

## Moderne Theoretische Physik IIIb 2019

Prof. Dr. Alexander Mirlin  
PD Dr. Igor Gornyi, Dr. Stefan RexLösungen zu Blatt 4  
Besprechung: 24.05.2019

## 1. Fluktuationen und Mermin-Wagner-Theorem (15 + 25 = 40 Punkte)

In der Vorlesung haben wir im Detail die Landau-Theorie mit einem skalaren Ordnungsparameter  $\phi$  besprochen. Eine solche Theorie beschreibt Phasenübergänge, die mit der spontanen Brechung einer diskreten Symmetrie assoziiert sind (z.B. für das Ising-Modell). Es gibt Systeme, in denen der Phasenübergang mit der Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie einhergeht. In dieser Aufgabe betrachten wir ein Beispiel dafür, die entsprechende Landau-Theorie und einige ihrer Konsequenzen.

Betrachten Sie ein  $D$  dimensionales Gitter mit magnetischen Momenten  $\vec{\sigma}_i$ , die gezwungen sind in einer Ebene zu liegen,  $\vec{\sigma}_i = (\sigma_i^x, \sigma_i^y)$ . Der Ordnungsparameter des Systems ist ein zweidimensionaler Vektor  $\vec{m}(\vec{r}) = \langle \vec{\sigma}_i \rangle$ . Bei hohen Temperaturen ist das System in einem paramagnetischen Zustand mit verschwindender mittlerer Magnetisierung. Wenn die Temperatur erniedrigt wird, kann das System in einen ferromagnetischen Zustand übergehen, der die Rotationsinvarianz bricht.

Das Landau-Funktional

$$\mathcal{F}[\vec{m}(\vec{r})] = \int d^D r \left\{ \frac{t}{2} |\vec{m}|^2 + b |\vec{m}|^4 + \frac{K}{2} [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2] \right\}$$

$$\vec{m} = (m_x, m_y), \quad |\vec{m}|^2 = m_x^2 + m_y^2, \quad t = a(T - T_c), \quad a, b, K > 0 \quad (1)$$

wird durch uniforme Ordnungsparameterkonfigurationen minimiert,  $\vec{m}(\vec{r}) = \text{konst.}$  Auf Grund der Rotationssymmetrie können wir  $\vec{m}(r) = (m_0, 0)$  wählen.

- (a) Zeigen Sie, dass für  $T > T_c$  das Landau-Funktional (1) sein Minimum bei  $m_0 = 0$  erreicht, während  $T < T_c$  das Minimum bei  $m_0 = \sqrt{|t|/4b}$  liegt.

Betrachten Sie Fluktuationen des Ordnungsparameters  $\delta m_x$  und  $\delta m_y$  in der symmetriebrochenen Phase,  $T < T_c$ . Bestimmen Sie das Landau-Funktional, das kleine Fluktuationen des Ordnungsparameters in der Gauss'schen Näherung beschreibt.

**Lösung:**

Da zunächst  $\vec{m}$  als räumlich konstant betrachtet wird, folgt für das Landau-Funktional (mit dem Volumen  $V$  des Systems)

$$\mathcal{F}[\vec{m}] = V \left( \frac{t}{2} m_0^2 + b m_0^4 \right). \quad (L1)$$

Damit folgt für Extrema (wobei  $m_0 > 0$  verwendet wurde, da die Richtung von  $\vec{m}$  entsprechend orientiert werden kann)

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial m_0} \right|_{m_0, i} = V m_0 (t + 4b m_0^2) \quad \Leftrightarrow \quad m_{0,0} = 0, \quad m_{0,1} = \sqrt{\frac{-t}{4b}}. \quad (L2)$$

Damit existiert für  $t > 0$  und somit  $T > T_c$  nur die Lösung  $m_0 = 0$ . Für  $T > T_c$  findet sich ein Maximum bei  $m_0 = 0$  und ein Minimum bei

$$m_0 = \sqrt{\frac{|t|}{4b}}.$$

Nun wird stattdessen

$$\vec{m}(r) = \begin{pmatrix} m_0 + \delta m_x(r) \\ \delta m_y(r) \end{pmatrix} \quad (\text{L3})$$

verwendet und in Gleichung (1) eingesetzt. Hierbei werden nur quadratische Terme in  $\delta m_x$  und  $\delta m_y$  beibehalten. Die linearen Terme verschwinden hierbei, da um das Minimum entwickelt wird und dort die Ableitung verschwindet:

$$\begin{aligned} f(\vec{m}(\vec{r})) &= \frac{t}{2} ((m_0 + \delta m_x)^2 + \delta m_y^2) + b ((m_0 + \delta m_x)^2 + \delta m_y^2)^2 \\ &\quad + \frac{K}{2} ((\nabla \delta m_x)^2 + (\nabla \delta m_y)^2) \\ &\approx \frac{t}{2} (m_0^2 + \delta m_x^2 + \delta m_y^2) + b (m_0^4 + 6m_0^2 \delta m_x^2 + 2m_0^2 \delta m_y^2) \\ &\quad + \frac{K}{2} ((\nabla \delta m_x)^2 + (\nabla \delta m_y)^2) \\ &\equiv f_1(\delta m_x, \delta m_y) + f_2(\nabla \delta m_x, \nabla \delta m_y). \end{aligned} \quad (\text{L4})$$

