht mehr. Es muß jedoch zum Glück nicht zwischen stabilen und instabilen Lösungen unterschieden werden, da es ohnehin stets nur noch eine gibt, siehe Abbildung 1. Es wird also ein Phasenübergang zweiter Ordnung vorhergesagt. Natürlich ist diese Vorgehensweise mathematisch etwas gewagt; sie liefert aber genau das Verhalten, das mit Renormierungsgruppen-Methoden ebenfalls berechnet worden ist.

Für  $\alpha < 0$  ist  $g(y)$  bei  $y = 0$  flach, was bedeutet, daß  $y \propto r - r_c$ , und die kritischen Exponenten sind identisch mit denen des ursprünglichen LGW-Hamiltonians. Für  $\alpha > 0$  hängt jedoch  $y$  mit  $r$  nahe dem kritischen Punkt nichtlinear zusammen; in führender Ordnung gilt  $|y| \propto |r - r_c|^{1/(1-\alpha)}$ , wovon man sich anhand von Gl. A.59 leicht überzeugt. Diese Relation zwischen dem "wahren" Abstand vom kritischen Punkt und dem "nackten" Abstand

ist identisch mit derjenigen, von der in der Fisherschen “hidden variable”-Theorie [18] die Rede ist. Man muß dann einfach alle Skalenrelationen vom “wahren” Abstand auf den “nackten” umrechnen. Damit ergeben sich direkt die Fisher-renormierten Exponenten  $\beta_{eff} = \beta/(1 - \alpha)$ ,  $\nu_{eff} = \nu/(1 - \alpha)$ ,  $\gamma_{eff} = \gamma/(1 - \alpha)$ , etc. Bei der spezifischen Wärme muß man etwas vorsichtiger sein: Einsetzen von  $|y| \propto |r - r_c|^{1/(1-\alpha)}$  in Gl. A.57 liefert verschiedene Terme in der freien Energie; der wichtigste ist der mit dem niedrigsten Exponenten. Der kleinste Exponent ist aber 2, was nur einen regulären Beitrag zur freien Energie liefert. Der zweitkleinste Exponent ist  $(2 - \alpha)/(1 - \alpha)$ , und dieser bestimmt die Singularität der spezifischen Wärme mit dem Exponenten  $\alpha_{eff} = 2 - (2 - \alpha)/(1 - \alpha) = -\alpha/(1 - \alpha)$ , wie auch in der Fisherschen Theorie [18].

## A.8 Vergleich mit der Literatur

### A.8.1 Theorie für quadratische Kopplung

Rice [19] argumentierte bereits 1954 anhand von thermodynamischen Relationen, daß ein nacktes Ising-System mit nach Unendlich divergierender spezifischer Wärme einen Phasenübergang erster Ordnung aufweisen sollte, wenn es auf ein kompressibles Gitter bei konstantem Druck gebracht wird. Es wurden hierzu plausible Annahmen über diverse thermodynamische Ableitungen gemacht, und dann gezeigt, daß die Kompressibilität des Systems negativ werden müßte. Domb [20] nahm dann an, daß der ganze Effekt der elastischen Freiheitsgrade sich in einer einzigen Ising-Kopplungskonstante subsumieren lasse, die vom Gesamt-Volumen des Systems (und sonst keinen Parametern) abhängt. Es wird dann hieraus in wenigen Zeilen die Kompressibilität berechnet, mit dem identischen Resultat. Mattis und Schultz [21] verallgemeinern dies geringfügig, indem sie einen einzigen globalen Volumen-Freiheitsgrad annehmen, mit der üblichen elastischen Energie, und die Kopplung einfach als Produkt aus  $E_0$  (Notation der vorliegenden Arbeit) und dem ursprünglichen magnetischen Hamiltonian ansetzen, was natürlich noch die Lokalität verletzt. Hieraus wird dann über Lösung einer nichtlinearen Gleichung ein Phasenübergang 1. Ordnung gefunden, falls  $\alpha > 0$ .

Diese Arbeiten hatten alle angenommen, daß eine unverfälschte Ising-Singularität bei konstantem Volumen auftritt. 1968 stellt M. E. Fisher mit seiner “hidden variable”-Theorie [18] diese Annahme auf den Kopf, und nimmt stattdessen an, der “reine” Phasenübergang trete bei festgehaltener

*intensive* Variable auf, also hier bei konstantem Druck. Daraus folgt dann, bei Umrechnung auf das Ensemble bei konstantem Volumen, ebenfalls ein Phasenübergang zweiter Ordnung, aber mit Fisher-renormierten Exponenten, falls  $\alpha > 0$ . Es ist hierbei auch klar, daß Druck und Volumen hier lediglich für ein Paar thermodynamisch konjugierter Größen stehen, die auch andere sein könnten, solange sie nur an den Ordnungsparameter ankoppeln, und nicht eingefroren sind.

Es war damit klar, daß man dem theoretischen Dilemma, das sich aus diesen vorgeschlagenen Alternativen ergab, nur zufriedenstellend entkommen konnte, wenn man jenseits von Annahmen über das Verhalten in bestimmten Ensembles zu wirklichem Verständnis zu gelangen versuchte und die Kopplung zwischen den Freiheitsgraden auf der wirklich mikroskopischen Ebene ernst nahm. 1969 erscheint die bahnbrechende, allerdings nicht sehr pädagogisch geschriebene und wohl nur ungenügend rezipierte Arbeit von Larkin und Pikin [22]. Die Rechnung ist im wesentlichen genau die in den vorigen Abschnitten vorgeführte, allerdings “nur” für den Fall quadratischer Kopplung und konstanten Drucks. Zum ersten Mal wird hier (i) ein mikroskopischer Hamiltonian mit Fluktuationen sowohl des Ordnungsparameters wie auch der elastischen Moden studiert, (ii) die Sonderrolle der makroskopischen ( $\vec{k} = 0$ ) Mode erkannt, und (iii) die resultierende langreichweitige Vier-Spin-Wechselwirkung mittels Hubbard-Stratonovich-Transformation gelöst, so daß der Phasenübergang erster Ordnung gefunden wird. Es wird auch der Fall  $\alpha = 0$ , also einer logarithmischen Singularität der spezifischen Wärme des ursprünglichen Ising-Systems, betrachtet, mit dem Ergebnis, daß auch hier ein Übergang erster Ordnung auftritt. Als Anzeichen der nur sehr schleppenden Rezeption dieser Arbeit mag man die Tatsache ansehen, daß ihr Inhalt (mit Erweiterungen auf flüssigkristalline Systeme) auf der STATPHYS 1992 (!) von S. A. Pikin nochmals vorgestellt wurde [23].

Parallel hierzu rückt nun auch im Westen die mikroskopische Kopplung zwischen Ordnungsparameter und mikroskopischen elastischen Fluktuationen ins Zentrum des Interesses. Statt jedoch einen vereinfachten elastischen Hamiltonian eines isotropen Mediums zu studieren, betrachten Wagner und Swift [24] den Festkörper auf der atomaren Skala, schreiben eine harmonische Wechselwirkung in den atomaren Auslenkungen hin, und transformieren auf Phononen, die als quadratische Freiheitsgrade ausintegriert werden. Die resultierende Vier-Spin-Wechselwirkung hat dann allerdings eine sehr unübersichtliche Form, der man die Singularität bei  $\vec{k} = 0$  nicht mehr oh-

ne weiteres ansieht. Der eigentliche Phasenübergang wird von Wagner in Ref. [25] studiert. Hier wird die Vier-Spin-Wechselwirkung in Kontinuums-Approximation als Integral über alle Phononen im  $\vec{k}$ -Raum dargestellt, was damit gerade die entscheidende Singularität bei  $\vec{k} = 0$  wegwirft. Wagner argumentiert dann anhand des Tröpfchenmodells, daß der Phasenübergang “ausgeschmiert” sein sollte. Nach den Überlegungen der vorangehenden Abschnitte sollte aber der Hamiltonian nach Wegwerfen der  $\vec{k} = 0$ -Singularität ganz normales Ising-Verhalten zeigen, solange der Trivialmechanismus, der bei sehr starker Kopplung einen Phasenübergang erster Ordnung generiert, noch nicht greift. In der Tat ist es genau dies, was dann kurz darauf von Aharony [26] über  $\epsilon$ -Entwicklung gezeigt wird. Auch diese Publikation ignoriert die Singularität bei  $\vec{k} = 0$ , obwohl Larkin und Pikin zitiert werden. Die Abweichung wird durch das andere thermodynamische Ensemble erklärt (Aharony studiert konstantes Volumen, Larkin und Pikin konstanten Druck). Offensichtlich war man zu jener Zeit der Auffassung, eine langreichweitige Kopplung trete nur bei konstantem Druck auf, während die Tatsache übersehen wurde, daß konstantes Volumen ebenfalls zu einer langreichweitigen Kopplung führt, nur mit entgegengesetztem Vorzeichen und der Konsequenz von Fisher-renormierten Exponenten.

