



Spinodale Entmischung:  
"Ausschlag" in das Zweiphasengebiet

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) &= D \nabla^2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - D \rho_b \nabla^2 c^{(A)}(\mathbf{r}, t) - D \nabla \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) \nabla c^{(A)}(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

Näherung:  $c^{(A)}(\mathbf{r}, t) \approx c^{(A)}(\rho_b) + \int d\mathbf{r}' \frac{dc^{(A)}(\mathbf{r}')}{d\rho(\mathbf{r}')} \rho_b (\rho(\mathbf{r}, t) - \rho_b) + \dots$

Einsetzen in die gl. für  $\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t}$   
und linearisieren bzgl.  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}, t)$

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{g}(\underline{k}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \hat{g}(\underline{k}, t) - D \rho_b \nabla^2 \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}'; \rho_b) \hat{g}(\underline{r}', t)$$

Zusätzlich - dichte Korrelation  $c^{(2)}$ , die zu einem homogenen Fluid der Dichte  $\rho_b$  gehört (Input!)

anschließend  
Fouriertransformation

$$\Rightarrow \frac{\partial \bar{g}(\underline{k}, t)}{\partial t} = R(\underline{k}) \bar{g}(\underline{k}, t)$$

Fourierabbildung von  $\hat{g}(\underline{r}, t)$

entkoppelt im  $\underline{k}$ -Raum!  
mit:

$$R(\underline{k}) = -D k^2 (1 - \rho_b \hat{c}^{(2)}(\underline{k}))$$

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

Fouriertransf. von  $c^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}'; \rho_b)$

Wir können separat die einzelnen Fourierkomponenten betrachten!

→ Lösung:

$$\bar{y}(\underline{u}, t) = \bar{y}(\underline{u}, 0) e^{R(\underline{u})t}$$

exponentielle Zeitabhängigkeit!

Beachte:

$$R(\underline{u}) = -D \underline{u}^2 (1 - \rho_b \tilde{c}^{(2)}(\underline{u}))$$

$$\approx -D \underline{u}^2 \frac{1}{S(\underline{u})}$$

↑  
Omnibus-Zentrale-  
gleiches für homogene Systeme!

gleicher  
Smuldenfaktor

$$\text{mit } S(\underline{u}) = 1 + \rho \int d\underline{u} e^{i\underline{u} \cdot \underline{u}} \quad (\rho(\underline{u}) = 1)$$

Wir wissen:

im thermodynamisch stabilen  
einphasigen Gebiet (aufserhalb der  
Spinodale)

gilt:  $S(U) \geq 0 \quad \forall U \quad !!$

(Erinnerung:  
 $S(U \rightarrow 0) \sim \chi_T$  ist extreme Kompressibilität)

$$\Rightarrow T(U) = -D U^2(S(U)) \rightarrow < 0$$

$\Rightarrow$  Die kleinen Klustern  $\bar{S}(U, t)$  zerfallen für alle  $U$   
exponentiell mit der Zeit.

Aber: was passiert innerhalb der  
Spinodalen?

Idee:  $S(U)$  kann für det.  $U$ -Werte negativ  
werden

$\Leftrightarrow R(u)$  " " " " positiv werd



Für  $u \leq u_c$  ist  $R(u)$  damit positiv  
 $\Rightarrow$  Wasser Dichtefluktuation  $(u < u_c)$  exponenziell mit der Zeit abk!

Bemerkung zur Berechnung von  $\tilde{C}^{(2)}(u)$  bzw  $S(u), R(u)$  innerhalb der Spinodel

Ansatz: Random-phase approximation  
 (entspricht: Mean field-Theorie  
 für  $n_2 > 6$ )

im Ansatz

$$C^{(2)}(u) / \rho_b = C_{HS}^{(2)}(u) - \beta u \frac{(\rho_b)^{-1}}{\text{attractiver Teil des Paarpotentials}}$$

Hals-Kugel-Anzahl  
 temperaturunabhängig

Da der zweite,  $T$ -abhängige  
 Anteil von  $c^{(2)}$  nicht von der  
 Dichte abhängt (Meanfield!),  
 kann der Ansatz auch innerhalb der Spindelle  
 angewandt werden!

$$c^{(2)}(u) = \tilde{c}_{HS}(u) - \beta u^{\text{attraktiv}}(u)$$

$$\Rightarrow S(u) \Rightarrow R(u)$$

Man findet tatsächlich positive Bereiche in  $R(u)$   
~~für~~ innerhalb der Spindelle!

Beide =

Dieses Verhalten (exponentielles  
 Wachstum von Dichtefluktuation für  $u < u_c$ )  
 wurde aus linearisierter Theorie

gleichen

— nur relevant für Anfangsbedingungen  
der spinodalen Entmischung  
(wo  $\rho$  klein!)  
Dichtefluktuationen

Zusammenhang zur sogenannten  
Cahn-Hilliard Theorie

---

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

Traditioneller (und sehr beliebter) Ansatz:  
Zugang zur spinodalen Entmischung

Startpunkt:  $\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$   
volle Dichte

CH  $\hat{=}$  Ginzburg-Landau

Ansatz:

$$j^{\text{CH}}(\mathbf{r}, t) = -M \nabla \frac{\delta F[\psi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \psi(\mathbf{r}, t)}$$

M: Magnetisierbarkeit

$F[\psi]$ : Freie Energie im Gleichgewicht  
aber (im Gegensatz zur DDFT)  
benutzt hier Ginzburg-Landau-Ansatz

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

$f_0(\psi)$ : nichtlineares Polynom in  $\psi$ ;  $\xi$ : Elastizitätskonstante ( $\xi > 0$ )

Im Vergleich zur DDFT Gleichung  
sieht man

DDFT

CH



$$Dg(\underline{r}, t) \longrightarrow M$$

$$\nabla \frac{\delta F[g]}{\delta g} \longrightarrow \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho}$$

hier:  $F$ : mikrokanonische  
Freie Energie

$F$ : Gibbs-Grandkanon!

Multipliziere (H-Gleichung für die Dichte  
(nach Variationsalk.)

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

Betrachte statt  $g(\underline{r}, t)$  wieder nur Dichtedifferenzen

$$\tilde{g}(\underline{r}, t) = g(\underline{r}, t) - g_b$$

und entwickle  $\frac{\delta f_0}{\delta g}$  um den Wert bei  $\tilde{g}=0$

und linearisiere !!

Cahn-Hilliard

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\varphi}(\underline{r}, t) = M \nabla^2 \left( \frac{\delta f_0}{\delta \varphi^2} \Big|_{\varphi_0} - \xi \nabla^2 \right) \tilde{\varphi}(\underline{r}, t)$$

Fourier transformation:

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \nabla^2 \tilde{\varphi}(\underline{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} (-k^2 \tilde{\varphi}(\underline{k}, t)) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\varphi}(\underline{k}, t)$$

$$= -M k^2 \left( \xi k^2 + \frac{\delta f_0}{\delta \varphi^2} \Big|_{\varphi_0} \right) \tilde{\varphi}(\underline{k}, t)$$

$\mathcal{T}^{\text{Cahn-Hilliard}}(\underline{k})$

(Zum Vergleich: in der PDE hatten

$$\text{wir } R(k) = -Dk^2 (1 - g_b \bar{c}^{(0)}(k))$$

↙  
Columbikland  
 $R(k) \cdot t$

Lösung auch hier:  $\bar{g}(k, t) = \bar{g}(k, 0) e$