

Korrekturen zur Herleitung der  
Grundgleichung der DDFT

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \mathcal{N}(\underline{x}^N, \epsilon) = D \sum_{i=1}^N \nabla_i (\nabla_i - \epsilon \underline{F}_i(\underline{x}^N))$$

integriere  $\int dx_2 \dots \int dx_N$   $\mathcal{N}(\underline{x}^N, \epsilon)$

$$\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \mathcal{N}(\underline{x}^N, \epsilon) = \nabla_1 \int dx_2 \dots \int dx_N (-\underline{J}_1(\underline{x}^N, \epsilon)) + \int dx_2 \dots \int dx_N \sum_{i=2}^N (-\nabla_i \cdot \underline{J}_i(\underline{x}^N, \epsilon)) \Big|_{\text{Rest}}$$

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

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

Erinnere:  $\frac{\partial}{\partial \epsilon} \mathcal{N}(\underline{x}^N, \epsilon) = -\nabla \cdot \underline{J}$ , wobei  $\underline{J} = \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_N \end{pmatrix}$

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

- Behandlung des Rests.

$$\underline{J}_i = \underline{J}_i(\underline{x}^N, \epsilon)$$

$$\text{Rest} = - \int dx_2 \dots \int dx_N (\nabla_2 \cdot \underline{J}_2 + \nabla_3 \cdot \underline{J}_3 + \dots + \nabla_N \cdot \underline{J}_N)$$

$$= - \int dx_3 \dots \int dx_N \underline{J}_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2) \Big|_{\underline{x}_3, \dots, \underline{x}_N}$$

$$- \int_{t_2}^t \int_{\Omega} \dots \int_{\Omega} \underline{J}_3(x_1, x_2, x_3) \Big|_{-a}^a, \dots, \Omega_N(t)$$

.....

Benutze nun die Bedingung für  
Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\int d\Omega^N \mathcal{P}(\Omega^N, t) = 1$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \int d\Omega^N \mathcal{P}(\Omega^N, t) = 0$$

$$= - \int_{S_{\Omega^N}} \underline{J}$$

$$= - \int d\Omega^N \nabla \cdot \underline{J}$$

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 jede Teilfläche auf dem Rand verschwinden

Strom verschwindet auf der  
Oberfläche!

