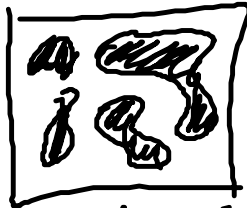
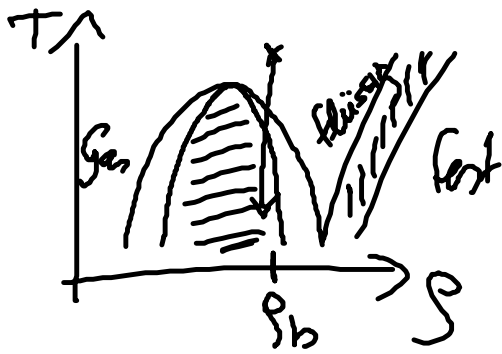


Wdh:



granulare Eckenmischung

(Dichte inhomogen,  $\tilde{p}(x,t) = p(x,t) - p_b$ )

aus der Linearisation

DWT:

$$\frac{\partial \tilde{p}(\underline{k}, t)}{\partial t} = R(\underline{k}) \tilde{p}(\underline{k}, t)$$

mit  $\tilde{p}(\underline{k}, t)$  Fourierreihe  
von  $\tilde{p}(x, t)$

$$\text{und } R(\underline{k}) = -Dk^2 (1 - p_b C(\underline{k}))$$

$$\Rightarrow \tilde{p}(\underline{k}, t) = e^{R(\underline{k})t} \tilde{p}(\underline{k}, 0)$$

$$R(\underline{k}) = -Dk^2 (S(\underline{k}))^{-1} \quad \left( \begin{array}{l} \text{Strukturfaktor} \\ \text{mit } S(\underline{k}) \\ = \frac{1}{1 - p_b C(\underline{k})} \end{array} \right)$$

im thermodynamisch stabilen

Gebiet gilt  $S(\underline{k}) > 0 \rightarrow R(\underline{k}) < 0 \forall \underline{k}$

Bemerkung zur Berechnung von  $C(N)$  (und damit  $S(N)$ )

Ansatz ("random phase approximation")

$$C(N) = C^{HS}(N) - \beta u^{att}(N)$$

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

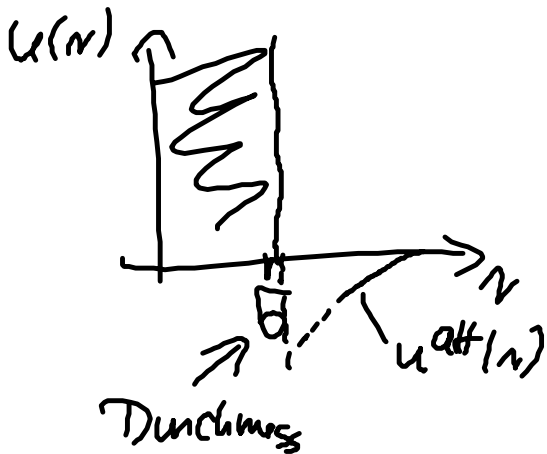
direkte Korrelationsfunktion  
eines Systems aus Harden Kugeln  
(analytisch verfügbar aus der  
Percus-Yevick-Theorie)

