

DDFT

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0$$

lokale  
Helmholtzsg.  
kont.  
Erreg.

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

adiabatische Approximation:

$$\rho^{(0)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \rightarrow \rho_{eq}^{(0)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \text{ zu Dichte } \rho(\underline{r}, t)$$

$$F[\rho] = F^{id}[\rho] + F^{ex}[\rho] + F^{external}$$

(Wechselwirkung Paar-      externes Potential)

### III-8. Anwendung der DDFT auf Phasenseparationsdynamik

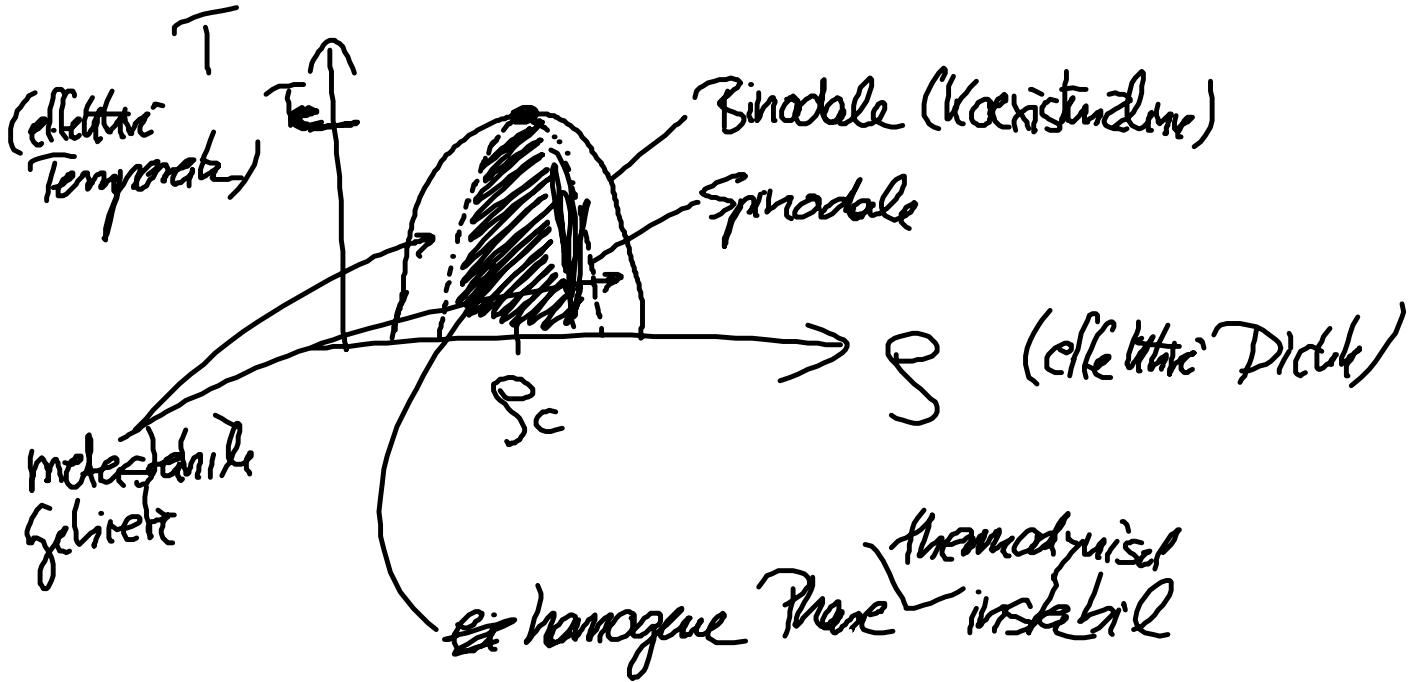
#### Problemstellung

Betrachte System mit Phasenseparation:

- einkomponentiges System: (Kondensation)  
Gas  $\Leftrightarrow$  Flüssigkeit  
für  $T < T_c$

- Zweikomponentiges System: (Eintmischung)  
 A, B  $\leftrightarrow$  A-misch  $\leftrightarrow$  B-misch