Unabhängig von diesen Ansätzen studieren Baker und Essam [16] erstmals ein Modell, das sich *exakt* lösen läßt. Dieses ist ein Ising-Modell auf einem deformierbaren einfach-kubischen Gitter bei konstantem Volumen. Es werden lediglich harmonische Wechselwirkungen zum nächsten Nachbarn angenommen. Damit ist die Anzahl der Bindungen gleich der Anzahl der translatorischen Freiheitsgrade, und dies erlaubt es, diese direkt auszuintegrieren. Andererseits führt aber gerade diese Eigenschaft dazu, daß der Festkörper einen verschwindenden Schermodul besitzt. Nach den voranstehenden Überlegungen muß das Modell eine Vier-Spin-Wechselwirkung mit negativer Kopplung aufweisen (man beachte, daß Gl. A.31 auch noch im Grenzfall  $\mu = 0$  eine negative Kopplung liefert), und somit nach Abschnitt A.7.2 einen Übergang zweiter Ordnung mit Fisher-renormierten Exponenten aufweisen sollte. Genau dies wird auch von Baker und Essam [16] gefunden. Die Kompressibilität wird hier nirgends negativ, was bedeutet, daß das Modell bei konstantem Druck *keinen* Übergang erster Ordnung zeigt. Diese Abwesenheit des Übergangs erster Ordnung ist somit ein Artefakt der verschwindenden Schersteifigkeit des Festkörpers. Baker und Essam waren sich dieser Unzulänglichkeit wohl bewußt, und unternahmen in einer zweiten Pu-

blikation [27] den Versuch, Scherkräfte in das Modell einzubauen. Es läßt sich dann nicht mehr geschlossen lösen, jedoch wird im Rahmen der verwendeten Näherung (“Upsilon approximation”) in der Tat ein Phasenübergang erster Ordnung gefunden. Die erste Version [16] sollte damit eigentlich nur noch von historischem Interesse sein; nichtsdestoweniger feiert das Modell wegen seiner verführerischen Einfachheit auch in den neunziger Jahren noch fröhliche Urständ: Moreira und Figueiredo [28] betrachten ein halbunendliches Ising-System, in welchem translatorische Bewegungen lediglich senkrecht zur freien Oberfläche zugelassen werden. Damit lassen sich, ganz analog zu Ref. [16], die translatorischen Freiheitsgrade ausintegrieren. Das verbleibende Modell wird dann in Mean-Field-Näherung gelöst, mit Resultaten, die dem Verhalten des analogen starren Systems weitgehend entsprechen. Die interessanten Effekte, die durch die langreichweitige elastische Wechselwirkung zustande kommen, werden auf diese Weise gerade weggeworfen.

1974 wird der Larkin-Pikin-Hamiltonian [22] von Sak [29] wieder aufgegriffen. Auch hier wird anscheinend verkannt, daß die Hubbard-Stratonovich-Transformation in der ursprünglichen Arbeit bereits die vollständige Lösung des Problems darstellt, und Sak folgt ihr nur bis zur Ausintegration der elastischen Freiheitsgrade; die gesamte Rechnung erfolgt bei konstantem Druck. Hierauf wird der resultierende effektive Hamiltonian (nicht nur für Ising-Systeme, sondern ein allgemeines  $n$ -Vektor-Modell) dem Formalismus der Renormierungsgruppe und der  $\epsilon$ -Entwicklung unterworfen. Die Resultate sind identisch mit dem Ergebnis, das sich auch auf elementarem Wege erzielen läßt, also im Ising-Fall ein Phasenübergang erster Ordnung. Dieser drückt sich in der Renormierungsgruppe sehr indirekt aus, nämlich in der Sak’schen Rechnung dadurch, daß der eigentlich stabile Fixpunkt von der Renormierungs-Trajektorie überhaupt nicht erreicht werden kann. Diese Überlegungen sind später von Bruno und Sak [30, 31] noch wesentlich ausführlicher und pädagogischer dargestellt worden. Im übrigen sei der Leser davor gewarnt, daß Gl. 7 von Ref. [29] einen Druckfehler enthält; das erste Minuszeichen muß ein Malpunkt sein.

Einen etwas allgemeineren Zugang wählt, etwa zeitgleich, F. Wegner [32]. Hier werden beliebige Deformationen des elastischen Festkörpers zugelassen (d. h. hier wird die freie Oberfläche des Systems wirklich ernst genommen), und die Moden werden an die Geometrie des Festkörpers angepaßt. Dieses Verfahren ist übernommen aus der Arbeit von Wagner und Horner [33], auf die später noch eingegangen werden soll. Es ist auch hier möglich, die elastischen Freiheitsgrade auszuintegrieren (die Fluktuationen werden über

die Kontinuums–Elastizitätstheorie beschrieben). Die langreichweitige Wechselwirkung wird identifiziert, und der Phasenübergang erster Ordnung mit Renormierungsgruppen–Methoden gefunden (wieder ist der stabile Fixpunkt nicht erreichbar). Das Ergebnis dieser Arbeit ist also, daß im kompressiblen Ising–Modell die Randbedingungen das Szenario nicht grundsätzlich beeinflussen.

Eine weitere Arbeit, welche Larkin und Pikin [22] zitiert, aber nicht die volle Tragweite erkennt, ist die von Oitmaa und Barber [34]. Diese Autoren starten von einer unendlichreichweitigen ferromagnetischen Vier–Spin–Wechselwirkung und erkennen unabhängig, daß sich das Problem über eine Hubbard–Stratonovich–Transformation lösen läßt (in der Arbeit von Larkin und Pikin werden die Schlagwörter “Hubbard–Stratonovich–Transformation” bzw. “Gauß’sche Transformation” leider nicht erwähnt). Es werden damit identische Resultate erzielt, also der bekannte Phasenübergang erster Ordnung. Die Arbeit ist allerdings wesentlich pädagogischer als die von Larkin und Pikin.

Im Jahre 1976 erscheint schließlich die lange und komplizierte Arbeit von Bergman und Halperin [35]. Hier werden zwar die elastischen Fluktuationen auch über die Kontinuums–Elastizitätstheorie beschrieben, aber es wird eine kubische Kristall–Anisotropie zugelassen, so daß der Festkörper nicht mehr zwei, sondern drei elastische Konstanten besitzt. Als methodisches Novum werden hier die elastischen Freiheitsgrade *nicht* ausintegriert; vielmehr werden sowohl das Ordnungsparameterfeld als auch das Verschiebungsfeld der Renormierungsgruppe unterworfen. Im isotropen Fall wird wiederum das gleiche Ergebnis erhalten, also für  $\alpha > 0$  ein Übergang erster Ordnung bei konstantem Druck, bzw. ein Übergang zweiter Ordnung mit Fisher–renormierten Exponenten bei konstantem Volumen. Allerdings wird der Begriff des konstanten Volumens dahingehend verfeinert, daß für  $\alpha > 0$  nur dann ein Übergang zweiter Ordnung stattfindet, wenn alle Atome an der Oberfläche unbeweglich sind, da andernfalls das System noch genügend Freiheit besitzt, eine makroskopische Instabilität zu entwickeln. In der oben entwickelten Theorie dieses Anhangs war ohnehin implizit ein derart eingeschränkter Begriff verwendet worden. Bei Einschluß von Kristall–Anisotropie erhalten die Autoren eine *mikroskopische* Instabilität, die wiederum interpretiert wird als Phasenübergang erster Ordnung in eine modulierte Struktur oder dergleichen, selbst im Falle konstanten Volumens. Eine analoge Rechnung (mit Verallgemeinerung auf ein  $n$ –Vektor–Modell) führen praktisch zeitgleich de Moura, Lubensky, Imry und Aharony [36] durch; hier werden allerdings die elasti-

schen Freiheitsgrade wieder ausintegriert. Das Ergebnis ist identisch: Als Effekt der Anisotropie der Elastizität wird wiederum eine mikroskopische Instabilität bei konstantem Volumen gefunden, die als Phasenübergang erster Ordnung interpretiert wird. Leider wird hierbei nicht weiter auf die ältere Arbeit von Aharony [26], und ihre Relation zu der neueren Rechnung, eingegangen. Nattermann [37] verallgemeinert dies noch weiter, indem er auch noch eine intrinsische kubische Anisotropie des  $n$ -Vektor-Modells zuläßt, ohne überraschend andere Ergebnisse zu finden. Nach Ansicht des Verfassers ist die Situation insofern unbefriedigend, als (i) die erwähnte Instabilität (also bei  $\alpha > 0$  Phasenübergang erster Ordnung, oder derlei, selbst bei konstantem Volumen, nur hervorgerufen durch elastische Anisotropie) *ausschließlich* als indirektes Resultat der störungstheoretischen Renormierungsgruppe gefunden wurde, und (ii) ein zugehöriges physikalisches Bild eigentlich nicht existiert. Es wäre sicher interessant, den Versuch zu unternehmen, diesen Dingen durch Simulationen genauer auf den Grund zu gehen. Allerdings sind hier große technische Schwierigkeiten zu erwarten, da nach den Rechnungen der Crossover in das Verhalten erster Ordnung nur sehr langsam sein sollte.

