

Korrektur zur Herleitung der  
Grundgleichung der DDT

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r}^N, t) = D \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot (\nabla_i - \beta \underline{F}_i(\underline{r}^N)) P(\underline{r}^N, t)$$

integriere  $\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N$

$P(\underline{r}^N, t)$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (-\underline{J}_1(\underline{r}^N, t)) + \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^N (-\nabla_i \cdot \underline{J}_i(\underline{r}^N, t)) \Bigg\} \text{Rest}$$

$$-\underline{J}_i = D \nabla_i P(\dots)$$

$$-\beta P(\dots) \underline{F}_i(\dots)$$

Erinnere:  $\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{r}^N, t) = -\nabla \cdot \underline{J}$ , wobei  $\underline{J} = \begin{pmatrix} \underline{J}_1 \\ \underline{J}_2 \\ \vdots \\ \underline{J}_N \end{pmatrix}$

- Behandlung des 1. Terms (mit  $\nabla_1$ )  
wie gehabt (siehe VL)

- Behandlung des Rests.

$$\underline{J}_i = \underline{J}_i(\underline{r}^N, t)$$

$$\text{Rest} = - \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\nabla_2 \cdot \underline{J}_2 + \nabla_3 \cdot \underline{J}_3 + \dots + \nabla_N \cdot \underline{J}_N)$$

$$= - \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N \underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \Big|_{\underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N}$$

$$= \int_{-a}^a dx_2 \int_{-a}^a dx_3 \dots \int_{-a}^a dx_N \int_{-a}^a J_3(x_1, x_2, x_3) \dots, \dots, x_N, t) dx_1$$

Benutze nun die Bedingung für  
Wahrscheinlichkeitserhaltung

$$\int d\underline{x}^N \mathcal{T}(\underline{x}^N, t) = 1$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \int d\underline{x}^N \mathcal{T}(\underline{x}^N, t) &= 0 \\ &\stackrel{!}{=} - \int_{S_{\underline{x}^N}} \underline{J} \\ &= - \int d\underline{x}^N \nabla \cdot \underline{J} \end{aligned}$$

$$\text{hier: } \nabla \cdot \underline{J} = \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \underline{J}_i$$

Soll für jedes  $i=1, \dots, N$  gelten  $\Rightarrow \underline{J}_i$  soll für jedes Teilchen auf den Rand verschwinden