Nun kann mit dem Wert für  $m_0$  weiter vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} m_0^2 &= -\frac{t}{4b} \\ f_1 &= \left(\frac{t}{2} + bm_0^2\right) m_0^2 + \left(\frac{t}{2} + 6bm_0^2\right) \delta m_x^2 + \left(\frac{t}{2} + 2bm_0^2\right) \delta m_y^2 \\ &= -\frac{t^2}{16b} - t\delta m_x^2. \end{aligned} \quad (\text{L5})$$

Somit ergibt sich für das genäherte Landau-Funktional

$$\mathcal{F}[\vec{m}(\vec{r})] = \int d^D r \left\{ -\frac{t^2}{16b} - t\delta m_x(\vec{r})^2 + \frac{K}{2} [(\nabla \delta m_x)^2 + (\nabla \delta m_y)^2] \right\}. \quad (\text{L6})$$

- (b) Mit Hilfe der Fourier-Entwicklung von  $\delta m_y(r)$  zeigen Sie, dass die Korrelationsfunktion  $\langle \delta m_y(0) \delta m_y(r) \rangle$  durch

$$\langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\beta} \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{1}{Kq^2} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (2)$$

gegeben ist. Vergleichen Sie Gl. (2) mit der Korrelationsfunktion der Ordnungsparameterfluktuationen in der skalaren Landau-Theorie, die in der Vorlesung diskutiert wurde.

Analysieren Sie die Konvergenz des Integrals (2) bei kleinen  $\vec{q}$  und zeigen Sie, dass die spontane Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie in  $D \leq 2$  Dimensionen nicht möglich ist (Mermin-Wagner-Theorem).

**Lösung:**

Der Erwartungswert des Korrelators ist gerade gegeben durch

$$\langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{Z} \iint \mathcal{D} \{ \delta m_x(\vec{r}) \} \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) e^{-\beta \mathcal{F}[\vec{m}(\vec{r})]} \quad (\text{L7})$$

$$Z = \iint \mathcal{D} \{ \delta m_x(\vec{r}) \} \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} e^{-\beta \mathcal{F}[\vec{m}(\vec{r})]}, \quad (\text{L8})$$

wobei hier die Integrationen als Pfadintegrale über alle möglichen  $\delta m_y(\vec{r})$  zu verstehen sind.

Hierbei kürzen sich die Beiträge der Integrale über  $\delta m_x$  und damit auch der konstante und der von  $\delta m_x$  abhängige Beitrag in  $\mathcal{F}$ :

$$\langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle = \frac{\int \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \exp(-\beta \mathcal{F}_y)}{\int \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} \exp(-\beta \mathcal{F}_y)} \quad (\text{L9})$$

$$\mathcal{F}_y = \int d^D r \frac{K}{2} (\nabla \delta m_y)^2. \quad (\text{L10})$$

Wir schreiben jetzt  $\delta m_y$  als Fourier-Reihe um:

$$\delta m_y(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{L11})$$

Außerdem ist  $\delta m_y$  reell und der konstante Term ist in  $m_0$  behandelt, weshalb folgt

$$a_{\vec{q}} = a_{-\vec{q}}^*, \quad (\text{L12})$$

$$a_0 = 0. \quad (\text{L13})$$

Somit folgt für  $\mathcal{F}_y$  aus Gleichung (L10) mit dem Volumen  $V$  zusammen mit Gleichung (L12):

$$\frac{K}{2} (\nabla \delta m_y)^2 = -\frac{K}{2} \sum_{\vec{q}, \vec{k}} a_{\vec{q}} a_{\vec{k}} e^{i(\vec{q} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \vec{q} \cdot \vec{k} = \frac{VK}{2} \sum_{\vec{q}} |a_{\vec{q}}|^2 q^2. \quad (\text{L14})$$

Für die Pfadintegrale wird  $\delta m_y$  ebenfalls in der Fourier-Entwicklung verwendet und damit erhält man ein Integral über alle Fourier-Parameter. Darum gilt für den Zähler aus Gleichung (L9) (da die Produkte über  $\vec{q}$  und  $\vec{m}$  über die gleichen Werte gehen):

$$\begin{aligned} & \int \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \exp(-\beta \mathcal{F}_y) \\ &= \int \prod_{\vec{q}} d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) \sum_{\vec{k}, \vec{l}} a_{\vec{k}} a_{\vec{l}} e^{i\vec{l} \cdot \vec{r}} \prod_{\vec{m}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{m}}|^2 m^2\right) \\ &= \int \prod_{\vec{q}} \left\{ d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) \sum_{\vec{k}, \vec{l}} a_{\vec{k}} a_{\vec{l}} e^{i\vec{l} \cdot \vec{r}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{q}}|^2 q^2\right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{L15})$$

Außerdem ist

$$\int d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) a_{\vec{q}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{q}}|^2 q^2\right) = 0. \quad (\text{L16})$$

da das sowohl für den Imaginär- als auch den Realteil einem Mittelwert einer symmetrischen Gaussverteilung entspricht. Daher tragen nur Terme mit  $\vec{l} = \vec{k}$  im Integral bei, alle anderen haben die obige Form.