In der Arbeit von Bergman und Halperin [35] stellt sich der Übergang erster Ordnung bei konstantem Druck so dar, daß bei konstantem Volumen in der Nähe des Übergangs ein Bereich mit negativer Kompressibilität gefunden wird; damit ergeben sich koexistierende Volumina über eine Maxwell-Konstruktion im  $p$ - $V$ -Diagramm. Dieses Bild wird von Chakrabarti [38] angegriffen; er behauptet vielmehr, aus der Störungsentwicklung der elastischen Greensfunktion ließe sich, unabhängig vom Ensemble, folgern, daß die elastischen Konstanten des gekoppelten Gesamtsystems identisch sind mit denjenigen, von denen ursprünglich ausgegangen wurde. Falls dies aber richtig wäre, so hätte die  $p$ - $V$ -Zustandsgleichung einen trivialen Verlauf, und es könnte bei konstantem Druck keinen Sprung im Volumen geben. Dies wiederum kann aber kaum sein, wenn zugleich der Ordnungsparameter springt, der ja an das Volumen stark gekoppelt ist. Vermutlich ist das Argument also mit einem subtilen Fehler behaftet (vielleicht nicht saubere begriffliche Trennung der Ensembles, oder dergleichen); es ist hier aber nicht möglich, das Problem genauer zu analysieren.

Darüberhinaus sind noch Artikel publiziert worden, die das bereits im wesentlichen verstandene Bild weiter verfeinern sollen. In mehreren Arbeiten wird mit Renormierungsgruppen-Methoden untersucht, wie das Wechselspiel von Kompressibilität und eingefrorener Unordnung (genauer Unordnung in den Bonds, die aber die ferromagnetische Ordnung nicht zerstört) aussieht.

Im wesentlichen wird hier wieder die Methodik von Sak [29] in Kombination mit dem Replika-Trick verwendet. Im einzelnen werden studiert der Ising-Fall mit einem isotropen Medium [39], der Ising-Fall mit einem beliebig anisotropen Medium [40], sowie der  $n$ -Vektor-Fall mit isotropem Medium [41]. In allen Fällen ergibt sich, daß die Kompressibilität keinen Einfluß auf das kritische Verhalten hat, d. h. es ergibt sich ein Phasenübergang zweiter Ordnung mit den Exponenten des starren “random bond”-Systems. Dies ist nicht sonderlich überraschend, da letzteres ja (in allen Fällen) bereits  $\alpha < 0$  aufweist. In der Arbeit von Shapir und Galam [41] wird noch darauf hingewiesen, daß natürlich auch für das ungeordnete System der Trivialmechanismus greift, der bei hinreichend weichem Medium den Übergang stets zu einem erster Ordnung macht. Weiterhin ist eine Arbeit zu erwähnen, in der Marques und Gehring [42] im wesentlichen die Methodik von Bergman und Halperin [35] verwenden, um das kompressible Ising-Modell zu studieren, wo das Spinsystem an ein isotropes elastisches Medium gekoppelt wird, aber zusätzlich zu dem gewöhnlichen Kopplungsterm auch noch eine Ankopplung an optische Phononen betrachtet wird. Es stellt sich heraus, daß dieser Term am kritischen Verhalten nichts ändert.

Der quantisierte Fall ist von Chakrabarti und Gehring [43] betrachtet worden. Die Phononen sind quantisiert, und die Spins werden ebenfalls quantisiert im Rahmen eines sogenannten transversalen Ising-Modells beschrieben, wo die  $z$ -Komponente eine gewöhnliche Ising-Wechselwirkung aufweist, und die  $x$ -Komponente an das transversale Feld ankoppelt. Die Spins muß man sich vorstellen als mathematische Beschreibung von quantenmechanischen Zwei-Niveau-Systemen, die auf den jeweiligen Gitterplätzen sitzen, während das transversale Feld die Kristallfeld-Aufspaltung repräsentiert (zur Herleitung eines solchen Modells siehe etwa die Arbeit von Klenin und Hertz [44]). Im Falle eines Phasenübergangs bei endlichen Temperaturen ändert sich jedoch nichts am kritischen Verhalten.

Zusammenfassend läßt sich also grob sagen, daß die “scientific community” in etwa den Zeitraum von Mitte der fünfziger bis Mitte der siebziger Jahre benötigt hat, um die Theorie des kompressiblen Ising-Modells im Detail zu entwickeln. Einige Feinheiten, insbesondere die mikroskopische Instabilität aufgrund von Anisotropie, sind nach Ansicht des Verfassers immer noch nicht vollständig verstanden.

### A.8.2 Theorie für lineare Kopplung

Nach Kenntnis des Verfassers ist der Fall linearer Kopplung in der Literatur weit weniger ausführlich (und auch weit weniger kontrovers) diskutiert worden. Alle in diesem Abschnitt erwähnten Arbeiten studieren den Fall konstanten Drucks.

Der fundamentale Unterschied zwischen quadratischer und linearer Kopplung war von der russischen Schule relativ früh erkannt worden. So findet man bei genauer Lektüre des Lehrbuchs von Landau und Lifschitz [1] einen Verweis sowohl auf die Arbeit von Larkin und Pikin [22] (für den Fall quadratischer Kopplung) als auch auf eine von Levanyuk und Sobyenin [45] (für den linearen Fall). Letztere Arbeit scheint überhaupt die älteste zu dem Fragenkomplex zu sein. Sie beschäftigt sich mit dem Phasenübergang in Ferroelektrika. Um sie etwas besser zu verstehen, sei hier ein kurzer Exkurs über ferroelektrische Materialien [46–48] eingefügt.

Ferroelektrische Substanzen können im wesentlichen in zwei Klassen eingeteilt werden, je nachdem, ob die paraelektrische Phase piezoelektrisch ist oder nicht. Ein typisches Material aus der ersten Klasse ist  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , oft auch mit KDP abgekürzt, während ein typischer Vertreter der zweiten Klasse  $\text{BaTiO}_3$  ist. Es ist dies eine direkte Folge der Kristallsymmetrie [47, 48]:  $\text{BaTiO}_3$  weist in der paraelektrischen Phase die sog. Perowskit-Struktur auf, die ein Inversionszentrum besitzt. Bei einer Inversion wechselt die Polarisation das Vorzeichen, der Verzerrungstensor aber nicht. Infolgedessen kann keine Proportionalität zwischen beiden bestehen, was ja definitionsgemäß Piezoelektrizität wäre. Umgekehrt weist das Kristallgitter von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in der paraelektrischen Phase eine derartige Symmetrie nicht auf, so daß Piezoelektrizität auftritt. Man macht sich sofort klar, daß sich dieser Unterschied natürlich auch auf die Form der Kopplung auswirkt, die stets linear im Verzerrungstensor ist, aber unterschiedliches Verhalten bezüglich der Polarisation (dem ferroelektrischen Ordnungsparameter) aufweist: Im Falle von existierender Piezoelektrizität in der paraelektrischen Phase (also etwa für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ist die Kopplung auch linear in der Polarisation; andernfalls (also etwa für  $\text{BaTiO}_3$ ) quadratisch [48]. In der Diktion Cowleys [17]: Im ersten Fall ist die Verzerrung ein primärer Ordnungsparameter, im zweiten Fall ein sekundärer. Die im folgenden vorgestellten Arbeiten befassen sich ausschließlich mit der ersteren (linear gekoppelten) Klasse.

Levanyuk und Sobyenin [45] betrachten ein isotropes elastisches Kontinuum und eine lineare Ankopplung eines Nebendiagonalelements des Ver-

zerrungstensors an die (als Skalar behandelte) Polarisation. Die Kristall-Anisotropie tritt also nur im Kopplungsterm auf; insofern liefert das Modell natürlich keine konsistente Beschreibung der Kristallsymmetrie. Nichtsdestoweniger wird es als vereinfachtes Modell für ferroelektrische Substanzen aus der ersten Klasse angesehen. Mithilfe des Levanyuk-Kriteriums, das im wesentlichen eine unanschauliche Version des Ginzburg-Kriteriums ist, wird gezeigt, daß der Phasenübergang Mean-Field-artig sein sollte. Villain [49] kommt, in etwa zeitgleich, für ein sehr ähnliches Modell und mit sehr ähnlichen Methoden, zu der gleichen Schlußfolgerung.

