

$$\frac{\partial}{\partial t} \overset{\text{Wb}}{g}(\underline{r}, t)$$

$$= D \left(\nabla_1^2 g(\underline{r}, t) \right)$$

$$+ \rho g(\underline{r}, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}, t)$$

$$+ \rho \nabla_1 \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

Paar-Werteswert

exakt!

adiabatische Näherung:

setze: $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \rightarrow g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$
im Gleichgewicht

dann Summenregel:

$$\int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

$$= -k_B T g(\underline{r}_1) \nabla_1 c^{(2)}(\underline{r}_1)$$

"excess"
Werteswert-Beitrag!

$$- \rho \frac{\partial F^{\text{ex}}[\rho]}{\partial \rho(\underline{r}_1)}$$

Gesamte freie-Energie-Funktion

$$F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1) + F^{\text{ex}}[\rho]$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}, t) = D \nabla_1 g(\underline{r}, t) \nabla_1 \frac{\partial F[\rho]}{\partial \rho(\underline{r}, t)} \right)$$

Zentrale Gleichung der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie
(DDFT)

Zemerkungen

a) Die DDFT-Gleichung stellt aus ^{Standard} eine generalisierte Diffusionsgleichung!

$$\frac{\partial g(\underline{r}_1, t)}{\partial t} + \nabla_1 \cdot \underline{j} = 0$$

mit $\underline{j} = -\nabla_1 g(\underline{r}_1, t)$
im Rahmen der general. Diff. Gleichung

Im Rahmen der DDFT =

$$\begin{aligned} \underline{j} &= -\nabla g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \frac{\delta F[g]}{\delta g} \\ &= -\nabla g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \mu(\underline{r}_1, t) \end{aligned}$$

chem.
Gleichgewicht
 $\mu(\underline{r}_1, t) = \text{const}$

Interpretation

Die zeitl. Änderung der
Entalpiendichte $g(\underline{r}_1, t)$ wird
getrieben durch Inhomogenitäten des
chem. Potentials

mit $\mu = \frac{\delta F[g]}{\delta g(\underline{r}_1)}$
chem. Potential

b) Man lässt Eigen-Teil Systeme ohne Teilchen-Wechsel-
wirkungen und ohne äußeres Potential ($u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = 0$)

reduziert sich die DDT-Gleichung

$$\Rightarrow \vec{T} \times \vec{L} = 0$$

$\phi_{\text{ext}} = 0$

auf

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = D \nabla^2 g(\underline{r}_1, t)$$

normale
Diff. Gleichung für
braun Brownsches Teilchen!

die DDT ist

- c) verallgemeinerbar auf Systeme aus mehreren
Komponenten (~~z.B.~~ Kolloidale Mischungen) und auf Kolloide
mit innerer Freiheitsgrade (z.B. magnet. Moment)



magnet. Moment



"Kolloidaler
Stab"

$$g(\underline{r}_1, t) \longrightarrow g(\underline{r}_1, \omega_1, t)$$

die Euler-Winkel, die
die Orientierung des
magnet. Moments beschreiben!

→ DDT-Gleichung wird komplizierter,
es treten ~~noch~~ auch Ableitungen
bezgl. der Winkel auf!

- d) Die DDT ist nicht ohne weiteres anwendbar
auf atomare oder molekulare Fluide, in denen es
kein Lösungsmittel gibt!

Deun. Zentrale Annahme bei der Herleitung der DDT
war die eines überdämpften Systems

≡ Vorhandensein eines Lösemittels!