$$\Rightarrow \text{Rest} = 0$$

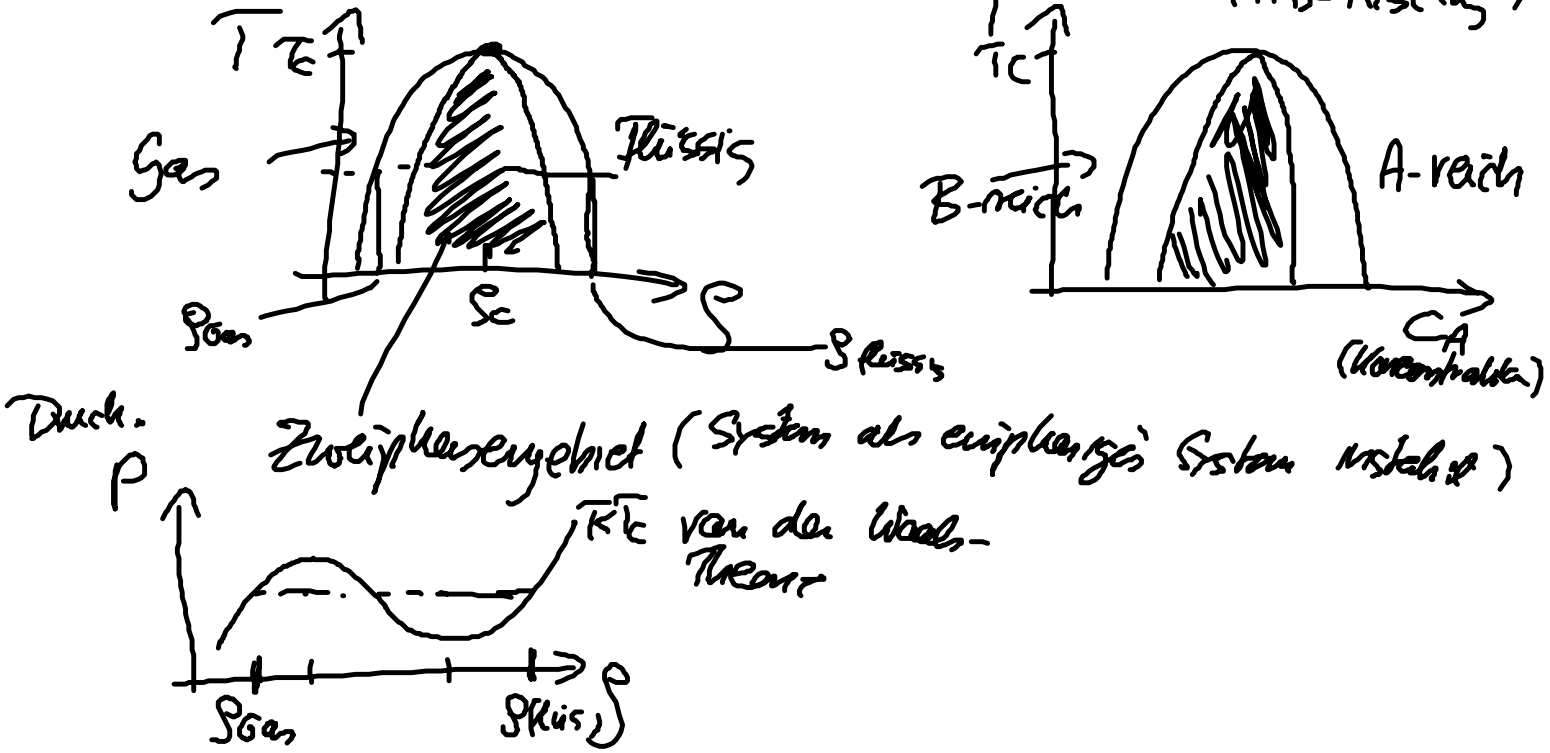
!

# Spinodale Entmischung

Betrachte Phasenübergang 1. Ordnung

Beispiele: a) Gas-Flüssig

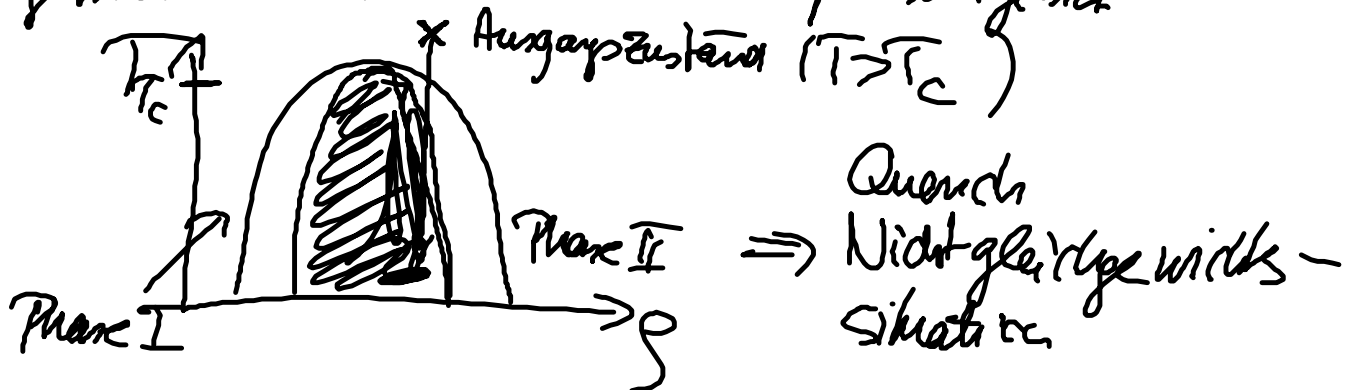
b) Entmischungsübergang (AB-Mischung)



