Anwendung der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = D\,\nabla\cdot\left(\rho(\underline{r},t)\,\nabla\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho}\right)$$

Funktional der freien Energie

$$F[\rho] = k_BT\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})\left(\ln\lambda^3\rho(\underline{r})-1\right) \quad \text{ideal}$$

$$+F^{ex}[\rho] \quad \text{Wechselwirkungen}$$

$$+\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})\,\phi^{ext}(\underline{r}) \quad \text{externes Potential}$$

Kontext:

Instabile Dichtefluktuationen im Zusammenhang mit "spinodaler Entmischung"

Problemstellung:

Betrachte System mit Phasenseparation

(Phasenübergang 1. Ordnung)

typ. Beispiel: Phasenübergang Gas $\Leftrightarrow$ Flüssigkeit (Kondensation)

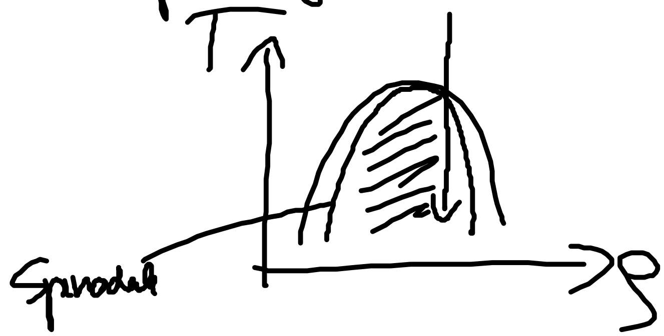
" A-reich $\Leftrightarrow$ B-reich

(binäre Mischung) (Entmischung)

typ. Phasendiagramm

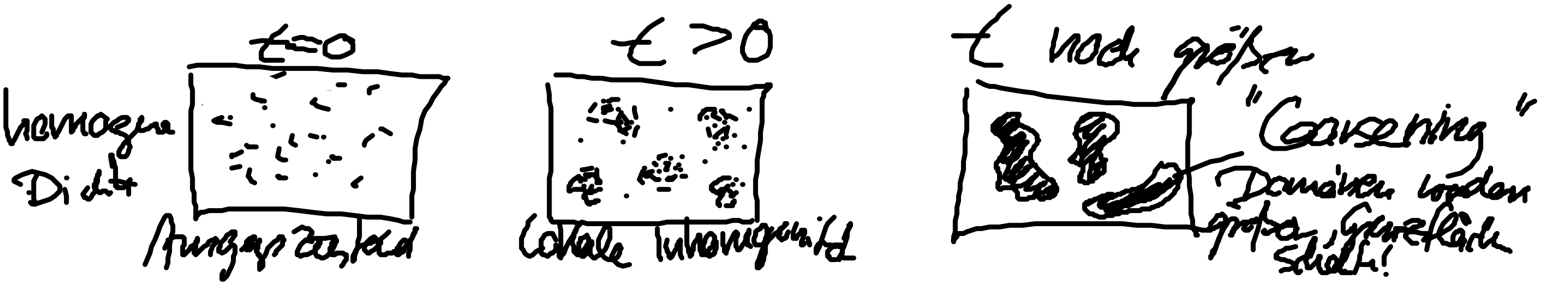
Betrachte nun "Quench" in das Zweiphasengebiet

sprunghaftes (schnelles) Abkühlen auf einer Zeitskala kleiner als die typ. Relaxationszeit



⟹ Nichtgleichgewichtssituation!

Die im Ausgangszustand homogene Dichte wird inhomogen!!



Ziel nun:

- Beschreibung der Entstehung lokaler Dichte-Inhomogenitäten

- (nicht: Beschreibung Langzeitverhalten)

Theoret. Beschreibung via Dyn. Dichtefunktionaltheorie

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

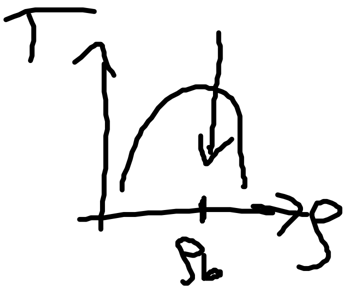
setze in $F[\rho]$ das externe Potential $\phi^{ext}=0$

$$\Rightarrow \nabla\frac{\delta F[\rho]}{\delta\rho(\underline{r},t)} = \overbrace{\frac{1}{\rho(\underline{r},t)}\nabla\rho(\underline{r},t)}^{\text{aus dem idealen Anteil von } F} + \nabla\underbrace{\frac{\delta F^{ex}}{\delta\rho(\underline{r},t)}}_{-c^{(1)}(\underline{r},t)}$$

Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion

Wende ⊛ nicht auf die Dichte an sich,
sondern auf eine Dichtefluktuation

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



Idee: $\rho_b \hat{=}$ Dichte des homogenen Fluides, aus dem heraus "ge-quencht" wurde (also $\rho_b = \text{const.}$)

