Am 17.07. Keine VL

↑ letzter Tag Semester

I.15. Allgemeine Modelle für die Dynamik von Ordnungsparametern

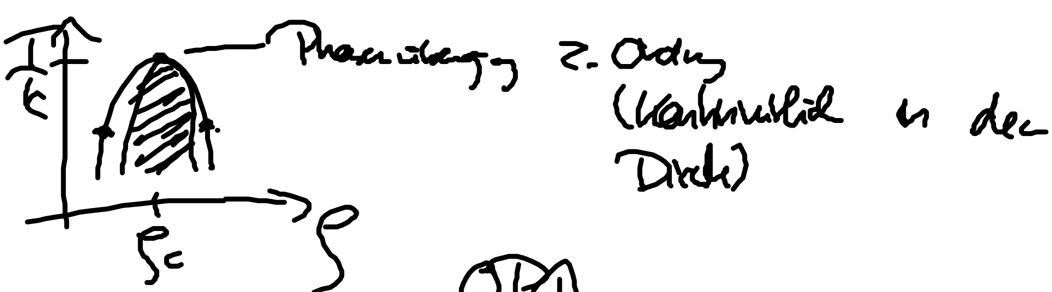
bisher betrachtet: Dynamik der Einteilchenwahrsch.dichte $\rho(\underline{r},t)$

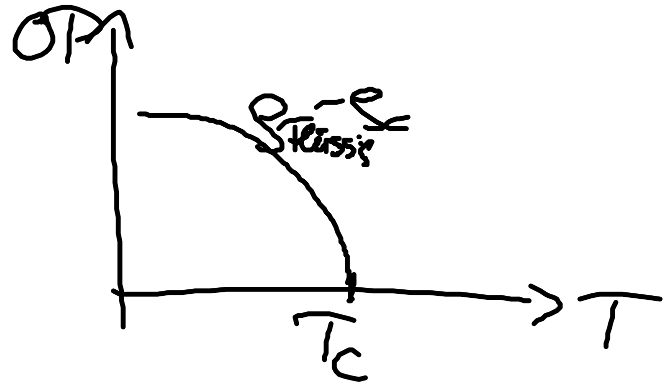
→ DDFT

→ Cahn-Hilliard-Theorie

Allgemeinere Sichtweise:

$\rho(\underline{r},t)$ ist ein spezieller Ordnungsparameter (OP), nämlich der OP beim Phasenübergang zw. Gas und Flüssigkeit!





$T < T_c$: Dichtesprung:

$\rho_{flüss} \neq \rho_{Gas}$

Generelle Eigenschaften von OP

• Der OP beschreibt den Unterschied zw. zwei Phasen

Weitere Beispiele

– Magnetisierung (Übergang paramagnet. ⟺ ferromagnetisch

$$\underline{M} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \underline{S}_i \right\rangle$$

Spin-Variable

– Polarisation
(Übergang paraelektr. ferroelektrisch)

$BaTiO_3$

$$\underline{P} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} p_i \right\rangle$$

mikroskop. permanente Dipolmoment

– Flüssigkristalle

isotrop – nematisch (1. Ordnung)

$$S = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{3}{2} (\underline{u}_i \cdot \underline{\hat{d}})^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle$$

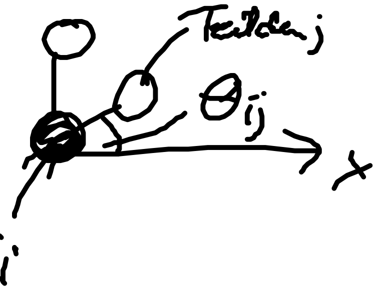
Maier-Saupe-Parameter

Man sieht:

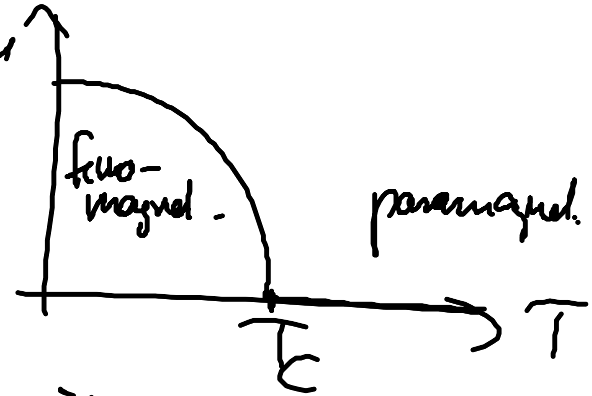
Die OP's sind (meist) Einteilchengrößen

(Ausnahme: z.B. Bond-OP beim Übergang Flüssigkeit – Kristall)

$$\Psi = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1} \frac{1}{z_i} \sum_{\text{Nachbarn}} e^{i\theta_{ij}} \right\rangle$$ mit



Ein guter OP ist Null in der ungeordneten Phase und ungleich Null in der geordneten Phase



Wie sieht die Dynamik solcher OP's im Nichtgleichgewicht aus?