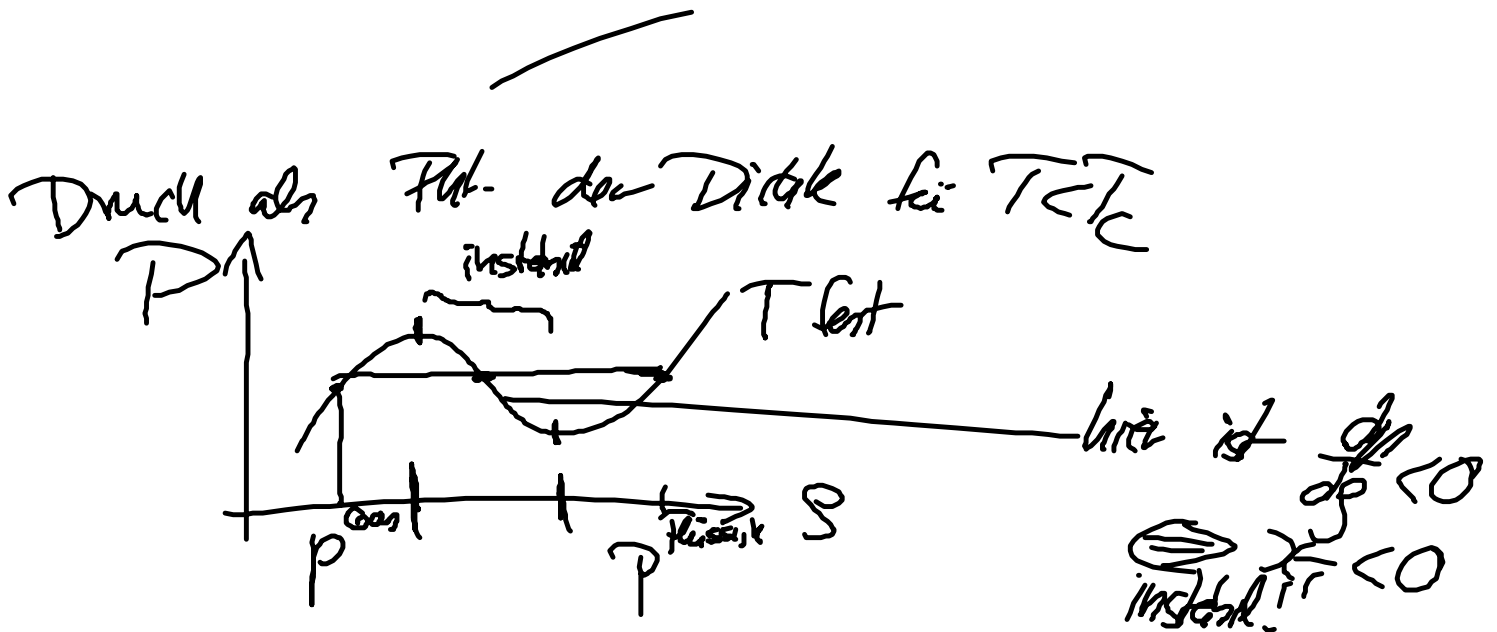
typisches Phasendiagramm



(tritt z.B. auf in Kolloid-Polymermischung auf  
 (Attraktive Wechselwirkungen und volumetrische "Depletion")  
 $\eta$  Polymer  $\uparrow$   
 $\eta$  Kolloid

In solchen Systemen wirkt eine Änderung der Polymerkonzentration effektiv wie eine Temperaturänderung, da

die Polymerkonzentration die Stärke der Kolloid-Kolloid-Attraktion definiert!



Dynamische Vorgänge in Zusammenhang mit Phasentrennung?