1974 erscheint eine sehr umfangreiche Studie von Wagner und Horner zu Wasserstoff in Metallen [33]. Die (Wasserstoff-)Dichte wird in eine Reihe entwickelt, die analog zu einer Fourier-Reihe ist, aber der Gestalt des Körpers und den Randbedingungen angepaßt. Insbesondere werden explizite Rechnungen für Kugeln durchgeführt. Die elastischen Freiheitsgrade werden ausintegriert, und es ergibt sich klar der zusätzliche Wechselwirkungsterm mit unendlicher Reichweite (analog zum "equivalent neighbor model"), wie er ja auch im vorliegenden Anhang hergeleitet worden ist. Wagner und Horner äußern dann die Vermutung, daß der flüssig-Gas-Übergang des Wasserstoffs in der Matrix mit hoher Wahrscheinlichkeit Mean-Field-artig ist. Mit der Argumentation, wie sie in Abschnitt A.6 vorgestellt wurde, läßt sich diese Vermutung in der Tat beweisen. Interessant ist das System auch deshalb, weil es konzeptionell bei weitem am nächsten an demjenigen der eingereichten Arbeit Nr. 4 ist: Beim Phasenübergang ändert sich das Gesamtvolumen isotrop, während die Ferroelektrika typischerweise anisotrope Verzerrungen aufweisen.

1976 veröffentlicht Cowley [17] eine nicht sonderlich lange, aber sehr gehaltvolle und umfassende Arbeit zum kritischen Verhalten von strukturellen Phasenübergängen. Er beschränkt sich hierbei auf diejenigen Fälle, in denen die makroskopische Verzerrung als primärer Ordnungsparameter angesehen werden kann, also wo die Verzerrung bereits vollständig ausreicht, die Phasen zu charakterisieren. Mit anderen Worten: Falls konventionellerweise der Übergang durch einen anderen Ordnungsparameter beschrieben wird, so muß die Verzerrung an diesen linear gekoppelt sein. Dies ist genau der Fall, von dem in diesem Abschnitt die Rede sein soll. Cowley gelangt hier zu einem besonders eleganten Zugang, indem er die Landau-Entwicklung direkt in den elastischen Verzerrungen aufschreibt, und andere Ordnungsparameter ignoriert. Das hat den Vorteil einer kompakten Theorie mit nur einem Typ von Variablen, wobei vor allem von der Natur des zugrundeliegenden

Mechanismus soweit als möglich abstrahiert wird: Die konstitutive Tatsache, daß langwellige Phononen andere elastische Konstanten haben können als die makroskopischen Verzerrungen, ist voll berücksichtigt, aber es ist für die Theorie völlig unwichtig, ob der strukturelle Übergang etwa mit einer ferroelektrischen Polarisierung verbunden ist oder nicht, ob eine Jahn–Teller–Instabilität der Elektronen den Übergang antreibt oder nicht, oder ob der Übergang etwa ausgelöst wird durch Aufnahme von Wasserstoff in die Matrix bzw. durch Umwandlung von Ge– in Si–Atome, etc.. Der wesentliche Gehalt dieser Philosophie war bereits in Abschnitt A.6 erläutert worden. Die Theorie ist also sehr breit anwendbar.

Zu großen Teilen besteht Cowleys Arbeit aus einer systematischen Symmetrie–Analyse. Für jede einzelne Kristallklasse in drei Dimensionen wird zunächst festgestellt, welche Verzerrungen eine identische elastische Konstante haben. Unter “elastischer Konstante” ist hier ein Eigenwert zu verstehen, der sich aus der Diagonalisierung der quadratischen Form der elastischen freien Energie ergibt. Ein struktureller Phasenübergang zweiter Ordnung ist dann charakterisiert durch das Verschwinden von genau einem solchen Eigenwert. Zum Beispiel sind für ein isotropes Medium die beiden Eigenwerte gerade der Kompressions– und Schermodul. Der Kompressionsmodul verschwindet an einem Übergang, der mit einer homogenen Volumenänderung verbunden ist, siehe auch die Diskussion in Abschnitt A.6. Der Schermodul würde verschwinden beim Schmelzen. Als nächstes werden die langwelligeren akustischen Phononen betrachtet, die natürlich ebenfalls mit der Elastizitätstheorie beschrieben werden. Systematisch werden alle Phononen gesucht, deren Vorfaktor im elastischen Hamiltonian aus Symmetriegründen identisch mit dem instabil werdenden Eigenwert ist. Solche Phononen muß es nicht unbedingt geben. Tatsächlich wurde ja für ein isotropes Medium in Abschnitt A.2 gezeigt, daß sowohl die transversalen als auch die longitudinalen Moden einen größeren Vorfaktor haben als die makroskopische Volumenänderung. Falls es also überhaupt keine derartigen Phononen gibt, spricht Cowley von einem Typ–0–Übergang. Daneben gibt es noch die Typen I, II und III, je nachdem, ob der Raum der gefundenen Phononen im  $\vec{k}$ –Raum ein–, zwei– oder dreidimensional ist.

Hierauf wird die Landau–Entwicklung zunächst ohne Berücksichtigung der Phononen betrachtet, und überprüft, ob eine Invariante dritter Ordnung auftritt. Falls ja, hat man es in der Regel mit einem Phasenübergang erster Ordnung zu tun. Allerdings läßt sich ja im Falle eines eindimensionalen Ordnungsparameters diese Invariante durch Aufsuchen eines geeigneten Punktes

in einem zweidimensionalen Phasendiagramm loswerden, so daß ein kritischer Punkt möglich bleibt, siehe auch die Diskussion in Abschnitt A.3.

Für die so verbleibenden Fälle eines möglichen Phasenübergangs zweiter Ordnung wird das kritische Verhalten untersucht. Im Falle von Typ 0 erhält Cowley ohne weitere Rechnung Mean-Field-Verhalten, aufgrund folgender einfacher Argumentation: Das Fehlen der gesuchten Phononen bedeutet, daß die Fluktuationen im Verzerrungstensor *nur* bei  $\vec{k} = 0$  weich werden. Auf allen endlichen Längenskalen (unterhalb der Abmessungen des Körpers) bleiben sie mit einer endlichen elastischen Konstante behaftet, und behalten somit ihren Gauß'schen Charakter. Es fehlen folglich die kritischen Fluktuationen, die allein für eine Abweichung vom Mean-Field-Verhalten verantwortlich sein könnten. Für die verbleibenden Fälle führt Cowley eine Renormierungsgruppen-Rechnung durch. Die Fälle, die er exakt analysieren kann, führen wiederum auf Mean-Field-Verhalten, während er für einen letzten Fall einen Übergang erster Ordnung vermutet; Näheres siehe Ref. [17].

Es bleibt jedenfalls festzuhalten, daß die Übergänge, die mit einer globalen Änderung des Volumens assoziiert sind, stets vom Typ 0 sind. Damit sollten die Eigenschaften des kritischen Punkts stets Mean-Field-artig sein. Anisotropien in der Elastizität spielen hier also ganz klar keine Rolle. Der Übergang der Arbeit Nr. 4 erweist sich also, genau wie der flüssig-Gas-Übergang von Wasserstoff in einer metallischen Matrix, einfach als ein Typ-0-Übergang.

Es bleibt noch, einige weitere Arbeiten der Vollständigkeit halber zu erwähnen. Courtens, Gammon und Alexander [50] studieren sowohl experimentell als auch theoretisch den ferroelektrischen Übergang in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Im Klassifikationsschema von Cowley [17] fällt dieser Übergang in die Typ-I-Klasse, ohne Invariante dritter Ordnung, und sollte demnach einen (temperaturgetriebenen) Mean-Field-artigen Übergang zweiter Ordnung zeigen. In Wahrheit zeigt die Substanz jedoch einen Übergang, der von schwach erster Ordnung ist [50]; allerdings ist das Verhalten über einen weiten Temperaturbereich gut mit der Mean-Field-Theorie beschreibbar. Der Grund für den Übergang erster Ordnung liegt natürlich in weiteren Kopplungen höherer Ordnung, die von der einfachsten Theorie nicht berücksichtigt sind. Die Autoren setzen die Substanz nun in ein äußeres elektrisches Feld. Im Phasendiagramm Temperatur-Feld präsentiert sich der Übergangspunkt erster Ordnung natürlich als ein Tripelpunkt, von dem zwei Linien erster Ordnung abzweigen. Das kritische Verhalten der Endpunkte erweist sich als Mean-Field-artig, wie sowohl im Experiment beobachtet, als auch von der Theorie [17] vorhergesagt: Für nichtverschwindendes elektrisches Feld haben die para-

elektrische und die ferroelektrische Phase identische Kristallsymmetrie, was bedeutet, daß am Übergang sich lediglich die Abmessungen des Kristalls (in den verschiedenen Richtungen) ändern. Nach Cowley [17] hat ein derartiger Übergang aber Typ 0.

