

LÖSUNGSVORSCHLAG ZUM ÜBUNGSBLATT NR.12

Aufgabe 1

a.)

Wenn wir bis zur Ordnung \bar{m}^4 entwickeln möchten, benötigen wir die Entwicklung des Sinushyperbolicus bis zur Ordnung x^5

$$\sinh(x) = x + \frac{1}{6}x^3 + \frac{1}{120}x^5 + \mathcal{O}(x^7). \quad (1)$$

Außerdem brauchen wir die Entwicklung von $\ln(\sinh(x))$. Mit

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \mathcal{O}(x^3), \quad (2)$$

folgt dann:

$$\begin{aligned} \ln(\sinh(x)) &= \ln \left\{ x \left(1 + \frac{1}{6}x^2 + \frac{1}{120}x^4 + \mathcal{O}(x^6) \right) \right\} = \\ &= \ln(x) + \frac{1}{6}x^2 + \frac{1}{120}x^4 + \mathcal{O}(x^6) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{6}x^2 + \mathcal{O}(x^4) \right)^2 + \mathcal{O}(x^6) = \\ &= \ln(x) + \frac{1}{6}x^2 - \frac{1}{180}x^4 + \mathcal{O}(x^6). \end{aligned} \quad (3)$$

Setzen wir $zJ/(k_B T) \equiv r$, ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \ln(Z_1) &= \ln \left\{ \sinh \left(r \frac{2S+1}{2} \bar{m} \right) \right\} - \ln \left\{ \sinh \left(\frac{r}{2} \bar{m} \right) \right\} \approx \\ &\approx \ln \left(r \frac{2S+1}{2} \bar{m} \right) + \frac{1}{6} \left(r \frac{2S+1}{2} \bar{m} \right)^2 - \frac{1}{180} \left(r \frac{2S+1}{2} \bar{m} \right)^4 \\ &\quad - \ln \left(\frac{r}{2} \bar{m} \right) - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{2} \bar{m} \right)^2 + \frac{1}{180} \left(\frac{r}{2} \bar{m} \right)^4 = \\ &= \ln(2S+1) + \frac{1}{6} \left[\left(\frac{2S+1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right] r^2 \bar{m}^2 - \frac{1}{180} \left[\left(\frac{2S+1}{2} \right)^4 - \frac{1}{16} \right] r^4 \bar{m}^4. \end{aligned} \quad (4)$$

Wir vereinfachen nun die Ausdrücke mit den Spins noch weiter

$$\left(\frac{2S+1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} = S^2 + S + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} = S(S+1), \quad (5)$$

$$\left(\frac{2S+1}{2} \right)^4 - \frac{1}{16} = \underbrace{\left[\left(S + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]}_{S(S+1)+1/2} \underbrace{\left[\left(S + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right]}_{S(S+1)} = S(S+1) \left[S(S+1) + \frac{1}{2} \right]. \quad (6)$$

Mit diesen ganzen Vorbetrachtungen folgt das Funktional zu

$$\begin{aligned} F(\bar{m}) &= N \left\{ \frac{1}{2} zJ \bar{m}^2 - k_B T \ln(Z_1) \right\} = \\ &= N zJ \left\{ \frac{1}{2} \bar{m}^2 - \frac{k_B T}{zJ} \ln(2S+1) - \frac{1}{6} \frac{zJ}{k_B T} S(S+1) \bar{m}^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{180} \left(\frac{zJ}{k_B T} \right)^3 S(S+1) \left[S(S+1) + \frac{1}{2} \right] \bar{m}^4 \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Nun schauen wir uns den Term $\sim \bar{m}^2$ an und bringen diesen auf die gewünschte Form

$$\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \frac{zJ}{k_B T} S(S+1) = \frac{1}{2} \left(\frac{T - \frac{zJ}{3k_B} S(S+1)}{T} \right) \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{T - T_N}{T} \right), \quad T_N = \frac{zJ}{k_B} \frac{S(S+1)}{3}. \quad (8)$$

Weiter gilt dann:

$$F(\bar{m}) = NzJ \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{T - T_N}{T} \right) \bar{m}^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \ln(2S+1) + \frac{1}{180} \left(\frac{zJ}{k_B T} \right)^3 S(S+1) \left[S(S+1) + \frac{1}{2} \right] \bar{m}^4 \right\}. \quad (9)$$