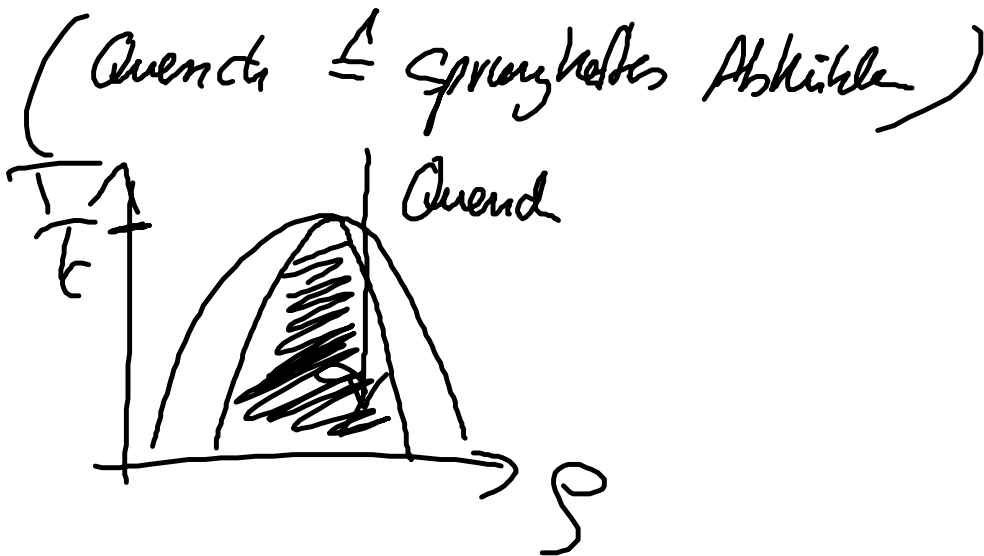
① ~~hier~~ in den metastabilen Bereichen des Phasendiagramms:  
Keimbildungs- (Nukleations)prozesse



Wachstum von Flüssigkeitstropfen, diese werden wieder zurückgedrängt  
→ Schmelzen!

Spinodale: "Rückstellkraft" geringer als die  
Keine verschwindet  
↔ Erhitt ins metastabile Gebiet

② "Quench" vom stabilen  
Einkphasengebiet hinein in das  
(instabil)  
Zweiphasengebiet



⇒ Nicht gleichgewichtssituation!

Die Dichteverteilung, die zur (vormals stabilen)  
Hochtemperaturphase gehört, zerfällt mit der Zeit!

Diesen Prozess nennt man

„Spinodale Entmischung“

(original wurde Begriff eingeführt für binäre Mischung,  
 heute auch gebräuchlich im Kontext der Phasenseparati:  
 Gas-Flüssig)

Zeit  $t=0$



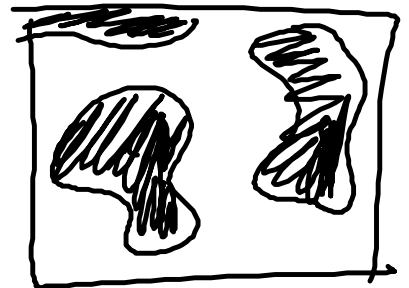
homogene Phase  
 $S = \text{const.}$

$t > 0$   
 ( $t > t_{\text{quench}}$ )



Gasartiges Gebiet  
 flüssigkeitartiges  
 Gebiet  
 « Domäne »

$t \gg 0$



Domänen wachsen  
 in ihrer Ausdehnung  
 an!

« Coarsening »

(Vergrößerung)

Für  $t \rightarrow \infty$  erwartet man komplette Phasenseparati:  
 Koexistenz zweier stabiler Phasen

Fragen:

- Was ist die dominante Längenskala (Ausdehnung) bei Entstehung der Domänen

- Domänenwachstum:  $\hookrightarrow$  als Funktion da  $\dot{V}$  ??
- Grenzflächenenergie (Skalenverhalten  $\hookrightarrow r^2$  & Wachstumszeit)

## Theoretische Beschreibung:

DDFT Grundgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) = D \nabla^2 \rho(r, t) - \nabla \cdot \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \quad (*)$$

Betrachte den Fall  $\phi^{\text{external}} = 0$

$$\nabla \cdot \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r, t)} = \underbrace{\frac{1}{\rho(r, t)} \nabla^2 \rho(r, t)}_{\text{aus } F^{\text{ideal}}} - \nabla \cdot \underbrace{c^{(1)}(r, t)}_{\frac{-\delta F^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(r, t)}}$$

Wende (\*) nicht auf die Dichte an sich, sondern auf eine (als klein angenommen) Dichtefluktuation

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

mit  $\rho_b$  : <sup>Konstante</sup> Dichte der homogenen Phase,  
aus der heraus  
abgehildet ("gequandt")  
wurde!

beachte:  $\nabla \rho_b = 0$   
 $\Rightarrow \nabla \hat{\rho}(\underline{r}, t) = \nabla \rho(\underline{r}, t)$

aus (\*)

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(\underline{r}, t)$$

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

$$- D \nabla (\rho_b + \hat{\rho}(\underline{r}, t)) \nabla c^{(A)}(\underline{r}, t)$$