Die Oxforder Schule hat besonders intensiv die Substanz  $\text{DyVO}_4$  experimentell und theoretisch untersucht. Hier findet ein struktureller Phasenübergang aufgrund einer Jahn–Teller–Instabilität statt: Bei symmetrischer Anordnung der Atome ist der elektronische Grundzustand entartet. Bei Symmetriebrechung durch Verschiebung von Atomen erfährt dieser Zustand eine Kristallfeldaufspaltung, die zunächst gegenüber etwaigen elastischen Energien gewinnt. Bei tiefen Temperaturen muß somit der weniger symmetrische Zustand eingenommen werden. Auch für diese Substanz sagt Cowley [17] einen Mean–Field–artigen Übergang zweiter Ordnung voraus, da es sich ebenfalls um einen Typ–I–Übergang mit Abwesenheit einer Invariante dritter Ordnung handelt. Die Arbeiten aus Oxford gehen aber nicht den Weg, die Verzerrungen direkt als Ordnungsparameter aufzufassen, sondern den eher konventionellen, ein (linear) gekoppeltes System aus Phononen und Elektronen zu betrachten, wobei beide Typen von Freiheitsgraden quantisiert werden. Die Elektronen werden wieder im Rahmen des transversalen Ising–Modells [44] beschrieben. In einer älteren Arbeit von Elliott, Young und Smith [51] wird im Rahmen einer Mean–Field–Theorie das Weichwerden der relevanten akustischen Phononen beschrieben. 1980 wird dann die Frage nach dem kritischen Verhalten nochmals von Gehring und Marques analysiert [52, 53], obwohl die Antwort (Mean Field) durch die Arbeit von Cowley [17] bereits klar war. Allerdings wird in der neueren Arbeit auch das Crossover–Verhalten (von Ising nach Mean Field) im Detail beleuchtet. Die Vorgehensweise ist Renormierungsgruppe angewandt auf einen effektiven Spin–Hamiltonian, der sich nach Elimination der elastischen Freiheitsgrade ergibt.

Schließlich ist noch die Arbeit von Golubovic und Lubensky [54] von 1989 zu erwähnen. Diese Autoren befassen sich mit *amorphen* Festkörpern, also der einzigen Substanzklasse, für die die vereinfachte Theorie eines isotropen elastischen Mediums wirklich zutrifft. Konkret ist die Arbeit inspiriert von Experimenten an Polymernetzwerken, die einen Quellungsübergang erster Ordnung aufweisen (analog zum Sprung im Volumen im System der Arbeit Nr. 4, bzw. zum Gas–flüssig–Übergang von Wasserstoff in Metallen [33]). Golubovic und Lubensky studieren nun den kritischen Punkt, also den Endpunkt der Linie erster Ordnung, an dem der Kompressionsmodul ver-

schwindet. Nach dem bisher Gesagten ist es völlig klar, daß dieser kritische Punkt Mean-Field-Eigenschaften besitzen muß; es handelt sich wieder um einen Typ-0-Übergang [17]. Offensichtlich waren sich die Autoren der Existenz oder der Relevanz von Refs. [33] und [17] nicht bewußt. Jedenfalls gelangen sie, auf ähnlichem Wege wie in Abschnitt A.6 skizziert, zur gleichen Schlußfolgerung. Darüberhinaus studieren sie noch den Einfluß von zufälligen inneren Spannungen, sowie Scherinstabilitäten, die für flüssigkristalline Netzwerke relevant sein könnten; hierauf soll aber an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

### A.8.3 Simulationen

Nach Kenntnis des Verfassers gibt es nur recht wenige Computersimulationen zu Ising-Systemen, die an elastische Freiheitsgrade angekoppelt werden, und für die dann das Phasendiagramm und das kritische Verhalten systematisch analysiert werden. Die erste Arbeit ist die von Chakrabarti, Bhattacharyya, und Sinha [55]. Hier wird einfach das zwei- und dreidimensionale Ising-Modell auf dem einfach-kubischen Gitter simuliert, wobei es neben der ferromagnetischen nächste-Nachbar-Wechselwirkung  $J_2$  auch noch eine ferromagnetische Vier-Spin-Wechselwirkung  $J_4$  mit unendlicher Reichweite gibt. Das Modell nimmt also das Ergebnis des Ausintegrierens der elastischen Freiheitsgrade nach Abschnitt A.7 von vornherein als gültig an. In der Tat wird ein Phasenübergang erster Ordnung gefunden. Allerdings wird das Verhältnis der Kopplungskonstanten nicht systematisch variiert. Da die gefundenen Übergänge sogar ziemlich stark erster Ordnung sind, steht zu vermuten, daß diese Simulationen lediglich den Bereich erfassen, in dem der triviale Mechanismus greift und sogar gemäß der Mean-Field-Theorie der Übergang von erster Ordnung ist. Es wäre bei dieser Studie natürlich interessant gewesen, auch den Versuch zu unternehmen, den Larkin-Pikin-Mechanismus (siehe Abschnitt A.7.1) zu beobachten. Hierzu wird in der Arbeit jedoch nichts gesagt. Stattdessen schließen die Autoren aus zwei Datenpunkten “clear evidences of discontinuous transition for any finite value of  $J_4$ ”, und verbreiten sich dann in einer dem Verfasser nicht ganz zugänglichen Weise über den Unterschied zwischen “makroskopischer” und “mikroskopischer” Instabilität, wobei wieder auf die Arbeit von 1979 [38] Bezug genommen wird.

Einen ähnlichen methodischen Zugang wählt eine neuere Arbeit von Lodziana, Schranz und Fuith [56]. Hier geht es jedoch weniger um die Klärung fundamentaler Fragen, sondern um die quantitative Erklärung experimentel-

ler Ergebnisse an den Systemen RbSCN und KSCN, die einen strukturellen Ordnungs–Unordnungs–Übergang aufweisen: Die SCN–Moleküle richten sich aus, und gleichzeitig ändert sich die Gittersymmetrie. Die Kopplung ist quadratisch im Ordnungsparameter. Die Autoren integrieren die elastischen Fluktuationen aus, beschränken sich hierbei aber auf die  $\vec{k} = 0$ –Komponente. Damit erhalten sie wieder einen Pseudospin–Hamiltonian mit einer langreichweitigen Vier–Spin–Wechselwirkung. Aufgrund undurchsichtiger bzw. fehlerhafter Notation ist jedoch nicht ersichtlich, ob diese wirklich als solche auf dem Computer implementiert wurde; der Text scheint eher darauf hinzudeuten, daß die Vier–Spin–Wechselwirkung als *kurzreichweitige* Wechselwirkung implementiert worden ist, die streng lokal auf die einzelnen Gitterplätze beschränkt ist. Dennoch erhalten die Autoren einen Übergang erster Ordnung, was demnach wieder auf den Trivialmechanismus zurückzuführen sein muß. Die einschlägige Literatur zum kompressiblen Ising–Modell wird im übrigen nicht zitiert.

Noch pathologischer ist eine kürzlich erschienene Arbeit von Stroganova *et al.* [57]. Die Autoren gehen für eine binäre Legierung, deren elastische Paarpotentiale zwar von den Teilchensorten abhängen, aber strikt harmonisch in den Auslenkungen sind, von der korrekten Beobachtung aus, daß bei gegebener Konfiguration der Besetzung die dynamische Matrix exakt numerisch diagonalisiert werden kann, so daß damit die elastischen Freiheitsgrade ausintegriert werden. Der Fehler besteht aber darin, daß der so gewonnene Wert nicht als effektiver Hamiltonian für diese Spin–Konfiguration angesehen wird, der dann auch Eingang in das Metropolis–Kriterium für die Spin–Flips finden müßte. Stattdessen werden die Besetzungsfreiheitsgrade einfach mit einem gewöhnlichen Ising–Modell simuliert, und die so gewonnenen Konfigurationen als “sample” benützt, über deren dynamische Matrizen dann gemittelt wird. Mit anderen Worten wird also der korrekte “annealed” Mittelwert fälschlicherweise durch einen “quenched average” ersetzt, womit gerade die interessanten Korrelationen zwischen Besetzungs– und elastischen Freiheitsgraden weggeworfen werden. Kritisches Verhalten wird nicht analysiert, und keine der einschlägigen theoretischen Arbeiten ist zitiert.

Im Gegensatz hierzu stehen die Arbeiten, die die elastischen Freiheitsgrade explizit simulieren. Hier ist zunächst der eingereichte Artikel Nr. 4 zu nennen. Wie bereits gesagt, handelt es sich um ein Modell, das  $\vec{k} = 0$  Fluktuationen des Ordnungsparameters zuläßt, und bei konstantem Druck studiert wird. Die Kopplung ist wegen der unterschiedlichen Atom–Volumina linear im Ordnungsparameter. Tatsächlich wird im Rahmen der machbaren numeri-

schen Genauigkeit der Mean-Field-Charakter des kritischen Punktes nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der hier entwickelten Theorie, und der Literatur, insbesondere der Arbeit von Cowley [17]. Allerdings wurde damals der theoretische Hintergrund noch nicht vollständig verstanden, so daß wir uns mit etwas vagen Hinweisen auf den langreichweitigen Charakter der effektiven Wechselwirkung begnügten. Die Nachfolgearbeit (eingereichte Arbeit Nr. 5), die das gleiche Modell für ein modifiziertes Potential studiert, das ein physikalisch sinnvollerer Verhalten in der thermischen Expansion zeigt, liefert völlig analog ebenfalls Mean-Field-Verhalten.