Somit vereinfacht sich Gleichung (L15) weiter zu

$$\begin{aligned} & \int \mathcal{D} \{ \delta m_y(\vec{r}) \} \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \exp(-\beta \mathcal{F}_y) \\ &= \int \prod_{\vec{q}} d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{q}}|^2 q^2\right). \end{aligned} \quad (\text{L17})$$

Das alles in Gleichung (L9) eingesetzt liefert

$$\begin{aligned} \langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle &= \sum_{\vec{k}} \frac{\int \prod_{\vec{q}} d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) a_{\vec{k}}^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{q}}|^2 q^2\right)}{\int \prod_{\vec{q}} d(\text{Re}(a_{\vec{q}})) d(\text{Im}(a_{\vec{q}})) \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{q}}|^2 q^2\right)} \\ &= \sum_{\vec{k}} \frac{\int d(\text{Re}(a_{\vec{k}})) d(\text{Im}(a_{\vec{k}})) a_{\vec{k}}^2 e^{i\vec{k}\vec{r}} \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{k}}|^2 k^2\right)}{\int d(\text{Re}(a_{\vec{k}})) d(\text{Im}(a_{\vec{k}})) \exp\left(-\beta \frac{VK}{2} |a_{\vec{k}}|^2 k^2\right)}, \end{aligned} \quad (\text{L18})$$

da sich alle Integrationen mit  $\vec{q} \neq \vec{k}$  kürzen lassen. Zudem gilt mit  $\alpha > 0$ :

$$\frac{\int dx x^2 e^{-\alpha x^2}}{\int dx e^{-\alpha x^2}} = \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{L19})$$

$$\int dx x e^{-\alpha x^2} = 0. \quad (\text{L20})$$

Daraus folgt für den Korrelator, wobei Gleichung (L19) sowohl für den quadratischen Imaginär- als auch den Realteil und Gleichung (L20) für den gemischten Term in  $a_{\vec{k}}^2$  verwendet wird:

$$\langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle = \frac{1}{\beta V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{K k^2} = \frac{1}{\beta} \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{1}{K q^2} e^{i\vec{q}\vec{r}}. \quad (\text{L21})$$

Zur Analyse der Konvergenz wird der Korrelator abgeschätzt:

$$\begin{aligned} \langle \delta m_y(0) \delta m_y(\vec{r}) \rangle &\leq \langle \delta m_y(0)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \int \frac{d^D q}{(2\pi)^D} \frac{1}{K q^2} \\ &\propto \int dq q^{D-3}. \end{aligned} \quad (\text{L22})$$

Auf einem Gitter ist der größte Impuls gerade  $\frac{1}{a}$ , wodurch bei  $D > 3$  das Integral konvergiert. Für  $D \leq 2$  allerdings gibt es eine Divergenz am unteren Ende, die nicht gelöst werden kann. Daraus folgt, dass der Ordnungsparameter immer stark vom angesetzten  $(m_0, 0)$  abweicht und daher sich erst gar keine geordnete Phase ausbildet.

Die Aussage des Mermin-Wagner-Theorems ist gerade, dass in  $D \leq 2$  keine langreichweitige Ordnung durch Brechen einer kontinuierlichen Symmetrie entstehen kann.

## 2. Phasenübergänge erster Ordnung:

(15 + 10 = 25 Punkte)

Betrachten Sie ein System, in dem das Freie-Energiedichte-Funktional für den Ordnungsparameter  $\phi$  den kubischen Term enthält:

$$f(\phi) = \frac{t}{2}\phi^2 - v\phi^3 + b\phi^4, \quad (3)$$

wobei  $t = a(T - T_0)$  und  $a, b, v > 0$ .

### Bemerkung:

In dieser Aufgabe diskutieren wir Landau-Theorie für Phasenübergänge erster Ordnung. Ein Beispiel für solchen Übergang ist die Bildung der sogenannten nematischen Phase in Flüssigkristallen. Flüssigkristalle sind Materialien die aus stabförmigen Molekülen bestehen, die eine (langreichweitige) Ordnung in der Orientierung zeigen können ohne in einem festen Zustand zu sein. Der Ordnungsparameter  $\phi = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$  ist ein Maß für die Ordnung in der Orientierung der Moleküle, die den Winkel  $\theta$  relativ zu einer bevorzugten Achse einnehmen. Da es (im Gegensatz zum ferromagnetischen Fall) keine Symmetrie  $\phi \leftrightarrow -\phi$  gibt, müssen wir im Landau-Funktional für den Ordnungsparameter  $\phi$  den kubischen Term in der Entwicklung mitnehmen

- (a) Skizzieren Sie die Freie-Energiedichte als Funktion von  $\phi$  für verschiedene Temperaturen  $T$ . Bestimmen Sie die Übergangstemperatur  $T_c$  und den Wert von  $\phi$  bei  $T = T_c$ .

### Lösung:

Zur Berechnung der kritischen Temperatur werden zunächst die Extremwerte von  $f(\phi)$  betrachtet:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \phi} \right|_{\phi_i} = t\phi_i - 3v\phi_i^2 + 4b\phi_i^3 = 0, \quad (L23)$$

$$\phi_0 = 0, \quad (L24)$$
$$\phi_{\pm} = \frac{3v \pm \sqrt{16ab(T_0 - T) + 9v^2}}{8b}.$$

Oberhalb der kritischen Temperatur ist der Ordnungsparameter per Definition 0, darunter nimmt er endliche Werte an. Dies kann hier gerade dann geschehen, wenn es reelle Lösungen  $\phi_{\pm}$  gibt. Hierbei ist bei  $\phi_+$  (die Lösung mit +) das Minimum immer tiefer als bei  $\phi_-$ . Außerdem gilt immer  $\phi_+ > 0$ . Allerdings muss das Minimum zusätzlich tiefer als das Minimum bei  $\phi_0$  sein. Dies ist der Fall bei

$$f(\phi_+(T), T) < 0 \quad \Rightarrow \quad T_c = \frac{v^2}{2ab} + T_0. \quad (L25)$$

Bei  $T_c$  springt  $\phi$  von 0 auf  $\frac{v}{2b}$ .

