

DDFT

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

(lokale
Erhaltungsgesetze
für
Energie)

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

adiabatische Approximation:

$$S^0(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \rightarrow S^0(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \text{ zu } D \text{ in } S(\underline{r}, t)$$

$$F[\underline{S}] = F^{\text{id}}[\underline{S}] + F^{\text{ex}}[\underline{S}] + F^{\text{external}}$$

(Wechselwirkung Paar- externes Potential)

III.8. Anwendung der DDFT auf Thesen separationsdynamik

Problemmotivation

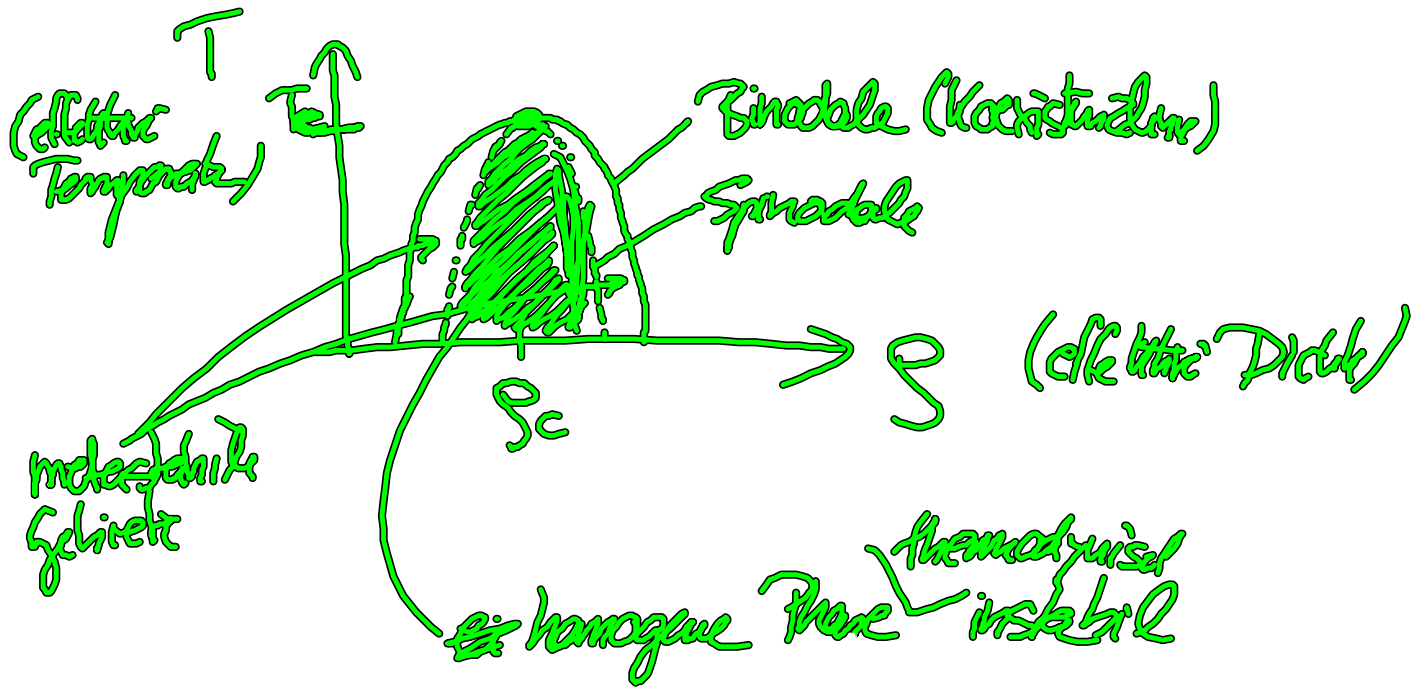
Betrachte System mit Thesen separationsdynamik:

- einkomponentiges System:

