

Wsk: Anwendung der DSFT auf spinodale Entmischung

$$\frac{\partial \hat{\varphi}(k,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \hat{\varphi}(k,t) - D \rho_b \nabla^2 \int dk' c^0(k-k'; \rho_b) \hat{\varphi}(k',t)$$

Dickelkultivaria

$$\hat{\varphi}(k,t) = \varphi(k,t) - \rho_b$$

lineare Gl. !

Fouriertransformation $\frac{\partial \bar{\varphi}(k,t)}{\partial t} = R(k) \bar{\varphi}(k,t)$, $k = (k_x)$

$$\Rightarrow \bar{\varphi}(k,t) = \bar{\varphi}(k,t=0) e^{R(k)t}$$

$\Rightarrow R(k)$ ist „Wachstumsrate“

$$R(k) = -Dk^2(1 - \rho_b c(k))$$

$$R(k) = -Dk^2 \frac{1}{S(k)}$$

Im thermodyn. instabilen Gebiet gibt es k -Werte, bei denen $R(k) > 0$

\Rightarrow spinodale Entmischung!

Max. von $R(k) \Rightarrow$ „dominante Wellenzahl“

k_{max}

\Rightarrow dominante Länge im Ortsraum.

$$\lambda \sim \frac{1}{k_{max}} \quad (\text{Änderung der Domänen})$$

Nachbemerkung zur eigenfiktiven Berechnung von $c(k) \Big|_{\rho_b}$ bzw. $S(k)$ im thermodyn. instabilen Gebiet (d.h. innerhalb der Spinodale)

typischer Ansatz:

Mean-field-artiger Ausdruck für die (Zweitkanten-)direkte Korrelationsfunktion

im Ortsraum: $c(r) \Big|_{\rho_b} = \underbrace{c^{HS}(r)}_{\text{Hard sphere}} - \beta u^{att}(r)$ abstrakter Anteil des Paarpotentials

Beitrag des regulären Anteils des Paarpotentials

Voraussetzung: Paarpotential kann geschrieben werden als:
 $u(r) = u^{HS}(r) + u^{att}(r)$

Vorteil: Für $c^{HS}(r)$ gibt es einen analytischen Ausdruck (Percus-Yevick-Theorie), der nur von ρ_b , aber nicht von der Temperatur T , abhängt!

\Rightarrow Fouriertransformation: $\bar{c}(k) = \bar{c}_{HS}(k) - \beta u^{att}(k)$

$$\Rightarrow S(k) = \frac{1}{1 - \rho_b \bar{c}(k)} \Rightarrow R(k)$$

Nachteil: Nur auf bestimmte Systeme (mit Paarpotential $u = u^{HS} + u^{attr}$) anwendbar!

Alternative Beschreibung des Phänomens der spinodalen Entmischung.

Cahn-Hilliard-Theorie

Traditioneller (und sehr bekannter!)
Zugang zu spinodalen Entmischung

J. Chem. Phys.
31, 688 (1959)

→ sehr viel früher als DDFT
(~ 1930)

Startpunkt: Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (*)$$

mit folgendem Ansatz für den Strom:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -M \nabla \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r}, t)]}{\delta \rho} \quad (**)$$

mit M : „Mobilitätskoeffizient“

$$F[\rho] = \int d\mathbf{r} \left(f_0(\rho) + \frac{\xi^2}{2} |\nabla \rho(\mathbf{r}, t)|^2 \right)$$

Ginzburg-Landau Ansatz für die freie Energie

$f_0(\rho)$: Polynom in $\rho(\mathbf{r}, t)$

häufig: Polynom 4. Grades

→ man spricht von einer „ ϕ^4 -Theorie“
mit ϕ als Ordnungsparameter

$\nabla \rho(\mathbf{r}, t)$: Beschreibt die Erhöhung der freien Energie
durch räuml. Inhomogenität!