Dabei können hier mehrere Bereiche betrachtet werden (s. Abbildung 1):

- $\mathbf{T}_1 = \mathbf{T}_0 + \frac{9v^2}{16ab} < \mathbf{T}$

In diesem Bereich ist nur  $\phi_0$  reell und damit hier das globale Minimum.

- $\mathbf{T}_c < \mathbf{T} \leq \mathbf{T}_1$  Bei der Temperatur  $T_1$  erscheint eine zweite reelle Lösung, die dem Wendepunkt entspricht:  $\phi_{\pm} = \phi_1 = 3v/(8b)$ . Bei tieferen Temperaturen in diesem Bereich, liegt  $\phi_-$  zwischen  $\phi_0$  und  $\phi_+$  und ist damit ein Maximum. Außerdem ist hier noch das Minimum bei  $\phi_0$  tiefer als das bei  $\phi_+$ . Bei der Temperatur  $T_c$  sind die beiden Minima (bei  $\phi_0$  und  $\phi_+$ ) entartet.

- $T_0 < T \leq T_c$

Auch hier ist  $\phi_-$  noch zwischen  $\phi_0$  und  $\phi_+$ , aber das Minimum bei  $\phi_+$  ist jetzt das tiefere. Daher ist das System jetzt in der geordneten Phase ( $\phi \neq 0$ ).

Ein lokales Minimum befindet sich auch weiterhin bei  $\phi_0$ , sodass eine ungeordnete metastabile Phase möglich ist (siehe auch nächsten Aufgabenteil).

- $T \leq T_0$

In diesem Bereich ist weiterhin  $\phi_+$  das globale Minimum. Allerdings ist jetzt das zweite lokale Minimum bei  $\phi_- < 0$ , sodass eine ungeordnete metastabile Phase nicht möglich ist.

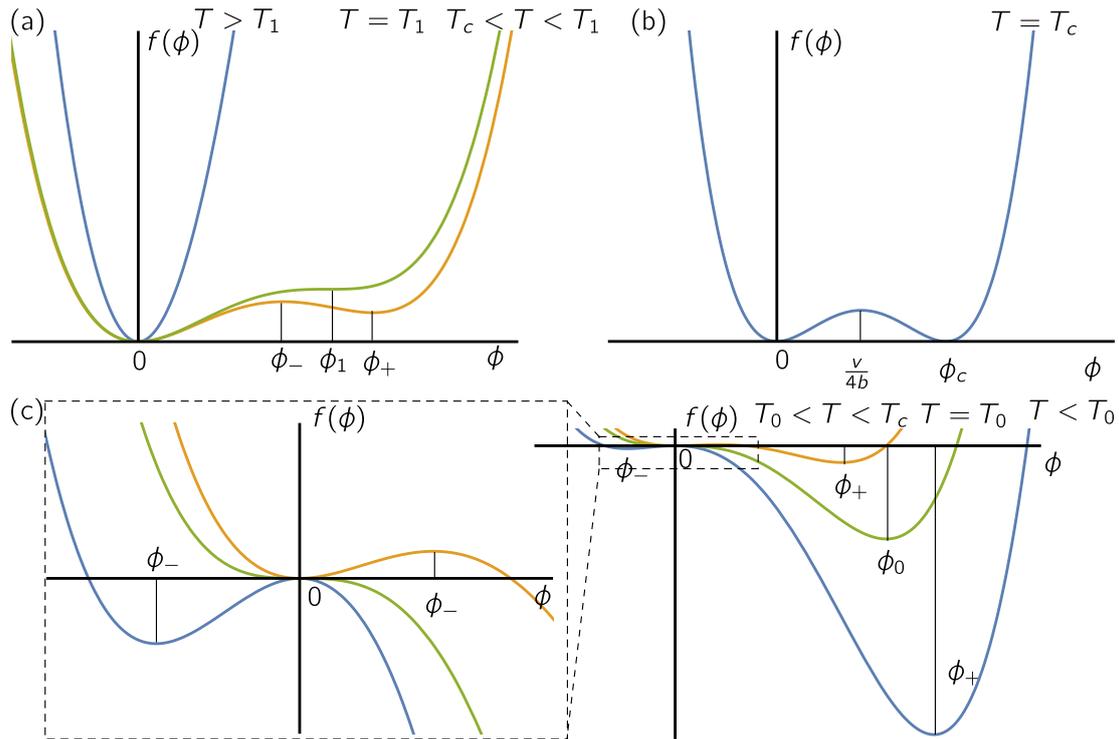


Abbildung 1: Freie Energie für verschiedene Temperaturen.

- (b) Berechnen Sie die Entropie  $S$  für  $T$  unmittelbar oberhalb bzw. unterhalb  $T_c$ . Bestimmen Sie die latente Wärme  $Q_l = T\Delta S$  des Phasenübergangs.

