27 Homogenitäts- und Skalengesetze

27.a Potenzgesetze und kritische Exponenten

Bereits um die Jahrhundertwende war bekannt, dass das Molekularfeld-Verhalten etwa der van der Waals-Gleichung das Verhalten in der Umgebung des kritischen Punktes nicht korrekt beschreibt. (Zur Geschichte der kritischen Phänomene siehe J.M.H. Levelt-Sengers, Physica 73 (1974) 73.)

Beispielsweise hatte man experimentell gefunden, dass die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit nicht durch $\rho - \rho_c \propto (T - T_c)^\beta$ mit $\beta = 1/2$ beschrieben wird, sondern mit $\beta = 0.3434$ (Verschaffelt 1900). Auch die anderen Größen, wie Suszeptibilität, spezifische Wärme, Korrelationen zeigten Gesetze mit anderen Potenzen,

$$\begin{array}{ll}
\text{spezifische Wärme} & C \propto \tau^{-\alpha} \\
\text{Ordnungsparameter bei } h = 0 & m \propto \tau^{\beta} \\
\text{Suszeptibilität} & \chi \propto \tau^{-\gamma} \\
\text{Ordnungsparameter bei } T = T_c & m \propto h^{1/\delta} \\
\text{Korrelation bei } T_c & g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{2-d-\eta} \\
\text{Korrelationslänge} & \xi \propto \tau^{-\nu}.
\end{array} \tag{27.1}$$

Man bezeichnet die Größen α, β, γ, δ, η und ν als kritische Exponenten. In der folgenden Tabelle zeigen wir einige Werte von kritischen Exponenten

Exponent	Molekularfeld	Ising-M.	Ising-M.	Heisenberg-M.	sphärisches M.
		$d = 2$	$d = 3$	$d = 3$	$d = 3$
α	0(Sprung)	0(ln)	0.109	−0.116	−1
β	1/2	1/8	0.325	0.365	1/2
γ	1	7/4	1.241	1.387	2
δ	3	(15)	4.82	4.80	5
η	0	1/4	0.031	0.033	0
ν	1/2	1	0.630	0.705	1

(27.2)

Zunächst haben wir die Molekularfeld-Werte angegeben. Als nächstes die des zweidimensionalen Ising-Modells. Onsager gelang 1944 die Lösung dieses Modells. Er fand, dass die spezifische Wärme eine logarithmische Singularität hat. Weitere Rechnungen, vor allem von Yang (1952), brachten auch die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität. Allerdings kennt man die exakte Lösung nur für $h = 0$. Man erkannte hieraus, wie auch aus Rechnungen für das sphärische Modell (Berlin und Kac 1952), dass die kritischen Exponenten sich durchaus von den Molekularfeld-Werten unterscheiden können. Auf die Werte des dreidimensionalen Ising- und Heisenberg-Modells werde ich später zurückkommen. Es sei aber bereits bemerkt, dass die Werte für das dreidimensionale Ising-Modell auch für Flüssigkeiten am kritischen Punkt zutreffen sollten. Man sieht, dass Verschaffelts Exponent $\beta = 0.3434$, der tatsächlich nicht so präzis gemessen wurde, gut mit dem $\beta = 0.325$ für das Ising-Modell übereinstimmt.

Das sphärische Modell ist ein Modell mit der Wechselwirkung

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} I_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} S(\mathbf{r}) S(\mathbf{r}') - h \sum_{\mathbf{r}} S(\mathbf{r}), \tag{27.3}$$

wobei die Wechselwirkung kurzreichweitig ist und die Felder $S(\mathbf{r})$ reell sind mit der einzigen Einschränkung $\sum_{\mathbf{r}} S^2(\mathbf{r}) = N$, wobei N die Anzahl der Gitterplätze ist.

