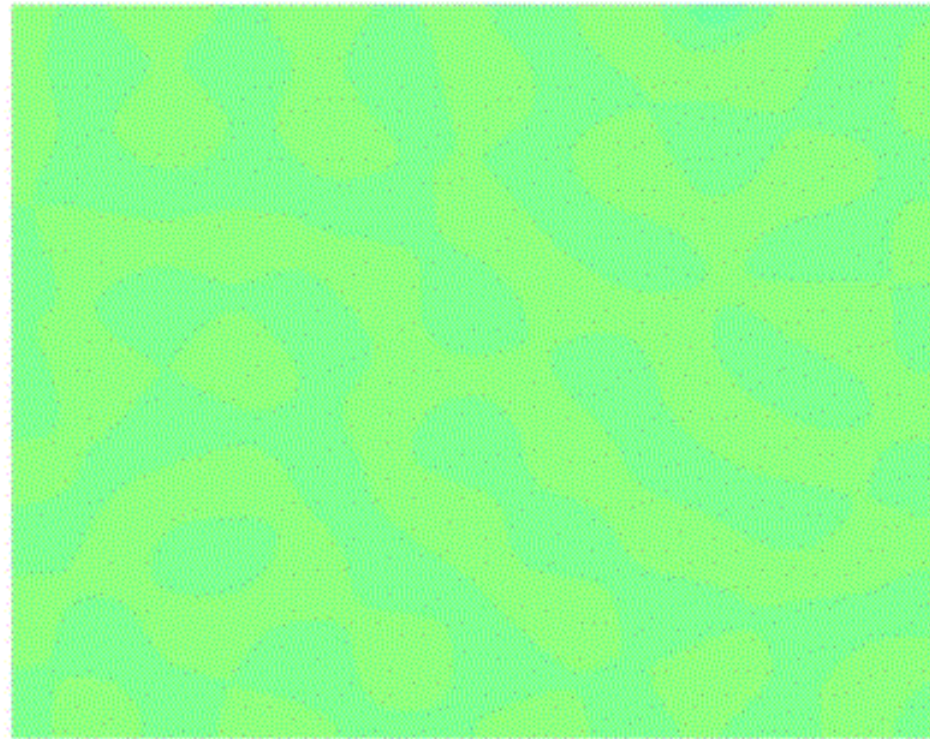


Time = 0,1 Epsilon = 0,02



Benjamin Andrae

Spinodale Entmischung

Seminarvortrag im Hauptseminar zur statistischen
Mechanik bei Prof. Dr. Erwin Frey

Inhalt:

- Vorbemerkung zur Methode
- Qualitatives
- Quantitatives
- Weiterführendes: Van-der-Waals Gas
- Ergänzungen
- Literatur

Vorbemerkung zur Methode

Ziel:

Quantitative und Qualitative Beschreibung von Entmischungen

Zugrundeliegende Theorie:

Thermodynamik der Gleichgewichte,
Beschreibung der Dynamik als Wechselwirkung
von vielen Gleichgewichten

Ergebnis:

zumindest qualitativ richtige Beschreibung der
beobachteten Entmischung

Entmischungsvorgänge

Prozesse bei denen sich eine Phase in verschiedene Phasen teilt.

Im Folgenden : Zwei Phasen einer binären Mischung (z.B. Metall-Legierung)

