

III.12. Modelle für die Dynamik von Ordnungsparametern

Frage:

Wie sieht die Dynamik z.B. der Magnetisierung eines Ferromagneten aus, wenn das System aus einem Nichtgleichgewichtszustand in den Gleichgewicht relaxiert

→ "mesoskopische" (hydrodynamische) Gleichung (Dynamik von Mittelwert)

Generelle Überlegung:

- Welche Symmetrien gibt es im System
→ Form der freie-Energie-Funktion (Gleichung-Gleichung)
- Ist der Ordnungsparameter eine Erhaltungsgröße?
 - Wenn ja, dann kommt nur eine Kontinuitätsgleichung zum Vorschein. Anders ausgedrückt: Die gemachte mesoskopische Gf für den Ordnungsparameter muss die Form einer Kontinuitätsgl. haben!

z.B. Teilchendichte (ist Ordnungsparameter z.B. beim Kondensations- oder Entmischungsvorgang)

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$

Teilchenstrom
orts- und zeitabhängige Dichte

- Es gibt auch Ordnungsparameter, die nicht exakt sind, z.B. (Betrag der) Magnetisierung im Ferromagneten, oder Ordnungsgrad im Flüssigkristall
- Gibt es "Pseudo-Kritikpunkte" in der mesoskopischen Bewegung?
 Ursache: "herausgerückte" Freiheitsgrade, mit einer Zeitskala sehr viel kleiner als die des Ordnungsparameters!

Zu dieser Frage haben Hohenberg und Halperin bereits 1977 eine Klassifikation von Bewegungsgleichungen für Ordnungsparameter vorgestellt

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

Neuere Diskussion z.B.

R.C. Desai, R. Kapral

Self-organized and ~~self~~ self-assembled
 Structures (Cambridge, 2009)

Elemente des Klassifikationsschemas

Sei $\phi(r, t)$ der orts- und zeitabhängige Ordnungsparameter

Modell A:

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

↑
↑
↑

Mobilitätskoeffizient
 ↑
↑
↑

Variationsableitung einer freien Energie
 ↑
↑
↑

Rauschen
 ↑
↑
↑

Polynom in ϕ

• Freie Energie: $F = F[\phi] = \int dr (f(\phi(r, t)) + \frac{1}{2}(\nabla\phi)^2)$

↳ beschreibt die Ausdehnung der Interaktion (s. Beispiel Flüssig-Gas-Phasenübergang)

• Zum Rauschen: $\langle \eta(r, t) \rangle = 0$

Zufallszahl

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

- man sieht Korrelation nur für $r=r', t=t'$

Markov-Annahme (kein Gedächtnis)

- Die Stärke des Rauschens ist mit dem Mobilitätskoeffizient M gekoppelt

(Begründung gleich) ⊗

- Modell A enthält keinen Divergenzterm
 \Rightarrow der Ordnungsparameter ϕ ist nicht erhalten!

Begründung von (*)

Betrachte die Einfachheit halber dasselbe Modell mit ortsunabhängigen $\phi = \phi(\epsilon)$

$$\Rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial \epsilon} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi} + \eta(\epsilon) \quad (**)$$

$\underbrace{\frac{\delta F}{\delta \phi}}_{\frac{\partial F}{\partial \phi}} \quad \text{mit } F = \underbrace{f(\phi)}_{\text{Polynom in } \phi}$

Idee: Im Gleichgewicht soll ϕ der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P^{\text{eq}}(\phi) \sim e^{-\beta F(\phi)} \quad \text{genügen!}$$

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\left(\Leftrightarrow \phi^{\text{eq}} \text{ entspricht dem Minimum von } F(\phi) \right)$$

Betrachte zunächst die "Fokker-Planck-Gl." für $P(\phi)$, die zu (**) gehört. Ergebnis (hier ohne Rechnung):