Betrachte nun einen sogenannten

„Quench“, d.h. ein sprunghaftes

Abkühlen von stabilen Einphasengebiet hinein in das Zweiphasengebiet



Relaxation ~~in~~ ins Gleichgewicht nennt man  
"Spinodale Entmischung"



Man sieht: Es bilden sich Muster aus "Domänen" der  
beiden Phasen I und II. Die Domänen wachsen  
mit der Zeit "Coarsening" (Vergrößerung)

Wir fokussieren auf den Zeitbereich <sup>sehr</sup> kurz nach dem Anbruch  
(d.h. die Entstehung der Domänen)

Frage: - Was sind die relevanten  
Längenskalen für die Entstehung  
der Muster?

- Wie ist die Zeitabhängigkeit

Theoretische Beschreibung mittels DDT

Ausgangspunkt: DDFI - Grundgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, t) = \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{j}(\underline{r}, t)}_{\mu(\underline{r}, t)} \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}, t)} \quad (*)$$

Setze in  $F[\rho]$  die Größe  $\Phi^{\text{ext}} = 0$

↑  
extreme Potential

$$\nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}, t)} \stackrel{\text{s. II.1.}}{=} \frac{1}{\rho(\underline{r}, t)} \nabla \rho(\underline{r}, t) + \nabla c^{(A)}(\underline{r}, t)$$

$\left\langle \frac{\delta F^{\text{ext}}}{\delta \rho(\underline{r}, t)} \right\rangle$

Wir wenden nun (\*) nicht auf die Dichte  $\rho(\underline{r}, t)$  an sich, sondern auf die Abweichung

$$\hat{\rho}(\underline{r}, t) = \rho(\underline{r}, t) - \rho_0 \quad \text{an}$$

↑  
echte Dichteverteilung im Zweiphasengebiet

↑  
Dichte des homogenen ("bulk") Fluides, aus dem heraus der Querschnitt durchgeführt wurde!

$$p_b = \text{const}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} p_b = \nabla p_b = 0$$

aus (\*)

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{p}(\underline{r}, t) = D \nabla^2 \hat{p}(\underline{r}, t)$$

$$- D \nabla \left( \underbrace{p_b + \hat{p}(\underline{r}, t)}_{p(\underline{r}, t)} \right) \nabla c^{(A)}(\underline{r}, t)$$

$$= D \nabla^2 \hat{p}(\underline{r}, t)$$

(\*\*)

$$- D p_b \nabla^2 c^{(A)}(\underline{r}, t)$$

$$- D \nabla \hat{p}(\underline{r}, t) \nabla c^{(A)}(\underline{r}, t)$$

bis hierhin  
exakt!

$$c^{(A)} \sim \frac{\delta T_{ex}}{\Delta p(\underline{r}, t)}$$

Stammt aus den  
Wechselwirkungen!

(Näherung: Entwickle  $c^{(A)}(\underline{r}, t)$  um den Wert

$$\text{bei } p(\underline{r}, t) = p_b$$

räumlich konstant

also:  $C^{(1)}(\underline{r}, \epsilon) \approx C^{(1)}(\rho_b)$

$$+ \int d\underline{r}' \frac{d C^{(1)}(\underline{r}, \epsilon)}{d \rho(\underline{r}', \epsilon)} \Big|_{\rho_b} \overbrace{(\rho(\underline{r}', \epsilon) - \rho_b)}^{\hat{\rho}(\underline{r}', \epsilon)}$$

$$+ O(\hat{\rho}^2)$$

man weiß (aus der statistischen DFT):

$$\left. \frac{\delta C^{(1)}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}')} \right|_{\rho_b} = C^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b)$$

$$\left( = \frac{\delta^2 F^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}) \delta \rho(\underline{r}')} \Big|_{\rho_b} \right)$$