Wir betrachten das Ganze in der Nähe des Phasenübergangs, also bei der Sprungtemperatur T_N . Damit können wir überall T durch T_N ersetzen (aber natürlich nicht bei der Differenz $T - T_N$):

$$F(\bar{m}) = NzJ \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{T - T_N}{T_N} \right) \bar{m}^2 + \frac{1}{4} b \bar{m}^4 - \frac{1}{3} S(S+1) \ln(2S+1) \right\}, \quad (10)$$

mit

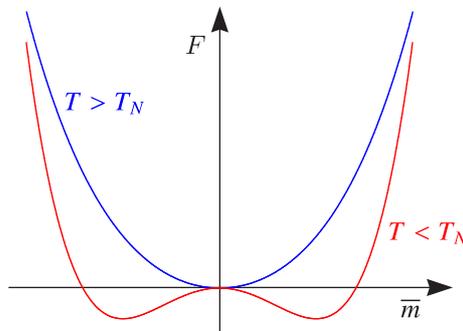
$$b = \frac{1}{45} \left(\frac{zJ}{k_B T_N} \right)^3 S(S+1) \left[S(S+1) + \frac{1}{2} \right] = \frac{1}{45} \cdot \frac{27}{S^3(S+1)^3} \cdot S(S+1) \left[S(S+1) + \frac{1}{2} \right] = \frac{3}{5} \frac{S(S+1) + \frac{1}{2}}{S^2(S+1)^2}. \quad (11)$$

b.)

Für $T > T_N$ besitzt F die Form

$$F(\bar{m}) = B\bar{m}^4 + A\bar{m}^2 + C, \quad A > 0, \quad (12)$$

es handelt sich dabei also um eine nach oben geöffnete Parabel vierten Grades mit einem globalen Minimum bei $\bar{m} = 0$. Für $T < T_N$ ist jedoch $A < 0$ und damit wird das Minimum bei $\bar{m} = 0$ zu einem Maximum und es entstehen zwei entartete Minima bei Werten $\bar{m} \neq 0$:



Was man nun sucht, sind die Minima des Landau-Funktionals (Funktional der freien Energie) und zwar bei konstant gehaltener Temperatur:

$$\left. \frac{\partial F(\bar{m})}{\partial \bar{m}} \right|_T = NzJ \left[\left(\frac{T - T_N}{T_N} \right) \bar{m} + b\bar{m}^3 \right] \stackrel{!}{=} 0. \quad (13)$$

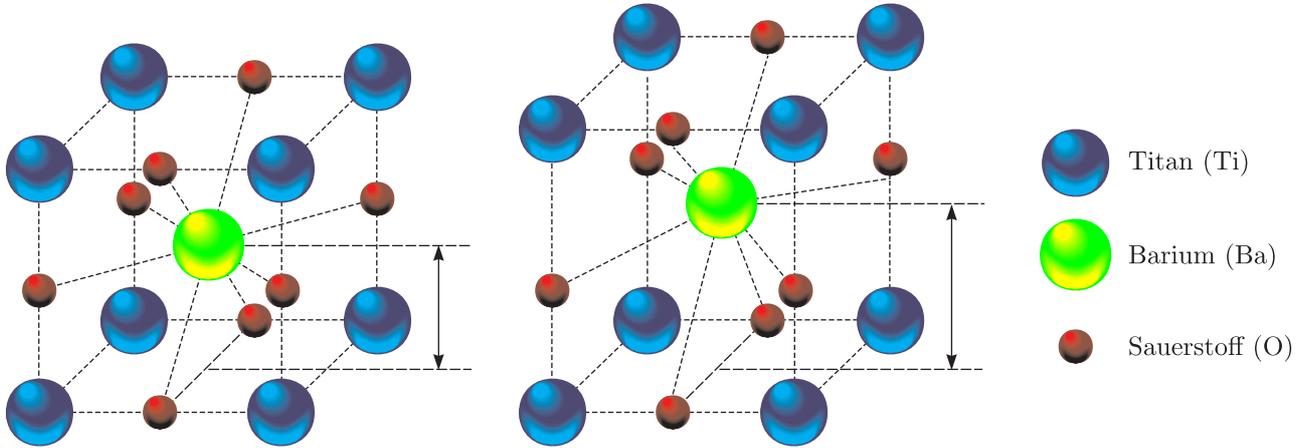
Schon aus dem Schaubild erkennen wir, dass es für $T > T_N$ nur die Lösung $\bar{m} = 0$ gibt. Für $T < T_N$ ist die Situation jedoch anders; dann gibt es zwei zusätzliche Extrempunkte bei

