

Ausgangspunkt Smoluchowski-Gl. für N Teilchen

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{P(\underline{r}^N, t)}_{\substack{N\text{-Teilchen-} \\ \text{Wahrsch. dichte} \\ \text{(überdämpftes System)}}} = D \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot (\nabla_i + \beta \nabla_i \tilde{u}) P(\underline{r}^N, t)$$

$$\int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}^N, t) = 1 \quad \forall t$$

Integration \rightarrow Gl. für "Einpartikeldichte" (Teilchendichte) $g(\underline{r}_1, t) = N \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}^N, t)$
 $\int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1, t) = N$

Annahme: $u(\underline{r}^N, t) = \sum_{i=1}^N \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_i, t) + \frac{\Delta}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$
 potentielle Energie

$$\textcircled{*} \quad \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = D \left[\nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 \cdot (g(\underline{r}_1, t) (\nabla_1 \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t))) + \beta \nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \right]$$

Terme auf der rechten Seite:

- 1. Term: "diffusiver Term"
 Im Falle $\phi^{\text{ext}} = 0$ und $u = 0$ würde sich $\textcircled{*}$ auf die Diffusionsgl. reduzieren ✓ wie erwartet!
- 2. Term: Einfluss des äußeren Potentials
- 3. Term: Einfluss der (Paar-) Wechselwirkung

enthält Korrelationsfunktion

$$g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) = N(N-1) \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}^N, t)$$

Dadurch ist $\textcircled{*}$ keine geschlossene Gleichung für $g(\underline{r}_1, t)$, sondern man braucht im Prinzip ^{einige} weitere Gleichungen für $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$

\rightarrow Hierarchie

Frage: Wie kann man die Gleichung für $g(\underline{r}_1, t)$ schreiben?

⇒ Approximationen notwendig !!
 (da $S^{(2)}$ i.A. nicht bekannt)

Dynamische Dichtefunktionaltheorie

1. Schritt: „Adiabatische“ Approximation

⇔ Wir nehmen an, dass das System in jedem Zeitschritt in einem
 „lokalen Gleichgewicht“ ist, welches durch das instantane Dichtefeld $\rho(N_1, t)$
 bestimmt ist

(implizit langsame Änderung von $\rho(N_1, t)$ mit der Zeit !!)

⇒ Setze $S^{(2)}(N_1, N_2, t) = S_{eq}^{(2)}(N_1, N_2)$

ist
Gleichgewicht bestimmt durch
instantane Dichte $\rho(N_1, t)$

2. Schritt: Benutze eine exakte Relation aus der statischen DFT (die ja für
 Systeme im Gleichgewicht gemacht ist!)

⊛ $\int dN_2 S^{(2)}(N_1, N_2) \nabla_1 u(N_1, N_2) = -k_B T g(N_1) \nabla_1 c^{(0)}(N_1)$

mit $c^{(0)}(N_1) = \frac{\delta F^{ex}[g]}{\delta g(N_1)}$

erhält im Gleichgewicht!

Erste Funktionalableitung des Wechselwirkungs-
 anteils der Freien Energie

Idee:

Ausgehend von der exakten gl. für $g(N_1, t)$ (siehe ⊛) ersetzen wir
 nun den 3. Term durch obige Relation ⊛ aus der stat. DFT !

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}_1, t) = D \left[\nabla_1^2 \rho(\mathbf{r}_1, t) + \beta \nabla_1 \left(\rho_1(\mathbf{r}_1, t) \nabla_1 \phi^{\text{ex}}(\mathbf{r}_1) \right) + \beta \nabla_1 \left(\rho(\mathbf{r}_1, t) \left(\nabla_1 \frac{dF^{\text{ex}}[\rho]}{d\rho(\mathbf{r}_1, t)} \right) \right) \right]$$

Bemerkungen

- Wir haben hier ein zeitunabhängiges externes Potential angenommen, da ansonsten die adiabatische Approximation typischerweise keine Sinn macht!