Stabilität von Legierungen

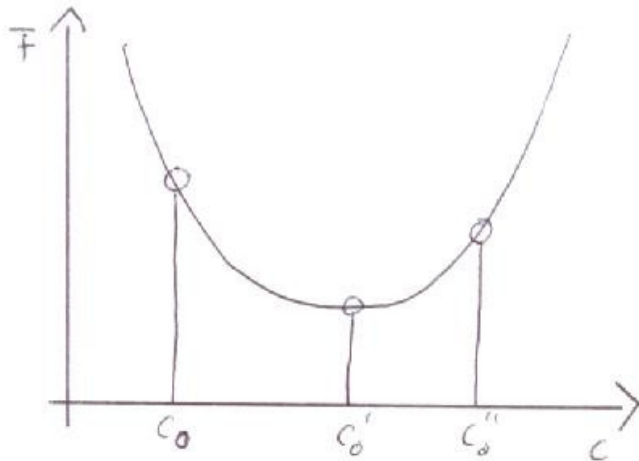


Fig. 1

- Mischung in Fig. 1 ist stabil
- Eine homogene binäre Mischung wird durch eine Konzentration vollständig charakterisiert (insgesamt konstante Teilchenzahl)
- Das örtliche chemische Potential $\mu = V * dF/dc$. (konstantes örtliches Volumen, konstante Temperatur)
- Koexistenz nur für $\mu_1 = \mu_2$, also für Doppeltangente in F/c Diagramm.

Eine Form der freien Energie, die Koexistenz zweier Konzentrationen ermöglicht

- Koexistenz in Fig. 2 möglich.
- Abhängigkeit der Form der freien Energie von der Temperatur in Fig. 3.
- Für weitere Überlegungen: Form der freien Energie fest, also ideales „quenching“.

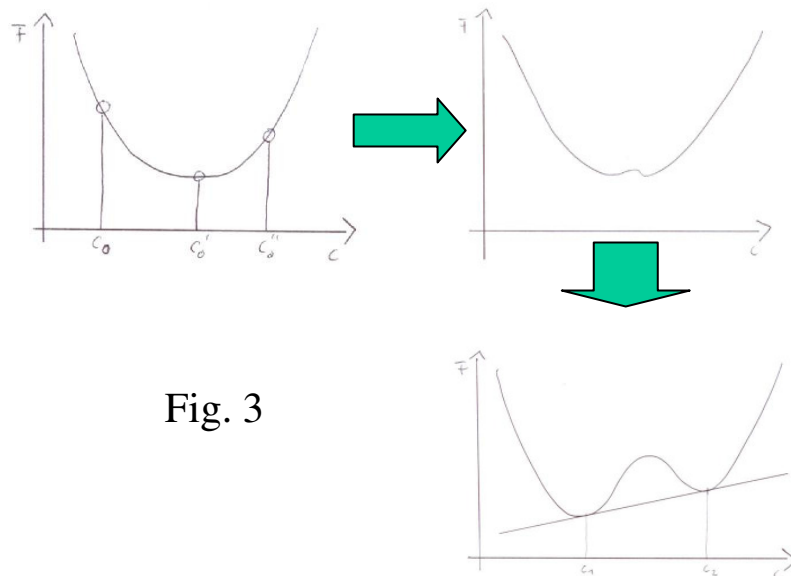
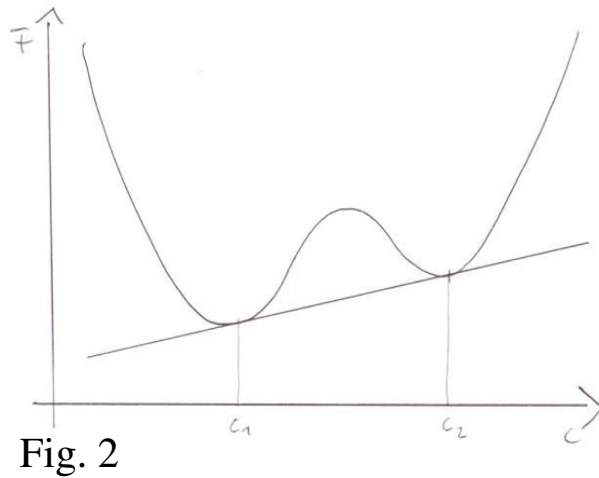


