

II.3. Allgemeine Modelle für die Dynamik von Ordnungsparametern

bisher haben wir die Dynamik von $g(\mathbf{r}, t)$ (Entwerdendichte) im Rahmen der DFT und der Cahn-Hilliard-Theorie betrachtet.

Beacht:

- $g(\mathbf{r}, t)$ ist nichts anderes als ein spezieller Ordnungsparameter (OP), nämlich der OP, der den Phasenübergang Gas-Flüssigkeit (oder den Entmischungsphasenübergang) beschreibt!

Generelle Eigenschaft von OPs:

- Der OP beschreibt den Unterschied zwischen 2 Phasen bei einem Phasenübergang

z.B. - paramagnetisch - ferromagnetisch

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

Magnetisierung

← spin auf einer Site

- paraelektrisch - ferroelektrisch

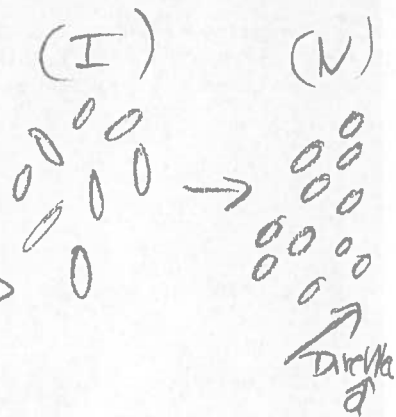
$$\rightarrow \underline{P} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \underline{p}_i \right\rangle$$

Polarisation

← permanente Dipolmomente

- Flüssigkristall:
isotropisch - nematisch

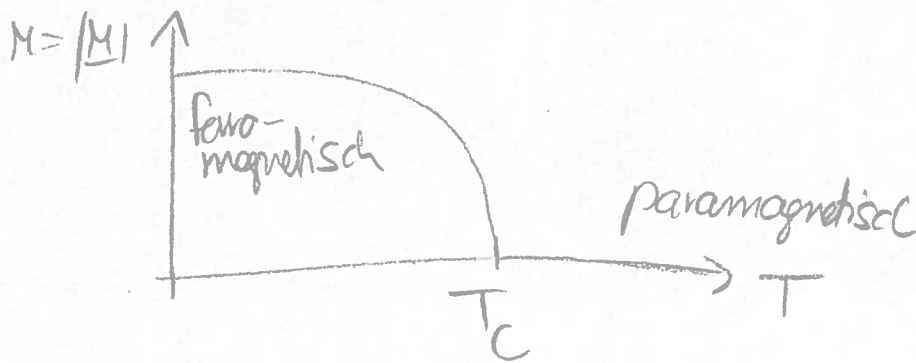
$$S = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{3}{2} (\hat{u}_i \cdot \hat{d})^2 - \frac{1}{2} \right) \right\rangle$$



• Man sieht:
Die OP's sind (meist) Entfaltungsgrößen!

• Ein "ordentlicher" OP ist Null in der ungeordneten Phase und ungleich Null in der geordneten Phase

z.B. Ferromagnetismus (PÜ 2. Ordnung)



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

→ "mesoskopische Gleichungen"

Meistens stellt man hierzu heuristiche Überlegungen an (im Gegensatz zum DDFT, die wir mikroskopisch aus der Cayen- bzw. Fokker-Planck-Gleichung hergeleitet haben)

Generelle Überlegung bei der Aufstellung von mesoskopischen Gleichungen.

- Ist der OP eine Erhaltungsgröße?

(wie wir gerade haben, ist dies der Fall bei der DDFT und Ginzburg-Landau:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r,t) + \nabla_j v_j = 0$$

- Welche Symmetrien gibt es im System?

- Gibt es Randbedingen in der mesoskopischen Bewegungsgleichung?

Zu diesen Fragen haben Hohenberg und Halperin bereits 1977 eine Klassifikation von BWGL für OP's gemacht

P.C. Hohenberg und B.I. Halperin
Theory of dynamic critical phenomena
Rev. Mod. Phys. 49, 435 (1977)

Neuere Diskussion (mit Anwendung auf Soft Matter)

R.C. Desai, R. Kapral
Self-organized and self-assembled structures.