attraktive  
Anteil des  
Paarpotentials

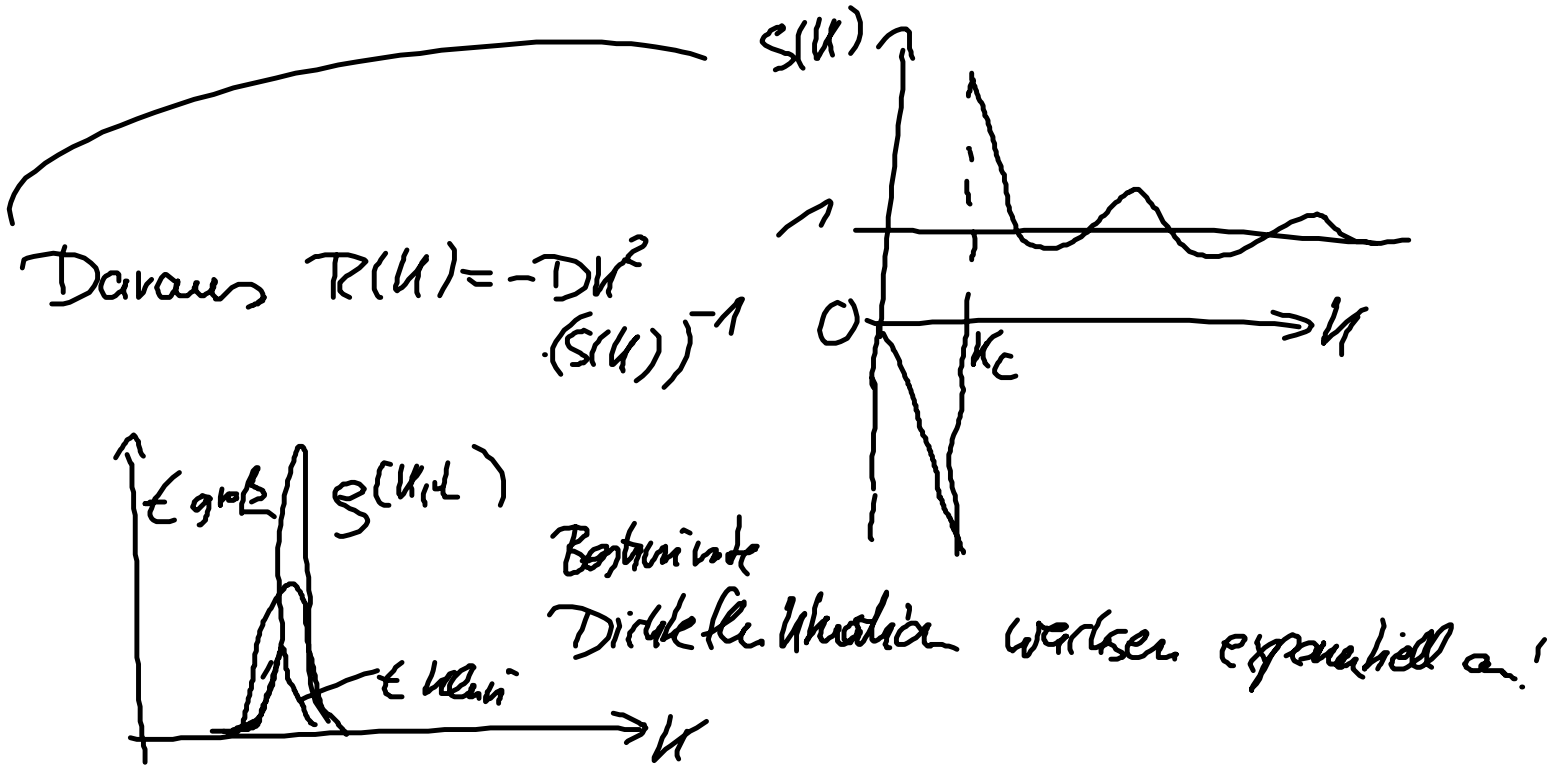
Idee dahinter: Das Paarpotential von den

Teilchen besteht aus einem  
Harten Kugel-Beitrag (Repulsion)

und einem attraktiven Teil ( $u^{att}(r)$ ),  
der den Phasenübergang treibt



Mit diesem Ansatz kann  $C(k)$   
 und damit  $S(k)$  analytisch für  
alle Temperaturen bestimmt werden!



## II.3. Zusammenhang mit der Cahn-Hilliard-Theorie

J.W. Cahn and J.E. Hilliard  
 J. Chem. Phys. 31, 688 (1959)

⇒ Traditionellen (und sehr bekannten)  
 Zugang zur spinodalen Entmischung!

Startpunkt:

Erhaltung der  
Dichte:

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

mit folgendem Ansatz für den Strom:

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

mit  $M$ : Mobilitätskonstante

und  $F[\rho]$ : Funktional der freien (Helmholtz-)  
Energie

(Beachte: Bei der DDFT ~~was~~ stand für  $M$   
die Größe  $D$   $\rho(\underline{r}, t)$ )

Konkretisierung von  $F[\rho]$ :

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

Polynom in  $\rho$   
„Ginzburg-Landau-Ansatz“

(Landau-Freie Energie:

$\bar{T}$  wird ausgedrückt als  
Polynom in der relevanten  
Größe, in diesem Fall  $\rho(\underline{r}, t)$

Ginzburg-Landau: Enthält zusätzlich  
den Term  $\sim (\nabla \rho)^2$

~~niedrig~~ Korrekturen (niedrigster Ordnung)  
für den Fall, dass  
Inhomogenitäten in  $\rho(\underline{r}, t)$  die  
Freie Energie erhöhen!