Relevant ist hier der Vergleich die "Brown'sche Diffusionszeit" (t_B), d.h. die Zeit, die ein Teilchen braucht, um über die Strecke seiner Durchmesser zu diffundieren

$$\begin{aligned} \text{(NB: } \langle (\Delta \mathbf{r}_1(t))^2 \rangle &= 6Dt \text{ für freies Brown'sches Teilchen} \\ \Rightarrow \bar{v}^2 &= 6Dt_B \Rightarrow t_B \sim \frac{\bar{v}^2}{D} \\ \text{mit } \bar{v} &= \text{Teilchendurchmesser} \end{aligned}$$

- Das Auftreten der (Funktionsableitung von der) Freien Energie: $F^{\text{ex}}[\rho]$ signalisiert die Annahme des lokalen Gleichgewichts (adiabatische Approximation)
- Umstritten der rechte Seite von ~~**~~ unter Benutzung von folgendem Ansatz für die gesamte Freie Energie im (lokalen) Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} F[\rho] &= \frac{1}{2} T \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \left(\ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r}_1)) - 1 \right) \\ &\quad + \underbrace{F^{\text{ex}}[\rho]}_{\text{Wechselwirkung}} \\ &\quad + \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \phi^{\text{ex}}(\mathbf{r}_1) \\ &\quad \quad \quad \text{externes Potential} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}_i, t) = -D \nabla_i \left(\rho(\mathbf{r}_i, t) \nabla_i \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_i, t)} \right) \right)$$

Schlüsselformel der sogenannten

„dynamischen Dichtefunktionaltheorie“ (DDFT)

(zu Ziffern zwei und drei des
Ablatz 1)

Bemerkungen

- die DDFT-Gl. ist eine geschlossene Gleichung für $\rho(\mathbf{r}_i, t)$!

(unter der Voraussetzung, dass alle Anteile in $F[\rho]$, insbesondere auch $F^{\text{ext}}[\rho]$, bekannt sind!)

⇒ Hier kann Wissen aus der stat. DFT einfließen!

- Spezialfall: $F^{\text{ext}}[\rho] = 0$ (keine Wechselwirkung)
und $\phi^{\text{ext}} = 0$

⇒ DDFT reduziert sich auf Diffusionsgleichung

- Einfachste Approximation im Falle von Wechselwirkungen:

Mean-field, d.h. $F^{\text{ext}}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

(siehe Kapitel über
stat. DFT)

führt auf $\nabla_i \left(\frac{\delta F^{\text{ext}}}{\delta \rho(\mathbf{r}_i, t)} \right) = \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2, t) \nabla_i u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

⇒ DDFT: $\frac{\partial \rho(\mathbf{r}_i, t)}{\partial t} = -D \left[\nabla_i^2 \rho(\mathbf{r}_i, t) + \beta \nabla_i \left(\rho(\mathbf{r}_i, t) \nabla_i \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t) \right) + \beta \nabla_i \left(\rho(\mathbf{r}_i, t) \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2, t) \nabla_i u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right) \right]$

- Die DDTF-Gl. kann (wie jede Fokker-Planck-Gl.) als Kontinuitätsgleichung geschrieben werden

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) + \nabla \cdot \underline{j}(\underline{r}_1, t) = 0$$

$$\text{mit } \underline{j}(\underline{r}_1, t) = -D \rho(\underline{r}_1, t) \nabla \cdot \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)}$$

$$\text{bedeutet } \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} \stackrel{\wedge}{=} \mu(\underline{r}_1, t)$$

(exakt im Gleichgewicht)
im dyn. Fall ist $\mu(\underline{r}_1, t)$
das verallgemeinerte chemische
Potential

$$\Rightarrow \underline{j}(\underline{r}_1, t) = -D \rho(\underline{r}_1, t) \nabla \cdot \mu(\underline{r}_1, t)$$

Beachte:

• In einem System, das sich erst im Gleichgewicht befindet, ist das chem. Potential nicht nur zeitl. konstant, sondern auch räumlich konstant!

$$\mu(\underline{r}_1, t) \rightarrow \mu^{eq} \quad \Rightarrow \nabla \cdot \mu^{eq} = 0 \quad \Rightarrow \underline{j}(\underline{r}_1, t) = 0$$