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

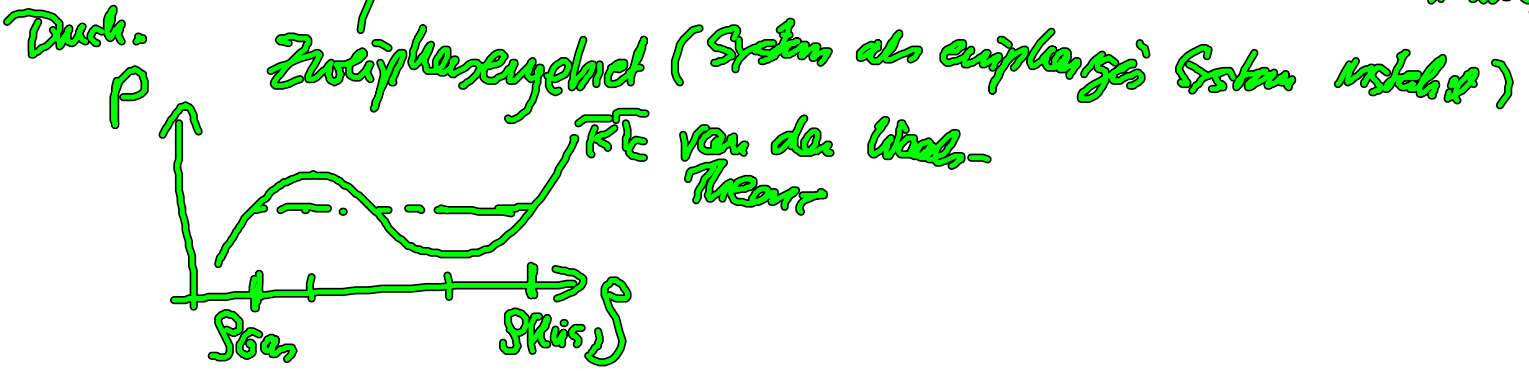
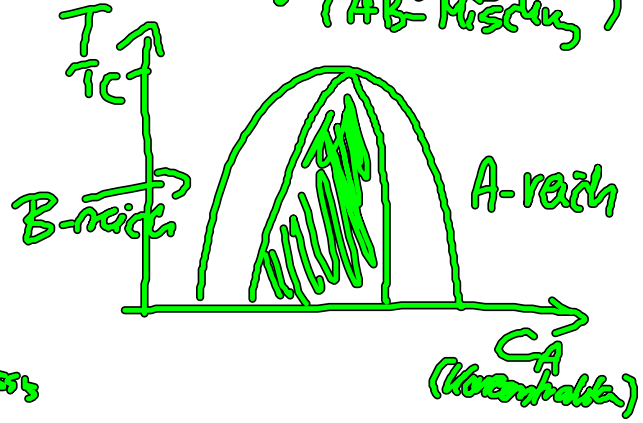
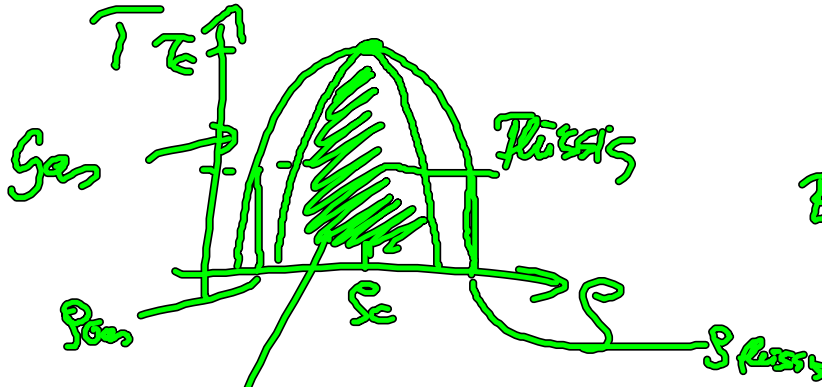
!

# Spinodale Entmischung

Betrachte Phasenübergang 1. Ordnung

Beispiel: a) Gas - Flüssig

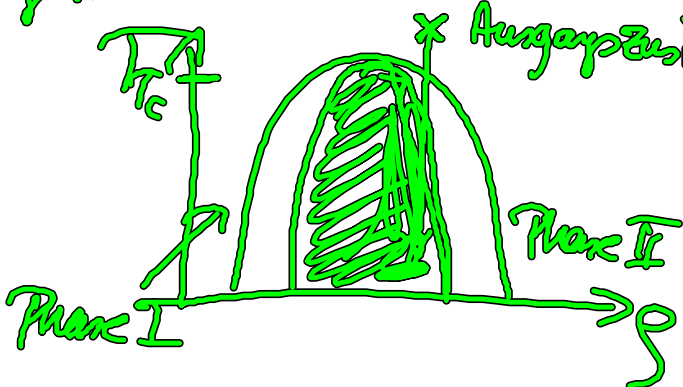
b) Entmischung Übergang (AB-Mischung)