$\kappa > 0$   
↖ E-Kohärenzlängenskala

Einsetzen

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho(\underline{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left[ \frac{\partial f_0(\rho(\underline{r}, t))}{\partial \rho(\underline{r}, t)} - \kappa \nabla^2 \rho(\underline{r}, t) \right]$$

(es wurde einmal  
partiell integriert)

Betrachte statt  $\rho(\underline{r}, t)$  wieder die Dichtedifferenz

$$\tilde{\rho}(\underline{r}, t) = \rho(\underline{r}, t) - \rho_b$$

$\rho_b$  ← Dichte des Herdtemperaturzustands, aus dem heraus "gequenclet" wird

$$\frac{\partial f_0(\rho(\underline{r}, t))}{\partial \rho(\underline{r}, t)} = g_0(\rho(\underline{r}, t))$$

$$\nearrow = g_0(\rho_b) + \left. \frac{\partial g_0}{\partial \rho} \right|_{\rho_b} (\underbrace{\rho(\underline{r}, t) - \rho_b}_{\tilde{\rho}(\underline{r}, t)}) + o(\tilde{\rho}^2)$$

entwickle um  $\rho_b$

$\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}$

Einsetzen

$$\rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) = M \nabla^2 \left( \left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2} \right|_{\rho_b} - k \nabla^2 \right) \tilde{\rho}(\underline{r}, t)$$

Linearisierte Calm-Hilland-Gleichung im Ortsraum!

Fourier-Transformation

Eladizitätsstandard

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{k}, t) = -M \underline{k}^2 \left( \underline{k}^* \underline{k}^2 + \left. \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2} \right|_{\rho_b} \right) \tilde{\rho}(\underline{k}, t)$$

$\nearrow$

Fourierkomponent  
von  $\bar{\rho}(\underline{r}, t)$

Galm-Hillbrand

Um schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{\rho}(\underline{k}, t) = R^{CH}(\underline{k}) \bar{\rho}(\underline{k}, t)$$

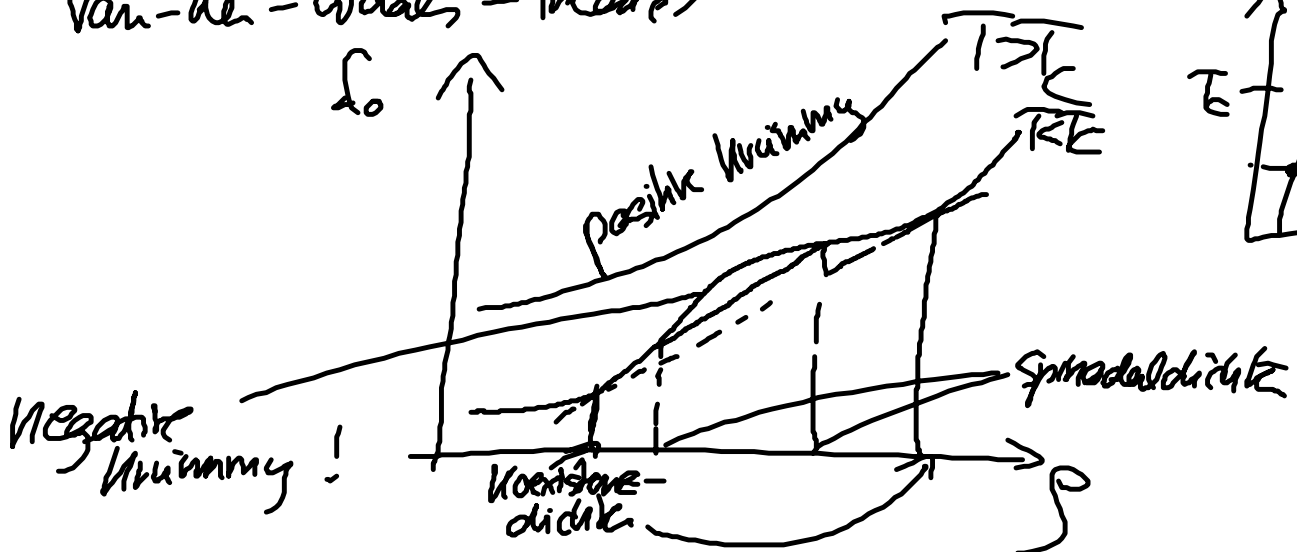
mit  $R^{CH}(\underline{k}) = -M \underline{k}^2 \left( \underline{k}^* \underline{k}^2 + \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2} \Big|_{\rho_0} \right)$

Beachte:

Die Größe  $\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}$  ist positiv

aufenthalts des Phasenübergangs gebiets,  
aber negativ innerhalb der Spinodale!

(betrachte  $f_0(\rho)$  z.B. im Rahmen der  
van-der-Waals-Theorie)



Physikalisch:  $\frac{\partial^2 \rho}{\partial g^2} \sim \frac{\partial \rho}{\partial g} \sim \chi_T$  isothermen Kompressibilität

Die Cahn-Hilliard-Theorie liefert also innerhalb der Spinodalen

Werte von  $k$ , bei denen  $R^{CH}(k)$  positiv wird

→ expandiert an wachsende Fourierkomponente  $\bar{\rho}(k,t)$  !

