<u>Ziel</u>: Beschreibung des ersten Einsetzens der spinodalen Entmischung $\Leftrightarrow$ Domänenbildung

$\Downarrow$

Spontane raum-zeitliche Symmetriebrechung

Ausgangspunkt (1-Komponentiges System)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\,\nabla\rho(\underline{r},t)\,\nabla\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho}} \qquad \text{DDFT}$$

Kein äußeres Potential $\Rightarrow F[\rho] = F^{id} + F^{ex}$

$$F^{id} = k_BT\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})\left(\ln(\Lambda^3\rho(\underline{r}))-1\right)$$

$$\nabla\frac{\delta F}{\delta\rho} = \frac{1}{\rho(\underline{r},t)}\nabla\rho(\underline{r},t) + \nabla c^{(1)}(\underline{r},t)$$

$$c^{(1)} \sim \frac{\delta F^{ex}}{\delta\rho}$$

Einsetzen

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

$$\rho(\underline{r},t) = \underbrace{\rho_b}_{\substack{\text{homogen}\\ \text{zeitl. Konstant}}} + \underbrace{\tilde{\rho}(\underline{r},t)}_{\text{Störung}}$$

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

Was ist $c^{(1)}(\underline{r},t)$

Idee: Entwickle diese Größe um ~~die~~ die Dichte $\rho(\underline{r},t) = \rho_b$ (also $\tilde{\rho}=0$) herum

$$c^{(1)}(\underline{r},t) \underset{\substack{\uparrow\\ \text{funktionale}\\ \text{Taylorentwicklung}}}{=} \underbrace{c^{(1)}[\rho_b]}_{\substack{\text{räumlich}\\ \text{konstant}}} + \int d\underline{r}' \underbrace{\left.\frac{\delta c^{(1)}(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_b}}_{\substack{\text{Zweiteilchen-direkte}\\ \text{Korrelationsfunktion eines}\\ \text{homogenen Systems mit Dichte } \rho_b!}} \overbrace{(\rho(\underline{r}',t) - \rho_b)}^{\tilde{\rho}(\underline{r}',t)} + \mathcal{O}(\tilde{\rho})^2$$

setze dies ein:

$$\frac{\partial\tilde{\rho}(\underline{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2\tilde{\rho}(\underline{r},t)$$
$$\cancel{- D\rho_b\nabla^2 c^{(1)}[\rho_b]} \quad \leftarrow \text{da } c^{(1)}[\rho_b] = \text{const}$$
$$- D\rho_b\nabla^2\int d\underline{r}'\, c^{(2)}(|\underline{r}-\underline{r}'|;\rho_b)\,\tilde{\rho}(\underline{r}',t)$$
$$\cancel{- D\nabla\tilde{\rho}(\underline{r},t)\nabla c^{(1)}[\rho_b]}$$
$$\cancel{- D\nabla\tilde{\rho}(\underline{r},t)\nabla\int d\underline{r}'\, c^{(2)}(|\underline{r}-\underline{r}'|;\rho_b)\,\tilde{\rho}(\underline{r}',t)}$$

Annahme: Störungen $\tilde{\rho}(\underline{r},t) = \rho(\underline{r},t) - \rho_b$ klein!

$\Longrightarrow$ linearisiere (*) in $\tilde{\rho}$!

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

linearisierte Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtefluktuationen!

Vereinfachung durch Fouriertransformation

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

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

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}\bar{\rho}(\underline{k},t) = D(-k^2\bar{\rho}(\underline{k},t)) + D\rho_b k^2 c(k)\bar{\rho}(\underline{k},t)$$

$$= R(k)\,\bar{\rho}(\underline{k},t)$$

lineare, homogene DGL in der Zeit

$$\text{mit } R(k) = -Dk^2 + Dk^2\rho_b c(k)$$

Lösung:

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

Interpretation:

Dichtefluktuationen wachsen exponentiell mit der Zeit an, falls $R(k) > 0$ für irgendein k

$\Longleftrightarrow$ Eintreten der spinodalen Entmischung

$R(k) \hat{=}$ "Wachstumsrate"

$R(k) \leq 0$ für alle k $\Longrightarrow$ System stabil gegen räumliche Fluktuation

~~R(k)~~

$R(k) > 0$ für einen bestimmten Bereich in $k > 0$ $\rightarrow$ Domänenbildung

Beachte

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

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

$\longleftarrow$ statischer Strukturfaktor