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} P(\phi, \epsilon) = -\frac{\partial}{\partial \phi} \underbrace{\left(-M \frac{\partial F}{\partial \phi} P(\phi, \epsilon) - \frac{T}{z} \frac{\partial}{\partial \phi} P(\phi, \epsilon) \right)}_{J_\phi \text{ "Strom"}}$$

wobei $\langle \eta(\epsilon) \eta(\epsilon') \rangle = T^2 d(\epsilon - \epsilon')$
(und $\langle \eta \rangle = 0$)

gleichzeitiger: $J_\phi = 0$ (und damit $\frac{\partial P}{\partial \epsilon} = 0$)

Man findet: $J_\phi = 0$ genau dann, wenn

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

Vergleiche das mit der Forderung: $- \beta F(\phi)$
 $P^{\text{eq}}(\phi) \sim e$

$$\Rightarrow \beta = \frac{2M}{T}$$

$$\Leftrightarrow T = \frac{2M}{\beta} \quad \text{g.e.d.}$$

Beispiel eines Fluktuation-Dissipations-Theorem

Modell B

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

Ordnungsparameter ist erhalten!

mit $\underline{j}(\underline{r}, t) = -M \nabla \frac{\delta F}{\delta \Phi}$

$\nabla[\Phi]$ hat wieder Ginzburg-Landau Form

Beispiel: $\Phi \hat{=} \text{Teilchendichte}$, Orts- und Zeitabhängig

$$\frac{\delta F}{\delta \Phi} \hat{=} \text{chemisches Potential}$$

Ortsabhängigkeit des chemischen Potentials erzeugt Teilchenstrom!!
($\underline{j} = -M \nabla \frac{\delta F}{\delta \Phi}$)
 \Rightarrow Nichtgleichgewicht!

Spezialfälle:

$\bullet S(\underline{r}, t) = 0$

\Rightarrow Cahn-Hilliard-Theorie

zur Beschreibung des

Phasentrennprozesses

(insbes. spinodale Entmischung)

- Funktion $F[\phi]$ konstruiert durch mikroskopische Dichtefunktionaltheorie (also nicht $F[\phi] = F^{\text{Ginzburg-Landau}}$)
und $M \rightarrow D\phi(x)$

\Rightarrow „dynamische Dichtefunktionaltheorie“
(Mitte der 1990-er Jahre)

Anwendungsbeispiel:

Dynamik in einem Ferromagneten (skalarem Magnetisierungs $M(x,t)$)
dicht am kritischen Punkt

Dynamische Gleichung (Modell A)

$$\frac{\partial}{\partial t} M(x,t) = -\lambda \underbrace{\frac{\delta F[M]}{\delta M(x,t)}}_{\text{Relaxationsterm}} + \underbrace{\eta(x,t)}_{\text{Rauschterm}}$$

λ : Mobilitätskoeffizient
(Relaxationskoeffizient)

Rauschterm
("Korrelationswert")
Freiheitsgrade!
hier: Phononen
 \hookrightarrow nicht konstante
(stochastische) Stärke!

hier:

$$F[M] = \int dx \left(\underbrace{\frac{a}{2}(T-T_c)}_{\text{Kritische Temperatur}} M^2 + \frac{b}{4} M^4 + \frac{c}{2} (\nabla M)^2 \right)$$

positiv

Das statistische Gewicht einer Konfiguration $M(\underline{r})$ ist durch $e^{-\beta F[M]}$ gegeben

\Rightarrow die wahrscheinlichste Konfiguration aus

$$\frac{\delta F}{\delta M} \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{Euler-Lagrange})$$

$$\Rightarrow a(T - T_c)M + bM^3 - c\Delta M = 0$$

Einsetzen der linken Seite in die "Relaxationsgleichung"

$$\frac{\partial}{\partial t} M(\underline{r}, t) = -\lambda \left(a(T - T_c)M(\underline{r}, t) + b(M(\underline{r}, t))^3 - c\Delta M(\underline{r}, t) \right) + \eta(\underline{r}, t)$$

jeder 2 Schritte

- vernachlässige kubische (und höhere) Terme!
 $\hat{=}$ wir sind der dicht (unterhalb) T_c

