

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | \rho(r_1, t) \rangle = D \left( \nabla_1^2 \rho(r_1, t) \right) + \int \rho(r_2, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(r_1, t) + \int \nabla_1 \int dr_2 \rho^{(2)}(r_1, r_2, t) \nabla_1 u(r_1, r_2)$$

exakt!

Free-Volume only

adiabatische Näherung

setze:  $\rho^{(2)}(r_1, r_2, t) \rightarrow \rho^{(2)}(r_1, r_2)$   
im Gleichgewicht

dann Summenregel:  $\int dr_2 \rho^{(2)}(r_1, r_2) \nabla_1 u(r_1, r_2) = -k_B T \rho(r_1) \nabla_1 c^{\text{ex}}(r_1)$

'excess' Werteskalen-Abh.!

Gesamte freie-Energie-Funktion

$$F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + \int dr_1 \rho(r_1) \Phi^{\text{ext}}(r_1) + F^{\text{ex}}[\rho]$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial}{\partial t} \rho(r_1, t) \right) = D \left( \nabla_1 \rho(r_1, t) \nabla_1 \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r_1, t)} \right)$$

Zentrale Gleichung der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT)

## Bemerkungen

a) Die DDT-Gleichung stellt auch eine generalisierte Diffusionsgleichung!

$$\frac{\partial \rho(\underline{r}_1, t)}{\partial t} + \nabla_1 \cdot \overset{\text{Stromdichte}}{j} = 0$$

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

Im Rahmen der DDT:

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

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

Interpretation

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

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

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

reduziert sich die DDT-Gleichung

$$\Rightarrow \nabla^2 \rho = 0$$

$\phi_{ext} = 0$

auf

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

normale  
Diff. Gleichung für  
beim Brown'schen Teilchen!

die DDT ist

- c) verallgemeinerbar auf Systeme aus mehreren  
Korpartikeln (z.B. kolloidale Mischungen) und auf Kolloide  
mit innerer Drehbewegung (z.B. magnet. Momente)



magnet. Moment



'Kolloidaler  
Stab'

$$\rho(\underline{r}, t) \rightarrow \rho(\underline{r}, \omega, t)$$

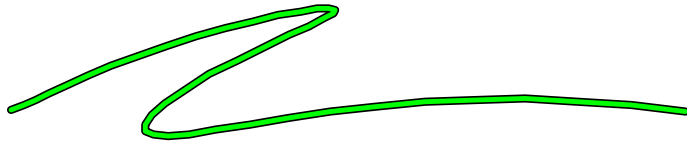
die Euler-Winkel, die  
die Orientierung des  
magnet. Moments beschreiben!

→ DDT-Gleichung wird komplizierter,  
es treten ~~also~~ auch Ableitungen  
bez. 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 Gasmittels!



