

# D. Dynamische Dichtefunktionaltheorie

## D.1 Allgemeiner Formalismus

§1. Während im Rahmen der Gleichgewichts-Dichtefunktionaltheorie ein Fluid durch die Gleichgewichts-Dichten  $\rho_i(\vec{r})$  beschrieben wird, dient die dynamische Dichtefunktionaltheorie (DDFT) der Bestimmung der zeitabhängigen Dichten  $\rho_i(\vec{r}, t)$  (vgl. Gl. (A.1.1)) und der Teilchenstromdichten  $\vec{j}_i(\vec{r}, t)$ .

§2. Ausgangspunkt ist ein freies Energiedichtefunktional

$$\beta F[\rho] = \int d^d r \sum_i \rho_i(\vec{r}) (\ln(\rho_i(\vec{r}) \Lambda_i^d) - 1) + \beta F^{\text{ex}}[\rho] \quad (1)$$

Hiervon leitet man das lokale chemische Potential

$$\beta \mu_i(\vec{r}, [\rho]) = \frac{\delta \beta F[\rho]}{\delta \rho_i(\vec{r})} = \ln(\rho_i(\vec{r}) \Lambda_i^d) - c_i^{(1)}(\vec{r}, [\rho]) \quad (2)$$

ab mit der direkten 1-Teilchen-Korrelationsfunktion (vgl. Gln. (3.2.1) bzw. (8.1.14))

$$c_i^{(1)}(\vec{r}, [\rho]) = - \frac{\delta \beta F^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho_i(\vec{r})} \quad (3)$$

Die Euler-Lagrange-Gleichung für eine Gleichgewichtssituation lässt sich durch

$$\beta \mu_i(\vec{r}, [\rho]) + \beta V_i(\vec{r}) = \beta \bar{\mu}_i \quad (4)$$

ausdrücken, wobei  $\beta V_i(\vec{r})$  ein externes Potential und  $\bar{\mu}_i$  das (thermodynamische) chemische Potential ist. Letzteres ist nicht von der Position  $\vec{r} \in U$  abhängig.

§3. In einer Nichtgleichgewichtssituation gilt Gl. (4) nicht.  
Stattdessen wird die linke Seite in Gl. (4) als  
„potentielle Energie“ für Teilchen der Sorte  $i$  am Ort  
 $\vec{r}$  aufgefasst.

Diese besitzt eine „Kraft“  $-\vec{\nabla}(\beta\mu_i(\vec{r}, [g]) + \beta V_i(\vec{r}))$ .

Grundannahme des DDFT ist nun das Ficksche  
Gesetz, z.B. in der einfachen Form

$$\vec{j}_i(\vec{r}, [g]) = s_i(\vec{r}) \underbrace{D_i}_{\text{„Geschwindigkeit“}} \underbrace{\left(-\vec{\nabla}(\beta\mu_i(\vec{r}, [g]) + \beta V_i(\vec{r}))\right)}_{\text{„Kraft“}}, \quad (5)$$

wobei  $D_i$  hier als dichteunabhängige Diffusionskonstante  
geschrieben ist.

Es sind vielfältige Verallgemeinerungen zu Gl. (5)  
denkbar um, z.B. Dichteabhängigkeit, tensoriellen  
Charakter oder Memory-Effekte zu beschreiben.

§4. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für die Dichten  
 $s_i(\vec{r}, t)$  (vgl. Gl. (A.2.7)) folgt aus Gl. (5)

$$\begin{aligned} \frac{\partial s_i(\vec{r}, t)}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_i(\vec{r}, [g(t)]) \\ &= D_i \vec{\nabla} \cdot \left( s_i(\vec{r}, t) \vec{\nabla}(\beta\mu_i(\vec{r}, [g(t)]) + \beta V_i(\vec{r}, t)) \right). \quad (6) \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist mit der Anfangsdichte  $s_i(\vec{r}, 0)$   
und Randbedingungen bei  $\vec{r} \in \partial V$  zu lösen.

## D.2 Smoluchowski-Gleichung

§1. Als erstes und einfachstes Beispiel zur Anwendung des DDFT wird der Fall nicht-wechselwirkender der Teilchen betrachtet.

Hierfür ist  $\beta F_{ex}(g) = 0$  und  $c_i^{(n)}(\vec{r}, g) = 0$ , also das lokale chemische Potential nach Gl. (D.1.2)

$$\beta \mu_i(\vec{r}, g) = \ln(g_i(\vec{r}) \Lambda_i^d). \quad (1)$$

Die DDFT-Gleichung Gl. (D.1.6) lautet dann

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_i(\vec{r}, t)}{\partial t} &= D_i \vec{\nabla} \cdot \left( g_i(\vec{r}, t) \left( \frac{\vec{\nabla} g_i(\vec{r}, t)}{g_i(\vec{r}, t)} + \vec{\nabla} \beta V_i(\vec{r}, t) \right) \right) \\ &= D_i \left( \vec{\nabla}^2 g_i(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot (g_i(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \beta V_i(\vec{r}, t)) \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Gleichung heißt Smoluchowski-Gleichung.