Nichtgleichgewicht

- Relaxationsdynamik dicht am Phasenübergang
- Dynamik in Anwesenheit einer treibenden Kraft

→ Benutze „mesoskopische Gleichungen"

(Keine direkte Relation zu einer mikroskop. Bewegungsgleichung)

Erinnerung:
die DDFT haben wir "mikroskopisch" auf Basis der Langevin bzw. Fokker-Planck-Gl. hergeleitet!

Generelle Überlegungen bei der Aufstellung mesoskopischer Gleichungen

- Ist der OP eine Erhaltungsgröße?

- Welche Symmetrien gibt es in dem System
- Gibt es Rauschterme in der mesoskop. Bewegungsgleichung?

→ Aufstellung generischer Gleichungen

Zu diesen Fragen haben Hohenberg und Halperin 1977 eine Klassifikation von Bewegungsgleichungen für OP's vorgeschlagen

P.C. Hohenberg, B.I. Halperin
Rev. Mod. Phys. 49, 435 (1977)
„Theory of dynamic critical phenomena"

Neuere Diskussion

R. C. Desai, R. Kapral

„Self-organized and self-assembled structures"

(Cambridge, 2009)

Hier: Diskussion von 2 Modellen

der OP sei im folgenden $\phi = \phi(\underline{r}, t)$ (skalarer OP)

Modell A

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} + \eta(\underline{r}, t)$$

Mobilitäts-Koeffizient

Variationsableitung eines Freie-Energie-Funktional

Rauschterm

$F[\phi]$ hat Ginzburg-Landau-Form

also $F[\phi] = \int d\underline{r} \left(f(\phi(\underline{r}, t)) + (\nabla \phi)^2 \right)$

$f(\phi)$: Polynom in ϕ

und

$$\langle \eta(\underline{r}, t)\, \eta(\underline{r}', t') \rangle = \Gamma\, \delta(\underline{r} - \underline{r}')\, \delta(t - t')$$

Beachte:

Im Unterschied zu den bisher betrachteten Gleichungen (DDFT, Cahn-Hilliard) fehlt der Divergenz-Term

$\Rightarrow$ man kann die Gl. <u>nicht</u> als Kontinuitätsgl. schreiben $\Rightarrow$ der OP ist nicht erhalten!

Und: Es gibt ein Rauschen

Zum Rauschen

<u>Annahme</u>:

Auch auf mesoskopischer Ebene gibt es ein Fluktuations-Dissipationstheorem (FDT)

Betrachte dazu Modell A mit ortsunabhängigem ϕ

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\partial F}{\partial \phi} + \eta(t)$$

einfache partielle Ableitung, da ϕ konstant

mit $\langle \eta(t) \eta(t') \rangle = \Gamma \delta(t-t')$

Frage: Verhalten zum Gleichgewicht?

Idee: Im Gleichgewicht soll ϕ der Wahrscheinlichkeitsverteilung

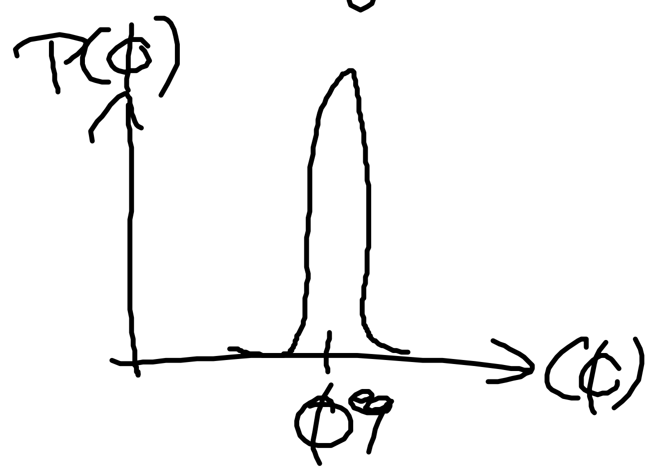
$$P^{eq}(\phi) = e^{-\beta F(\phi)}$$

genügen!!