\Rightarrow Gleichung wird linear

• Fouriertransformation

$$\begin{aligned} \tilde{M}(\underline{k}, t) &= \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} M(\underline{r}, t) \\ \tilde{\eta}(\underline{k}, t) &= \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \eta(\underline{r}, t) \end{aligned}$$

Umkehrung: $M(\underline{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\underline{k} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}} \tilde{M}(\underline{k}, t)$

$$\Delta M(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\underline{k}' \underline{k}'^2 e^{i\underline{k}' \cdot \underline{r}} \tilde{M}(\underline{k}')$$

\Rightarrow Fouriertransformierte Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{M}(\underline{k}, t) = -\lambda (a(T-T_c) \tilde{M}(\underline{k}, t) + c\underline{k}^2 \tilde{M}(\underline{k}, t)) + \tilde{\eta}(\underline{k}, t)$$

lineare, gewöhnliche Differentialgleichung für $\tilde{M}(\underline{k}, t)$ (stochastische)

Lösung für eine bestimmte Realisierung des Rauschens

$$\tilde{M}(\underline{k}, t) = \tilde{M}(\underline{k}, 0) e^{-\gamma_{\underline{k}} t} + e^{-\gamma_{\underline{k}} t} \int_0^t dt' e^{\gamma_{\underline{k}} t'} \tilde{\eta}(\underline{k}, t')$$

mit $\gamma_{\underline{k}} = \lambda (a(T-T_c) + c\underline{k}^2)$

Mittlere Magnetisierung (Mittelung über das Ensemble!)

$$\begin{aligned} \langle \tilde{M}(\underline{k}, t) \rangle &= \langle \tilde{M}(\underline{k}, 0) \rangle e^{-\gamma_{\underline{k}} t} \\ &+ e^{-\gamma_{\underline{k}} t} \int_0^t dt' e^{\gamma_{\underline{k}} t'} \underbrace{\langle \tilde{M}(\underline{k}, t') \rangle}_{\text{Null!}} \\ &= \langle \tilde{M}(\underline{k}, 0) \rangle e^{-\gamma_{\underline{k}} t} \end{aligned}$$

Man sieht also: Ausgehend vom Anfangswert bei $t=0$ ~~hier~~ läuft die Magnetisierung mit der Relaxationszeit

$$\tau = \frac{1}{\gamma_{\underline{k}}} \text{ ab}$$

(zeitliche) Korrelationsfunktion ("Dynamische Korrelationsfunktion")

aus \textcircled{B} :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{M}(\underline{k}, t) \tilde{M}(\underline{k}, t') \rangle &= \\ \frac{2 \chi_{\underline{k}} T}{2\gamma} e^{-\gamma_{\underline{k}} (t-t')} &+ e^{-\gamma_{\underline{k}} (t+t')} \langle (M(\underline{k}, 0))^2 \rangle \end{aligned}$$

$$\left(\frac{-2 \lambda k_B T}{2\gamma_H} \right)$$

Das heißt

Kulthof-Dissipationskon

$$\langle \tilde{\eta}(k, t) \tilde{\eta}(k, t') \rangle = 2 \lambda k_B T \delta(k-k') \delta(t-t')$$

Beachte..

Da 2-Term auf der rechten Seite verschwindet, wenn man beachtet, dass $\langle (M(k, 0))^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma_H}$!

fluctuation-dissipation!

⇒ Ergebnis

$$\begin{aligned} \langle \tilde{M}(k, t) \tilde{M}(k, t') \rangle \\ = \frac{k_B T}{\gamma_H} e^{-\gamma_H (|t-t'|)} \end{aligned}$$

Die zeitlichen Korrelationen zerfallen in der Nähe des kritischen Punktes exponentiell mit der Relaxationszeit.

$$\tau = \frac{1}{\gamma_H} = \frac{1}{\lambda(a(T-T_c) + ck^2)}$$

⇒ bei festem $k = |k|$ wächst die Relaxationszeit

für $T \rightarrow T_c$ drastisch an !!

Insbesondere: $T \rightarrow T_c, \kappa \rightarrow 0$

$\Rightarrow \tau \rightarrow \infty$

„critical slowing down“