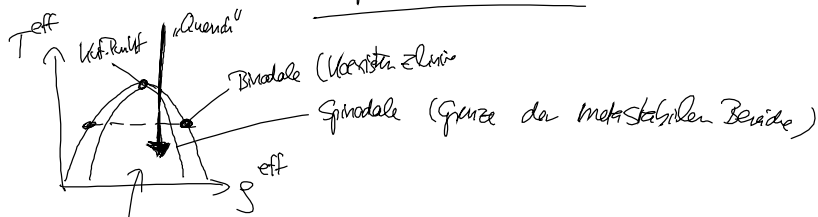


Anknüpfung:
an letzte VL

Anwendung der DDT auf spinodale Entmischung

Vollordales
Fluid mit
Phasenseparierung



instabiles Gebiet: Das System kann nicht als einheitliches System existieren!

Zeit $t=0$



$t > 0$



$t \gg 0$



wie in der stabilen Hertzberg-Praktikum.

Domain
"Coarsening"

Was ~~ist~~ ist die dominante Längenskala? Zeitachse?

Beschreibung durch DDT

Grundgleichung

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \left(\phi(\mathbf{r}, t) \nabla \left(\beta \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right) \right) \quad (*)$$

Hier: setze $\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \nabla \left(\beta \frac{\delta F}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right) &= \frac{1}{\phi(\mathbf{r}, t)} \nabla \phi(\mathbf{r}, t) + \nabla \left(\beta \frac{\delta F^{\text{ex}}[\phi]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right) \\ &= \frac{1}{\phi(\mathbf{r}, t)} \nabla \phi(\mathbf{r}, t) - \nabla c^{(1)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Aus (*)

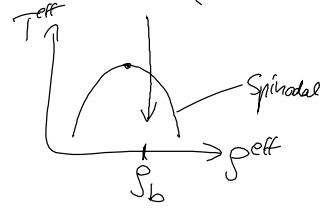
$$\Rightarrow \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \left(\phi(\mathbf{r}, t) - \phi_b \right) \quad (**)$$

Wende die Gleichung nicht ^{neu} auf $\phi(\mathbf{r}, t)$ an, sondern auf die Dichtedifferenz

$$\tilde{\phi}(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \phi_b$$

Idee dahinter: ρ_b sei die Dichte des homogenen "Bull"-Reides (Volumenreides) aus dem heraus abgeleitet wird

(im Unterschied: $\rho(\underline{r}, t)$ ist die echte Dichteverteilung im Zweiphasensystem)



Einsetzen in (**): erster $\rho(\underline{r}, t) = \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + \rho_b$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \rho_b = D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + D \nabla^2 \rho_b - D \nabla(\rho_b + \tilde{\rho}(\underline{r}, t)) \nabla c^{(1)}(\underline{r}, t)$$

Beachte: $\rho_b = \text{const!} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho_b = 0, \nabla \rho_b = 0$ (da ρ_b zu einem homogenen Reid gehört!)

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) = D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) - D \rho_b \nabla^2 c^{(1)}(\underline{r}, t) - D \nabla \tilde{\rho}(\underline{r}, t) \nabla c^{(1)}(\underline{r}, t) \quad (**)$$

bisher ist noch keine Näherung (über die DDF-Grundgleichung hinaus) erfolgt!

Frage nun: Ansatz für $c^{(1)}(\underline{r}, t)$ (d.h. die Einphasen-dichte kondensiert zu Dichte $\rho(\underline{r}, t)$!)

Näherung:

Entwickle $c^{(1)}$, welches je funktional von $\rho(\underline{r}, t)$ abhängt, um die Stelle $\rho(\underline{r}, t) = \rho_b$!

also: $c^{(1)}(r,t; \rho) \approx c^{(1)}(r,t; \rho_b) + \int dr' \frac{dc^{(1)}(r,t; \rho)}{d\rho(r')} \left(\underbrace{\rho(r,t) - \rho_b}_{\tilde{\rho}(r,t)} \right) + O(\tilde{\rho}(r,t)^2)$

(bis zur 1. Ordnung)

$c^{(1)}(r,t; \rho_b)$ Vorlöst in einem homogenen Bull-Fluid

$c^{(2)}(r-r'; \rho_b)$ Zweitellern - direkte Korrelationsfunktion im homogenen Bull-Fluid der Dichte ρ_b !