(Kondensat) Gas \leftrightarrow Flüssigkeit
für $T < T_c$

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

typisches Phasendiagramm

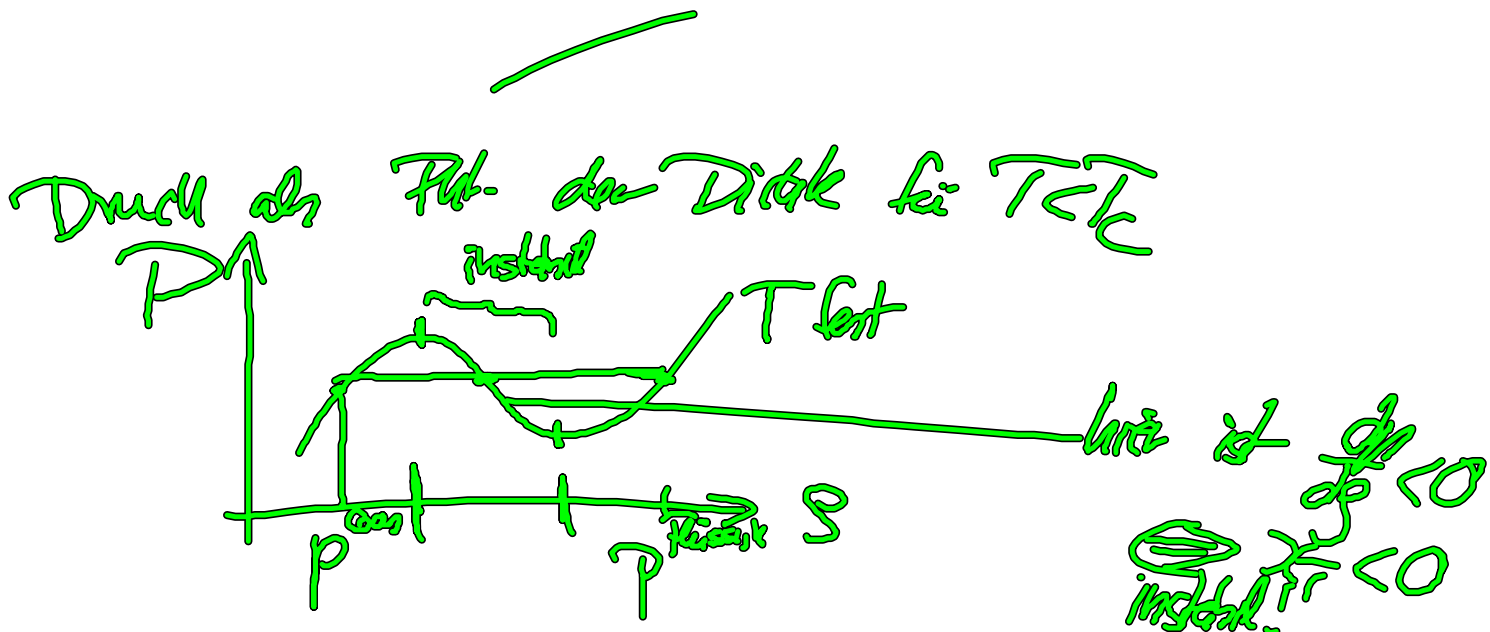


(tritt z.B. auch in Kolloid-Polymermischung auf
 (Attraktive Wechselwirkungen und volumenspezifische Depletions))

↑
 η
 Kolloid

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

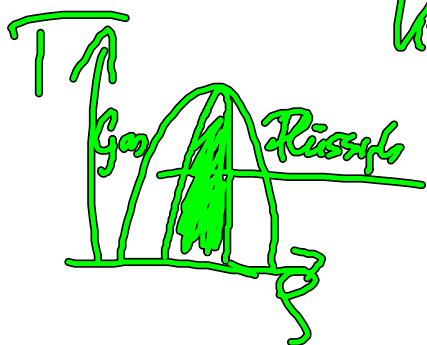
die Polymerkonzentration die Stärke der
Kolloid - Kolloid - Attraktion bestimmt!



Dynamische Vorgänge in Zusammenhang
mit Phasentrennung?