Klassifikationsschema:

(der OP sei im folgenden $\Phi = \Phi(\underline{r}, t)$ genannt)

Modell A:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \underbrace{-M \frac{\delta F}{\delta \Phi}}_{\substack{\text{Ableitung einer freien Energie} \\ \text{Mobilitätskoeffizient}}} + \underbrace{\eta(\underline{r}, t)}_{\text{Zufallsterm}}$$

"Relaxationsterm"

mit $F = F[\Phi] = \int d\underline{r} \left(f(\Phi) + (\nabla \Phi)^2 \right)$

Ginzburg-Landau-Form

und $\langle \eta(\underline{r}, t) \eta(\underline{r}', t') \rangle = 2k_B T M \delta(\underline{r} - \underline{r}') \delta(t - t')$

Fluktuations-Dissipationstheorem

$\Rightarrow \eta$ und M sind gekoppelt!

Beachte:

Im Unterschied zu der Gleichung, die wir bisher betrachtet haben, fehlt die Divergenz (es gibt hier also keine Erhaltung des OP's!) und es gibt einen Reinstrom!

(„thermisches Rauschen“)

Zum FDT in den mesoskopischen Gleichung

Betrachte z.B. Modell A mit ortsunabhängigem $\mathcal{O} \Phi$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -M \frac{\partial F}{\partial \Phi} + \eta(\epsilon) \quad (*) \quad \text{mit } \langle \eta(\epsilon) \eta(\epsilon') \rangle = \Gamma \delta \epsilon \delta \epsilon'$$

↑
einfache
partielle
Ableitung, da
 Φ räuml. konstant

↑ wird hier ebenfalls als
ortsunabhängig angenommen
(analog zu Φ)

Idee: Im Gleichgewicht soll Φ der Wahrsch. verteilung
 $P(\Phi) \sim e^{-\beta F(\Phi)}$ genügen!

Betrachte zunächst die Fokker-Planck-Gl zu Φ
Kramers-Moyal-Koeffizienten (s Kap. I.9)

$$K^{(1)} = -M \frac{\partial F}{\partial \Phi}, \quad K^{(2)} = \frac{\Gamma}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\Phi, \epsilon) = \left(-\frac{\partial}{\partial \Phi} \left(-M \frac{\partial F}{\partial \Phi} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \frac{\Gamma}{2} \right) P(\Phi, \epsilon)$$

$$= M \frac{\partial}{\partial \Phi} \left(\frac{\partial F}{\partial \Phi} P(\Phi, \epsilon) \right) + \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} P(\Phi, \epsilon)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \Phi} \left(-M \frac{\partial F}{\partial \Phi} P(\Phi, \epsilon) - \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial}{\partial \Phi} P(\Phi, \epsilon) \right)$$

J_Φ Strom!

Gleichgewicht $J_\phi = 0$

$$\Rightarrow \frac{\pi}{Z} \frac{\partial}{\partial \phi} P^{eq}(\phi) = M \frac{\delta F}{\delta \phi} P^{eq}(\phi)$$

\Leftrightarrow s. Kap I.12 (Mikroreversibilität)

$$P^{eq}(\phi) = \exp\left(\text{const} \cdot \phi + \frac{Z}{\pi} \int_{\phi_0}^{\phi} d\phi' (-M \frac{\delta F}{\delta \phi'}) \right)$$

$$\Rightarrow P^{eq}(\phi) \sim e^{-\frac{2M}{\pi} F(\phi)}$$

Wir hatten als Forderung: $P^{eq}(\phi) \sim e^{-\beta F(\phi)}$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T} \stackrel{!}{=} \frac{2M}{\pi}$$

$$\pi \stackrel{!}{=} 2M k_B T$$

q.e.d.

Anwendung von Modell A.

- Ursprünglich für Supraleitung, Superfluidität
- Magnetisierdynamik (siehe später)
- hier = bestimmte chemische Reaktionen

→ Reaktions-Diffusions-Modelle

Modell B:

Hier bleibt der OP erhalten!

⇒ Ansatz

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

$$\text{mit } \underline{j}(\underline{r}, t) = -M \nabla \frac{\delta F}{\delta \Phi} + \underline{j}^*(\underline{r}, t)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \Phi} + \underline{j}(\underline{r}, t)}$$

" = $\nabla \cdot \underline{j}^*(\underline{r}, t)$

hier: $F[\Phi]$ hat wieder Ginzburg-Landau-Form
 und $\langle S(\underline{r}, t) S(\underline{r}', t') \rangle = -2 k_B T M \nabla^2 \delta(\underline{r} - \underline{r}') \delta(t - t')$

Beachte: mit $\underline{j}(\underline{r}, t) = 0$ ergibt Modell B gerade die Allen-Hilliard-Theorie!
 ($\pi > .$)

Anwendung von Modell A

Dynamik der Magnetisierung eines Ferromagneten
OP

Hintergrund: im Gleichgewicht

Es gibt einen Phasenübergang von einer paramagnetischen (Hochtemperatur-)phase in eine ferromagnetische (Niedertemperatur-)phase (Nehme hier M als Skalar an).