## II.4. Allgemeiner Modelle für die Dynamik von Ordnungsparametern

bisher haben wir die Dynamik von  $\rho(r,t)$ , d.h. der Einkeilchendichte im Rahmen der DDFT und der Cahn-Hilliard-Theorie behandelt.

$\rho(r,t)$  ist nichts anderes als ein spezieller Ordnungsparameter (OP), nämlich der OP, der den Phasenübergang Gas-Flüssig beschreibt!



# Generelle Eigenschaften von OP's :

- Der OP beschreibt den Unterschied zw. 2 Phasen an einem Phasenübergang

z.B. paramagnetisch  $\rightarrow$  ferromagnetisch

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

Magnetisierung Spinns auf einem Gitter



- parallelisch  $\rightarrow$  ferroelektrisch

$$\underline{P} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{p}_i \right\rangle$$

Polarisation permanente molekulare Dipolmomente

- Flüssigkristall.

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

isotrop   $\rightarrow$   nematisch

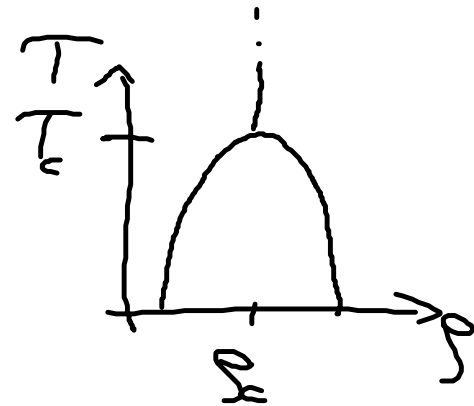
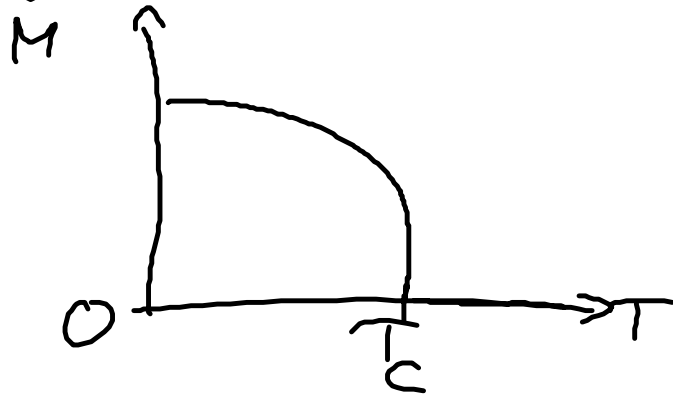
Orientierung der Teilchen Dicke  $d$

Man sieht: OP's sind (meistens!) Einheitsgrößen

- Ein "ordentliches" OP ist

\* Null in der ungeordneten Phase  
(Höchsttemperatur)

und ungleich Null in der geordneten Phase



Frage nun:

Wie sieht die Dynamik solcher  
OP's im Nichtgleichgewicht aus?

Meistens stellt man hierzu zunächst  
heuristische Überlegungen an  $\rightarrow$  „mesoskopische“ oder  
„phänomenologische“  
Gleichungen

Generelle Überlegungen bei  
der Aufstellung solcher Gleichungen

- Ist der OP eine Erhaltungsgröße (haben wir eine  
Art Kontinuitätsgleichung)?
- Welche Symmetrie gibt es im System? Ist der OP  
erhalten?
- Gibt es in der mesoskopischen  
Gleichung ~~Reiz~~ Rückkopplungen?

Zu dieser Frage haben Hohenberg und Halperin  
bereits 1977 eine Klassifikation für Bewegungsgleichung  
von OP's gemacht. Diese Klassifikation ist auch  
heute noch gültig!

P.C. Hohenberg und B.I. Halperin

„Theory of dynamic critical phenomena“

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

moderner: R.C. Desai, R. Kapral:

"Self-organized and self-assembled  
structures" (Cambridge University,  
2009)

## Klassifikationschema

Modell A:

Wir nehmen den OP im  
folgenden  $\Phi = \Phi(\underline{r}, t)$

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

↑  
Mobilitätskoeffizient

Raumteil

mit  $F[\Phi] = \int d\underline{r} \left( \underbrace{f(\Phi)}_{\text{Polynom}} + (\nabla \Phi)^2 \right)$  Sinzburg-  
Candau-  
Teil