**Lösung:**

Die Entropie kann aus

$$S = - \left( \frac{\partial F(\phi(T), T)}{\partial T} \right)_{V,N} = - \left( \frac{\partial F(\phi)}{\partial \phi} \right)_{V,N,T} \frac{\partial \phi(T)}{\partial T} - \left( \frac{\partial F(\phi, T)}{\partial T} \right)_{V,N,\phi} \quad (\text{L26})$$

bestimmt werden. Da wir uns im Minimum von  $F$  befinden, gilt außerdem:

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} = 0. \quad (\text{L27})$$

Für den Ordnungsparameter wird der jeweilige Wert für den im Minimum (da  $v > 0$  gegeben ist, ist bei  $\phi_{\pm}$  die Lösung mit + das tiefere Minimum) und damit im Gleichgewicht

$$\phi_M = \begin{cases} 0 & \text{wenn } T > T_c, \\ \frac{3v + \sqrt{16ab(T_0 - T) + 9v^2}}{8b} & \text{wenn } T < T_c. \end{cases} \quad (\text{L28})$$

Es gilt:

$$Z = \int d\phi e^{-\beta\mathcal{F}(\phi)}, \quad \mathcal{F}(\phi) = \int d^D r f(\phi(\vec{r})). \quad (\text{L29})$$

Da hier der Ordnungsparameter ortsunabhängig ist, gilt somit mit dem Volumen  $V$  des Systems

$$\mathcal{F}(\phi) = Vf(\phi), \quad Z = \int d\phi e^{-\beta Vf(\phi)}. \quad (\text{L30})$$

Für große Systeme ( $V \rightarrow \infty$ ) kann wie in der Vorlesung eine Sattelpunktsnäherung angewendet werden und die freie Energie ist gerade durch

$$F(T) = \mathcal{F}(\phi_M(T)) \quad (\text{L31})$$

bestimmt. Zusammen mit Gleichungen (3), (L26) und

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\phi} \rightarrow \left.\frac{\partial f}{\partial T}\right|_{\phi_M} = \frac{a}{2}\phi_M^2$$

ergibt sich für die Entropie:

$$S = \begin{cases} 0 & \text{wenn } T > T_c, \\ -\frac{Va \left(3v + \sqrt{16ab(T_0 - T) + 9v^2}\right)^2}{128b^2} & \text{sonst.} \end{cases} \quad (\text{L32})$$

Somit ergibt sich die latente Wärme als

$$Q_l = T_c \left( \lim_{T \rightarrow T_c^+} S - \lim_{T \rightarrow T_c^-} S \right) = \frac{Vav^2}{8b^2} \left( \frac{v^2}{2ab} + T_0 \right). \quad (\text{L33})$$

Auffällig ist hier, dass die Entropie negativ ist. Das liegt daran, dass wir hier nur den  $\phi$  abhängigen Teil der Freien Energie betrachtet haben. Bei vollständiger Betrachtung würde sich noch ein  $T$ -abhängiger Beitrag  $f_N(T)$  ergeben. In der latenten Wärme gibt dieser keinen Beitrag.

(c) **Bonusaufgabe:** (20 Punkte)

Betrachten Sie die räumlichen Fluktuationen des Ordnungsparameters, die durch den Term  $(K/2)|\vec{\nabla}\phi(\vec{r})|^2$  mit  $K > 0$  in der Energiedichte beschrieben werden. Nehmen Sie an, dass die Temperatur des Systems geringfügig unter die Übergangstemperatur gesunken ist, das System sich aber größtenteils noch in der metastabilen ungeordneten Phase befindet. Betrachten Sie ein Tröpfchen mit dem Radius  $R$ , in dessen Innerem bereits die geordnete Phase vorliegt (vergleichbar mit einem Kondensationskeim). Die Grenzschicht

zur ungeordneten Phase an der Oberfläche des Tröpfchens habe die Dicke  $l_0$ . Bestimmen Sie den kritischen Keimbildungsradius  $R_c$ , ab dem sich die geordnete Phase weiter ausbreitet, sowie die Energie eines solchen Keimbildungströpfchens.

**Lösung:**

Wir gehen von einem Tröpfchen der Größe  $R$  in  $D = 3$  mit einer Grenzflächenbreite  $l_0$  aus, wobei sich innerhalb des Tröpfchens die stabile Lösung mit  $\phi = \phi_+$  und außerhalb die metastabile Lösung  $\phi = 0$  befindet. Die Temperatur ist nahe an  $T_c$ , weshalb wir in  $x = T_c - T$  entwickeln können. Der Ordnungsparameter in der geordneten (G) Phase ist gegeben durch

$$\phi_G \simeq \frac{v}{2b} + \frac{a}{3v}x, \quad f_G = f(\phi_G) \simeq -\frac{av^2}{8b^2}x. \quad (\text{L34})$$

In der ungeordneten (U) Phase gilt gerade  $\phi_U = 0$  und somit auch  $f = 0$ .

Die Energie ist dann aufgrund der Rotationssymmetrie gegeben durch

$$F = \frac{4}{3}\pi R^3 f_G + 4\pi \int_R^{R+l_0} dr r^2 f(\phi(r)) = F_I + F_O, \quad (\text{L35})$$

wobei  $F_I$  und  $F_O$  die Beiträge des Inneren (I) bzw. der Oberfläche (O) des Tröpfchens beschreiben.