$$\bar{m}(T) = \pm \sqrt{\frac{T_N - T}{bT_N}}. \quad (14)$$

Der Parameter \bar{m} (Ordnungsparameter) verschwindet also unterhalb von T_N und steigt ab T_N proportional zur Wurzel aus der Temperaturdifferenz $T - T_N$ an. Aus dieser charakteristischen Änderung von \bar{m} an einer Temperatur T_N ist ein Phasenübergang (und zwar zweiter Ordnung) ersichtlich. Ist \bar{m} die mittlere Magnetisierung, so bedeutet dies, dass unterhalb von T_N eine spontane mittlere Magnetisierung \bar{m} existiert, die bei Temperaturen $> T_N$ zerstört wird.

Aufgabe 2

Charakteristisch für ferroelektrische Kristalle ist, dass sie unterhalb einer gewissen Sprungtemperatur T_c ein permanentes Dipolmoment \mathbf{P} aufweisen und zwar auch ohne äußeres elektrisches Feld. Die Vorsilbe „Ferro“ hat in diesem Falle nichts mit Eisen zu tun, sondern besagt einfach, dass es sich um ein analoges Phänomen wie der Ferromagnetismus handelt, bei dem unterhalb einer Sprungtemperatur ein permanente Magnetisierung ohne äußeres magnetisches Feld auftritt. Ferroelektrische Eigenschaften rühren von einer Verzerrung der Einheitszelle her, indem sich einige Ionen gegenüber anderen verschieben. Dies passiert beispielsweise in BaTiO_3 :



Unterhalb T_c geht die kubische Einheitszelle in eine tetragonale Einheitszelle wieder und es verschiebt sich zusätzlich das zentrale Ba^{2+} -Ion gegenüber den anderen, womit die Ladungsschwerpunkte der Ionen nicht mehr zusammenfallen. Obwohl die Gesamtladung der Atome der Elementarzelle nach wie vor verschwindet, bildet sich aufgrund der Verzerrung jedoch ein Dipolmoment aus. Diese Verzerrung wird bei Temperaturen oberhalb der Sprungtemperatur zerstört und der Kristall geht in den paraelektrischen Zustand (ohne permanentes Dipolmoment) über.

Ein solches Verhalten lässt sich durch ein Landaufunktional $F(\eta(T), \gamma(T), T)$ der freien Energie beschreiben. Das Ganze ist ein Funktional, weil es von den sogenannten Ordnungsparametern $\eta(T)$ und $\gamma(T)$ abhängt und diese sind selbst wieder Funktionen. (Mathematisch gesehen ist ein Funktional eine Abbildung von einem Funktionenraum auf einen Körper K . In diesem Fall wird der Funktionenraum von den Ordnungsparametern η und γ aufgespannt und der Körper ist die Menge der reellen Zahlen \mathbb{R} .) Physikalisch möchte man mit einem solchen Funktional Phasenübergänge beschreiben, die bei einer sogenannten Übergangstemperatur (oder auch kritischen Temperatur) T_c stattfinden. Die Ordnungsparameter sind Größen, welche sich charakteristisch bei einem Phasenübergang ändern. In diesem Falle sind die Ordnungsparameter die Verzerrung γ der Einheitszelle und das Betragsquadrat η des Dipolmoments \mathbf{P} , weil genau diese Größen charakteristisch sind zur Beschreibung des ferroelektrischen Verhaltens. Im Gleichgewicht wird ein System sich in einem Minimum der freien Energie aufhalten; also ist das Landaufunktional bezüglich dieser zu minimieren. Die Ordnungsparameter selbst sind durch Angabe des Funktionals eindeutig bestimmt. Was man nicht bestimmen kann, ist beispielsweise die Richtung, in welche der Vektor des Dipolmoments zeigt. Diese kann durch ein äußeres elektrisches Feld vorgegeben worden sein oder auch durch zufällige Fluktuationen des Systems.

a.)