V.2. Anwendung der DDT: Nukleation und Spinodale Entmischung

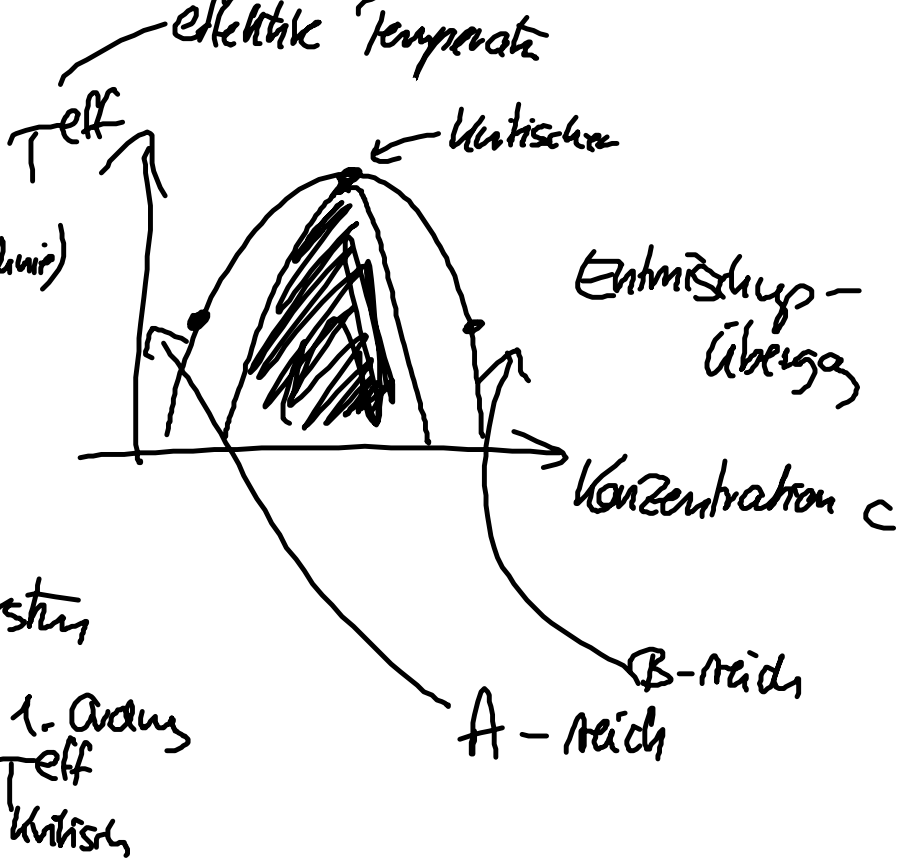
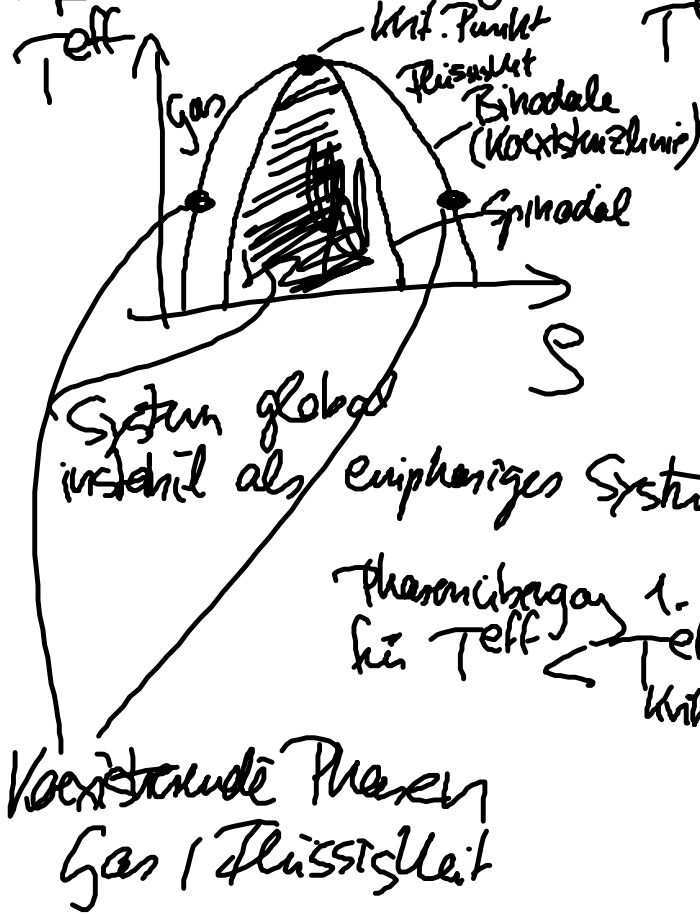
Problemstellung:

Betrachte kolloidales System mit Phasenübergang 1. Ordnung

z.B. Gas \rightarrow Flüssigkeit: Kolloidsuspensionen mit
Verunreinigungen
(aktive!)

Entmischungsphasenübergang: Zweikomponentige Kolloidsuspension

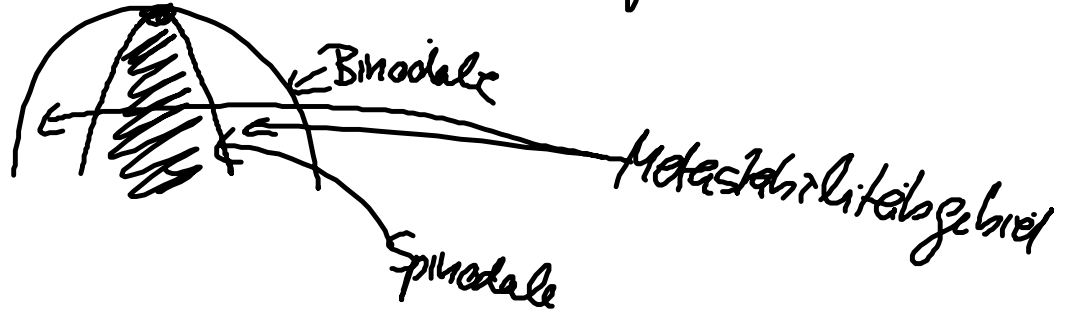
Typisches Phasendiagramm



Binodale: zeigt die Zustandspaar an, die zum Zweiphasen-Koexistenzgebiet gehören

Dynamik?

- Betrachtet die "Entstehung" der neuen Phase aus der alten heraus (Keimbildung / Nukleation)
 z.B. Bildung von Flüssigkeitstropfen im Gas bei Annäherung an die ~~linke~~ rechte Seite des λ -Phasendiagramms



- Spinodale Entmischung sprunghaftes Absinken
 folgt auf einen "Quench" in das Zweiphasengebiet



Nicht gleiches Wirtzprozess!

Es bilden sich sog. Domänen, die sich mit der Zeit vergrößern!

⇒ "Coarsening"