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

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

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

(\*\*)

Was ist  $c^{(A)}(\underline{r}, t)$

Näherung: Entwickle  $c^{(1)}$  in Potenzen von  $\beta^2$  um ihren Wert bei  $\beta(\underline{r}, t) = \beta_b$  (um die homogene Phase kann)

$$\text{also: } c^{(1)}(\underline{r}, t) \approx c^{(1)}[\beta_b] + \int d\underline{r}' \frac{dc^{(1)}(\underline{r})}{d\beta(\underline{r}')} \underbrace{(\beta(\underline{r}', t) - \beta_b)}_{\beta_b} + O(\beta^2)$$

Zweitglied der Ableitung  
Korrekturen  
 $c^{(2)}(|\underline{N} - \underline{N}'|; \beta_b)$

Setze diese Näherung ein nach Vernachlässigung der Terme  $O(\beta^2)$  in (\*\*)



$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{g}(r, t)}{\partial t} &= D \nabla^2 \hat{g}(r, t) \\ &\rightarrow D g_b \nabla^2 c^{(1)} [g_b] \\ &\rightarrow D g_b \nabla^2 \left( \int dr' c^{(2)}(r-r', g_b) \hat{g}(r', t) \right) \\ &\rightarrow D \nabla \hat{g}(r, t) \nabla c^{(1)} [g_b] \\ &\rightarrow D \nabla \hat{g}(r, t) \nabla \left( \int dr' c^{(2)}(r-r', g_b) \hat{g}(r', t) \right) \end{aligned}$$

Erinnerung:  $c^{(1)} [g_b]$   
ist ortsunabhängig!

deun Euler-Lagrange-Gl. der DFT  

$$g(r) = \frac{1}{\beta} e^{-\beta \Phi^{ext}(r)} + \frac{\delta \Phi}{\delta g}$$

$$c^{(1)}(r, g_b)$$

hier:  $\Phi^{ext} = 0$ ,  $g(r) = g_b = \text{const}$   
 $\Rightarrow c^{(1)}(r, g_b) = c^{(1)}[g_b]$

$$\Rightarrow \nabla c^{(1)} [g_b] = 0, \nabla^2 c^{(1)} [g_b] = 0!$$

aufßerdem:

Der letzte Term in der Gl. der

$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t}$  ist quadratisch in  $\tilde{\rho}$ .

In linearer Näherung gilt also einfach

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

lineare Gl. für die Zeitentwicklung der  
Dichtefluktuation!

Alle nichttriviale (Korrelations-)effekte kommen durch  
 $c^{(2)}(r-r'; \rho_b)$  ins Spiel

Beachte auch:

Die Gl. ist bereits gelöst

bzgl. der relevanten Variable  $\tilde{\rho}(r, t)$ ;

$c^{(2)}$  ist "Input".

Vereinfachung durch Fouriertransformation

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

$$\hat{c}^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}'; t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k}' e^{-i\underline{k}' \cdot \underline{r}} \hat{c}^{(2)}(\underline{k}')$$

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

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

analog Ableitung von  $\hat{c}^{(2)}$

Man erhält nach Fouriertransformation

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

$$\frac{\partial \bar{g}(\underline{k}, t)}{\partial t} = \underbrace{-Dk^2 (1 - g_b \tilde{c}(k))}_{R(k)} \bar{g}(\underline{k}, t)$$

Lineare, homogene Differentialgleichung 1. Ordnung  
in der Zeit

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

mit  $R(k) = -Dk^2 (1 - g_b \tilde{c}(k))$

Zweitelchen - durch  
Kondensationsfunktion  
bei  $g_b$  (Gleichgewicht)

man sieht:

$\Re(\lambda) < 0$ :  $\vec{y}(k, t)$  zerfallen exponentiell  
mit-der Zeit !!

Dan ist die Situation in einem stabilen  
homogenen Phase!

$\Re(\lambda) > 0$  (Zumindest für ein  
Bereich von  $k$ -Werten)

$\Leftrightarrow$  zugehörige Dichte fluktuationen  
wachsen exponentiell mit der Zeit an!

Situation, die man erwartet im  
instabilen Gebiet des  
Planendiagramm

Nächstes Frage: Wie sieht  $\Re(\lambda)$  aus?