Wir gehen vom Landau-Funktional der freien Energie aus:

$$F(\eta, \gamma) = a(T - T_0)\eta + b\eta^2 + c\eta^3 + d\gamma\eta + \frac{g}{2}\gamma^2. \quad (15)$$

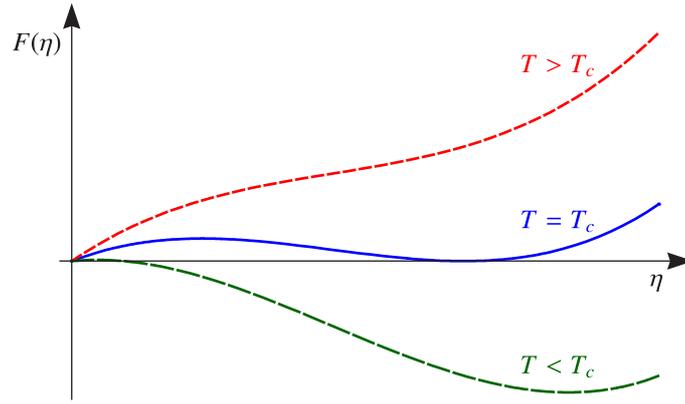
Um γ im Gleichgewicht zu bestimmen, müssen wir die freie Energie bezüglich γ minimieren:

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma} = d\eta + g\gamma \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \gamma = -\frac{d\eta}{g}. \quad (16)$$

Diese Gleichung setzen wir nun in die freie Energie ein und eliminieren damit γ :

$$F(\eta) = a(T - T_0)\eta + b\eta^2 + c\eta^3 - \frac{d^2}{g}\eta^2 + \frac{d^2}{2g}\eta^2 = a(T - T_0)\eta - \underbrace{\left(\frac{d^2}{2g} - b\right)}_{\equiv \tilde{b}}\eta^2 + c\eta^3. \quad (17)$$

Wir zeichnen diese Funktion für verschiedene Temperaturen T , indem wir für die Parameter a , \tilde{b} , c und T_0 Werte einsetzen. Dabei ergibt sich folgendes Verhalten:



Befindet sich T oberhalb einer charakteristischen (bisher noch unbekannt) Übergangstemperatur T_c , so besitzt die freie Energie ein globales Minimum und zwar beim Randwert $\eta = 0$. Das System wird im Gleichgewicht also einen Zustand mit Ordnungsparameter $\eta = 0$ bevorzugen. Nähert man sich jedoch von oben her der Übergangstemperatur an, so biegt sich der rechte Ast der Funktion immer weiter nach unten, bis bei $T = T_c$ schließlich bei einem weiteren $\eta \neq 0$ (!) ein weiteres Minimum entsteht, dessen Funktionswert dem Minimum bei $\eta = 0$ entspricht. Für $T < T_c$ biegt sich der Ast weiter nach unten und das Minimum bei $\eta \neq 0$ wird zu einem globalen Minimum. Das bedeutet, dass sich für $T < T_c$ das System bevorzugt in einem Zustand mit einem Ordnungsparameter $\eta \neq 0$ aufhalten wird. Das bedeutet nichts anderes als dass es eine spontane Polarisation des ferroelektrischen Kristalls geben wird, sobald die Temperatur unterhalb T_c sinkt.

b.)

Wir möchten nun diese Übergangstemperatur T_c bestimmen. Dazu wird das Funktional

$$F(\eta) = a(T - T_0)\eta + \tilde{b}\eta^2 + c\eta^3, \quad (18)$$

bezüglich η minimiert:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = a(T - T_0) - 2\tilde{b}\eta + 3c\eta^2 \stackrel{!}{=} 0. \quad (19)$$

Hieraus ergeben sich die beiden Extremwerte

$$\eta_{\pm} = \frac{2\tilde{b} \pm \sqrt{4\tilde{b}^2 - 12ac(T - T_0)}}{6c} = \frac{\tilde{b}}{3c} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{3ac}{\tilde{b}^2}(T - T_0)} \right]. \quad (20)$$

Darüber hinaus gilt

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} \right|_{\eta=\eta_{\pm}} = -2\tilde{b} + 6c\eta_{\pm} = \pm 2\tilde{b} \sqrt{1 - \frac{3ac}{\tilde{b}^2}(T - T_0)}, \quad (21)$$

also ist η_+ ein Minimum und η_- ein Maximum. Das Maximum der freien Energie ist uninteressant für unsere Betrachtungen, weil sich das System im Gleichgewicht in einem Minimum der freien Energie befinden wird. Die Übergangstemperatur T_c für den Phasenübergang bestimmen wir aus der Tatsache, dass bei T_c die freie Energie am Randwert $\eta = 0$ und am Minimum $\eta = \eta_+$ übereinstimmen:

$$F(\eta_+) = F(\eta = 0) = 0 \Rightarrow (a(T - T_0) - \tilde{b}\eta_+ + c\eta_+^2)\eta_+ \stackrel{!}{=} 0. \quad (22)$$