Fig. 3

Binodal und Spinodal

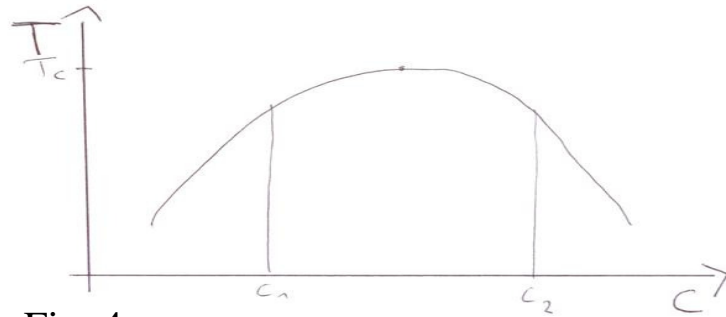


Fig. 4

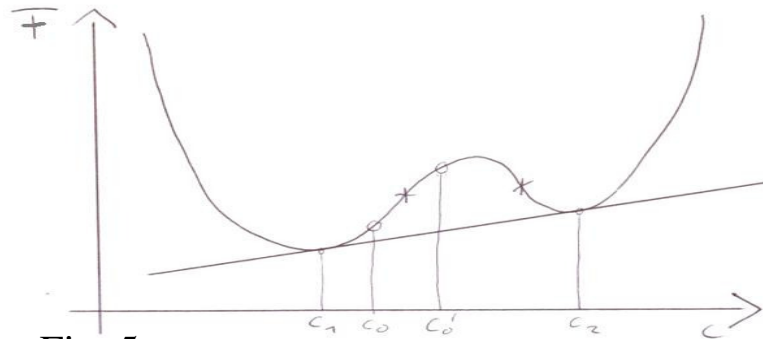


Fig. 5

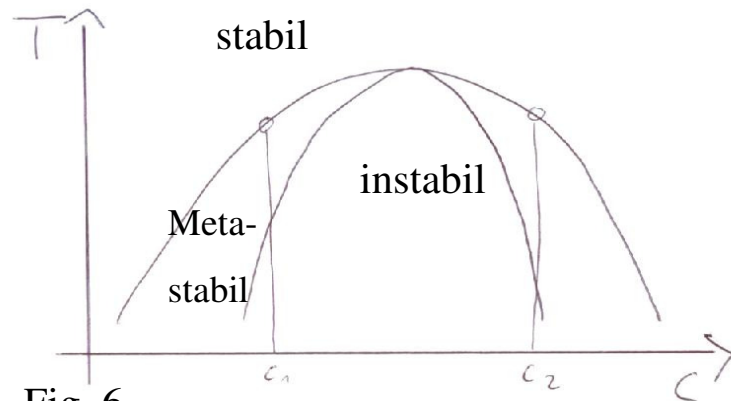


Fig. 6

- Stabile Konzentrationen gegen Temperatur angetragen ergeben Koexistenzkurve, genannt „Binodal“
- Für beide Konzentrationen c_0 und c_0' in Fig. 5 Entmischung in Gebiete mit c_1 und c_2 .
- Ziel: Verringerung der freien Energie. Örtlich $d\mu/dc > 0 \rightarrow$ Bewegung zu niedrigen Konzentrationen.
- Örtlich $d\mu/dc < 0 \rightarrow$ Bewegung zu höheren Konzentrationen
- Wendepunkte in Fig. 5 definieren eine „Spinodal“.

Nukleation (Berg-ab-Diffusion)