$\rho(\underline{r},t)$: echte, inhomogene Verteilung mit Zweiphasengebiet

$$\Rightarrow \overbrace{\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(\underline{r},t)}^{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t)} = D\nabla^2\hat{\rho}(\underline{r},t) - D\nabla\cdot\Big(\underbrace{\big(\rho_b+\hat{\rho}(\underline{r},t)\big)}_{\rho(\underline{r},t)}\nabla c^{(1)}(\underline{r},t)\Big)$$

$$= D\nabla^2\hat{\rho}(\underline{r},t) - D\rho_b\nabla^2 c^{(1)}(\underline{r},t) - D\,\nabla\hat{\rho}(\underline{r},t)\,\nabla c^{(1)}(\underline{r},t) \qquad (**)$$

Frage: Was ist $c^{(1)}(\underline{r},t)$?

Näherung: Entwickle $c^{(1)}$ um seinen Wert bei $\rho(\underline{r},t) = \rho_b = \text{const}$

also:

$$c^{(1)}(\underline{r},t) \approx c^{(1)}(\underline{r};[\rho_b])$$

$$+ \int d\underline{r}' \left.\frac{\delta c^{(1)}(\underline{r},[\rho])}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_b} \underbrace{(\rho(\underline{r}',t) - \rho_b)}_{\hat{\rho}(\underline{r},t)}$$

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

Zum 1. Term: (0-te Ordnung-Term)

- $c^{(1)}(\underline{r},[\rho_b])$ ist nicht nur zeitlich, sondern auch räumlich konstant!

Begründung (klass. statische Dichtefunktionaltheorie)

im Gleichgewicht gilt

$$\Lambda^3 \rho_{eq}(\underline{r}) = e^{+\beta\mu - \beta\phi^{ext}(\underline{r}) + \underbrace{\frac{\delta f^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}}_{c^{(1)}(\underline{r},[\rho])}}$$

hier: $\phi^{ext} = 0$, $\rho_{eq}(\underline{r}) = \text{const}$ $\Longrightarrow$ $c^{(1)}$ ist ebenfalls räumlich konstant!

• Zum zweiten Term:

$$\frac{\delta c^{(1)}(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')} = c^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}', [\rho])$$

Zweiteilchen-
direkte Korrelationsfunktion

$$\sim \frac{\delta^2 F^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})\,\delta\rho(\underline{r}')}$$

hier von Interesse:

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

$$= c^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}'; \rho_b)$$ im homogenen System!

Insgesamt:

$$c^{(1)}(\underline{r}, t) \approx c^{(1)}(\rho_b)$$

$$+\int d\underline{r}'\, c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}';\rho_b)\,\tilde{\rho}(\underline{r}',t) + \underbrace{O(\tilde{\rho}^2)}_{\text{vernachlässigbar}}$$

Gleichgewichts-größe

Einsetzen in (**)

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(\underline{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2\tilde{\rho}(\underline{r},t) - \cancel{D\rho_b\nabla^2 c^{(1)}(\rho_b)} - D\rho_b\nabla^2\int d\underline{r}'\, c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}';\rho_b)\,\tilde{\rho}(\underline{r}',t) - \cancel{D\nabla\tilde{\rho}(\underline{r},t)\nabla c^{(1)}(\rho_b)} - \cancel{D\nabla\tilde{\rho}(\underline{r},t)\nabla\int d\underline{r}'\, c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}';\rho_b)\,\tilde{\rho}(\underline{r}',t)}$$

Linearisiere nun in $\tilde{\rho}$!!

benutze $\nabla c^{(1)}(\rho_b) = 0$

quadrat. in $\tilde{\rho}$!!

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

linearisierte Gleichung für die Zeit-Entwicklung der Dichtefluktuation!

Vereinfachung durch Fouriertransformation

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

Fourier-Koeffizienten

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

Einsetzen und Benutzen des Parseval-Theorems beim Integral

$$\rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\overline{\rho}(\underline{k},t) = D\left(-k^2\overline{\rho}(\underline{k},t)\right) + D\rho_b k^2\,\overline{c}^{(2)}(\underline{k})\,\overline{\rho}(\underline{k},t)}$$

Das ist eine lineare (homogen) Differentialgleichung in der Zeit

<u>Lösung</u>:

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

mit $R(\underline{k}) = -Dk^2\left(1-\rho_b\,\overline{c}^{(2)}(\underline{k})\right)$

Interpretation des Ergebnisses für $\overline{\rho}(\underline{k},t)$:

- $\mathcal{R}(\underline{k}) < 0$

→ Exponent verschwindet mit t

⇒ Die inhomogenen Dichtefluktuationen zerfallen mit der Zeit

(Erinnerung: $\tilde{\rho}(\underline{r},t)$; $\tilde{\rho}(\underline{k},t)$
beschreiben Abweichungen
vom homogenen Zustand!!)