$\xi > 0$, ξ : Elastizitätskoeffizient

→ Vergleich zu Grundidee in der DDT:

$$\hat{f}^{DDT}(r,t) = -Dg(r,t) \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta g}$$

also:	<u>DDT</u>	<u>Cahn-Hilliard</u>
	$Dg(r,t)$	M
	$F[\rho]$	$F[\rho]$
	mikroskopisch begründete freie Energie	Ginzburg-Landau-Freie Energie "variational Beschreibung"

Durchführung der Cahn-Hilliard-Theorie

$$\textcircled{*} \quad \frac{\partial}{\partial t} g(r,t) = M \nabla^2 \left[\frac{\partial f_0(g(r,t))}{\partial g(r,t)} - \int \nabla^2 g(r,t) \right]$$

$\hat{=}$ partielle Ableitung von f_0 nach g , da f_0 einfach Polynom in g

Jetzt:

Betrachte stattd. $g(r,t)$ wieder die Dichte differenz $\tilde{g}(r,t) = g(r,t) - \rho_0$ und linearisiere in \tilde{g} !

speziell:

$$\frac{\partial f_0(g(r,t))}{\partial g(r,t)} = g_0(g(r,t)) = \underbrace{g_0(\rho_0)}_{\text{Konstante}} + \frac{\partial g_0}{\partial g} \bigg|_{\rho_0} \overbrace{(g(r,t) - \rho_0)}^{\tilde{g}(r,t)} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 g_0}{\partial g^2} (\tilde{g}(r,t))^2 + O(\tilde{g}^3)$$

betrachte nun linearen Term auf der rechten Seite

irrelevant, da wir in $\textcircled{*}$ die ^{reine} Ableitung von g_0 betrachten!

benutze natl. $\left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} = \left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0}$

Einsetzen in (*)

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}(k, t) = M \nabla^2 \left(\left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} - \left\{ \nabla^2 \right\} \bar{\phi}(k, t) \right)$$

Fourier-Transformierte:

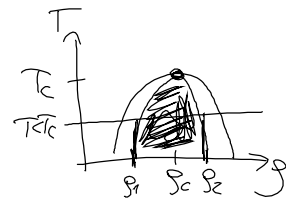
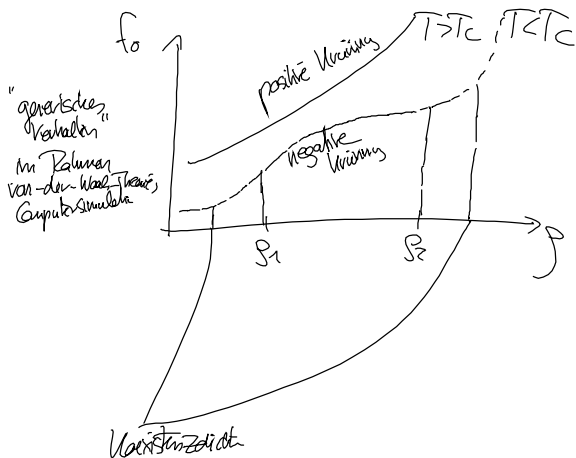
$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}(k, t) = \overset{\text{Cahn-Hilliard}}{R(k)} \bar{\phi}(k, t)$$

mit $R \overset{\text{Cahn-Hilliard}}{(k)} = -M k^2 \left(\left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} + \left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} \right)$
(Wahlkonstante)

$$\Rightarrow \bar{\phi}(k, t) = e^{R(k)t} \bar{\phi}(k, t=0) \quad k = |k|$$

$R \overset{\text{Cahn-Hilliard}}{(k)}$ kann einfach angewendet werden, wenn M, ξ bekannt sind und ein "Ansatz" für das Polynom $f(\phi)$ vorliegt!
(d.h. die Koeffizienten müssen bekannt sein.)

Einige Anforderungen an $f_0(\phi)$: Muss den Phasenzustand beschreiben



Physikalisch

$$\frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} \sim \chi_T \text{ isotherme Kompressibilität}$$

Durch die negative Krümmung ($\frac{\partial^2 f_0}{\partial \phi^2} < 0$) kann $\mathcal{R}^{Cahn-Hilliard}(U)$ ~~für~~ in einem bestimmten U -Bereich positiv werden \rightarrow spinodale Entmischung!