Die eingereichte Arbeit Nr. 6 studiert zwar ein sehr ähnlich konstruiertes Modell, führt aber auf gänzlich anderes Verhalten. Zunächst hat der Ordnungsparameter antiferromagnetische Natur. Damit ist die Kopplung von vornherein quadratisch im Ordnungsparameter. Weiterhin sind aber die Pseudospins an ein starres Substrat gebunden, das überhaupt keine elastischen Fluktuationen aufweist. Damit müssen alle auftretenden elastischen Konstanten als unendlich angenommen werden. Im Rahmen der oben entwickelten Theorie bedeutet das überhaupt keine Kopplung an die elastischen Freiheitsgrade, und damit trivial ungestörtes zweidimensionales Ising-Verhalten, wie es denn auch über "finite size scaling" nachgewiesen wird. Diese Überlegung erklärt auch qualitativ, wieso das Phasendiagramm nur sehr schwach von den Translations-Freiheitsgraden beeinflusst ist, wie man am Vergleich mit dem einfachen Ising-Modell ohne diese Freiheitsgrade (siehe Arbeit 6) sieht. Völlig wirkungslos sind sie natürlich nicht — es gibt Kopplungen jenseits der gemachten Näherungen, im wesentlichen anharmonische Terme und kurzwellige Phononen, die nicht mehr mit der Elastizitätstheorie beschrieben werden können. Sie sind auch im Phasendiagramm anhand der schwachen Asymmetrie sichtbar.

Es wäre somit interessant, ein Modell mit quadratischer Kopplung auch einmal ohne unterliegendes Substrat zu studieren. Bei konstantem Druck sollte man dann einen Phasenübergang erster Ordnung beobachten, während bei konstantem Volumen ein Phasenübergang zweiter Ordnung mit Fisher-renormierten Exponenten zu erwarten wäre — bzw. ebenfalls ein Übergang erster Ordnung, falls man die Vorhersage der mikroskopischen Instabilität aufgrund von Gitter-Anisotropie [35–37] glaubt, oder falls die Kopplung stark genug ist, um den Trivialmechanismus zu induzieren. Ein zweidimensionales Modell ist allerdings insofern nicht ideal zu einem Test geeignet, als hier das ursprüngliche System  $\alpha = 0$  hat, und insofern kein Unterschied zwischen Ising-Verhalten und Fisher-renormierten Exponenten besteht.

Ein dreidimensionales Modell ( $\alpha > 0$ ) ist hierzu deutlich besser geeignet. In der Tat ist genau ein derartiges Modell vor kurzem simuliert worden [58]. Es handelt sich im wesentlichen um das kompressible Ising-Modell. Die Gitterplätze sind lokal um ihre Gleichgewichtslage verschiebbar, und unterliegen Lennard-Jones-Potentialen. Die Ising-Wechselwirkung hat die gleiche Lennard-Jones-Abhängigkeit. Die Autoren führen dann einen Parameter  $Q$  ein, der das Verhältnis von ersterer zu zweiterer Wechselwirkung angibt. Ein starres Ising-Modell erhält man also für  $Q = \infty$ . Über das Ensemble wird im Text nichts explizit gesagt, doch ist ziemlich klar, daß es sich um eine Simulation bei konstantem Volumen handelt. Nach der oben entwickelten Theorie sollte man somit für große, aber endliche  $Q$  einen Übergang zweiter Ordnung mit Fisher-renormierten Exponenten beobachten, während für hinreichend kleines  $Q$  der Trivialmechanismus einen Übergang erster Ordnung induzieren sollte. Nach Refs. [35–37] sollte hingegen das Regime zweiter Ordnung nur auf den Wert  $Q = 0$  beschränkt sein, während für jedes endliche  $Q$  ein Anisotropie-induzierter Übergang erster Ordnung auftreten sollte, der aber auf jeden Fall nur äußerst schwierig zu sehen sein sollte. Unabhängig von diesen Details ist aber klar, daß das asymptotische Verhalten nur für hinreichend große Systeme auftritt, die immer größer werden müssen, wenn  $Q$  wächst. Bei kleinen Systemen bzw. großen  $Q$  hat man hingegen einen Crossover hin zum dreidimensionalen Ising-Verhalten. Die korrekte Datenanalyse wäre somit im Rahmen eines geeigneten “Crossover scaling” zu tun. Stattdessen interpretieren die Autoren, offensichtlich in Unkenntnis der Literatur über das kompressible Ising-Modell, die numerisch gemessenen Exponenten (die mit relativ aufwendigen Simulationen erhalten werden) als asymptotisch, und stellen fest, daß sie von  $Q$  abhängen. Für große  $Q$  werden in der Tat Exponenten gefunden, die verträglich mit dreidimensionalem Ising-Verhalten ( $\alpha = 0.12$ ,  $\nu = 0.63$ ) sind. Für kleinere  $Q$  sehen die Autoren Abweichungen; für den kleinsten Wert erhalten sie  $\alpha = -0.024$  und  $\nu = 0.675$ . Asymptotisch sollte sich  $\alpha = -0.14$  und  $\nu = 0.72$  einstellen, was somit die Schwierigkeiten illustriert, in diesen Bereich zu gelangen. Die Autoren interpretieren dies dann als XY-Verhalten, was offensichtlich blühender Unsinn ist, da ja der Ordnungsparameter keinerlei Rotationssymmetrie in einer Ebene aufweist.

Zwei ausführliche und interessante Arbeiten sind von Vandeworp und Newman [8, 59] publiziert worden. Hier werden ebenfalls die translatorischen Freiheitsgrade explizit simuliert, allerdings wird der Hamiltonian des elastischen Gittergases nur in einer vereinfachten Version betrachtet (siehe die Arbeiten [8, 59]). Insbesondere wird bis zur quadratischen Ordnung in den ato-

maren Verschiebungen entwickelt, und es tritt keine Abstandsabhängigkeit der Ising–Kopplungskonstante auf, wie sie ja in der Regel aus Gl. A.24 folgen sollte. Für diesen Hamiltonian werden dann Aussagen getroffen für den vereinfachten Grenzfall, daß lediglich eine globale Dilatation des ansonsten völlig starren Gitters zugelassen wird, so daß alle Bindungswinkel konstant bleiben, und die elastischen Freiheitsgrade sich auf einen einzigen reduzieren. Im Wesentlichen finden die Autoren für diesen Grenzfall bereits die richtige Antwort. Weiterhin werden dann Simulationsresultate für ein zweidimensionales Modell präsentiert. In der ersten Arbeit [59] geht es um binäre Legierungen mit unterschiedlichen Atomvolumina, die eine Überstruktur bilden. Hier wird bei konstantem Volumen simuliert. Nach der entwickelten Theorie sollte man wegen der quadratischen Kopplung Fisher–renormierte Exponenten beobachten, bzw., da in zwei Dimensionen wegen  $\alpha = 0$  keine Fisher–Renormierung auftritt, ungestörtes Ising–Verhalten. In der Tat ist es genau dies, was die Autoren finden. Anzeichen auf den Anisotropie–induzierten Übergang erster Ordnung [35–37] finden sich in diesen Daten, genau wie in denjenigen des dreidimensionalen Modells [58], nicht, was jedoch diese Theorie nicht definitiv widerlegt.

Noch interessanter ist die zweite Arbeit [8], in der darauf hingewiesen wird, daß es nichttriviale Probleme bei der Äquivalenz von Ensembles gibt. Insbesondere wird zu Recht Kritik geübt an der etwas naiven Weise, in der Entmischungsphasendiagramme aus Simulationen im großkanonischen Ensemble (also nicht–konstante Zusammensetzung) einfach ins kanonische Ensemble übernommen werden, wie dies auch in den eingereichten Arbeiten Nr. 4 und 5 geschehen war. Es wird hierbei in beiden Fällen von konstantem Druck ausgegangen, und erläutert, daß die beiden Ensembles echt verschiedene Phasendiagramme haben sollten. Ein Blick auf Gl. A.30 genügt, um die Richtigkeit dieser Behauptung zu demonstrieren: Im kanonischen Ensemble spielt der Term  $-J\phi_0^2$  keine Rolle, und man erhält ungestörtes Ising–Verhalten. Im großkanonischen Ensemble führt er hingegen zu Mean–Field–Verhalten, und zwar bei einer höheren kritischen Temperatur. Man hat es mit unterschiedlichen effektiven Hamiltonians und mithin mit echt verschiedenen physikalischen Situationen zu tun. Die Autoren [8] gelangen mit ihrem starren Limes, und Simulationsresultaten, zu der gleichen Schlußfolgerung. Sehr erhellend ist die von den Autoren gelieferte anschauliche Begründung dieses Unterschieds: Das großkanonische Ensemble, so wie es in der Regel benutzt wird, entspricht der Situation, wo der Festkörper in Kontakt mit einem *flüssigen* Teilchenbad steht. In diesem Fall ist nämlich nur der Druck von

außen vorgegeben, während alle sonstigen Spannungen relaxieren können. Ein großkanonisches Ensemble, das äquivalent zum kanonischen sein sollte, müßte hingegen ein Teilchenbad realisieren, das selbst die gleichen elastischen Festkörpereigenschaften hat wie das System. In den Worten der Autoren [8] müßte ein solches Bad folgendermaßen aussehen: “The bath does not apply constant pressure. Instead, the bath applies both coherency stresses and shears that vary along its boundary with the subsystem. Because of this complicated boundary condition, it is not easy to devise a grand-canonical ensemble that is equivalent to the canonical ensemble in the thermodynamic limit.” Dies hat wiederum sehr viel zu tun mit der Tatsache, daß die langwelligen Phononen eine härtere elastische Konstante aufweisen als die makroskopischen Verzerrungen.