Betrachte nun einen sogenannten

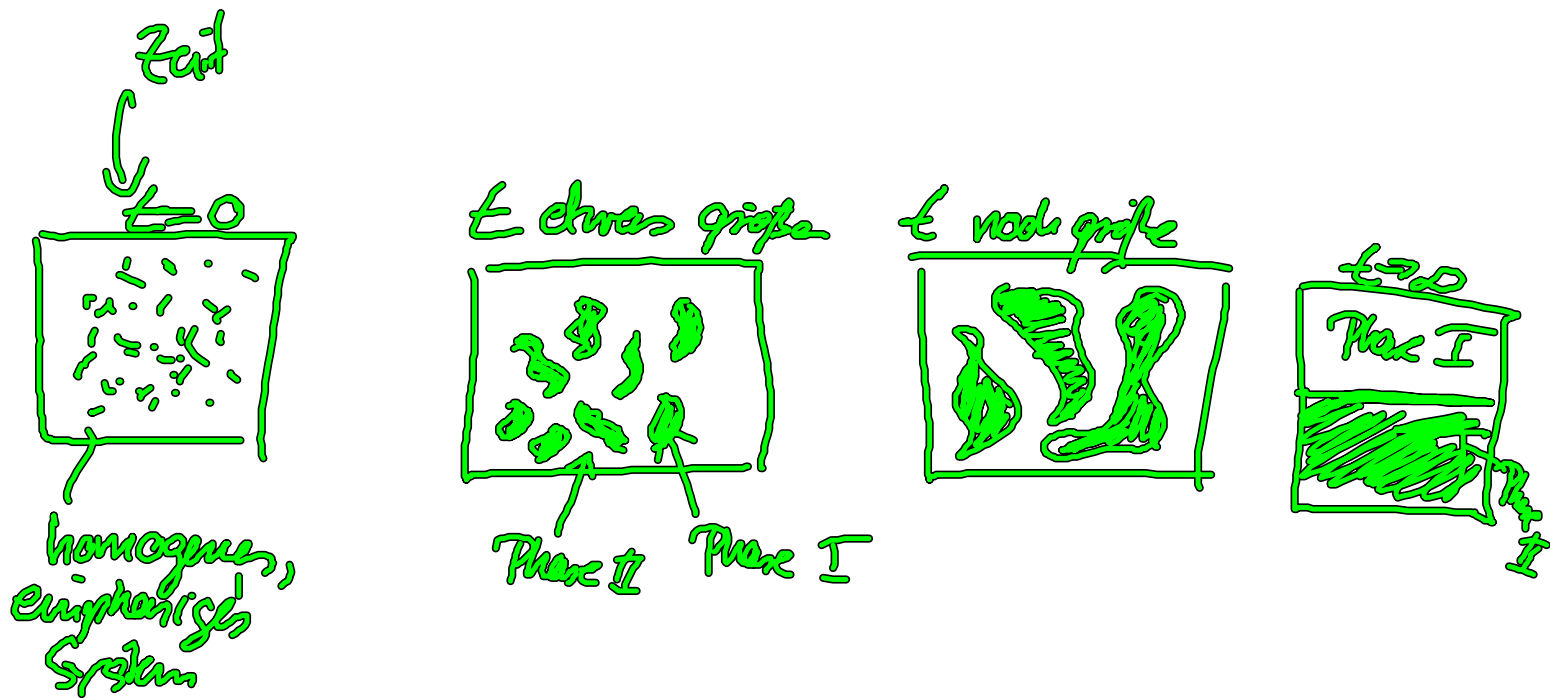
„Quench“, d.h. ein sprunghaftes

Abkühlen von stabilen Einphasengebiet hinein in das Zweiphasengebiet



Quench  $\Rightarrow$  Nichtgleichgewichtssituation

Relaxation in ins Gleichgewicht nennt man  
"Spinodale Entmischung"



Man sieht: Es bilden sich Kluster 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 Querschnitt  
(d.h. die Entstehung der Domänen)

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

- Wie ist die Zeitabhängigkeit

Theoretische Beschreibung mittels DDT

Ausgangspunkt: DDT-Grundgleichung:

$$\frac{\partial p(\underline{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\underline{r}, t) \nabla \underbrace{\frac{\delta F[\rho]}{\delta p(\underline{r}, t)}}_{\mu(\underline{r}, t)} \quad (*)$$

$$\nabla \cdot \underline{j}(\underline{r}, t)$$

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

↑  
externes Potential

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

s. II.1.