27.b Skaleninvarianz und Skalengesetze

27.b.α Kritischer Punkt

Wir wollen jetzt die Idee der Skaleninvarianz einführen. Dazu betrachten wir etwa einen Ferromagneten oder ein Gas-Flüssigkeits-System am kritischen Punkt. Durch ein Mikroskop werden wir Domänen (oder Tröpfchen) unterschiedlicher Größe erkennen. Es wird Tröpfchen in Blasen und Bläschen in Tropfen geben, da der kritische Punkt durch starke Fluktuationen charakterisiert ist. Nun gehen wir zu einer geringeren Vergrößerung über und reduzieren den Kontrast in geeigneter Weise. Dann werden wir wesentlich das gleiche Bild vor uns haben, das heißt, auf der neuen Skala haben wir die gleiche Verteilung von Domänen (oder Tropfen) vor uns. Wir sagen: Das kritische System ist skaleninvariant. Nehmen wir an, die ursprüngliche Vergrößerung ergibt eine Korrelation des Ordnungsparameters

$$\langle S(\mathbf{0})S(\mathbf{r})\rangle = g(r). \tag{27.4}$$

Eine Vergrößerung der Längenskala um den Faktor b

$$\mathbf{r} = b\mathbf{r}' \tag{27.5}$$

ändert die Dichte des Ordnungsparameters gemäß

$$S(\mathbf{r})\mathrm{d}^d r = \tilde{S}(\mathbf{r}')\mathrm{d}^d r' = b^{-d}\tilde{S}(\mathbf{r}')\mathrm{d}^d r, \tag{27.6}$$

wobei d die Dimension des Raumes ist. Die Änderung des Kontrasts bewirkt einen weiteren Faktor, den wir mit b^{y_h} bezeichnen. Dann gilt

$$S(\mathbf{r}) = b^{y_h - d}S'(\mathbf{r}') \tag{27.7}$$

und

$$\langle S(\mathbf{0})S(\mathbf{r})\rangle = b^{2y_h - 2d}\langle S'(\mathbf{0})S'(\mathbf{r}')\rangle. \tag{27.8}$$

Da sich das beobachtete Bild nicht geändert hat, haben wir

$$\langle S'(\mathbf{0})S'(\mathbf{r}')\rangle = g(r'), \tag{27.9}$$

woraus

$$g(r) = b^{2(y_h - d)}g(r/b) \tag{27.10}$$

folgt. Diese Gleichung gilt für eine Änderung der Längenskala um einen Faktor (Vergrößerung) b. Wir können dies p mal anwenden

$$g(r) = b^{2(y_h - d)p}g(r/b^p) \tag{27.11}$$

und können b sehr nahe an eins wählen. Dann erhalten wir mit $b^p = L$ und beliebigem L

$$g(r) = L^{2(y_h - d)}g(r/L). \tag{27.12}$$

Wählen wir schließlich $L = r$, so folgt

$$\langle S(0)S(\mathbf{r})\rangle_{\mathrm{c}} = \frac{g(1)}{r^{d-2+\eta}} \tag{27.13}$$

mit dem kritischen Exponent $\eta = d + 2 - 2y_h$.

27.b.β Kritisches Gebiet

Im kritischen Gebiet ist unser System durch die Temperaturdifferenz $\tau = (T - T_{\mathrm{c}})/T_{\mathrm{c}}$ und ein symmetriebrechendes Feld h charakterisiert. Wir beobachten das System wieder durch das Mikroskop. Wenn wir nun die Vergrößerung und den Kontrast wie vorher verändern, beobachten wir ein anderes Bild: Das System ist nicht mehr skaleninvariant. Bei einer geringeren Vergrößerung beobachten wir jedoch das Bild, das wir bei der ursprünglichen Vergrößerung bei einer anderen Temperaturdifferenz τ' und einem anderen symmetriebrechenden Feld h' beobachten. Daher ist die Änderung der Längenskala und der Skala des Ordnungsparameters äquivalent zu einer Abbildung von τ und h nach τ' und h'. Dann folgt für den Ordnungsparameter

$$m(\tau, h) = \langle (S(\mathbf{r})\rangle_{\tau,h} = b^{y_h - d}m(\tau', h'). \tag{27.14}$$