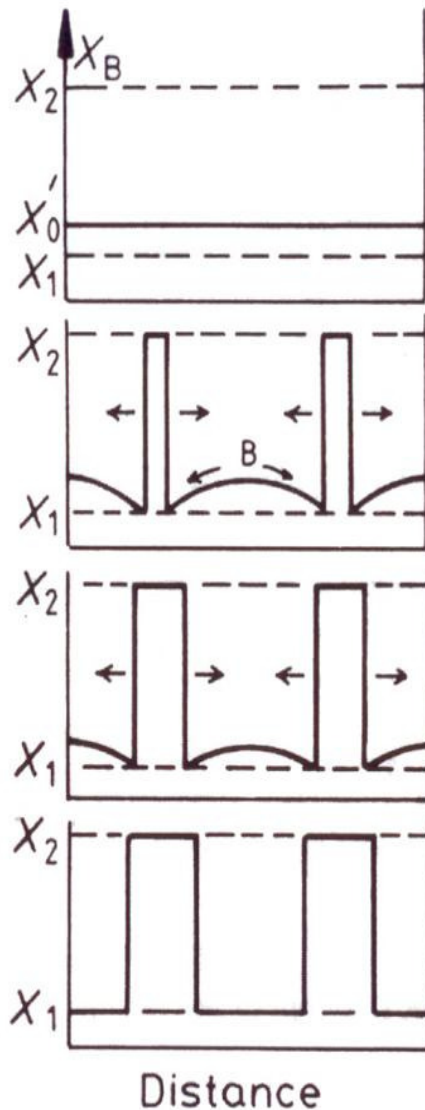
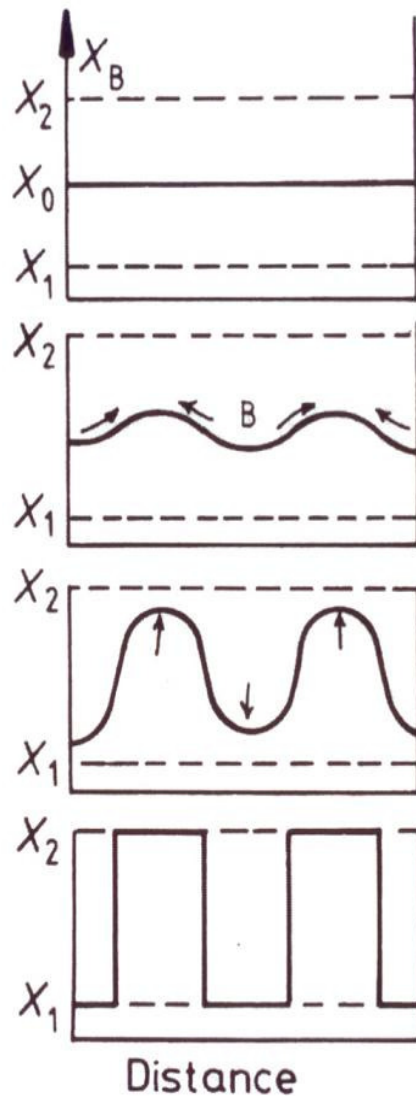


Fig. 7

- Meta-stabiler Bereich: Ausgleich kleiner Fluktuationen.
- Trotzdem Koexistenz: große Fluktuation \rightarrow Örtliches Einstellen der günstigen Konzentrationen \rightarrow normale Diffusion führt zur Entmischung.
- Die Zeitskala solcher großen zufälligen Fluktuationen ist Unterkühlung verlängerbar um Entmischung zu verhindern.

Spinodale Entmischung (Berg-auf-Diffusion)



- Unterhalb des Spinodals \rightarrow Verstärkung jeder Fluktuation.
- Entmischung geschieht \rightarrow eine Wellenlänge wird maximal verstärkt.
- Langwellige Fluktuationen langsam wegen Teilchentransport.
- Sehr kurzwellige Fluktuationen schaffen zuviel energetisch ungünstige Oberfläche \rightarrow wachsen garnicht.
- Bisher: Freie Energie der Entmischung als Summe der freien Energien der Gebiete.
- Nun: Oberflächenterm.

Fig. 8

Vergrößerung („coarse-graining“)