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} = 0 \Rightarrow \phi^{eq}$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} > 0$$

(Minimum)



Betrachte Modell A als generalisierte Langevin-Gl. und konstruiere die zugehörige Fokker-Planck-Gl.

Kramers-Moyal-Koeff.:

$$K^{(1)} = -M \frac{\partial F}{\partial \phi}$$

$$K^{(2)} = \frac{\Gamma}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\phi, t) = \left(-\frac{\partial}{\partial \phi} \overbrace{\left(-M \frac{\partial F}{\partial \phi}\right)}^{K^{(1)}} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \overbrace{\frac{\Gamma}{2}}^{K^{(2)}} \right) P(\phi, t)$$

Umschreiben

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\phi, t) = -\frac{\partial}{\partial \phi} J_\phi$$

$$\text{mit } J_\phi = \left(-M \frac{\partial F}{\partial \phi} P(\phi, t) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} P(\phi, t) \right)$$

Wahrsch. strom!

Gleichgewicht: $J_\phi = 0$

$$\frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial \phi} P^{eq}(\phi) \overset{!}{=} -M \frac{\partial F}{\partial \phi} P^{eq}(\phi)$$

$$\Rightarrow P^{eq}(\phi) = e^{\,\mathrm{Const} + \underset{1/k(\phi)}{\underset{\uparrow}{\frac{2}{\Gamma}}} \int_{\phi_0}^{\phi} d\phi' \left(\underbrace{-M \frac{\partial F}{\partial \phi'}}_{k(\phi')}\right)}$$

s. Kap. I.12.
(Mikroreversibilität)

$$P^{eq}(\phi) \sim e^{-\frac{2M}{\Gamma} F(\phi)}$$

$$\stackrel{!}{=} e^{-\beta F(\phi)} \Longrightarrow \boxed{\Gamma \stackrel{!}{=} 2 M k_B T}$$

FDT

Daraus folgt (auch im inhomogenen Falle!)

$$\langle \eta(\underline{r},t)\, \eta(\underline{r}',t') \rangle = 2 M k_B T\, \delta(\underline{r}-\underline{r}')\, \delta(t-t')$$

$$\frac{\partial \phi(\underline{r},t)}{\partial t} = -M \frac{dF}{d\phi} + \eta(\underline{r},t)$$

Anwendungen von Modell A

- ~~Supraleiter~~
- Magnetisierungsdynamik in der Nähe eines Phasenübergangs 2. Ordnung → später
- bestimmte chem. Reaktion, Reaktions-Diffusions-Modell

Modell B

Hier bleibt der OP erhalten

Ansatz

$$\frac{\partial \phi(\underline{r},t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{j}(\underline{r},t)$$

$$\text{mit } \underline{j}(\underline{r},t) = -M \nabla \frac{\delta F}{\delta \phi} + \overbrace{\underline{\xi}(\underline{r},t)}^{\text{Rauschen}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \phi(\underline{r},t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} + \overbrace{\underbrace{\zeta(\underline{r},t)}_{\nabla \cdot \underline{\xi}(\underline{r},t)}}^{\text{Rauschterm}}$$

Mit $\xi(\underline{r},t) = 0$ und $\phi(\underline{r},t) = \rho(\underline{r},t)$
ergibt sich gerade die Cahn-Hilliard-Theorie!

Anwendung von Modell A

Dynamik der Magnetisierung eines Ferromagneten

Magnetisierung $M(\underline{r},t)$ sei skalar

Ginzburg-Landau-Funktional der freien Energie

$$F[M] = \int d\underline{r} \left(\frac{a}{2}(T-T_c)M(\underline{r},t)^2 + \frac{b}{4}(M(\underline{r},t))^4 + \frac{c}{2}(\nabla M(\underline{r},t))^2 - M(\underline{r},t)h(\underline{r}) \right)$$

Bem:

~~Kein~~ $F[\phi]$ enthält keinen Term 3. Ordnung in M, da wir einen Phasenübergang zweiter Ordnung beschreiben wollen!