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

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

$$\hat{p}(\underline{r}, t) = p(\underline{r}, t) - p_0 \quad \text{an}$$

↑  
exakte Druck-  
verteilung im  
Zweiphasengebiet

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

$$p_b = \text{const}$$

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

aus (\*)

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

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

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

(\*\*)

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

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

bis hierhin  
exakt!

$$c^{(A)} \sim \frac{\delta F_{ex}}{D p(r,t)}$$

Stammt aus den  
Wechselwirkungen!

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

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

—— räumlich konstant

also:  $C^{(A)}(z, \epsilon) \approx C^{(A)}(p_b)$

$$+ \int dz' \frac{d C^{(A)}(z, \epsilon)}{d p(z', \epsilon)} \Big|_{p_b} \overbrace{(p(z', \epsilon) - p_b)}^{\hat{p}(z', \epsilon)}$$

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

man weiß (aus der statistischen DFT):

$$\left. \frac{\delta C^{(A)}(z)}{\delta p(z')} \right|_{p_b} = C^{(z)}(z - z', p_b)$$

$$\left( = \frac{\delta^2 F^{\text{ex}}[p]}{\delta p(z) \delta p(z')} \Big|_{p_b} \right)$$

Über diese Funktion ist einiges bekannt:  
(Zweipunktfunktion - direkte Korrelationsfunktion)

Einsetzen in  $(*)$

$$\frac{\partial \hat{p}(z, \epsilon)}{\partial \epsilon} = D \nabla^2 \hat{p}(z, \epsilon) - \cancel{D p_b \nabla^2 C^{(A)}(p_b)} \quad \text{da } C^{(A)}(p_b) \text{ konstant!}$$

$$- D p_b \nabla^2 \int dz' C^{(z)}(z - z', p_b) \hat{p}(z', \epsilon)$$

$$- \cancel{D \nabla \hat{p}(z, \epsilon) \nabla C^{(A)}(p_b)}$$

$$- D \nabla \hat{p}(z, \epsilon) \nabla \int dz' C^{(z)}(z - z', p_b) \hat{p}(z')$$

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

⇒ Linearisierte Bewegungsgleichung für die  
Größe  $\hat{p}(\underline{r}, t) = p(\underline{r}, t) - p_0$

$$\frac{\partial \hat{p}(\underline{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 \hat{p}(\underline{r}, t) - D p_0 \nabla^2 \int d\underline{r}' c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', p_0) \hat{p}(\underline{r}', t)$$

Vereinfachung durch Fourier-Transformierte:

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

Fourierkoeffizient  
der Dichte

$$c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}', p_0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} c^{(2)}(\underline{k})$$

Einsetzen und benutzen, dass



$$\nabla^2 \bar{\psi}(\underline{k}, t)$$

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

~~$\nabla^2 \bar{\psi}(\underline{k}, t)$~~

$$\Rightarrow \left[ \frac{\partial \bar{\psi}(\underline{k}, t)}{\partial t} = D (-k^2 \bar{\psi}(\underline{k}, t)) + D \int_{\mathbb{R}^3} k^2 \bar{\psi}(\underline{k}, t) C(|\underline{k}|) \right]$$

Entkoppelt in  $\underline{k}$ !

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

Lösung:

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

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

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

$$= -D k^2 (1 - g_b c(k))$$

Beacht.: Die Größe  $1 - g_b c(k)$

ist eng verwandt mit  
dem stat'schen 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