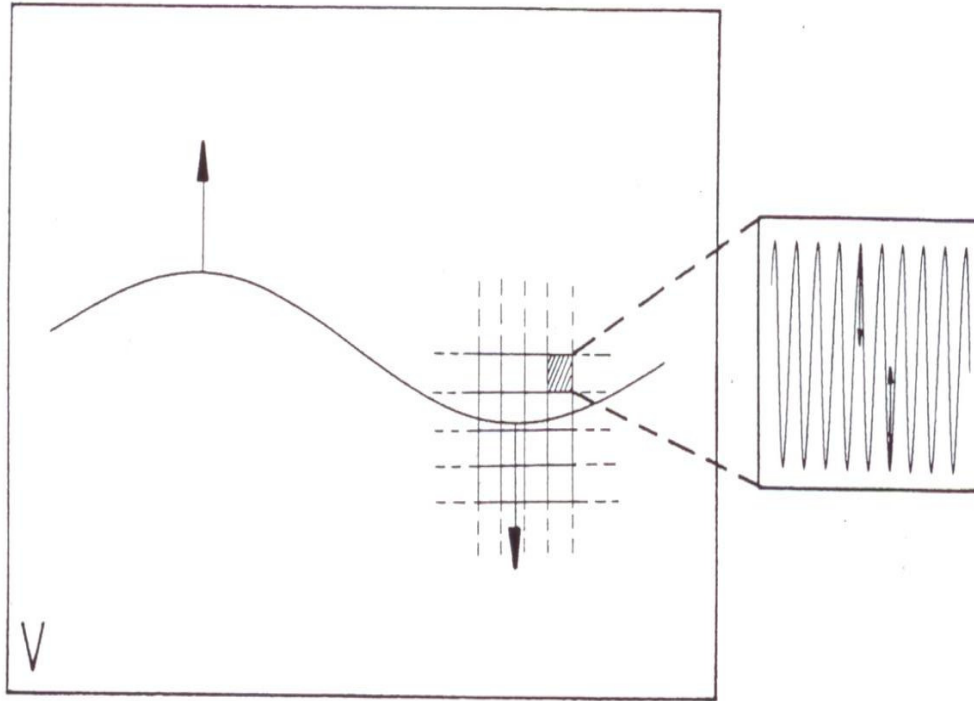


Fig. 9

- Vergrößerung des Systems schon implizit verwendet (örtliches chem. Potential).
 - kleinen Volumenelemente, in denen schnell ein Gleichgewicht entsteht.
 - Annahme: Wellenlängen innerhalb der Volumenelemente energetisch ungünstig
- Betrachte nur Fluktuationen, die die Konzentration innerhalb eines Volumenelementes weitgehend konstant lassen.

Das Funktional der freien Energie

- Jetzt: Ausdruck für freie Energie der Entmischung mit Oberflächenterm.
- Wahl: $\kappa(\nabla\rho)^2$ (einfache, stets positive Abhängigkeit von Gradienten der Dichte)

$$F = \int f(\rho(\mathbf{r})) + \kappa(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2 dV$$

- Dabei ist κ eine von beiden Materialien abhängige Konstante.
- Geometrischer Einfluss durch verschieden große Teilchen vernachlässigt.

Kontinuitätsgleichung und Flussdichte

- Erhaltung der Teilchenzahl \rightarrow Kontinuitätsgleichung

$$d\rho/dt = - \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r},t)$$

- Die gewöhnliche Definition der Flussdichte (mit $D = \text{konst.}$)

$$\mathbf{j} = - D \nabla \rho$$

ist nicht ausreichend, weil so nur Berg-ab-Diffusion stattfindet.

- Fluss in Richtung der Gebiete mit geringerem chem. Potential:

$$\mathbf{j} = - M \nabla \mu(\mathbf{r},t)$$

- M ist Mobilitätskonstante
- μ wird abhängen von F , also von ρ .

Das Chemische Potential als Funktionalableitung

- $\delta F = \mu \delta N$. Änderung von F bei Änderung von N (und somit von c) gibt einen neuen Ausdruck für das chemische Potential, der den Einfluss des Gradiententerms beinhaltet.
- $\mu(\mathbf{r}, t) = \delta F[\rho(\mathbf{r}, t)] / \delta \rho(\mathbf{r}, t)$
- Es ergibt sich nach Funktionalableitung:
$$\mu(\mathbf{r}, t) = d f(\rho(\mathbf{r}, t)) / d \rho(\mathbf{r}, t) - 2\kappa \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t)$$
- Erster Term: Abhängigkeit des chem. Potentials eines Volumenelements von der Änderung der örtlichen freien Energie mit der örtlichen Konzentration (ohne Formulierung der Form der freien Energie nicht näher zu bestimmen).
- Zweiter Term: Einfluss der Oberflächen.