⇒ charakteristisch für stabiles System!

- $\mathcal{R}(\underline{k}) > 0$

⇒ Inhomogene Fluktuationen wachsen exponentiell

⇒ Instabilität!
charakterist. Länge: $L = \frac{2\pi}{|\underline{k}|}$

Wir suchen also nach Vorzeichenwechsel in $\mathcal{R}(\underline{k})$!!

Beachte: Die in $\mathcal{R}(\underline{k})$ vorkommende Funktion:
$1 - \rho_b \bar{C}^{(2)}(\underline{k})$ entspricht dem inversen Strukturfaktor!

es gilt:

Ensemble-Mittelwert im großkanon. Ensemble

$$S(\underline{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \right\rangle$$

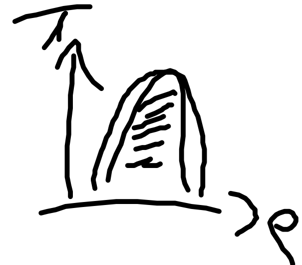
statist. Definition des statischen Strukturfaktors

im Rahmen der klass. Dichtefunktionaltheorie findet man:

$$S(\underline{k}) = \frac{1}{1 - \rho_b \bar{c}^{(2)}(\underline{k})}$$

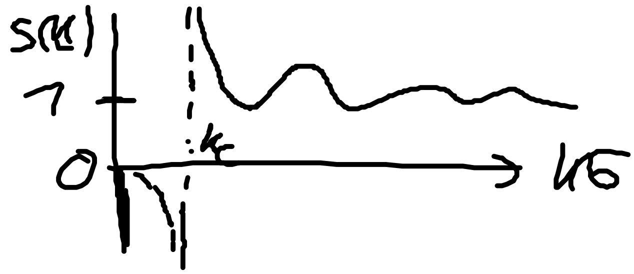
Damit folgt

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

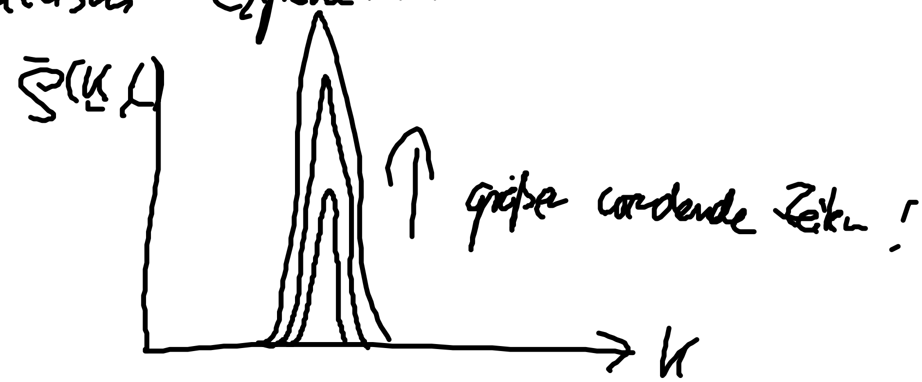


Außerhalb des instabilen Zweiphasengebiets gilt immer $S(\underline{k}) > 0 \Rightarrow R(\underline{k}) < 0$

Idee für Verlauf im instabilen Gebiet



$\Rightarrow$ Dichtefluktuationen mit $k = |\underline{k}| < k_c$ wachsen exponentiell an



Beachte:

Dieses Verhalten wurde aus einer linearisierten Gleichung gewonnen

— beschreibt nur das Anfangsstadium der spinodalen Entmischung

Zusammenhang mit Cahn-Hilliard-Theorie

(1959)

Traditioneller Zugang zur spinodalen Entmischung

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = -\nabla\cdot\underline{j}(\underline{r},t)$$

Ansatz für den Strom:

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

wobei M: Mobilitätskonstante

$$F[\rho] = \int d\underline{r}\,\Big(\underbrace{f_0(\rho)}_{\text{Polynom in }\rho} + \frac{K}{2}\,|\nabla\rho(\underline{r},t)|^2\Big)$$

Freie Energie

$K>0$
elastische Konstante

Ginzburg-Landau-Ansatz für F

(kann hergeleitet werden aus mikroskop. Ansatz für $F[\rho]$ im Rahmen der klass. DFT)

Vergleich mit dyn. DFT

Cahn-Hilliard

$$D\varrho(\underline{r},t) \longrightarrow M$$

$$D\,\frac{\delta F[\varrho]}{\delta\varrho} \longrightarrow D\,\frac{\delta F[\varrho]}{\delta\varrho}$$

mit F "mikroskop." Funktional

mit F : Ginzburg-Landau