## V.2. Anwendung der DDT: Nukleation und Sporadische Entwirrung

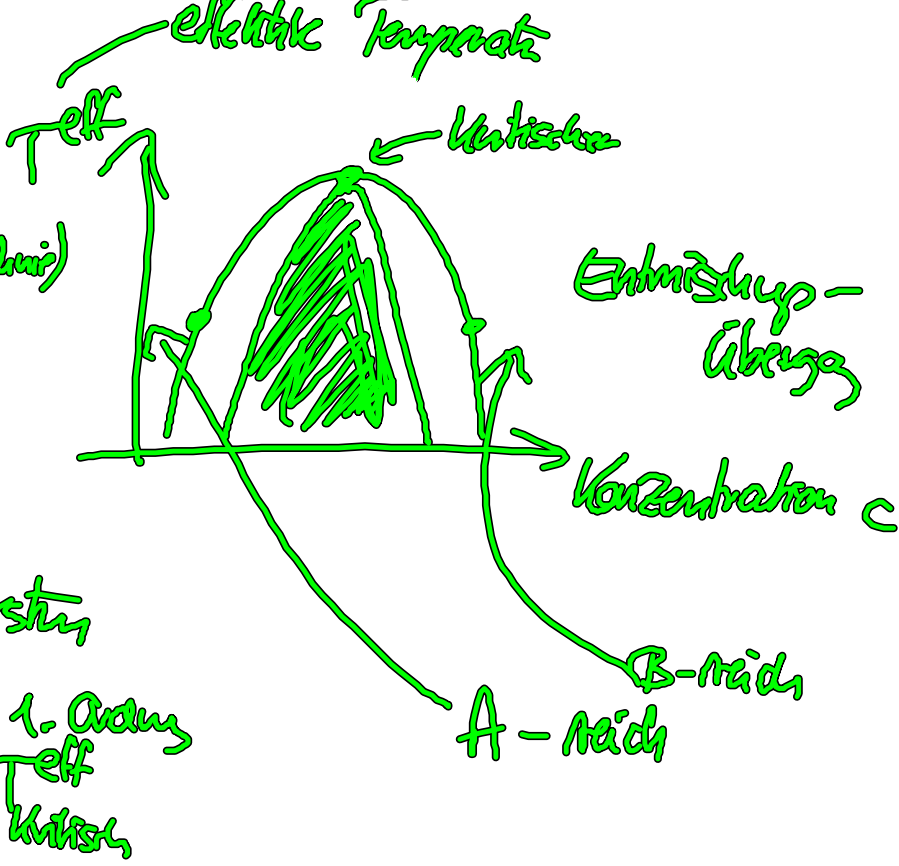
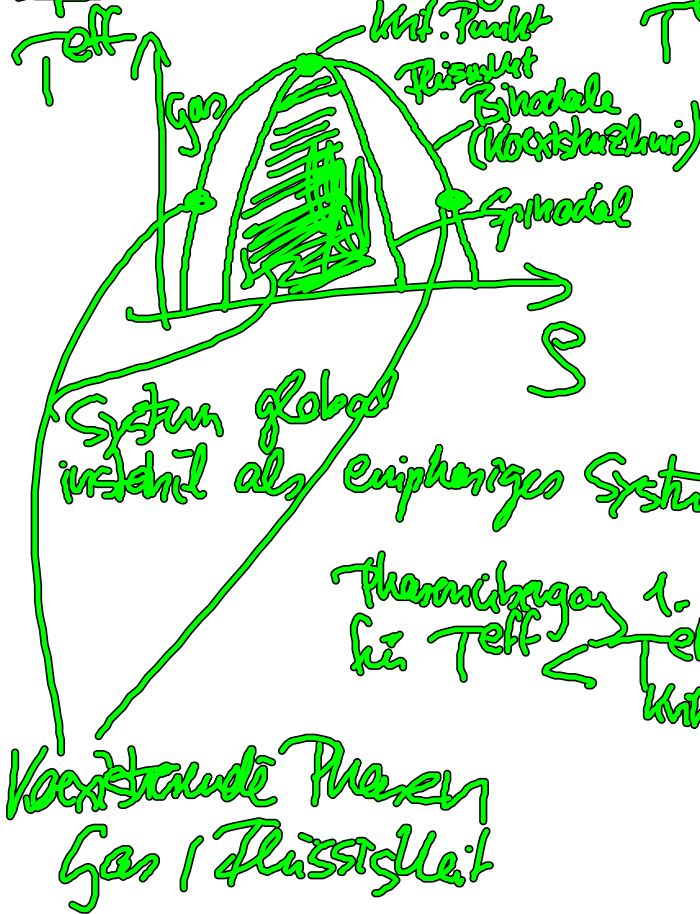
Tropfentstellung:

Betrachte kolloidales System mit Phasenübergang 1. Ordnung

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

Entmischungphasenübergang: Zweikomponentige Kolloidsuspension

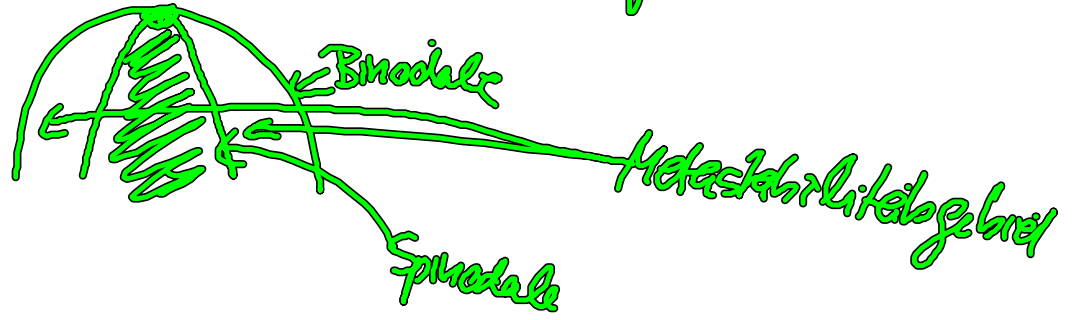
# Typisches Phasendiagramm



Eutodeale: zeigt die Zustandspaar an, die zum Zweiphasen-Kontinuum gehören

Dynamik?

- Betracht die "Entscheidung" der neuen Phase aus der  
 oben heraus (Keimbildung / Nucleation)  
 z.B. Bildung von Flüssigkeitstropfen im Gas  
 bei Annäherung an die ~~festen~~ festen Oberfläche  
 Seite des 2-Phasengrenzes



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



Wird gleicher Witzprozess!

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

⇒ "Coarsening"