Zum Schluß seien noch einige Simulationen erwähnt, die mit dem Fragenkreis dieses Anhangs eher am Rande zu tun haben. Nielsen *et al.* [60], motiviert durch Phasenübergänge in zweidimensionalen Lipidschichten, studieren das Ising-Modell (in verschiedenen Varianten) auf einem *zufälligen* Dreiecksgitter in der Ebene, das seine Struktur nicht nur durch Bewegungen der Knoten ändern kann, sondern auch durch “link flips”, die die Diagonale innerhalb eines Vierecks umsetzen. Die Simulation wird bei konstantem Druck durchgeführt. Interessant ist hierbei, daß, im Gegensatz zu den bisher betrachteten Modellen, die Möglichkeit des Schmelzens bewußt mit zugelassen wird, um dessen Wechselspiel mit dem Ising-Übergang zu studieren. Es ergeben sich nichttriviale Phasendiagramme. In der Doniach-Version, wo einer der beiden Spinzustände noch einen inneren Freiheitsgrad besitzt, sind *alle* Übergänge erster Ordnung. Ansonsten (in der einfachen Ising-Version) wird ein Schmelzübergang erster Ordnung gefunden (im Rahmen der dort erreichten Genauigkeit — die Autoren behaupten nicht, diese stark umstrittene Frage mit ihrer Simulation einer Lösung näherbringen zu können), während der Ising-Übergang als einer von zweiter Ordnung mit ungestörten Ising-Exponenten bestimmt wird. Dieses Ergebnis ist auch in der flüssigen Phase zu erwarten. In der festen Phase würde man eventuell einen Übergang erster Ordnung, gemäß dem kompressiblen Ising-Modell, erwarten. Allerdings ist zum einen nicht klar, inwieweit die gewöhnliche Elastizitätstheorie überhaupt auf einen solchen zweidimensionalen “Festkörper” (unter Umständen in einer hexatischen Phase) anwendbar ist, und zum anderen kann der schwache Übergang erster Ordnung nach dem Larkin-Pikin-Mechanismus [22] mit Sicherheit nicht mit nur 400 Teilchen [60] beobachtet werden.

Die Arbeiten von P. Fratzl *et al.* [61–63] studieren die spinodale Entmi-

schung eines elastischen Gittergases, wie in Gl. A.24 definiert. Offensichtlich ist hier das kanonische Ensemble zugrunde zu legen. Nach Abschnitt A.6 ist hier das kritische Verhalten rein Ising-artig; es wird auch in den Arbeiten nicht betrachtet. Die elastischen Freiheitsgrade werden bis zur harmonischen Näherung entwickelt und dann exakt ausintegriert. Dies ist möglich durch die Wahl eines speziellen Modells mit zusätzlichen vereinfachenden Symmetrien im Vergleich zum allgemeinen Modell, Gl. A.24: Innerhalb einer Nachbarschale ist

$$\begin{aligned}
v_{AA}(r) &= v_{AA}^{(0)} + \frac{k}{2} (r - 2R_A - l)^2 \\
v_{BB}(r) &= v_{BB}^{(0)} + \frac{k}{2} (r - 2R_B - l)^2 \\
v_{AB}(r) &= v_{AB}^{(0)} + \frac{k}{2} (r - R_A - R_B - l)^2.
\end{aligned} \tag{A.60}$$

Das anschauliche Bild ist das von Federn, die Kugeln vom Radius  $R_A$  bzw.  $R_B$  verbinden. Die entscheidende Vereinfachung liegt darin, daß allen Federn die gleiche Kraftkonstante  $k$  und die gleiche Ruhelänge  $l$  zugewiesen wird. Damit ergibt sich

$$J(r) = \frac{1}{4}v_{AA}(r) + \frac{1}{4}v_{BB}(r) - \frac{1}{2}v_{AB}(r) = \frac{1}{4}v_{AA}^{(0)} + \frac{1}{4}v_{BB}^{(0)} - \frac{1}{2}v_{AB}^{(0)} + \frac{k}{4} (R_A - R_B)^2, \tag{A.61}$$

also eine Ising-Kopplungskonstante, die nicht von der Auslenkung abhängt. Weiterhin kann man sich eine harmonische Entwicklung bezüglich der Abweichungen der Teilchenkoordinaten von den idealen Gitterplätzen in Gl. A.24 eingesetzt denken. Wie wir bereits gesehen haben, gibt es keinen Kopplungsterm, der quadratisch in den Spins und linear oder quadratisch in den Auslenkungen ist. Ebenso gibt es aber auch keinen Term, der linear in den Spins und quadratisch in den Auslenkungen ist; diese Terme heben sich wegen

$$\frac{\partial^2 v_{AA}}{\partial r^2} = \frac{\partial^2 v_{BB}}{\partial r^2} \tag{A.62}$$

in Gl. A.24 gerade weg. Die einzigen verbleibenden nichttrivialen Kopplungsterme sind dann linear sowohl in den Spins als auch den Auslenkungen. Da nun die verbleibende dynamische Matrix nicht mehr von den Spins abhängt, kann die Ausintegration der elastischen Freiheitsgrade nach Standardmethoden (Berechnung der Phononen, Gauß-Integrale) erfolgen. Nach den Regeln

der Gauß-Integration liefert das dann im effektiven Hamiltonian einen Koppelungsterm, der quadratisch in den Spins, also im Prinzip Ising-artig (allerdings mit einer längerreichweitigen Wechselwirkung) ist. Eine gewisse Verkomplizierung tritt noch auf durch eine zusätzlich eingeführte Biegesteifigkeit der Federn; dies ändert aber nichts an der prinzipiellen Argumentation. Der so gewonnene effektive Hamiltonian wird dann mit Standard-Kawasaki-Dynamik simuliert. Die zugrundeliegende Annahme ist natürlich die, daß auf der Zeitskala der Diffusion der Atome die Phononen bereits völlig ausrelaxiert sind; dies sollte aber in der Regel unproblematisch sein. Gegenüber gewöhnlicher spinodaler Entmischung ergeben sich interessante Streifenmuster; man beachte, daß der effektive Hamiltonian antiferromagnetische Anteile bekommen kann.

## Literatur

- [1] L. D. Landau and I. M. Lifshitz, *Statistische Physik, Teil 1* (Akademie-Verlag, Berlin, 1979).
- [2] D. J. Amit, *Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1984).
- [3] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [4] J. Cardy, *Scaling and Renormalization in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1996).
- [5] J. E. Gubernatis and N. Kawashima, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, edited by K. Binder and G. Ciccotti (Societa Italiana di Fisica, Bologna, 1996).
- [6] A. D. Sokal, in *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, edited by K. Binder (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [7] J. V. Jose, L. P. Kadanoff, S. Kirkpatrick, and D. R. Nelson, *Phys. Rev. B* **16**, 1217 (1977).
- [8] E. M. Vandeworp and K. E. Newman, *Phys. Rev. B* **55**, 14222 (1997).
- [9] M. Mezard, G. Parisi, and M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).
- [10] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell, Ithaca, 1979).
- [11] Y. Kantor and M. Kardar, *Europhys. Lett.* **27**, 643 (1994).
- [12] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, and S. P. Obukhov, *Macromolecules* **29**, 2974 (1996).
- [13] E. Eisenriegler, *Polymers Near Surfaces* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [14] O. V. Borisov, E. B. Zhulina, and T. M. Birshtein, *J. Physique II* **4**, 913 (1994).