Die Herleitung der Cahn-Hilliard Gleichung

- Einsetzen in die Definition der Flussdichte:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -M [\delta^2 f / \delta \rho^2 \nabla \rho - 2\kappa \nabla^3 \rho]$$

- Einsetzen in Kontinuitätsgleichung ergibt Differentialgleichung: Cahn-Hilliard Gleichung.

$$d\rho/dt = M [\delta^2 f / \delta \rho^2 \nabla^2 \rho - 2\kappa \nabla^4 \rho]$$

- Bei dem zweiten Schritt wurde die Annahme gemacht, dass $\delta^2 f / \delta \rho^2$ unabhängig von ρ und damit von \mathbf{r} ist. Das gilt offensichtlich nicht allgemein, sondern nur für den Anfang der Entmischung, wo wegen der kleinen Konzentrationsabweichungen vom Anfangszustand Fig. 2 durch ein Polynom 2ter Ordnung angenähert werden kann.

Die Lösung der Cahn-Hilliard Gleichung

- Zur Lösung: Fourier-transformation.
- $\nabla \rightarrow (-i\mathbf{k})$

$$d\rho/dt = -M \rho(\mathbf{k}, t) [\delta^2 f / \delta \rho^2 \mathbf{k}^2 + 2\kappa\mathbf{k}^4]$$

- Lösung dieser Gleichung ist offensichtlich:

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \rho(\mathbf{k}, 0) \exp[-M\mathbf{k}^2 (\delta^2 f / \delta \rho^2 + 2\kappa\mathbf{k}^2)t]$$

- Es wachsen also solche Wellenlängen $\lambda = 2\pi/\kappa$ exponential an, für die $(\delta^2 f / \delta \rho^2 + 2\kappa\mathbf{k}^2) < 0$ gilt.
- $\rho(\mathbf{k}, 0)$ ist anfängliche Dichte-Fluktuation.

