

Wu:

Schließgleichungen der dynamischen Dichtefunktionaltheorie:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \left[\nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ex}}[g]}{\delta g(\underline{r}_1, t)} \right]$$

alternativ kann man schreiben:

$$(*) \quad \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \left(\beta \frac{\delta F[g]}{\delta g(\underline{r}_1, t)} \right)$$

Wahrscheinlich-
Korrekturen zu
Schreibweise in
der vorherigen
VL !!

denn:

$$F[g] = k_B T \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) (\ln \beta g(\underline{r}_1) - 1) + F^{\text{ex}}[g] + \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)$$

idealer Anteil Wechselwirkung

$$\Rightarrow \frac{\delta F[g]}{\delta g(\underline{r}_1)} = k_B T \int d\underline{r}_1 d(\underline{r}_1 - \underline{r}_1') (\ln \beta g(\underline{r}_1) - 1) + k_B T \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \left(\frac{1}{\beta g(\underline{r}_1)} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_1') \right) + \frac{\delta F^{\text{ex}}[g]}{\delta g(\underline{r}_1)} + \int d\underline{r}_1 d(\underline{r}_1 - \underline{r}_1') \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)$$

$$= k_B T \ln(\beta g(\underline{r}_1)) + \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta g(\underline{r}_1)} + \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)$$

$$\Rightarrow \nabla_1 \beta \frac{\delta F[g]}{\delta g(\underline{r}_1)} = \overbrace{\beta k_B T}^{\sim} \frac{1}{\beta g(\underline{r}_1)} \nabla_1 g(\underline{r}_1) + \beta \nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ex}}[g]}{\delta g(\underline{r}_1)} + \beta \nabla_1 \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)$$

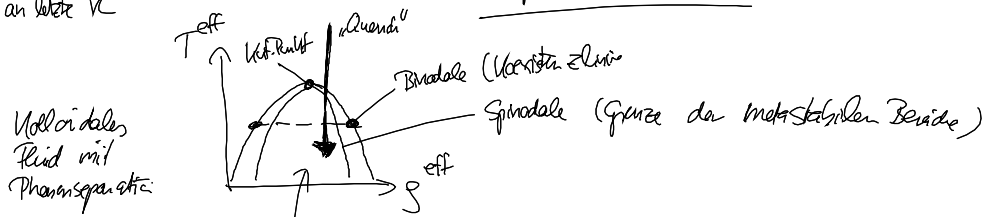
Einsetzen in (*) (mit jetzt zeitabhängigen Größen)

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \left[\nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) (\nabla_1 \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t)) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \left(\nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ex}}}{\delta g} \right) \right]$$

q.e.d.

Anknüpfung:
an letzte VL

Anwendung der DDT auf spinodale Entmischung



instabiles Gebiet: Das System kann nicht als einheitliches System existieren!

Zeit $t=0$



$t > 0$



$t \gg 0$



wie in der stabilen Homogenzustand.

Domain
"Coarsening"

Was ~~sind~~ ist die dominante Längenskala? Zeitachse?

Beschreibung durch DDT

Grundgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\underline{r}, t) = D \nabla \left(\phi(\underline{r}, t) \nabla \left(\beta \frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi(\underline{r}, t)} \right) \right) \quad (*)$$

Hier: setze $\phi^{\text{ext}}(\underline{r}, t) = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \nabla \left(\beta \frac{\delta F}{\delta \phi(\underline{r}, t)} \right) &= \frac{1}{\phi(\underline{r}, t)} \nabla \phi(\underline{r}, t) + \nabla \left(\beta \frac{\delta F^{\text{ext}}[\phi]}{\delta \phi(\underline{r}, t)} \right) \\ &= \frac{1}{\phi(\underline{r}, t)} \nabla \phi(\underline{r}, t) - \nabla c^{(1)}(\underline{r}, t) \end{aligned}$$

Aus (*)

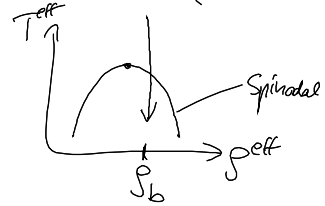
$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \phi(\underline{r}, t) = D \nabla^2 \phi(\underline{r}, t) - D \nabla \left(\phi(\underline{r}, t) (\nabla c^{(1)}(\underline{r}, t)) \right) \quad (**)$$

Wende die Gleichung nicht ^{neu} auf $\phi(\underline{r}, t)$ an, sondern auf die Differenz

$$\tilde{\phi}(\underline{r}, t) = \phi(\underline{r}, t) - \phi_b$$

Idee dahinter: ρ_b sei die Dichte des homogenen "Bulk"-Phases (Volumenphase)
aus dem heraus abgeleitet wird

(im Unterschied: $\rho(\underline{r}, t)$ ist die
echte Dichteverteilung
im Zweiphasensystem)



Einsetzen in (**): erster $\rho(\underline{r}, t) = \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + \rho_b$

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + \frac{\partial}{\partial \phi} \rho_b = D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) + D \nabla^2 \rho_b \\ - D \nabla(\rho_b + \tilde{\rho}(\underline{r}, t)) \nabla c^{(1)}(\underline{r}, t)$$

Beachte: $\rho_b = \text{const!} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho_b = 0, \nabla \rho_b = 0$ (da ρ_b zu einem homogenen
Phasen gehört!)