(Mean-field) Beschreibung mittels einer Ginzburg-Landau freien Energie:

$$F[M] = \int dV \left(\frac{a}{2} (T - T_c) M^2 + \frac{b}{4} M^4 + \frac{c}{2} (\nabla M)^2 - Mh \right)$$

\uparrow Kritische Temperatur

\uparrow externes Feld

Das statistische Gewicht einer Konfiguration $M(\underline{r})$ ist gegeben durch $e^{-\beta F[M]}$

⇒ Die wahrscheinlichste Konfiguration ergibt sich aus

$$\frac{\delta F}{\delta M} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow a(T - T_c)M + bM^3 - c\Delta M - h = 0$$

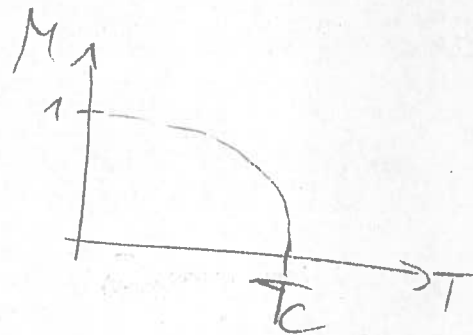
homogener Fall: $a(T - T_c)M + bM^3 - h = 0$ (*)
($\Delta M = 0$)

Betrachte nun
Grenzfall $h \rightarrow 0$:

~~10/12~~ -85-

Magnetisierung ($T < T_c$)

aus \ominus :
mit $h=0$: $a(T-T_c) + bM^2 = 0$
negativ!



$$\Rightarrow M \sim (T_c - T)^{1/2}$$

Meanfield-Verhalten!

Suszeptibilität $\chi \equiv \frac{\partial M}{\partial h} \Big|_{h=0}$

Ableitung von \ominus nach h :

$$a(T-T_c) \frac{\partial M}{\partial h} + 3bM^2 \frac{\partial M}{\partial h} - 1 = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial h} (a(T-T_c) + 3bM^2) = 1$$

Sei $T > T_c$
und $h \rightarrow 0$ $\Leftrightarrow M=0$

$$\Rightarrow \chi = \frac{\partial M}{\partial h} \Big|_{h=0} = \frac{1}{a(T-T_c)}$$

$$\sim (T-T_c)^{-1}$$

Spin-Spin-Korrelationsfunktion
(wird hier nicht explizit berechnet)

$$G_{MM}(|\underline{r}-\underline{r}'|) = \langle M(\underline{r}) M(\underline{r}') \rangle$$

$$\sim \frac{e^{-|\underline{r}-\underline{r}'|/\xi}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \quad \text{mit } \xi \text{ Korrelationslänge}$$

Es gilt:

$$\xi \sim (T - T_c)^{-1/2}$$

⇒ Räumliche Korrelationen werden langreichweitig für

bei Annäherung an T_c von oben

$$T \rightarrow T_c !$$

$$\left(\frac{e^{-\xi/\xi_0}}{R} \xrightarrow{T \rightarrow T_c} \frac{e^{-\xi/\xi_0}}{R} = \frac{1}{R} \right)$$

Frage nun:

Relaxation des Ordnungsparameters dicht am Krit. Punkt?

hin zum Gleichgewichtwert für Temperatur

Idee: Räumliche Korrelationen des OP's werden langreichweitig
⇔ Schwankungen werden langsam!

⇒ Ansatz für die Magnetisierung:

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

hat die Form von Modell A!

beschreibt die Relaxation in das Minimum der freien Energie

$\lambda > 0$ charakterisiert die Relaxationsrate

stochastische Kraft aus den übrigen "herausintegrierten" Freiheitsgraden (Gitterschwingungen, Elektronen) → rasch variierende

$$\langle \eta(\underline{r}, t) \rangle = 0$$

~~87~~ -87-

$$\text{FDT: } \langle \eta(\underline{r}, t) \eta(\underline{r}', t') \rangle = 2 \lambda k_B T d(\underline{r} - \underline{r}') d(t - t')$$

Auswertung durch Fouriers Transformation:

$$\tilde{M}(\underline{k}, t) = \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} M(\underline{r}, t) \Rightarrow \Delta M(\underline{r}, t)$$

$$\tilde{\eta}(\underline{k}, t) = \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \eta(\underline{r}, t) \rightarrow -k^2 \tilde{M}(\underline{k}, t)$$