Über diese Funktion ist einiges bekannt!  
(Zweitordner - direkte Korrelationsfunktion)

Einsetzen in  $(*)$

$$\frac{\partial \hat{\rho}(\underline{r}, \epsilon)}{\partial \epsilon} = D \nabla^2 \hat{\rho}(\underline{r}, \epsilon) - \cancel{D \rho_b \nabla^2 C^{(1)}(\rho_b)}$$

da  $C^{(1)}(\rho_b)$  konstant!

$$- D \rho_b \nabla^2 \int d\underline{r}' C^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \hat{\rho}(\underline{r}', \epsilon)$$

$$- \cancel{D \rho_b \hat{\rho}(\underline{r}, \epsilon) \nabla^2 C^{(1)}(\rho_b)}$$

$$- D \nabla \hat{\rho}(\underline{r}, \epsilon) \nabla \int d\underline{r}' C^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \hat{\rho}(\underline{r}')$$

Vernachlässige auch den letzten Term,  
da dieser bereits quadratisch  
in  $\hat{\rho}(\underline{r}, t)$  ist!

⇒ Linearisierte Bewegungsgleichung für die  
Größe  $\hat{\rho}(\underline{r}, t) = \rho(\underline{r}, t) - \rho_0$

$$\frac{\partial \hat{\rho}(\underline{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 \hat{\rho}(\underline{r}, t) - D \rho_0 \nabla^2 \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_0) \hat{\rho}(\underline{r}', t)$$

Vereinfachung durch Fourier-Transformierte:

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

↑  
Fourierkomponente  
der Dichte

$$c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} c^{(2)}(|\underline{k}|)$$

Einsetzen und benutzen, dass



$$\nabla^2 \bar{\varphi}(\underline{x}, t)$$

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

~~$$\bar{\varphi}(\underline{x}, t)$$~~

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

Entkoppelt in  $\underline{k}$ !

Beachte: Die resultierende Gleichung ist einfach eine lineare, homogene Diff. gl. 1. Ordnung in der Zeit für  $\bar{\varphi}(\underline{k}, t)$ !

Lösung:

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

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

$$R(k) = R(|\underline{k}|)$$

$$= -D k^2 (1 - \rho_b C(k))$$

Beacht.: Die Größe  $1 - \rho_b C(k)$   
 ist eng verwandt mit  
 dem statischen Strukturfaktor

(Meßgröße!)

Streuintensität in  
 einem Kristallgitter - oder  
 Neutronen - , Lichtstreuung

$$I(k) \sim S(k) \cdot F(k)$$

↑  
Formfaktor

$$S(k) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i k \cdot (r_i - r_j)} \right\rangle$$

↑  
Strukturfaktor

$$= \dots = 1 + \rho_b \int d\mathbf{r} e^{i k \cdot \mathbf{r}} (\rho(\mathbf{r}) - 1)$$