① ~~in~~ in der metastabilen Bereiche des Phasendiagramms:

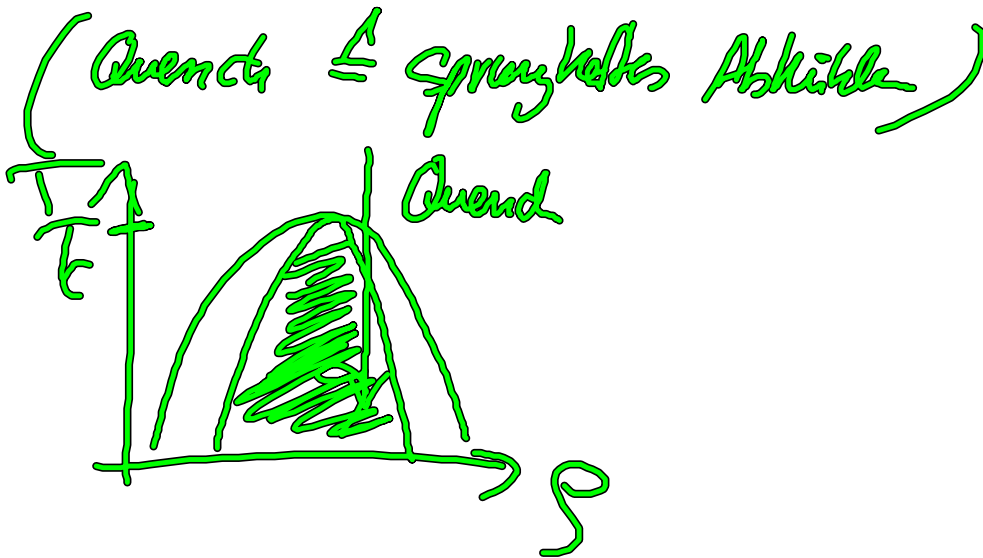
Keimbildungs- (Nucleation) prozess



Wachstum von Flüssigkeitströpfen, diese
werden weiter zurückgedrängt
→ Stauung!

Spinodale: "Rückstellkraft" geringer werden
keine verschwindet
↔ Erhitzen ins metastabile Gebiet

② "Quench" vom stabilen
Euphasengbiet hin zu dem
(instabil)
Euphasengbiet



⇒ Nichtgleichgewichtssituation!

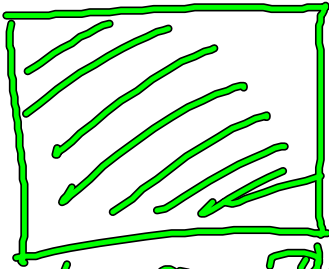
Die Dichteverteilung, die zu (vorher stabilen)
Hochtemperaturphase gehört, zerfällt mit der Zeit!

Diesen Prozess nennt man

↳ spinodale Entmischung!

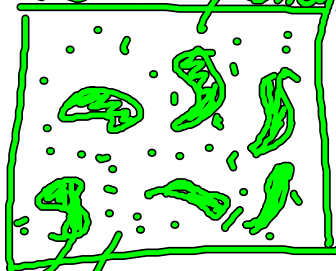
(original wurde Begriff eingeführt für binäre Systeme,
 heute auch gehäufig im Kontext der Phasenseparat:
 Gas-Flüssig)

Zeit $t=0$



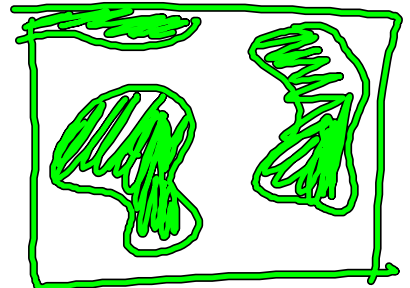
homogene Phase
 $S = \text{const.}$

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



Gasartiges Gebiet
 Flüssigkeitsartiges
 Gebiet
 Domänen

$t \gg 0$



Domänen wachsen
 in ihrer Ausdehnung
 an!