Die Lösung $\eta_+ = 0$ besitzt keine Bedeutung. Am Geschicktesten ist es, η_+ nach $(T - T_0)$ aufzulösen und in (22) $(T - T_0)$ durch η_+ zu ersetzen.

$$6c\eta_+ = 2\tilde{b} + \sqrt{4\tilde{b}^2 - 12ac(T - T_0)}, \quad (23a)$$

$$\Rightarrow 4\tilde{b}^2 - 12ac(T - T_0) = (6c\eta_+ - 2\tilde{b})^2 = 36c^2\eta_+^2 - 24\tilde{b}c\eta_+ + 4\tilde{b}^2, \quad (23b)$$

$$\Rightarrow T - T_0 = -\frac{3c}{a}\eta_+^2 + \frac{2\tilde{b}}{a}\eta_+. \quad (23c)$$

Also erhalten wir

$$F(\eta_+) = -3c\eta_+^2 + 2\tilde{b}\eta_+ - \tilde{b}\eta_+ + c\eta_+^2 = -2c\eta_+^2 + \tilde{b}\eta_+ \Rightarrow \boxed{\tilde{b} = 2c\eta_+}. \quad (24)$$

und dies können wir nach T_c auflösen:

$$\tilde{b} = \frac{2\tilde{b}}{3} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{3ac}{\tilde{b}^2}(T - T_0)} \right] \Rightarrow T - T_0 = \frac{\tilde{b}^2}{4ac} \Rightarrow \boxed{T_c = T_0 + \frac{\tilde{b}^2}{4ac}}. \quad (25)$$

Oberhalb der Übergangstemperatur verschwindet der Ordnungsparameter, also gilt $\eta(T) = 0$ für $T = T_c + \delta$. Kurz unterhalb dagegen, also für $T = T_c - \delta$ gilt jedoch $\eta(T)|_{T_c - \delta} = \eta_+(T_c)$, also können wir den Verlauf von $\eta(T)$ nahe bei $T = T_c$ durch eine Heavisidesche Sprungfunktion charakterisieren:

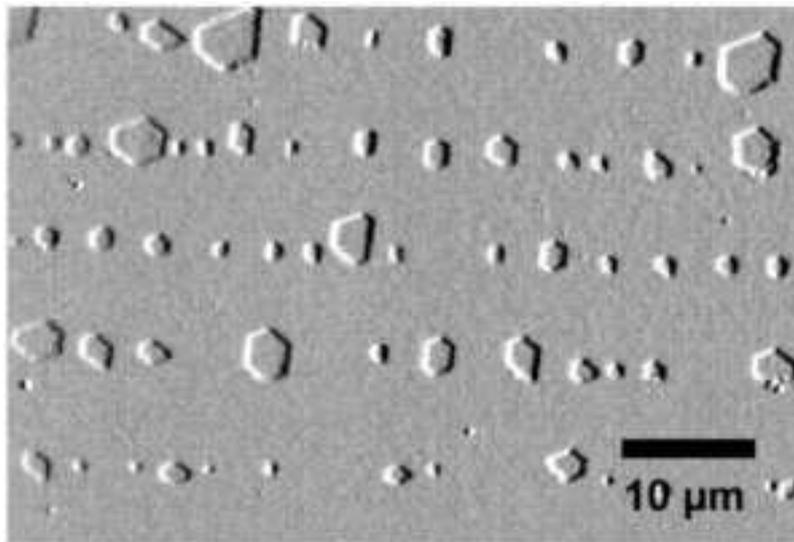
$$\eta(T)|_{T \approx T_c} = \eta_+(T_c)\theta(T_c - T) = \boxed{\frac{\tilde{b}}{2c}\theta(T_c - T)}. \quad (26)$$

Der Verlauf von $\gamma(T)$ ist analog, weil γ direkt von η abhängt:

$$\gamma = -\frac{d}{g}\eta \Rightarrow \boxed{\gamma(T)|_{T \approx T_c} = -\frac{d\tilde{b}}{2cg}\theta(T_c - t)}. \quad (27)$$