Interpretation

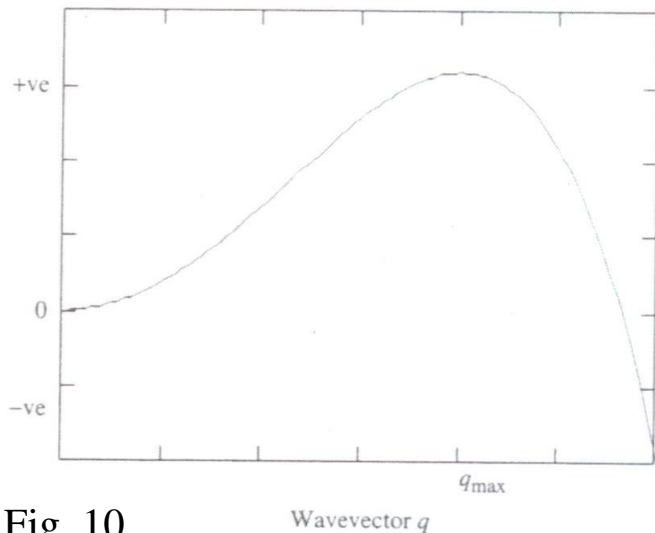


Fig. 10

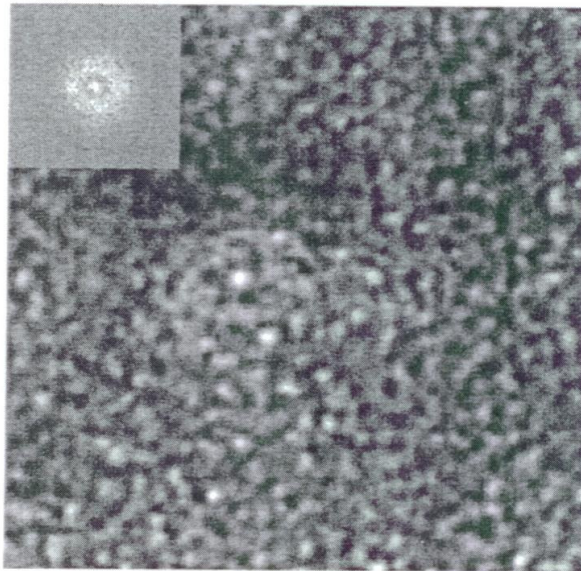


Fig. 11

- Ableiten von $-M k^2 (\delta^2 f / \delta \rho^2 + 2\kappa k^2)$ ergibt den am schnellsten wachsende Wellenvektor als:
$$k_{\max} = \sqrt{[-(\delta^2 f / \delta \rho^2) / 4\kappa]}$$
- Nullsetzen von $-M k^2 (\delta^2 f / \delta \rho^2 + 2\kappa k^2)$ ergibt den Kritische Wellenvektor
$$k_c = \sqrt{[-(\delta^2 f / \delta \rho^2) / 2\kappa]}$$
- Fig. 11: Durch spinodale Entmischung einer Polystyrene-Polybutadiene-Toluene Mischung entstandenes Muster.
- Links oben in Fig.11: Fouriertransformierte zeigt die Existenz einer typischen Wellenlänge.

Van-der-Waals Gas

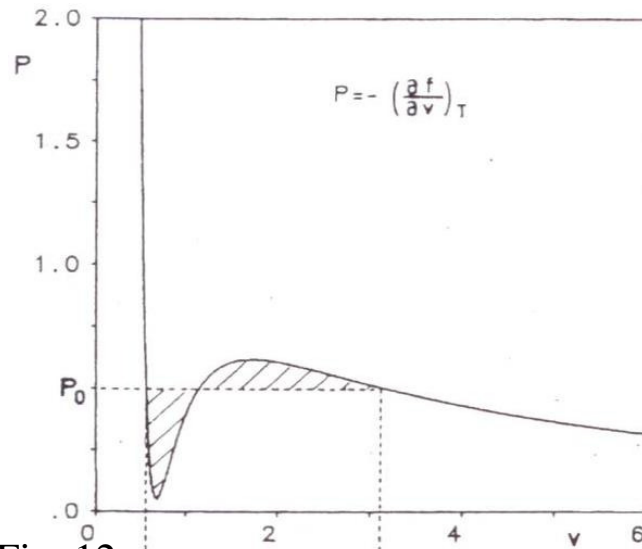


Fig. 12

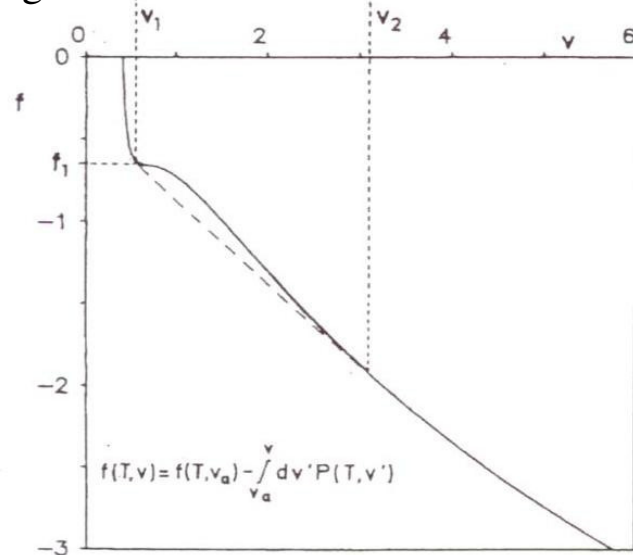


Fig. 13

- Analogien zu einem Phasenübergang beim Van-der-Waals Gas.
- Grenzen des Koexistenzbereichs in Fig. 12 sind gleichzeitig die Punkte mit Doppeltangente in Fig. 13.
- Wegen $P = - (\partial F/\partial V)$ stimmen die Wendepunkte in Fig. 13 mit den Extrempunkten der Van-der-Waals Isotermen überein
- Beim Van-der-Waals Gas durch Unterkühlung eine Phasentrennung verhinderbar, bis das System in den Bereich innerhalb der so definierten Spinodalen kommt.