↑  
Paarkorrelations-  
funktion

$$S(k) = \dots = \frac{1}{1 - \rho_b C(k)}$$

↑

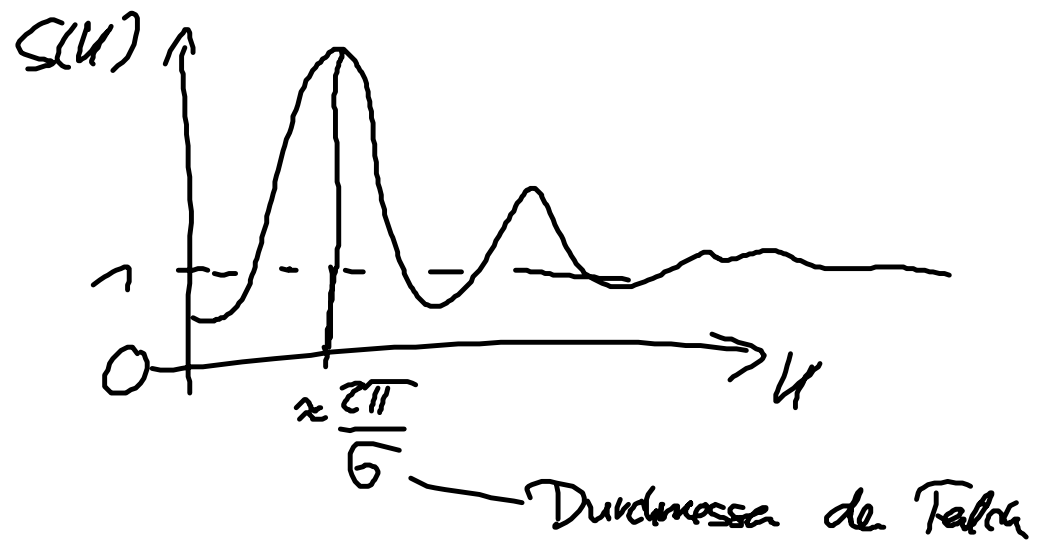
Exakte Ornstein-Zernike-Relation  
 (stet. DFT)

Damit:

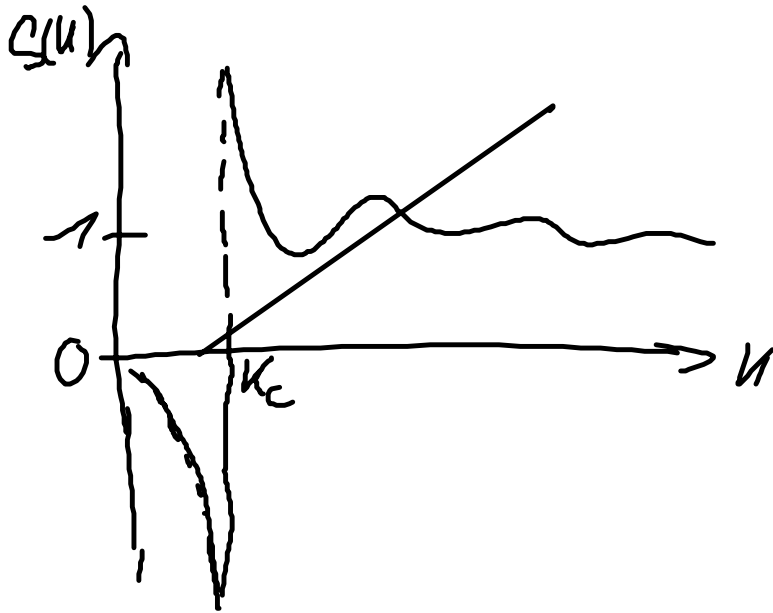
$$\bar{\rho}(\underline{u}, t) = \bar{\rho}(\underline{u}, 0) e^{R(\underline{u})t} \underbrace{(1 - g_{\text{St}}(\underline{u}))^{-1}}$$

mit  $R(\underline{u}) = -D \underline{u}^2 \frac{1}{S(\underline{u})}$

Man weiß: Im thermodynamisch stabilen Gebiet ist  $S(\underline{u}) \geq 0 \quad \forall \underline{u}$ !



Aber: Innerhalb des Zweiphasengebiets kann (laut Theorie)  $S(\underline{u})$  für bestimmte  $\underline{u}$ -Werte negativ werden!



Theoretisches Resultat  
für  $\sigma(k)$  für ein  $g_0$   
im Zweiphasenmodell

$\Rightarrow$  Für  $k \leq k_c$  ist  $R(k) > 0$

Für diese  $k$ -Vektoren wachsen Dichtefluktuationen  
exponentiell an!

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

Instabilität langwelliger Dichtefluktuationen!