Um ein geordnetes Tröpfchen innerhalb des ungeordneten Zustandes zu bilden kostet dies Oberflächenenergie. Unter der Annahme einer kontinuierlichen Veränderung des Ordnungsparameters von  $\phi_G$  zu  $\phi_U$  innerhalb der Grenzfläche und für  $l_0 \ll R$  kann die Oberflächenenergie wie folgt approximiert werden:

$$F_O \approx l_0 R^2 \left[ f\left(\frac{\phi_G}{2}\right) + K \frac{\phi_G^2}{l_0^2} \right]. \quad (\text{L36})$$

Hier ist  $l_0 R^2$  das Volumen der Oberfläche, der Term  $K \phi_G^2 / l_0^2$  kommt von  $(\nabla \phi)^2$  und  $f(\phi_G/2) \simeq (v/4)^4 / b^3$  ergibt sich aus den quadratischen und quartischen Termen der freien Energie und beschreibt die zwischen 0 und  $\phi_G$  befindliche Barriere. Wir lassen hier die numerischen Faktoren vor jedem Beitrag in den eckigen Klammern weg.

**Bemerkung:** Man kann beispielsweise einen linearen Verlauf zwischen geordneter und ungeordneter Phase betrachten:

$$\phi(r) = -\left(\frac{r-R}{l_0} - 1\right)\phi_G \Rightarrow \phi(R) = \phi_G, \quad \phi(R+l_0) = \phi_U = 0; \quad (\nabla \phi)^2 = \frac{\phi_G^2}{l_0^2}.$$

Es folgt dann aus Gleichung (L35):

$$F_O \simeq 4\pi l_0 R^2 \left(1 + \frac{l_0}{R}\right) \left[\frac{8}{15}f\left(\frac{\phi_G}{2}\right) + \frac{1}{2}K \frac{\phi_G^2}{l_0^2}\right]. \quad (\text{L37})$$

Dieser Ausdruck besitzt genau die Struktur der Gleichung (L36). Tatsächlich kann das genaue räumliche Profil des Ordnungsparameters (und damit die genauen numerischen Koeffizienten in den beiden Termen) unter Verwendung des Variationsansatzes gefunden werden. Dies würde jedoch den Rahmen dieser Aufgabe sprengen, da es nicht erforderlich ist, die parametrischen Abhängigkeiten von Tröpfchenradius und Energie zu ermitteln.

Da sich  $l_0$  so einstellen wird, dass die Energie minimal wird, muss  $F_O$  nach  $l_0$  minimiert werden. Daher folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_O}{\partial l_0} = 0 &\implies f(\phi_G/2) \sim K \frac{\phi_G^2}{l_0^2}, \\ l_0 &\sim \phi_G \sqrt{\frac{K}{f(\phi_G/2)}} \sim ax \sqrt{\frac{K}{b}}. \end{aligned} \quad (\text{L38})$$

Nach Einsetzen liefert dies

$$\begin{aligned} F &\sim R^3 f_G + R^2 \phi_G \sqrt{K f(\phi_G/2)} \sim -R^3 \frac{av^2}{b^2} x + R^2 \frac{v}{b} \sqrt{\frac{Kv^4}{b^3}} \\ &\sim \frac{R^2 v^2}{b^2} \left[ -Rax + \frac{v\sqrt{K}}{\sqrt{b}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{L39})$$

Für  $R_c$  wird ein Maximum gesucht:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial R} \right|_{R_c} = 0. \quad (\text{L40})$$

Dann gilt außerdem für den Wert von  $R_c$

$$R_c \sim \sqrt{\frac{K}{b}} \frac{v}{a(T_c - T)}. \quad (\text{L41})$$

Für die Freie Energie an dieser Stelle kann diese vor Einsetzen des Radius zunächst in führender Ordnung in  $x$  betrachtet werden:

$$F|_{R_c} \sim F_O|_{R_c} \sim \sqrt{\frac{K}{b^5}} R_c^2 v^3. \quad (\text{L42})$$

Einsetzen des kritischen Radius liefert:

$$F_c \sim \frac{K^{3/2}}{b^{7/2}} \frac{v^5}{a^2(T_c - T)^2}. \quad (\text{L43})$$

### 3. Gekoppelte Ordnungsparameter:

(10 + 25 = 35 Punkte)

In einem ferroelektrischen Kristall entsteht unterhalb einer Übergangstemperatur  $T_c$  eine spontane Verzerrung  $\psi$  der Einheitszelle, verbunden mit einem Dipolmoment  $\vec{P}$ . Das Freie-Energiedichte-Funktional für die beiden Ordnungsparameter  $\eta = |\vec{P}|$  und  $\psi$  lautet

$$f(\eta, \psi) = a(T - T_0)\eta^2 + b\eta^4 + c\eta^6 + d\psi\eta^2 + \frac{g}{2}\psi^2, \quad T_0, a, b, c, d, g > 0.$$

- (a) Bestimmen Sie den Gleichgewichtswert  $\psi = \psi_G$  und damit das Freie-Energiedichte-Funktional  $\tilde{f}(\eta) = f(\eta, \psi_G(\eta))$ . Skizzieren Sie den Verlauf von  $\tilde{f}(\eta)$  für verschiedene Temperaturen  $T$  in drei Fällen:  $\tilde{b} > 0$ ,  $\tilde{b} = 0$  und  $\tilde{b} < 0$ , wobei

$$\tilde{b} = b - \frac{d^2}{2g}.$$

Begründen Sie, dass ein Phasenübergang 1. Ordnung auftreten kann.