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{r}, t) = D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) - D \rho_b \nabla^2 c^{(1)}(\underline{r}, t) \\ - D \nabla \tilde{\rho}(\underline{r}, t) \nabla c^{(1)}(\underline{r}, t) \quad (***)$$

bisher ist noch keine Näherung (über die DFT-Grundgleichung hinaus)
erfolgt!

Frage nun: Ansatz für $c^{(1)}(\underline{r}, t)$ (d.h. die Entmischung - dichte Kondensations-
zu Dichte $\rho(\underline{r}, t)$!)

Näherung:

Entwickle $c^{(1)}$, welches je funktional von $\rho(\underline{r}, t)$ abhängt,
um die Stelle $\rho(\underline{r}, t) = \rho_b$!

also:
(bis zur 1. Ordnung)

$$c^{(1)}(\underline{r}, t; \rho) \approx \underbrace{c^{(1)}(\underline{r}, t; \rho_b)}_{\text{Verf. in einem homogenen Bull-Fluid}} + \underbrace{\int d\underline{r}' \frac{dc^{(1)}(\underline{r}, t; \rho)}{d\rho(\underline{r}')} \bigg|_{\rho_b}}_{\text{Zweitellern - direkte Korrelationsfkt. im homogenen Bull-Fluid der Dichte } \rho_b!} \underbrace{(\rho(\underline{r}, t) - \rho_b)}_{\tilde{\rho}(\underline{r}, t)} + O((\rho(\underline{r}, t) - \rho_b)^2)$$

$c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b)$

Näherung (bei Vernachlässigung höherer Terme)

$$\Leftrightarrow c^{(1)}(\underline{r}, t; \rho) = \underbrace{c^{(1)}(\rho_b)}_{\text{räumlich konstant}} + \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \tilde{\rho}(\underline{r}', t)$$

Einsetzen in (***)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{r}, t)}{\partial t} = & -D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) - D \rho_b \cancel{\nabla^2 c^{(1)}(\rho_b)} \\ & - D \rho_b \nabla^2 \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \tilde{\rho}(\underline{r}', t) \} \text{ linear in } \tilde{\rho} \\ & - D \nabla \tilde{\rho}(\underline{r}, t) \cancel{\nabla c^{(1)}(\rho_b)} \\ & - D \nabla \tilde{\rho}(\underline{r}, t) \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \tilde{\rho}(\underline{r}', t) \} \text{ quadratisch in } \tilde{\rho}(\underline{r}, t) = \rho(\underline{r}, t) - \rho_b \\ & \text{Dritte Differenz (Dichtefluktuation)} \end{aligned}$$

Linearisiere nun in $\tilde{\rho}(\underline{r}, t)$
(Weitere Näherung!)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 \tilde{\rho}(\underline{r}, t) - D \rho_b \nabla^2 \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', \rho_b) \tilde{\rho}(\underline{r}', t)}$$

linearisierte Gleichung für die Zeitentwicklung der Dichtedifferenz $\tilde{\rho}(\underline{r}, t)$!!

(das bedeutet festhält, dass wir uns auf kleine Dichtedifferenzen, damit auch kleine Zeiten, beschränken!)

Vereinfachung durch Fouriertransformation

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

$$c^b(\underline{x} - \underline{x}'; \beta_b) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot (\underline{x} - \underline{x}')} \bar{c}(\underline{k})$$

$$\text{bedeutet: } \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{x}} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{x}, t)$$

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

diff. Teil

Faktorintegral
Integral

→ Produkt im Fourierraum

Anwendung von ∇^2 ergibt wieder Faktor $(-\underline{k})^2$

⇒ Gleichung für Fourierkoeffizienten der Dichtefluktuation.

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{k}, t)}{\partial t} = D(-\underline{k}^2 \tilde{\rho}(\underline{k}, t)) + D \beta_b \underline{k}^2 \bar{c}(\underline{k}, \beta_b) \tilde{\rho}(\underline{k}, t)$$

Entkoppeln bzgl. $\underline{k}$, da die Ausgangsgleichung bereits linearisiert war (in β)

Fasse noch etwas zusammen

$$R(\underline{k}) = -D(\underline{k})^2 (1 - \beta_b \bar{c}(\underline{k}, \beta_b))$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{k}, t)}{\partial t} = R(\underline{k}) \tilde{\rho}(\underline{k}, t) \quad \forall \underline{k}$$

Das ist eine lineare und homogen DGL 1. Ordnung in der Zeit
(Keine partielle DGL mehr!)