$$= \dots = 1 + g_b \int d\epsilon e^{i k \cdot \epsilon} (g(\epsilon) - 1)$$

Paarkorrelationsfaktor

$$S(k) = \dots = \frac{1}{1 - g_b c(k)}$$

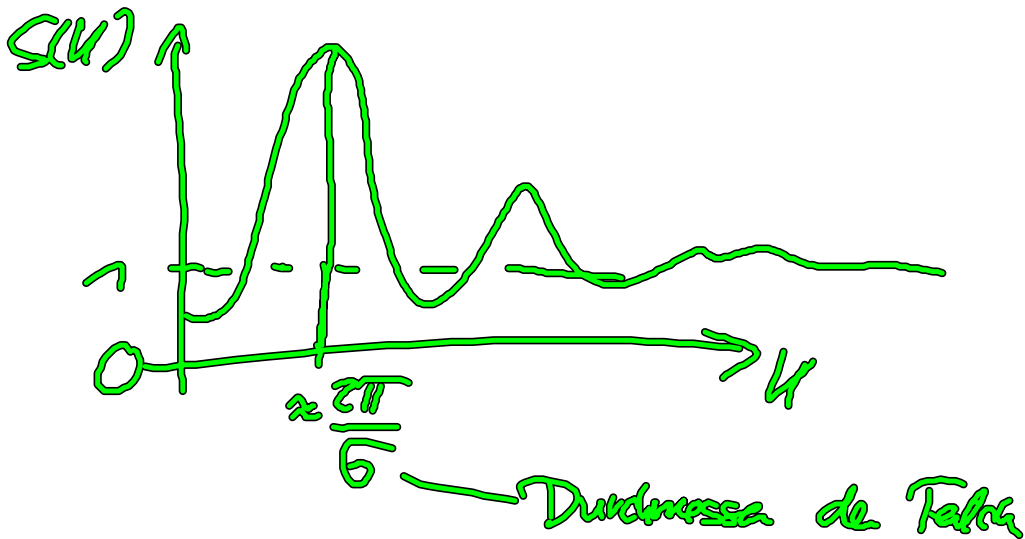
Exakte Ornstein-Zernike-Relation  
(stat. DFT)

Damit:

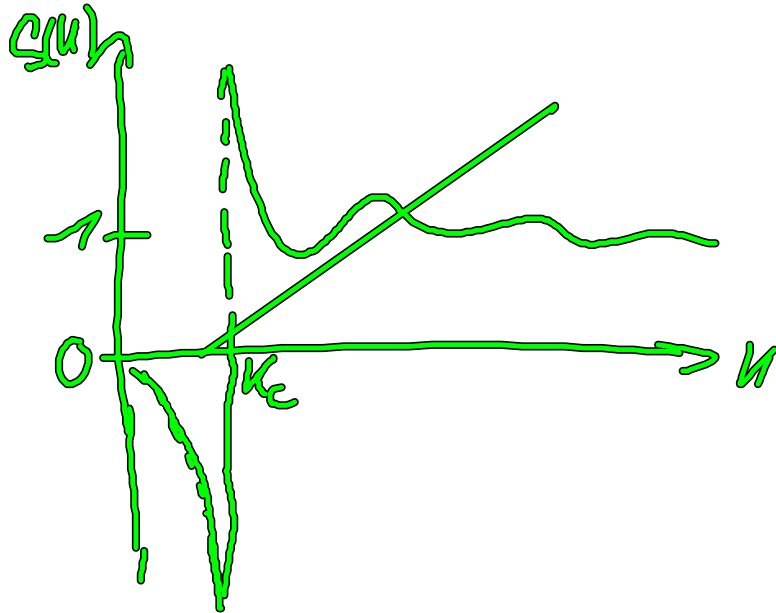
$$\bar{\rho}(k, t) = \bar{\rho}(k, 0) e^{R(k)t} \quad (1 - g_0 c(k))^{-1}$$

mit  $R(k) = -Dk^2 \frac{1}{S(k)}$

Man weiß: Im thermodynamisch stabilen Gebiet ist  $S(k) \geq 0 \quad \forall k$ !



Aber: Innerhalb des Zweiphasengebietes kann (laut Theorie)  $S(k)$  für bestimmte  $k$ -Werte negativ werden!



Theoretische Rendite  
 für  $Q(k)$  für ein  $g_0$   
 im Zweiphasenmodell

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

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

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

Instabilität gegenüber Dichtefluktuationen!