\Rightarrow in sich konsistente Theorie, aber stark vereinfacht (Ginzburg-Landau-Ansatz für FFS)

V.2. Allgemeine Modelle zur Dynamik von Ordnungsparametern

bisher: Dynamik von $g(x,t)$ im Rahmen der DDFT und Cahn-Hilliard Theorie

beachte:

$g(x,t)$ ist ein spezielles "Ordnungsparameter"

(Phasenübergang Gas \leftrightarrow Flüssigkeit bzw. Entmischungsbegabung)

Generelle Eigenschaften von Ordnungsparametern:

- beschreibt den Unterschied zw. 2 Phasen

z.B. paramagnetisch - ferromagnetisch

$$M=0$$

↳ spontane Magnetisierung $M \neq 0$

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

oder Flüssigkristall:

isotrop — nematisch



$$S=0$$



$$S \geq 0$$

Ordnungsparameter

$$S = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{3}{2} \left(\frac{u_i \cdot d}{|d|} \right)^2 - \frac{1}{2} \right\rangle$$

↑ Achsen
 ↑ Direktor

Frage nun:

Dynamik solcher Ordnungsparameter?

(z.B. in der Nähe eines Phasenübergangs oder in Anwesenheit einer treibenden Kraft)

Off stellt man dazu ~~heuristic~~ heuristic Überlegungen an

(im Gegensatz zur DFT, die wir mikroskopisch aus der Ginzburg-Landau- oder Ginzburg-Landau-Gleichung hergeleitet haben!)

Typische Überlegungen:

- Ist der Ordnungsparameter eine Erhaltungsgröße?

(dies ist z.B. der Fall bei der DFT)

- Welche Symmetrien gibt es im System?

(Symmetrien bestimmen den math. Charakter des Ordnungsparameters (Skalar, Vektor, Tensor) sowie die Form der freien Energie, falls relevant!)

- Gibt es Randterme in der dyn. Gleichung?

(aufgrund von nur implizit betrachteten "veramintigten" Freiheitsgraden, z.B. Phasen in einem magnet. Festkörper)

Zu diesen Fragen haben Hohenberg und Halperin bereits 1977 eine Klassifikation von dyn. Gleichungen für Ordnungsparameter vorgelegt

P.C. Hohenberg, B.I. Halperin
"Theory of dynamic critical phenomena"

Rev. Mod. Phys. 49, 435 (1977)

neue Diskussion, mit Anwendung auf Soft Matter

R.C. Desai, R. Vepřal

"Self-organized and self-assembled structures"
(erstes in Zoo?) (\rightarrow wird nachgeliefert)

Klassifizierungsschema:

Modell A, Modell B, Modell C, ...

(Typ des Ordnungsparameters, erhalten oder nicht, Symmetrie ...)

Modell A

skalare Ordnungsparameter $\phi(\underline{r}, t)$, nicht erhalten!

(anders als $f(\underline{r}, t)$ in der DDF)

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

mit $F[\phi]$: Freie Energie in Ginzburg-Landau-Form

$$F[\phi] = \int d\underline{r} (f(\phi) + a(\nabla \phi)^2)$$

M : Vorkonstant (positiv)

\Rightarrow Term $-M \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi}$ entspricht einem "Relaxationsterm"

Für $\eta=0$ ändert $\phi(\underline{r}, t)$ den Wert am Minimum von $F[\phi]$ entgegen
(da dort $\frac{\delta F}{\delta \phi} = 0$)

• $\eta(r, t)$: Rauschen (durch hier nicht explizit betrachtete, schnelle Freiheitsgrade)
 $\langle \eta(r, t) \rangle = 0 \quad \forall r, t$

Korrelation:

$$\langle \eta(r, t) \eta(r', t') \rangle = \underbrace{2 k_B T \kappa}_{} \delta(r - r') \delta(t - t')$$

Vorfaktor proportional zum Vorfaktor
 des Relaxationsterm

→ Fluktuations-Dissipationstheorem (→ später)

Beachte:

Die Gl. (*) enthält keine Divergenz

→ kann nicht als Kontinuitätsgleichung geschrieben werden

→ das signalisiert, dass $\phi(r, t)$ nicht erhalten ist!

Bsp: Magnetohydrodynamik!