Für die Korrelation folgt

$$\langle S(\mathbf{0})S(\mathbf{r})\rangle_{\tau,h} = b^{2(y_h - d)}\langle S'(\mathbf{0})S'(\mathbf{r}')\rangle_{\tau',h'} \tag{27.15}$$

und damit für die Korrelationsfunktion G

$$G(r,\tau,h) = \langle S(\mathbf{0})S(\mathbf{r})\rangle_{\tau,h} - m^2(\tau,h) = b^{2(y_h-d)}G(\frac{r}{b},\tau',h'). \tag{27.16}$$

Auf große Entfernungen ist der Zerfall der Korrelationsfunktion näherungsweise exponentiell,

$$G(r,\tau,h) \propto \frac{\exp(-r/\xi(\tau,h))}{r^{2(d-y_h)}}. \tag{27.17}$$

Dann folgt für die Korrelationslänge

$$\xi(\tau,h) = b\xi(\tau',h'). \tag{27.18}$$

Eine ähnliche Beziehung erhält man für die Suszeptibilität (der Faktor $k_{\mathrm{B}}T$ ist hier weggelassen)

$$\begin{aligned}
\chi(\tau,h) &= \int \mathrm{d}^d r \langle (S(0)-m)(S(\mathbf{r})-m)\rangle_{\tau,h} \\
&= b^{2y_h-d}\int \mathrm{d}^d r \langle (S'(0)-m')(S'(\mathbf{r}')-m')\rangle_{\tau',h'} \\
&= b^{2y_h-d}\chi(\tau',h').
\end{aligned} \tag{27.19}$$

Wir werden später finden, dass τ' und h' nicht-singuläre Funktionen von τ und h sind. Da sich definitionsgemäß $\tau=0$, $h=0$ auf $\tau'=0$, $h'=0$ abbilden, können wir für kleine τ und h

$$\tau' = \lambda_E\tau + \lambda' h, \tag{27.20}$$
$$h' = \lambda''\tau + \lambda_h h \tag{27.21}$$

schreiben. Da ein Vorzeichenwechsel von h nur das Vorzeichen von h' ändern wird, aber nicht τ', sind $\lambda' = \lambda'' = 0$. Wir betrachten nun den Spezialfall $\tau = 0$. Dann gilt offensichtlich

$$m(0,h) = b^{y_h-d}m(0,\lambda_h h), \tag{27.22}$$
$$\chi(0,h) = b^{2y_h-d}\chi(0,\lambda_h h). \tag{27.23}$$

Differenzieren wir (27.22) nach h, so folgt

$$\chi(0,h) = b^{y_h-d}\lambda_h\chi(0,\lambda_h h). \tag{27.24}$$

Der Vergleich von (27.23) mit (27.24) ergibt

$$\lambda_h = b^{y_h}. \tag{27.25}$$

Ähnlich kann man durch Betrachtung des singulären Anteils der Energie und der spezifischen Wärme

$$\lambda_E = b^{y_E} \tag{27.26}$$

schreiben. Wenn wir nun $b^p = L$ wie früher setzen, dann erhalten wir die Homogenitätsgesetze

$$G(r,\tau,h) = L^{2(y_h-d)}G(\frac{r}{L},\tau L^{y_E},hL^{y_h}), \tag{27.27}$$
$$\xi(\tau,h) = L\xi(\tau L^{y_E},hL^{y_h}), \tag{27.28}$$
$$m(\tau,h) = L^{y_h-d}m(\tau L^{y_E},hL^{y_h}), \tag{27.29}$$
$$\chi(\tau,h) = L^{2y_h-d}\chi(\tau L^{y_E},hL^{y_h}). \tag{27.30}$$