Einsetzen in $(**)$ und Vernachlässigung anharmonischer Terme!
(sowie $h=0$)

Ortsraum:

$$\frac{\partial}{\partial t} M(\underline{r}, t) = -\lambda \left(a(\tau - \tau_c) M(\underline{r}, t) + b \frac{(M(\underline{r}, t))^2}{2} - c \Delta M(\underline{r}, t) \right) + \eta(\underline{r}, t)$$

Fourerraum:

•

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{M}(\underline{k}, t) = -\lambda \left(a(\tau - \tau_c) \tilde{M}(\underline{k}, t) + c k^2 \tilde{M}(\underline{k}, t) \right) + \tilde{\eta}(\underline{k}, t)$$

mit $\langle \tilde{\eta}(\underline{k}, t) \rangle = 0$

$$\langle \tilde{\eta}(\underline{k}, t) \tilde{\eta}(\underline{k}', t') \rangle = 2 \lambda k_B T d_{\underline{k}, -\underline{k}} d(t - t')$$

↔

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{M}(\underline{k}, t) = -\lambda \left(a(\tau - \tau_c) + c k^2 \right) \tilde{M}(\underline{k}, t) + \tilde{\eta}(\underline{k}, t)$$

Beachte:

Die letzte Gleichung hat genau dieselbe Struktur wie unsere bekannte Langevin-Gleichung

$$(in 1D: \dot{v} = -\gamma v + f(t))$$

S. Kap I.5.2.

⇒ Wir können sofort schließen:

$$\tilde{M}(k,t) = \tilde{M}(k,0) e^{-\gamma_k t} + e^{-\gamma_k t} \int_0^t dt' e^{\gamma_k t'} \tilde{\eta}(k,t')$$

$$\text{mit } \gamma_k = \lambda(a(T-T_c) + ck^2)$$

Mittelwert:

$$\langle \tilde{M}(k,t) \rangle = \tilde{M}(k,0) e^{-\gamma_k t}$$

Korrelationsfunktion:

$$\langle \tilde{M}(k,t) \tilde{M}(k,t') \rangle = \frac{2\lambda k_B T}{2\gamma} e^{-\gamma_k(t-t')}$$

$$+ e^{-\gamma_k(t+t')} \left(\langle (M_{k,0})^2 \rangle - \frac{2\lambda k_B T}{2\gamma_k} \right)$$

2. Term auf der rechten Seite nicht relevant!

denn: — wird vernachlässigbar für $t, t' > \gamma_k^{-1}$
— verschwindet dadurch, wenn man bedenkt, dass $\langle (M_{k,0})^2 \rangle = \frac{k_B T}{(qA)}$!

$$\begin{aligned} \Rightarrow \langle \tilde{M}(\underline{k}, t) \tilde{M}(\underline{k}, t') \rangle &= \frac{k_B T \lambda}{\gamma_k} e^{-\gamma_k |t-t'|} \\ &= \frac{k_B T}{a(T-T_c) + ck^2} e^{-\gamma_k |t-t'|} \end{aligned}$$

Folgerung:

Die zeitliche Korrelation in der Nähe des kritischen Punktes zerfallen exponentiell mit der Relaxationsrate

$$\gamma_k = \lambda (a(T-T_c) + ck^2)$$

Bei festem $k=|k|$ nimmt die Relaxationsrate bei Annäherung an den kritischen Punkt also drastisch ab!

(Insbesondere $\gamma_{k=0} = \lambda a(T-T_c) \rightarrow 0$)

\Rightarrow „critical slowing down“

Typisches Phänomen in der Nähe von Phasenübergängen erster Ordnung!

~~MSB 90~~



Suspensions of colloidal rods under shear

starting point.

rotational part of Langevin equation

(neglect here translational effects!)

$$\underline{\underline{I}} \dot{\underline{\omega}} = -G\eta V \underline{\underline{\omega}} + \underline{\underline{I}}^{rot}(\underline{\omega})$$

neglect inertial effects

$$\rightarrow \underline{\underline{\omega}} = \frac{1}{G\eta V} \underline{\underline{I}}^{rot}(\underline{\omega})$$

$$\text{or } \dot{\underline{u}} = \underline{\omega} \times \underline{u} = \frac{1}{G\eta V} \underline{\underline{I}}^{rot}(\underline{\omega}) \times \underline{u} \quad (*)$$

The corresponding Fokker-Planck equation reads

$$(*) \quad \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{u}, t) = D_{rot} \hat{K}^2 P(\underline{u}, t) \quad (\text{see also chap. I})$$

and book of JMG Dhont!

$$\text{where } \hat{K} = \underline{u} \times \nabla_{\underline{u}}$$

(note: (*) involves multiplicative noise! The result (**) has been obtained using the Stratonovich rule, i.e., no noise-induced drift.)