Die wahrscheinlichste Konfiguration ($\hat{=}$ Gleichgewichtskonfiguration) $M^{eq}(\underline{r})$ ergibt sich aus der Bedingung

$$\frac{\delta F[M]}{\delta M} \overset{!}{=} 0$$

homogener Fall: ($\nabla M = 0$, $h(\underline{r}) = h$)

$$a(T-T_c)M + bM^3 - h = 0 \Rightarrow M^{eq}$$

inhomogener Fall

$$F[M] = \int d\underline{r} \left(\frac{a}{2}(T-T_c)(M(\underline{r}))^2 + \frac{b}{4}(M(\underline{r}))^4 + \frac{c}{2}(\nabla M(\underline{r}))^2 - M(\underline{r})\, h(\underline{r}) \right)$$

$$\frac{\delta F}{\delta M(\underline{r}')} \quad ?$$

$$\boxed{g' = \frac{\partial g}{\partial M}}$$

Für die Potenzen von M in $F[M]$ benutzen wir

$$\frac{\delta g(M(\underline{r}))}{\delta M(\underline{r}')} \underset{\text{Kettenregel}}{=} g'(M(\underline{r}))\frac{\delta M(\underline{r})}{\delta M(\underline{r}')} = g'\, \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$\Rightarrow \frac{\delta F}{\delta M(\underline{r}')} = \int d\underline{r} \Big[a(T-T_c)\, M(\underline{r}) \underbrace{\frac{\delta M(\underline{r})}{\delta M(\underline{r}')}}_{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}$$

$$+\, b(M(\underline{r}))^3\, \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$-\, h(\underline{r})\, \delta(\underline{r}-\underline{r}') \Big]$$

$$+ C \frac{1}{\delta M(\underline{r}')} \int d\underline{r} \; \nabla M(\underline{r}) \cdot \delta \nabla M(\underline{r})$$

Zum letzten Term: nehme an $\delta \nabla M(\underline{r}) = \nabla \delta M(\underline{r})$

$$\frac{\delta F[M]}{\delta M(\underline{r}')} = a(T-T_c)\, M(\underline{r}') + b\big(M(\underline{r}')\big)^3 - h(\underline{r}')$$

$$+ C \frac{1}{\delta M(\underline{r}')} \int d\underline{r} \; \nabla M(\underline{r}) \, \nabla \delta M(\underline{r})$$

benutze:

$$\nabla \cdot (\underbrace{\underline{A}}_{\text{Vektorfeld}} \cdot \underbrace{\varphi}_{\text{Skalares Feld}}) = \nabla \cdot \underline{A} \cdot \varphi + \underline{A} \nabla \varphi$$

hier: $\underline{A} = \nabla M(\underline{r})$
$\varphi = \delta M(\underline{r})$

$$\Rightarrow \nabla M(\underline{r}) \, \nabla \delta M(\underline{r})$$

$$= \nabla \cdot \big(\nabla M(\underline{r}) \cdot \delta M(\underline{r}) \big)$$

$$- \delta M(\underline{r}) \, \Delta M(\underline{r})$$

benutze außerdem:

$$\int_V d\underline{r} \, \nabla \cdot \left(\nabla M(\underline{r}) \cdot \delta M(\underline{r}) \right)$$

$\delta M(\underline{r}) = 0$ auf dem Rand des Systems!

Gauß'sche Integralsatz

$$= \int_{F_V} d\underline{f} \, \nabla M(\underline{r}) \, \delta M(\underline{r}) = 0$$

$$\Rightarrow C \frac{1}{\delta M(\underline{r}')} \int d\underline{r} \, \nabla M(\underline{r}) \, \nabla \delta M(\underline{r})$$

Laplace

$$= - C \frac{1}{\delta M(\underline{r}')} \int d\underline{r} \, \delta M(\underline{r}) \, \Delta M(\underline{r})$$

$$= - C \int d\underline{r} \, \frac{\delta M(\underline{r})}{\delta M(\underline{r}')} \, \Delta M(\underline{r})$$

$$= - C \, \Delta M(\underline{r}')$$

$$\frac{\delta F[M]}{\delta M(\underline{r}')} \stackrel{!}{=} 0 \implies a(T-T_c)\,M^{eq}(\underline{r}) + b\left(M^{eq}(\underline{r})\right)^3 - c\,\Delta M^{eq}(\underline{r}) - h(\underline{r}) = 0$$