- [15] L. D. Landau and I. M. Lifshitz, *Elastizitätstheorie* (Akademie-Verlag, Berlin, 1983).
- [16] G. A. Baker and J. W. Essam, Phys. Rev. Lett. **24**, 447 (1970).
- [17] R. A. Cowley, Phys. Rev. B **13**, 4877 (1976).
- [18] M. E. Fisher, Phys. Rev. **176**, 257 (1968).
- [19] O. K. Rice, J. Chem. Phys. **22**, 1535 (1954).
- [20] C. Domb, J. Chem. Phys. **25**, 783 (1956).
- [21] D. C. Mattis and T. D. Schultz, Phys. Rev. **129**, 175 (1963).
- [22] A. I. Larkin and S. A. Pikin, Soviet Physics JETP **29**, 891 (1969).
- [23] S. A. Pikin, Physica A **194**, 352 (1993).
- [24] H. Wagner and J. Swift, Z. Physik **239**, 182 (1970).
- [25] H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **25**, 31 (err. **25**, 261) (1970).
- [26] A. Aharony, Phys. Rev. B **8**, 4314 (1973).
- [27] G. A. Baker and J. W. Essam, J. Chem. Phys. **55**, 861 (1971).
- [28] A. F. S. Moreira and W. Figueiredo, Phys. Rev. B **46**, 2891 (1992).
- [29] J. Sak, Phys. Rev. B **10**, 3957 (1974).
- [30] J. Bruno and J. Sak, Phys. Rev. B **22**, 3302 (1980).
- [31] J. Bruno and J. Sak, Phys. Rev. B **22**, 3319 (1980).
- [32] F. J. Wegner, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 2109 (1974).
- [33] H. Wagner and H. Horner, Adv. Phys. **23**, 587 (1974).
- [34] J. Oitmaa and M. N. Barber, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 3653 (1975).
- [35] D. J. Bergman and B. I. Halperin, Phys. Rev. B **13**, 2145 (1976).

- [36] M. de Moura, T. C. Lubensky, Y. Imry, and A. Aharony, Phys. Rev. B **13**, 2176 (1976).
- [37] T. Nattermann, J. Phys. A **10**, 1757 (1977).
- [38] B. K. Chakrabarti, Phys. Lett. **70 A**, 119 (1979).
- [39] B. K. Chakrabarti, Phys. Lett. **67 A**, 203 (err. **68 A**, 492) (1978).
- [40] B. K. Chakrabarti, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 4505 (1980).
- [41] Y. Shapir and S. Galam, Physica A **224**, 669 (1996).
- [42] M. C. Marques and G. A. Gehring, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 2729 (1980).
- [43] B. K. Chakrabarti and G. A. Gehring, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 4495 (1980).
- [44] M. A. Klenin and J. A. Hertz, Phys. Rev. B **14**, 3024 (1976).
- [45] A. P. Levanyuk and A. A. Sobyenin, Sov. Phys. JETP Lett. **11**, 371 (1970).
- [46] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg-Verlag, München, 1980).
- [47] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik* (Springer-Verlag, Berlin, 1981).
- [48] L. D. Landau and I. M. Lifshitz, *Elektrodynamik der Kontinua* (Akademie-Verlag, Berlin, 1980).
- [49] J. Villain, Solid State Comm. **8**, 295 (1970).
- [50] E. Courtens, R. Gammon, and S. Alexander, Phys. Rev. Lett. **43**, 1026 (1979).
- [51] R. J. Elliott, A. P. Young, and S. R. P. Smith, J. Phys. C: Solid State Phys. **4**, L 317 (1971).
- [52] G. A. Gehring and M. C. Marques, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 3135 (1980).

- [53] M. C. Marques, J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 3149 (1980).
- [54] L. Golubovic and T. C. Lubensky, Phys. Rev. Lett. **63**, 1082 (1989).
- [55] B. K. Chakrabarti, N. Bhattacharyya, and S. K. Sinha, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, L777 (1982).
- [56] Z. Lodziana, W. Schranz, and A. Fuith, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2449 (1999).
- [57] S. V. Stroganova, M. I. Vasilevskiy, and O. V. Vikhrova, Physica A **274**, 367 (1999).
- [58] E. H. Boubcheur and H. T. Diep, J. Appl. Phys. **85**, 6085 (1999).
- [59] E. M. Vandeworp and K. E. Newman, Phys. Rev. B **52**, 4086 (1995).
- [60] M. Nielsen *et al.*, Phys. Rev. E **54**, 6889 (1996).
- [61] P. Fratzl and O. Penrose, Acta metall. mater. **43**, 2921 (1995).
- [62] P. Fratzl and O. Penrose, Acta metall. mater. **44**, 3227 (1996).
- [63] C. A. Laberge, P. Fratzl, and J. L. Lebowitz, Phys. Rev. Lett. **75**, 4448 (1995).

## Danksagung

Meinen akademischen Mentoren, Prof. Dr. K. Binder, Prof. Dr. D. P. Landau und Prof. Dr. K. Kremer danke ich herzlich für ihre stete Unterstützung und Ermutigung, viele wichtige Anregungen, und exzellente Arbeitsbedingungen. Ihnen und den Mitgliedern ihrer Arbeitsgruppen sei für die stets sehr freundliche und harmonische Atmosphäre gedankt.

Meinen Koautoren möchte ich besonders danken für die intensive und fruchtbare Kooperation. Den Rechenzentren der Universitäten Mainz, Kaiserslautern und Athens, sowie dem Höchstleistungsrechenzentrum Jülich und dem Rechenzentrum Garching danke ich für die zum Teil erhebliche Rechenleistung, die in die vorgestellten Arbeiten geflossen ist.

Besonders wichtig waren die manchmal kürzeren, manchmal auch sehr ausgedehnten wissenschaftlichen Diskussionen mit vielen Kolleginnen und Kollegen, die ich an dieser Stelle nicht alle namentlich erwähnen möchte. Diese intellektuellen Entdeckungsreisen waren oftmals das entscheidende Moment zur Klärung des physikalischen Sachverhalts. Besonders bedanken möchte ich mich in diesem Zusammenhang bei den Diplomanden, Doktoranden, und Postdocs, die ich betreuen bzw. mitbetreuen durfte (W. Helbing, Th. Flebbe, S. Kämmerer, B. Peters, J. Horbach, M. Presber, A. Kopf, A. Kolb, T. Soddemann, P. Ahlrichs, H. Richards, A. Bunker). Von ihnen habe ich weit mehr gelernt, als sie selbst wohl vermuten. Daneben möchte ich auch den Hörern meiner Vorlesungen für ihr großes Interesse danken. Diese Veranstaltungen waren für mich stets mit wichtigen Lernerfahrungen verbunden.

P. Ahlrichs danke ich für sorgfältiges Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meiner Familie, zuvorderst meiner Frau Beate, danke ich ganz besonders herzlich für viel Liebe, Verständnis, Geduld und Unterstützung.

## B Zugrundeliegende Veröffentlichungen

1. B. Dünweg, *Simulation of phase transitions: Critical phenomena*, eingeladene Vorlesung auf der “Euroconference” über “Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems”, Como, 3.–28. Juli 1995, Conference proceedings Vol. 49, hrsg. von K. Binder und G. Ciccotti, Societa Italiana Fisica, Bologna, 1996, S. 215.
2. S. Kämmerer, B. Dünweg, K. Binder, and M. d’Onorio De Meo, *Nearest-neighbor Ising antiferromagnet on the fcc lattice: Evidence for multicritical behavior*, Physical Review B **53**, 2345 (1996).
3. B. Dünweg, A. Milchev, and P. A. Rikvold, *A model for adsorption of O on Mo(110): Phase transitions with nonuniversal behavior*, Journal of Chemical Physics **94**, 3958 (1991).
4. B. Dünweg and D. P. Landau, *Phase diagram and critical behavior of the Si-Ge unmixing transition: A Monte Carlo Study of a model with elastic degrees of freedom*, Physical Review B **48**, 14182 (1993).
5. M. Laradji, D. P. Landau, and B. Dünweg, *Structural properties of  $Si_{1-x}Ge_x$  alloys: A Monte Carlo simulation with the Stillinger-Weber potential*, Physical Review B **51**, 4894 (1995).
6. M. Presber, B. Dünweg, and D. P. Landau, *Monte Carlo studies of adsorbed monolayers: Lattice-gas models with translational degrees of freedom*, Physical Review E **58**, 2616 (1998).
7. B. O. Peters, B. Dünweg, K. Binder, M. d’Onorio de Meo, and K. Vollmayr, *Finite size scaling in the p-state mean field Potts glass: Exact statistical mechanics for small samples*, Journal of Physics A: Math. Gen. **29**, 3503 (1996).
8. A. V. Lyulin, B. Dünweg, O. V. Borisov, A. A. Darinskii, *Computer simulation studies of a single polyelectrolyte chain in poor solvent*, Macromolecules **32**, 3264 (1999).
9. V. Yamakov, A. Milchev, O. Borisov, B. Dünweg, *Adsorption of a polyelectrolyte chain on a charged surface: A Monte Carlo simulation of scaling behaviour*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 9907 (1999).