Consider now many colloidal rods with interactions

$\rightarrow P(\underline{u}, t) \rightarrow P(d\underline{u}, t)$ with $d\underline{u} = \underline{u}_1, \dots, \underline{u}_N$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(d\underline{u}, t) = \sum_{i=1}^N D_{\text{rot}} \hat{R}_i \left[\hat{R}_i P(d\underline{u}, t) + \beta P \hat{R}_i U^{\text{pot}}(d\underline{u}) \right]$$

rotational part of the total potential energy

fully analogous to the (Smoluchowski) equation for a colloid system with only translational degrees of freedom!

trans case

rot. case

D

D_{rot}

∇_i

\hat{R}_i

incorporating shear flow (see Thant!)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(d\underline{u}, t) = \sum_{i=1}^N D_{\text{rot}} \hat{R}_i \left[\hat{R}_i P + \beta P \hat{R}_i U^{\text{pot}} \right] - \dot{\gamma} \hat{R}_i \left[P \underline{u}_i \times \underline{G} \underline{u}_i \right]$$

(*)

where

-92-

$\dot{\gamma}$: shear rate

$\underline{\underline{G}}$: velocity gradient tensor

$$(\underline{\underline{G}})_{\alpha\beta} = \nabla_{\alpha} (v^{\text{flow}})_{\beta}$$

Further steps:

(not all of them are presented in detail here!)

- integrate \textcircled{A} over all but one orientations \underline{u}_i to get an equation for the one-particle density $P(\underline{u}, t)$ (similar to the derivation of DDFT!)

$$\rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{u}, t) &= D_{\text{rot}} \hat{R} (\hat{R} P(\underline{u}, t)) \\ &\quad - D_{\text{rot}} \hat{R} (\beta \hat{P}(\underline{u}, t) \underline{I}^{\text{int}}(\underline{u}, t)) \\ &\quad - \hat{R} [P(\underline{u}, t) \cdot \underline{u} \times (\underline{I} \cdot \underline{u})] \end{aligned} \right\}$$

where $\underline{I}^{\text{int}}$ stems from interactions
($\underline{I}^{\text{int}}$ is a tensor!)

e.g. for pure pair interactions

$$\underline{I}^{\text{int}} = -\beta \int d\underline{R} \int d\underline{u}' (P(\underline{u}', t) \hat{R} \underline{u} \cdot \underline{u}' \hat{R}^{-1}) \hat{R} \underline{u} \cdot \underline{u}' \hat{R}^{-1}$$

and $\underline{\underline{\Gamma}} = \delta \underline{\underline{G}}$

plus the purely diffusive term $\sim R^2 P$

- rewrite interaction contribution in terms of a functional derivative

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} P(\underline{u}, t) = -\hat{R} [P \underline{u} \times \underline{\underline{\Gamma}} \cdot \underline{u}] + D_{\text{rot}} \hat{R} P \hat{R} \frac{\delta F}{\delta P(\underline{u}, t)}$$

where $F = \int d\underline{u} P(\underline{u}, t) \ln P(\underline{u}, t)$

+ F interaction

- leads to pure diffusion

- generate equation for moments of the order parameter !!

here: $\underline{\underline{Q}} = \langle \underline{u} \underline{u} \rangle$

order parameter tensor

special case : uniaxial ordering.

$$\underline{\underline{Q}} \sim \langle \underline{\underline{n}} \underline{\underline{n}} \rangle \quad \text{with } \underline{\underline{n}} : \text{director}$$

↑ proportionality constant
involves Maier-Saupe parameter!

As a moment equation, one obtains:

$$\frac{d\underline{\underline{Q}}}{dt} = 2 \underline{\underline{\Omega}} \times \underline{\underline{Q}} + 25 \underline{\underline{\hat{G}}} \cdot \underline{\underline{Q}}$$

$$+ \frac{\delta F_{int}}{\delta \underline{\underline{Q}}} - \lambda_{\mu} \underline{\underline{\hat{G}}}$$

where $\underline{\underline{\Omega}} = \frac{1}{2} \underline{\underline{\nabla}} \times \underline{\underline{v}}$ vorticity (antisymmetric part of $\underline{\underline{G}}$)

$\underline{\underline{\hat{G}}}$: symmetric traceless part of $\underline{\underline{G}}$