Näherung (bei Vernachlässigung höherer Terme)

$$\Leftrightarrow c^{(1)}(r,t; \rho) = \underbrace{c^{(1)}(\rho_b)}_{\text{räumlich konstant}} + \int dr' c^{(2)}(r-r'; \rho_b) \tilde{\rho}(r',t)$$

Einsetzen in $(***)$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \tilde{\rho}(r,t) - D \rho_b \nabla^2 c^{(1)}(\rho_b) - D \rho_b \nabla^2 \int dr' c^{(2)}(r-r'; \rho_b) \tilde{\rho}(r',t) - D \nabla \tilde{\rho}(r,t) \nabla c^{(1)}(\rho_b) - D \nabla \tilde{\rho}(r,t) \int dr' c^{(2)}(r-r'; \rho_b) \tilde{\rho}(r',t)$$

} linear in $\tilde{\rho}$

quadratisch in $\tilde{\rho}(r,t) = \rho(r,t) - \rho_b$
Dritte Differenz (Dichtefluktuation)

Linearisiere nun in $\tilde{\rho}(r,t)$
(weitere Näherung!)

$$\Rightarrow \frac{\partial \tilde{\rho}(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \tilde{\rho}(r,t) - D \rho_b \nabla^2 \int dr' c^{(2)}(r-r'; \rho_b) \tilde{\rho}(r',t)$$

linearisierte Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtedifferenz $\tilde{\rho}(r,t)$!!

(das bedeutet letztlich, dass wir uns auf kleine Dichtedifferenzen, damit auch kleine Zeiten, beschränken können!)

Vereinfachung durch Fouriertransformation

$$\tilde{\rho}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \bar{\rho}(\underline{k}, t)$$

$$c^b(\underline{k}, \underline{k}'; \beta_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k}(\underline{r}-\underline{r}')} \bar{c}(\underline{k})$$

$$\text{bereite} = \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}(\underline{k}, t)$$

$$\nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} \frac{(-i\underline{k})^2}{-k^2} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \bar{\rho}(\underline{k}, t)$$

diffenziere Term

Faltungintegral
Integral

→ Produkt im Fourierraum

Anwendung von ∇^2 ergibt wieder Faktor $(-k)^2$

⇒ Gleichung für Fourierkoeffizienten der Dichtefluktuation.

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{k}, t)}{\partial t} = \mathcal{D}(-k^2 \tilde{\rho}(\underline{k}, t)) + \mathcal{D}\beta_b k^2 \bar{c}(\underline{k}; \beta_b) \tilde{\rho}(\underline{k}, t)$$

Entkoppeln bezgl. \underline{k} , da die Ausgangsgleichung bereits linearisiert war. (in β)

Fasse noch etwas zusammen

$$R(\underline{k}) = -\mathcal{D}(\underline{k})^2 (1 - \beta_b \bar{c}(\underline{k}; \beta_b))$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{k}, t)}{\partial t} = R(\underline{k}) \tilde{\rho}(\underline{k}, t) \quad \neq \underline{k}$$

Das ist eine lineare und homogene DGL 1. Ordnung in der Zeit
(Keine partielle DGL mehr!)

Lösung: $\bar{\rho}(\underline{k}; t) = \bar{\rho}(\underline{k}; 0) e^{-D \underline{k}^2 t}$

Bemerkung

• In den meisten Fällen betrachtet man isotrope Systeme
 \Rightarrow Richtung von \underline{k} spielt keine Rolle

$$\Rightarrow \mathcal{R}(\underline{k}) \rightarrow \mathcal{R}(k) = -D k^2 (1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b))$$

mit $k = |\underline{k}|$

• Die Größe $1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b)$ kann über die (exakte!) Ornstein-Zernike-Gleichung mit der totalen Korrelationsfunktion (und damit auch der Paar-Korrelationsfunktion) verknüpft werden!

$$1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b) = \frac{1}{1 + \rho_b \bar{h}(k; \rho_b)}$$

FT der totalen Korrelationsfkt.