Ein solches Verhalten, nämlich dass die Ordnungsparameter an der Übergangstemperatur T_c unstetig sind, ist charakteristisch für einen Phasenübergang erster Ordnung. Läuft der Übergang dagegen stetig ab, so handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch der Begriff der spontanen Symmetriebrechung. Oberhalb der Übergangstemperatur ist der Einheitszelle symmetrisch aufgebaut; weder gibt es eine Verzerrung noch ein Dipolmoment. Wird T_c jedoch unterschritten, wird die Einheitszelle verzerrt und die Ionen verschoben sich, was zu einem gewissen Grad die vorhanden gewesene Symmetrie zerstört, ebenso weil jetzt durch das permanente Dipolmoment eine bestimmte Richtung im Raum ausgezeichnet ist. Das Ganze ist analog zum Ferromagnetismus, wo die magnetischen Feldlinien in den Domänen mit permanenter Magnetisierung (den sogenannten Weißschen Bezirken) eine Richtung im Raum vorgeben. Welche Richtung das genau ist, folgt nicht aus der Theorie, sondern durch zufällige Fluktuationen, also spontan. Deshalb spricht man auch von spontaner Symmetriebrechung. Die mittlere Ausrichtung in allen Domänen hebt sich gerade weg; indem man jedoch ein äußeres Feld anlegt, können alle Domänen gleichartig ausgerichtet werden. Im folgenden Bild (Quelle: www.photonik.uni-bonn.de/images/) wurden solche Domänen in einem ferroelektrischen Kristall durch chemisches Ätzen und mittels eines Rasterkraftmikroskops sichtbar gemacht:



Analog zum Ferromagneten sind bei ferroelektrischen Stoffen Hystereseschleifen möglich und zwar von der Polarisation $|\mathbf{P}|$ in Abhängigkeit von der äußeren elektrischen Feldstärke E .

c.)

Die latente Wärme ist die Wärmemenge, welche bei einem Phasenübergang erster Ordnung frei wird. Die Entropie selbst macht am Phasenübergang einen Sprung; damit ist die latente Wärme durch

$$Q_l = T\Delta S, \quad \Delta S = S(T = T_c + \delta) - S(T = T_c - \delta) \equiv S_> - S_<, \quad (28)$$

zu berechnen. Ebenso dieses Verhalten ist wieder bezeichnend für einen Phasenübergang erster Ordnung. Wir berechnen die Entropie wie gewohnt durch Ableiten der freien Energie nach der Temperatur. Man muss jedoch beachten, dass auch η von der Temperatur abhängt; schließlich wird $F(T, \eta(T))$ erst dann minimal, wenn der Gleichgewichtswert für $\eta(T)$ eingesetzt wird. Also gilt:

$$S = -\frac{\partial F(T, \eta(T))}{\partial T} = -\frac{\partial F}{\partial \eta} \bigg|_T \frac{\partial \eta}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T} \bigg|_{\eta}. \quad (29)$$

Wir müssen nun erneut unterscheiden, ob wir uns ober- oder unterhalb der Sprungtemperatur befinden.

- 1.) $T = T_c + \delta$: Hier verschwindet der Ordnungsparameter $\eta(T)$ und zwar für alle $T > T_c$. Dann verschwindet das komplette Landau-Funktional und für alle $T > T_c$ und somit sind auch die Ableitungen gleich Null. Damit ist die Entropie oberhalb der Sprungtemperatur gleich Null: $S_> = 0$.
- 2.) $T = T_c - \delta$: Hier nimmt der Ordnungsparameter den berechneten minimalen Wert $\eta_+(T)$ an:

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} \bigg|_T = \frac{\partial F}{\partial \eta} \bigg|_{\eta_+} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial T} \bigg|_{\eta=\eta_+} = a\eta_+. \quad (30)$$

Also gilt $S_< = -a\eta_+(T_c)$. (Die Entropie ist hier negativ, was jedoch kein Problem ist, da physikalisch sowieso nur Entropiedifferenzen wichtig sind.) Mit $\eta_+(T_c) = \tilde{b}/(2c)$ ergibt sich dann:

$$Q_l = T_c(S_> - S_<) = \boxed{T_c \frac{\tilde{a}\tilde{b}}{2c}}. \quad (31)$$