**Lösung:**

Der Gleichgewichtswert  $\psi_G$  wird bestimmt durch

$$\left. \frac{\partial f}{\partial \psi} \right|_{\psi_G} = 0 \quad \Rightarrow \quad \psi_G = -\frac{d\eta^2}{g}. \quad (\text{L44})$$

Somit ergibt sich (mit Definition von  $\tilde{b}$  aus der Aufgabe)

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\eta) &= a\eta^2(T - T_0) + \left(b - \frac{d^2}{2g}\right)\eta^4 + c\eta^6 \\ &= a\eta^2(T - T_0) + \tilde{b}\eta^4 + c\eta^6. \end{aligned} \quad (\text{L45})$$

Mögliche Extrema liegen bei

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial \eta} \right|_{\eta_i} &= 2a(T - T_0)\eta + 4\tilde{b}\eta^3 + 6c\eta^5 = 0 \\ \eta_0 &= 0 \end{aligned} \quad (\text{L46})$$

$$\eta_{1/2} = \sqrt{\frac{-\tilde{b} \pm \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c}}. \quad (\text{L47})$$

Hierbei wurde verwendet, dass  $\eta = |\vec{P}| \geq 0$ .

Diese Funktion kann dann abhängig von  $\tilde{b}$  untersucht werden (s. auch Abbildung 2 für Skizzen bei verschiedenen Temperaturen)

- $\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{0}$  Als eventuell reelle Lösungen bleibt nur

$$\eta_1 = \sqrt[4]{\frac{a(T_0 - T)}{3c}}. \quad (\text{L48})$$

Dabei ergibt sich eine von 0 verschiedene Lösung für  $\eta$  ab einer kritischen Temperatur von

$$T_c = T_0. \quad (\text{L49})$$

Der Gleichgewichtswert von  $\eta$  ist dabei stetig, da gerade  $\eta_1 \Big|_{T=T_c} = 0$ . Somit gibt es hier einen Phasenübergang 2. Ordnung.

- $\tilde{\mathbf{b}} < \mathbf{0}$

Hier können beide Lösungen reell sein. Zunächst wird

$$\begin{aligned} 0 &= \tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T_1) \\ T_1 &= T_0 + \frac{\tilde{b}^2}{3ac} \end{aligned} \quad (\text{L50})$$

definiert. Dann können verschiedene Temperaturbereiche untersucht werden

\*  $\mathbf{T}_1 < \mathbf{T}$

Hier existiert nur  $\eta_0$  als reelle Lösung. Somit ist hier das System in der ungeordneten Phase.

\*  $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1$

Hier gibt es zusätzlich mit

$$\eta_{1/2} = \sqrt{\frac{-\tilde{b}}{3c}} \quad (\text{L51})$$

eine weitere Lösung, die durch die doppelte Nullstelle der Ableitung einen Sattelpunkt darstellt. Daher ist hier immer noch bei  $\eta_0$  das globale Minimum.

\*  $\mathbf{T}_0 < \mathbf{T} < \mathbf{T}_1$

In diesem Bereich sind  $\eta_{1/2}$  verschiedene Werte. Dabei ist bei

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{-\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c}} \quad (\text{L52})$$

ein Minimum und bei

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{-\tilde{b} - \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c}} \quad (\text{L53})$$

ein Maximum. Ab einer bestimmten Temperatur (siehe (b)) ist dann das Minimum bei  $\eta_1$  niedriger als das bei  $\eta_0$ . An dieser Stelle springt der Gleichgewichtswert von 0 auf  $\eta_1$ . Daher gibt es hier einen Phasenübergang 1. Ordnung.

\*  $\mathbf{T} \leq \mathbf{T}_0$

Hier ist  $\eta_1$  gegen 0 gegangen und es existiert nur noch ein Maximum bei  $\eta_0$  und ein Minimum bei  $\eta_2$ . Somit ist das System hier in der geordneten Phase.

•  $\tilde{\mathbf{b}} > 0$

Hier kann nur  $\eta_1$  reel sein. Der Übergang zwischen Bereich (I), in dem nur bei  $\eta_0$  ein Extremum ist, und Bereich (II), in dem sowohl bei  $\eta_0$ , als auch bei  $\eta_1$  ein Extremum ist, ist gerade bei

$$0 = -\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T_c)} \quad \Rightarrow \quad T_c = T_0 + \frac{\tilde{b}^2}{4ac}. \quad (\text{L54})$$

In Bereich (I) ist der Gleichgewichtswert von  $\eta$  bei 0. In Bereich (II) ist bei  $\eta_0$  ein Maximum und bei  $\eta_1$  ein Minimum. Daher ist hier  $\eta_1$  der Gleichgewichtswert von  $\eta$ .

Da

$$\eta_1 \Big|_{T=T_c} = 0 \quad (\text{L55})$$

ist, macht der Ordnungsparameter hier keinen Sprung und somit liegt ein Phasenübergang 2. Ordnung vor.