Lösung: $\boxed{\bar{g}(\underline{k}; t) = \bar{g}(\underline{k}; 0) e^{R(\underline{k})t}}$

Bemerkung

- In den meisten Fällen betrachtet man isotrope Systeme
 $\Rightarrow$ Richtung von $\underline{k}$ spielt keine Rolle

$$\Rightarrow R(\underline{k}) \rightarrow R(k) = -D k^2 (1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b))$$

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

- Die Größe $1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b)$ kann über die (exakte!) Ornstein-Zernike-Gleichung mit der totalen Korrelationsfunktion (und damit auch der Paar-Korrelationsfunktion) verknüpft werden!

$$1 - \rho_b \bar{c}(k; \rho_b) = \frac{1}{1 + \rho_b \bar{h}(k; \rho_b)}$$

FT der totalen Korrelationsfkt.

Benutze auch:

$$1 + \rho_b \bar{h}(k; \rho_b) = S(k; \rho_b)$$

statistische Strukturfunktion!

Meßgröße in Streuexperimenten!

$$\Rightarrow \boxed{R(k) = -D k^2 \frac{1}{S(k)}}$$

Zurück zu Dynamik.

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

$$\text{mit } \bar{\rho}(k,0) = \bar{\rho}(k,t=0) \\ \text{zeitl. Konst.}$$

die Dynamik ist als komplett durch $R(k)$ bestimmt!

$\Rightarrow$ Man ^{nennt} $R(k)$ häufig „Wachstumsrate“!

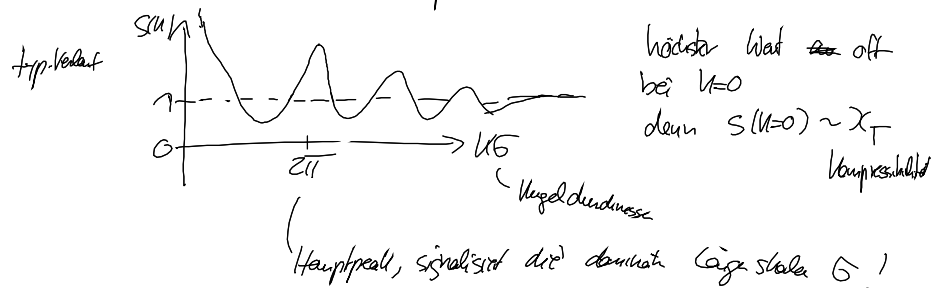
denn: $R(k) < 0$: Dichtefluktuation $\bar{\rho}(k,t)$
zerfallen exponentiell mit der Zeit

$R(k) > 0$: sie wachsen exponentiell mit der Zeit!

Zusammenhang mit der Phasenseparation

hohen Konzentrationsphase: System stabil

$S(k)$ ist überall positiv



überall positiv

$$\text{denn } S(k) \sim \langle \bar{\rho}(k) \bar{\rho}(-k) \rangle$$

(Fluktuation in stabilen Systemen sind positiv)

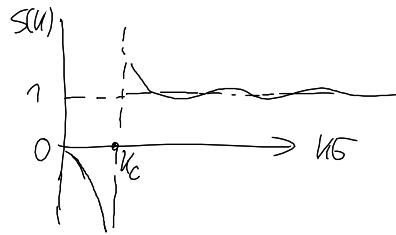
Konsequenz: $S(k) > 0$ (stabilen Systemen)

$$\rightarrow R(k) = -D k^2 (S(k))^{-1} < 0 \quad \forall k$$

$\Rightarrow$ Exponentieller Zerfall der Dichtefluktuation!

$\hat{=}$ Abklingen

Aber: innerhalb des Spinodalen, also im instabilen Bereich,
kann $S(k)$ für bestimmte k -Werte negativ werden!

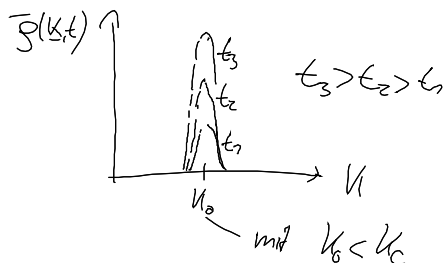


negativer Bereich für kleine k -Werte!

$$(k \leq k_c : S(k) < 0)$$

$$\Rightarrow R(k) > 0$$

(„Dichtemoden“)
 $\Rightarrow$ Dichtefluktuation mit $k \leq k_c$ wachsen exponentiell an!



die Dichtefluktuation wächst
mit t !

Zusammenhang mit
Domenenwachstum:

Die gesuchte relevante Längsskala ($\hat{=}$ Maß für die Größe der Domänen)
das kleinste ist diejenige Wellenzahl $k < k_c$, bei der die Moden am
stärksten wachsen!

Wir haben gesehen:

um zu diesem Ergebnis zu kommen, war eine Linearisierung der
Ausgangsgl. wichtig

$\Rightarrow$ DDFI beschreibt nur Anfangsstadium der spinodalen
Entmischung (also keine Dichtefluktuation)