Die Gleichung (27.27) kann nach h integriert werden. Dies ergibt die Dichte der freien Energie, die wir nun mit F bezeichnen (tatsächlich nur den singulären Anteil davon)

$$F_{\mathrm{sing}}(\tau,h) = L^{-d}F_{\mathrm{sing}}(\tau L^{y_E},hL^{y_h}). \tag{27.31}$$

Diese Beziehung gibt wieder, dass sich die Dichte der freien Energie mit dem Faktor L^d wie das inverse Volumen umskalt, so dass die freie Energie selbst erhalten bleibt. Genau genommen ziehen wir aus der freien Energie auch noch den Faktor $k_\mathrm{B}T$ heraus,

$$F = \mathcal{F}/(V_\mathrm{P} k_\mathrm{B} T). \tag{27.32}$$

Tatsächlich ist F_sing nicht die komplette Dichte der freien Energie. Es gibt noch einen regulären Anteil, der nicht zum kritischen Verhalten beiträgt,

$$F = F_\mathrm{sing} + F_\mathrm{reg}. \tag{27.33}$$

Differenziert man (27.31) zweimal nach τ, so erhält man den singulären Anteil der spezifischen Wärme

$$C_\mathrm{sing}(\tau, h) = L^{2y_E - d} C_\mathrm{sing}(\tau L^{y_E}, h L^{y_h}). \tag{27.34}$$

Aus diesen Ausdrücken können wir nun mit der Wahl $h = 0$ (manchmal auch $\tau = 0$) und $|\tau| L^{y_E} = 1$ ablesen, dass die kritischen Exponenten gegeben sind durch

$$\alpha = \frac{2y_E - d}{y_E}, \quad \beta = \frac{d - y_h}{y_E}, \quad \gamma = \frac{2y_h - d}{y_E}, \quad \delta = \frac{y_h}{d - y_h}, \quad \nu = \frac{1}{y_E}. \tag{27.35}$$

Da nur zwei Skalen-Exponenten y_h und y_E die kritischen Exponenten bestimmen, sind diese nicht unabhängig. Vielmehr gelten die Skalengesetze

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma &= 2, && (27.36)\\ 2 - \alpha &= d\nu, && (27.37)\\ \gamma &= \nu(2 - \eta) && (27.38)\\ \delta\beta &= \beta + \gamma = 2 - \alpha - \beta. && (27.39) \end{aligned}$$

Der letzte Exponent wird auch mit Δ bezeichnet. Er verknüpft Größen, die sich jeweils in einer Ableitung nach h unterscheiden. Man prüfe diese Skalengesetze für die Daten in der Tabelle (27.1) nach. Für welche Dimension d sind die Daten für die Molekularfeld-Näherung erfüllt?

Das Homogenitätsbild lässt sich experimentell überprüfen. Wir gehen aus von Gleichung (27.29)

$$m(\tau, h) = L^{y_h - d} m(\tau L^{y_E}, h L^{y_h}) \tag{27.40}$$

und legen L durch $|\tau| L^{y_E} = 1$ fest. Dann folgt

$$\frac{m}{|\tau|^{(d-y_h)/y_E}} = m(\pm 1, \frac{h}{|\tau|^{y_h/y_E}}) \text{ oder } \frac{m}{|\tau|^\beta} = m(\pm 1, \frac{h}{|\tau|^\Delta}). \tag{27.41}$$

Für den Ferromagneten $CrBr_3$ wurde $h/|\tau|^\Delta$ gegen $m/|\tau|^\beta$ aufgetragen (Ho und Litster, Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 603). Man erkennt, dass die Messpunkte auf zwei Kurven, die eine für $T > T_\mathrm{c}$, die andere für $T < T_\mathrm{c}$ fallen. Eine ähnliche Auftragung gibt es auch für Nickel (Kouvel und Comly, Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 1237). Siehe auch Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Kapitel 11, §4.

Die dabei beobachteten Exponenten sind für $CrBr_3$ $\beta = 0.368$, $\gamma = 1.215$, für Nickel $\beta = 0.378$, $\gamma = 1.34$.