Beachte auch:

$$1 + \rho_b \bar{h}(k; \rho_b) = S(k; \rho_b)$$

statische Strukturfunktion!
 Maßgröße in Streuexperimenten!

$$\Rightarrow \mathcal{R}(k) = -D k^2 \frac{1}{S(k)}$$

Zurück zu Dynamik

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

mit $\bar{\rho}(k, 0) = \bar{\rho}(k, t=0)$
zeitl. Vastat

die Dynamik ist als komplett durch $R(k)$ bestimmt!

⇒ Man ^{nennt} $R(k)$ häufig 'Wachstumsrate'

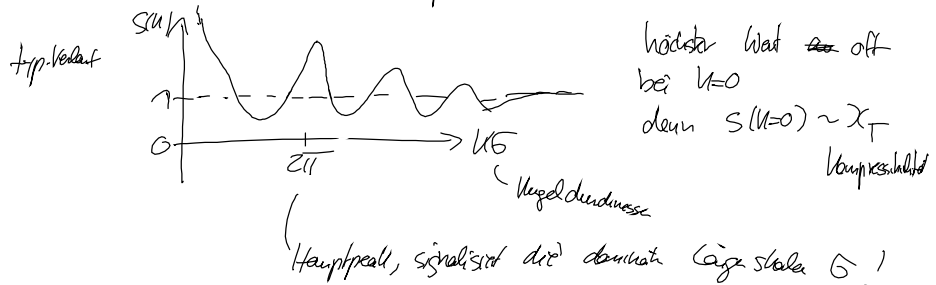
denn: $R(k) < 0$: Dichtefluktuation $\bar{\rho}(k, t)$
zerfallen exponentiell mit der Zeit

$R(k) > 0$: sie wachsen exponentiell mit der Zeit!

Zusammenhang mit der Phasenseparatie

langen Wellenlängenbereich: System stabil

$S(k)$ ist überall positiv



überall positiv

denn $S(k) \sim \langle \bar{\rho}(k) \bar{\rho}(-k) \rangle$

(Fluktuation in stabilen Systemen sind positiv)

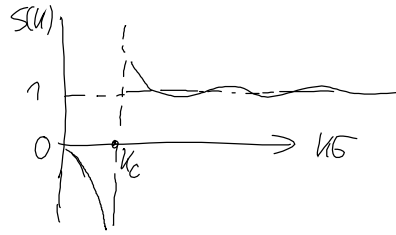
Konsequenz: $S(k) > 0$ (stabilen Systemen)

$$\Rightarrow R(k) = -D k^2 (S(k))^{-1} < 0 \quad \forall k$$

⇒ Exponentieller Zerfall der Dichtefluktuation!

≙ Abklingen

Aber: Innerhalb der Spinodalen, also im instabilen Bereich,
kann $S(k)$ für bestimmte k -Werte negativ werden!

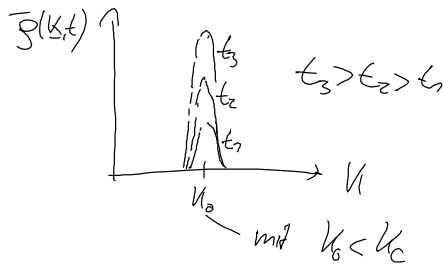


negativer Bereich für kleine k -Werte!

$$(k \leq k_c : S(k) < 0)$$

$$\Rightarrow R(k) > 0$$

(„Dichtemoden“)
 \Rightarrow Dichtefluktuation mit $k \leq k_c$ wachsen exponentiell an!



die Dichtefluktuation wächst
mit t !

Zusammenhang mit
Domenenwachstum:

Die gesuchte relevante Längsskala ($\hat{=}$ Maß für die Größe der Domänen)
das kleinste
ist diejenige Wellenzahl $k < k_c$, bei der die Moden am
stärksten wachsen!

Wir haben gesehen:

um zu diesem Ergebnis zu kommen, war eine Linearisierung der
Ausgangsgl. wichtig

\Rightarrow DDFI in dieser Form beschreibt nur Anfangsstadium der spinodalen
Entmischung (also keine Dichtefluktuation)