V.1. Anwendung der DDTF

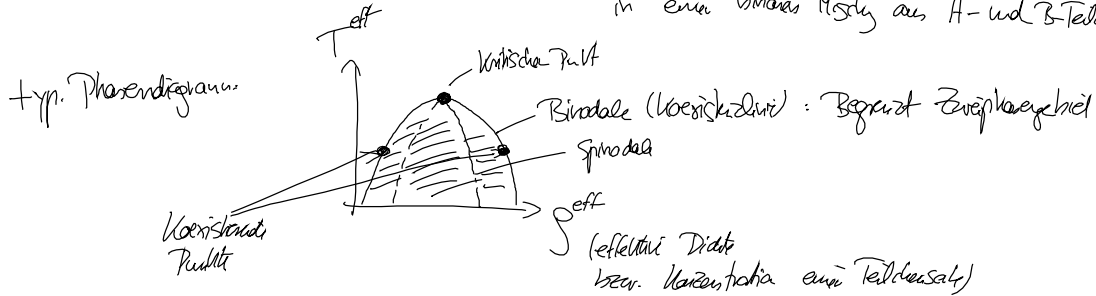
grundsätzlich: DDTF läßt sich auf viele dynamische Phänomene in überdämpften Systemen anwenden, z.B. Einfluß externer Felder. Hier muß man aufpassen, dass sich das externe Feld nicht oder nur langsam mit der Zeit ändert (da sich adiab. Approximation schlecht!)

typ. Anwendung: „Anschalten“ eines damals konstanten externen Feldes, Bestimmung der zeitl. Variation der Dichte bis zum Einsetzen des neuen Gleichgewichts, auch
„Relaxation“

Anwendungsbeispiel Irie:

Dynamik im Zusammenhang mit einem Phasenübergang 1. Ordnung

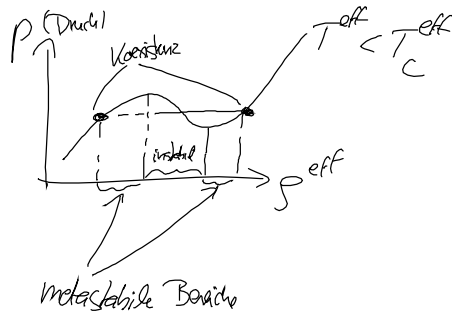
z.B. Gas \leftrightarrow Flüssigkeit oder A-reich \leftrightarrow B-reich
in einem binären Mischg aus A- und B-Teilchen



Spinodale: Einhüllende desjenigen Gebiets, in dem das System nicht mehr einphasig existieren kann

Zwischen Spinodale und Binodale: Gebiet der Metastabilität

z.B. van-der-Waals
Thermie



Man unterscheidet in diesem Kontext 2 Arten von dynamische Prozesse

① • Nukleation: findet statt im Gebiet der Metastabilität

↳ Wachstum von Keimen der anderen Phase

dyn. Prozess, der prinzipiell mit DFT beschreibbar werden kann!

② Spinodale Entmischung

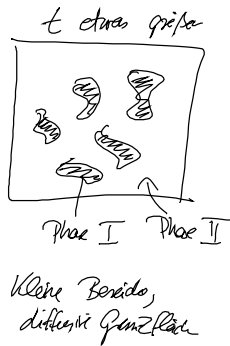
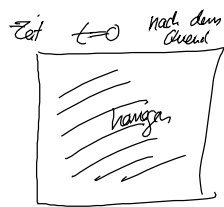
trifft auf nach einem „Quench“ in den instabilen Bereich
 (sprunghafte Abkühlen aus der stabilen Hochtemperaturphase)



⇒ Nichtgleichgewichtssituation!

Was passiert?

Die Dichteverteilung, die zu (vormals stabiler) Hochtemperaturphase gehörte, zerfällt mit der Zeit



„Coarsening“

Frage:

- Was sind die dominanten Längsskalen (Größe der Domänen)
- Wie ändert sich alles mit der Zeit?