Funktionalableitung

- Um die erste Funktionalableitung eines Funktionals nach einer bestimmten Funktion zu bestimmen, betrachtet man, wie sich das Funktional bei einer kleinen Änderung der Funktion verändert:

$$(1) \delta F[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' [\nabla'(\rho(\mathbf{r}') + \delta\rho(\mathbf{r}'))]^2 =$$

$$(2) = \int d\mathbf{r} 2[\nabla'(\rho(\mathbf{r}'))][\nabla' \delta\rho(\mathbf{r}')] =$$

$$(3) = -\int d\mathbf{r} 2[\nabla'^2 \rho(\mathbf{r}')] \delta\rho(\mathbf{r}').$$

- Bei Funktionalen der Form

$F[g(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' G(g(\mathbf{r}'))$ ist die Funktionalableitung erster Ordnung definiert über $\delta F[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' (\delta F[g]/\delta\rho(\mathbf{r}')) \delta\rho(\mathbf{r}')$ wobei $(\delta F[g]/\delta\rho(\mathbf{r}'))$ die Funktionalableitung darstellt.

- In unserem Fall ergibt sich also $(\delta F[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r}')) = -2[\nabla'^2 \rho(\mathbf{r}')]$
- Von (1) nach (2) wurde verwendet, dass, um die Änderung zu erhalten, noch der unveränderte Term abgezogen werden muss.
- Von (2) nach (3) wurde partiell integriert, wobei der Randterm nach dem Satz von Gauss, bei an den Rändern verschwindender Funktion, wegfällt.

- Mit Hilfe der Funktionalableitung kann auch formal klar gemacht werden, warum

$$\mu(\mathbf{r},t) = \delta F[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r},t) \text{ gilt.}$$

- Es ist nämlich

$V = d\mathbf{r}'$ und eine Veränderung der freien Energie δF liegt an Veränderungen $\delta dN(\mathbf{r}')$ der Teilchenzahl in so einem Volumen, die wiederum eine Änderung der Dichte $\delta \rho(\mathbf{r}') = \delta dN(\mathbf{r}') / d\mathbf{r}'$.

- Damit lässt sich δF schreiben als $\int \mu(\mathbf{r}') \delta dN(\mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}' \mu(\mathbf{r}') \delta \rho(\mathbf{r}')$.

- Hier ist nun gemäß der Definition der Funktionalableitung gezeigt, dass

$$\mu(\mathbf{r}) = \delta F[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) \text{ gilt}$$

Fourierentwicklung

- Für die hier verwendeten Funktionen gilt:

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d\mathbf{x}$$

und mit $\mathbf{g}(\mathbf{x}) = \nabla f(\mathbf{x})$ also auch

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) &= (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} \nabla f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \text{ und mittels partieller} \\ \text{Integration dann } \tilde{\mathbf{g}}(\mathbf{k}) &= (-i\mathbf{k}) (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \\ &= (-i\mathbf{k})\tilde{f}(\mathbf{k}). \end{aligned}$$

- Man kann also beim Übergang in der Fourierraum Gradienten durch $(-i\mathbf{k})$ ersetzen.

Literatur

1. Hellmig, Ralph Jörg: Phasenumwandlungen, Technische Universität Clausthal, Ws 2005/2006 (Fig. 7 und Fig. 8)
 2. Bhadeshia, H.K.D.H.: Thermodynamics of Diffusion
 3. Dhont, Jan K.G.: An Introduction to Dynamics of colloids, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996 (Fig. 9)
 4. Saidov, A.A. & Khabibullaev: Phase Separation in Soft Matter Physics, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2003.
 5. Liquid-liquid unmixing-kinetics of phase separation (Fig. 10 und Fig. 11)
 6. Schwabl, Franz: Statistische Mechanik, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2000. (Fig. 12 und Fig. 13)
 7. <http://math.gmu.edu/~sander/movies/spinum.html>
(Titelanimation)
- Bei Fragen wegen der Unvollständigkeit des Literaturverzeichnisses bitte e-mail an: benjamin.andrae@web.de