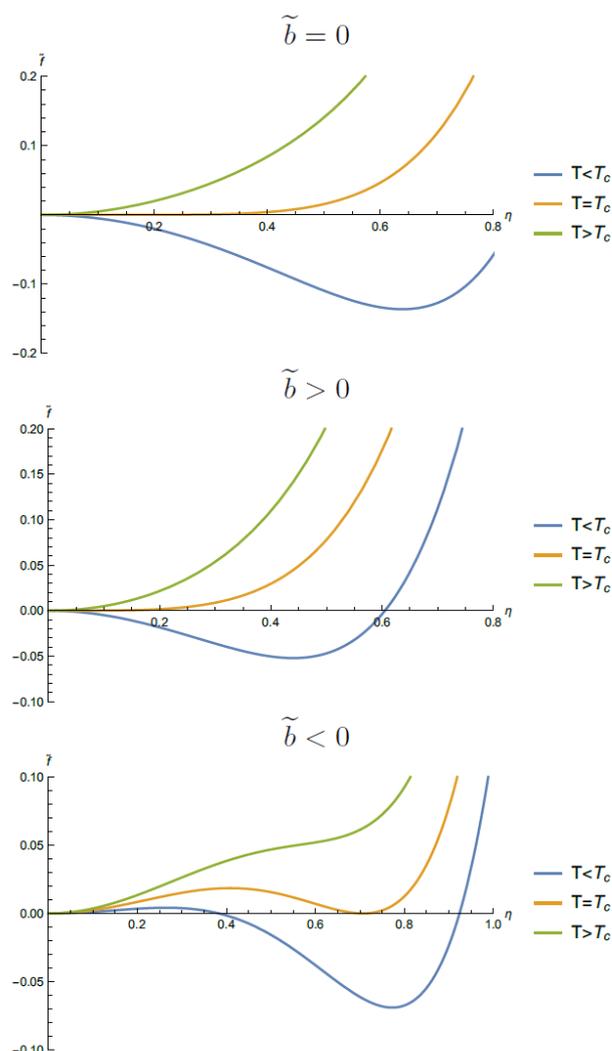


Abbildung 2: Freies-Energiedichte-Funktional für verschiedene Fälle von  $\tilde{b}$  jeweils unter, bei und über der jeweiligen kritischen Temperatur.

- (b) Berechnen Sie die kritische Temperatur  $T_c$ , bei der dieser Übergang stattfindet. Bestimmen Sie näherungsweise  $\eta(T)$  und  $\psi(T)$  in der Nähe von  $T_c$ . Bestimmen Sie die latente Wärme des Übergangs. Berechnen Sie den kritischen Exponenten  $\beta$  in  $\langle \eta \rangle \propto (T_c - T)^\beta$  für den Fall  $\tilde{b} = 0$ .

**Lösung:**

Aus dem vorherigen Aufgabenteil ist bekannt, dass für  $\tilde{b} < 0$  ein Phasenübergang 1. Ordnung existiert. Wie zuvor diskutiert, liegt die kritische Temperatur zwischen  $T_0$  und  $T_1$ . Der Übergang ist gerade dann der Fall, wenn die Minima bei  $\eta_0$  und bei  $\eta_1$  gerade gleich tief sind. Da  $\tilde{f}(\eta_0) = \tilde{f}(0) = 0$  gilt, ist die kritische Temperatur gegeben durch

$$0 = \tilde{f}(\eta_1) \quad \Rightarrow \quad T_c = T_0 + \frac{\tilde{b}^2}{4ac}. \quad (\text{L56})$$

Somit sind die Ordnungsparameter in der Nähe des Übergangs durch

$$\eta(T) = \begin{cases} \sqrt{\frac{-\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c}} & \text{wenn } T < T_c, \\ 0 & \text{wenn } T > T_c, \end{cases} \quad (\text{L57})$$

$$\psi(T) = -\frac{d\eta(T)^2}{g} = \begin{cases} \frac{d\tilde{b} - \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c} & \text{wenn } T < T_c, \\ 0 & \text{wenn } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{L58})$$

Zur Berechnung der latenten Wärme wird zunächst die Entropie berechnet (mit dem gleichen Vorgehen wie in Aufgabe 2. (b)):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N,\eta} = a\eta^2 = \begin{cases} \frac{-\tilde{b} + \sqrt{\tilde{b}^2 + 3ac(T_0 - T)}}{3c} & \text{wenn } T < T_c, \\ 0 & \text{wenn } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{L59})$$

Damit ergibt sich für die latente Wärme:

$$Q_l = T_c \left( \lim_{T \rightarrow T_c^+} S - \lim_{T \rightarrow T_c^-} S \right) = \frac{a\tilde{b}T_c}{2c}. \quad (\text{L60})$$

Nun gilt es noch für  $\tilde{b} = 0$  den kritischen Exponenten zu bestimmen. Dazu wird der Erwartungswert für  $\eta$  betrachtet:

$$\langle \eta \rangle = \frac{1}{Z} \iint d\eta d\psi \eta e^{-\beta \mathcal{F}(\eta, \psi)}. \quad (\text{L61})$$

Hierbei ist wieder der Ordnungsparameter unabhängig vom Ort,

$$\langle \eta \rangle \approx \frac{\iint d\eta d\psi \eta_G e^{-\beta V f(\eta, \psi)}}{\iint d\eta d\psi e^{-\beta V f(\eta, \psi)}} = \begin{cases} \sqrt[4]{\frac{a(T_0 - T)}{3c}} & \text{wenn } T < T_c, \\ 0 & \text{wenn } T > T_c. \end{cases} \quad (\text{L62})$$

Somit folgt für den kritischen Exponenten

$$\beta = \frac{1}{4}. \quad (\text{L63})$$