„Coarsening“

(Vergrößerung)

Für $t \rightarrow \infty$ erwartet man komplexe Phasenseparat:
 Koexistenz zweier stabiler Phasen

Fragen:

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

- Domänenwachter: \mathcal{L} als Funktion da $\mathcal{L} \neq \mathbb{R}$?
- Grenzflächeneffekte (Stabilitäts- & Wachstumsraten) $\mathcal{L} \neq \mathbb{R}$

Theoretische Beschreibung:

DDFT Grundgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_\rho(r, t) - \nabla \cdot \left[\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \right] \quad (*)$$

Betrachte den Fall $\phi_{\text{external}} = 0$

$$\nabla \cdot \left[\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r, t)} \right] = \underbrace{\frac{1}{\rho(r, t)} \nabla \cdot \mathbf{J}_\rho(r, t)}_{\text{aus F-ideal}} - \nabla \cdot \left[c^{(0)}(r, t) \underbrace{\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(r, t)}}_{\text{aus F-ideal}} \right]$$

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

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

mit ρ_b : ^{Konstante} Dichte der homogenen Masse,
aus der heraus
abgehildet ("gequert")
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 $c^{(u)}$ in Potenzen von ρ^2 um ihren Wert bei $\rho(\alpha) = \rho_b$ (um die homogene Phase kann)

also: $c^{(u)}(\alpha, t) \approx c^{(u)}[\rho_b] + \sqrt{dt'} \frac{dc^{(u)}(\alpha)}{d\rho(\alpha')} \Big|_{\rho_b} (\rho(\alpha') - \rho_b) + O(\rho^2)$

$\rho(\alpha)$
 ρ_b
 Zusatzliche Artik
 Konstanten $c^{(u)}(1, \rho_b)$

Satz drei Näherung ein nach Vernachlässigung der Term $O(\rho^2)$
 in $(**)$

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

Erinnerung: $c^{(u)} [g_b]$
ist unabhängig!

deun Euler-Lagrange-Gl. der DFT

$$g(z) = \frac{1}{\beta} e^{-\beta \Phi^{\text{ext}}(z)} + \frac{\delta \Phi^{\text{ext}}}{\delta c^{(u)}(z, g_b)}$$

$$\begin{aligned} \text{lim: } \Phi^{\text{ext}} &= 0, \quad g(z) = g_b = \text{const} \\ &\Rightarrow c^{(u)}(z, g_b) \\ &= c^{(u)}[g_b] \end{aligned}$$

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

aufzuheben:

Der letzte Term in der Gl. sei

$\frac{\partial \tilde{p}}{\partial t}$ ist quadratisch in \tilde{p} !

In linearer Näherung gilt also einfach

$$\frac{\partial \tilde{p}(r, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \tilde{p}(r, t) - D \rho_b \nabla^2 \int_{r_0}^r dr' c^{(2)}(r-t, r_0) \tilde{p}(r', t)$$

linearisierte Gl. für die Zeitentwicklung der
Dichtefluktuation!

Alle nichtlinearen (Korrelations-)effekte können durch
 $c^{(2)}(r-t, r_0)$ ins Spiel

Beachte auch:

Die Gl. ist bereits gelöst
bzgl. der relevanten Variable $\tilde{p}(r, t)$;
 $c^{(2)}$ ist "Input"!

Vereinfachung durch Fouriertransformation

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

$$\tilde{\psi}(\underline{k} - \underline{k}', \varphi_0) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k}'' e^{-i\underline{k}'' \cdot \underline{r}} \psi_0(\underline{k}'') \quad \underline{k}'' = \underline{k}' + \underline{k}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\varphi}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k}' e^{-i\underline{k}' \cdot \underline{r}} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(\underline{k}', t)$$

$$\nabla^2 \tilde{\varphi}(\underline{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\underline{k}' \underbrace{(-i\underline{k}')^2}_{-k'^2} e^{-i\underline{k}' \cdot \underline{r}} \varphi(\underline{k}', t)$$

analog Ableitung von $\tilde{\psi}^{(2)}$

Man erhält nach Fouriertransformation

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

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

Lineare, homogene Differentialgleichung 1. Ordnung
in der Zeit

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

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

Zusatzbehauptung - durch
Konditionsfunktion
bei g_b (Gleichgewicht)

man sieht.

$R(k) < 0$: $\bar{\sigma}(k,t)$ zerfallen exponentiell
mit-der Zeit !!

Dan ist die Situation in einem stabilen
homogenen Phase!

$T(k) > 0$ (zumindest für einen
Bereich von k -Werten)

\Leftrightarrow zugehörige Dichtekultur
wachsen exponentiell mit der Zeit an!

Situation, die man erwartet im
mehrfachen Gebiet der
Planungsd

Nächste Frage: Wie sieht $T(k)$ aus ?