§2. • Für eine homogene externe Kraft

$$\beta \vec{F}_i(t) := - \vec{\nabla} \beta V_i(\vec{r}, t) \quad (3)$$

läuft die Smoluchowski-Gleichung

$$\frac{\partial g_i(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_i \vec{\nabla}^2 g_i(\vec{r}, t) - \beta D_i \vec{F}_i(t) \cdot \vec{\nabla} g_i(\vec{r}, t) \quad (4)$$

mit der Fourier-Darstellung

$$g_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \hat{g}_i(\vec{q}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (5)$$

ist

$$\frac{\partial \hat{g}_i(\vec{q}, t)}{\partial t} = \left( -D_i q^2 - i\beta D_i \vec{F}_i(t) \cdot \vec{q} \right) \hat{g}_i(\vec{q}, t). \quad (6)$$

- Wird die externe Kraft zur Zeit  $t=0$  eingeschaltet, d.h.

$$\vec{F}_i(t) = 0 \quad \text{für } t < 0, \quad (7)$$

so ist

$$\hat{g}_i(\vec{q}, t) = \hat{g}_i(\vec{q}, 0) \exp\left(-D_i \vec{q}^2 t - i \beta D_i \int_0^t dt' \vec{F}_i(t') \cdot \vec{q}\right)$$

$$\xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0 \quad \text{für } \vec{q} \neq 0. \quad (8)$$

Demnach sorgt die Diffusion auf der Zeitskala  $\tau_i(\vec{q}) = \frac{1}{D_i \vec{q}^2}$  (vgl. Gl. (A.2.14)) für die Relaxation des Mode  $\hat{g}_i(\vec{q}, t)$ , sodass  $g_i(\vec{r}, t)$  für  $t \rightarrow \infty$  homogen wird.

- Die Stromdichte lautet

$$\vec{j}_i(\vec{r}, t) = -D_i (\vec{\nabla} g_i(\vec{r}, t) - \beta \vec{F}_i(t) g_i(\vec{r}, t)) \quad (9)$$

$$\Rightarrow \hat{j}_i(\vec{q}, t) = -D_i (i \vec{q} - \beta \vec{F}_i(t)) \hat{g}_i(\vec{q}, t) \quad (10)$$

$$\Rightarrow \hat{j}_i(\vec{q}, t) = \beta D_i \vec{F}_i(t) \hat{g}_i(\vec{q}, t) \quad (11)$$

Dies entspricht einer Strömung mit Geschwindigkeit  $\beta D_i \vec{F}_i(t)$  für  $t \rightarrow \infty$ .

§3. Zur Beschreibung der Dynamik verdünnter Elektrolytlösungen wird häufig die sogenannte Nernst-Planck-Poisson (NPP)-Theorie herangezogen.

Hier sei angenommen, dass die Diffusionskonstanten  $D_i$  aller Ionensorten  $i$  gleich groß ( $D$ ) seien.

Das externe Potential  $\beta V_i$  ist in der NPP-Theorie durch das elektrostatische Potential  $\phi$  gegeben

$$\beta V_i(\vec{r}, t) = \beta z_i \phi(\vec{r}, t), \quad (12)$$

wobei  $z_i$  die Valenz von Ionen der Sorte  $i$  ist.

Dann ist

$$\ddot{\nabla} \beta V_i(\vec{r}_i, t) = -\beta e z_i \vec{E}(\vec{r}_i, t) \quad (13)$$

mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{r}_i, t) = -\ddot{\nabla} \phi(\vec{r}_i, t)$ .

$\phi(\vec{r}_i, t)$  und  $\vec{E}(\vec{r}_i, t)$  genügen der Poisson-Gleichung bzw. dem Gaußschen Gesetz

$$-\epsilon \bar{\epsilon} \ddot{\nabla}^2 \phi(\vec{r}_i, t) = \epsilon \bar{\epsilon} \ddot{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}_i, t) = e \sum_i z_i g_i(\vec{r}_i, t) \quad (14)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\bar{\epsilon}$  des Lösungsmittels.

Wesentliche Annahme der NPP-Theorie ist, dass die Dichteprofile  $g_i(\vec{r}_i, t)$  nur wenig von den Gleichgewichtswerten  $\bar{g}_i$  abweichen:

$$g_i(\vec{r}_i, t) = \bar{g}_i + \delta g_i(\vec{r}_i, t), \quad |\delta g_i(\vec{r}_i, t)| \ll \bar{g}_i. \quad (15)$$

Dann kann die Smoluchowski-Gleichung Gl. (2) in erster Ordnung in  $\delta g$  wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\partial \delta g_i(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = D \left( \ddot{\nabla}^2 \delta g_i(\vec{r}_i, t) - \beta e z_i \bar{g}_i \ddot{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}_i, t) \right), \quad (16)$$

denn beachtet man die globale Ladungsneutralität

$$\sum_i z_i \bar{g}_i = 0, \quad (17)$$

also

$$\epsilon \bar{\epsilon} \ddot{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}_i, t) = e \sum_i z_i \delta g_i(\vec{r}_i, t) =: Q(\vec{r}_i, t) \quad (18)$$

mit der Ladungsdichte  $Q(\vec{r}_i, t)$ , so findet man  $\vec{E} \sim O(\delta g)$ ,  
d.h.

$$g_i(\vec{r}_i, t) \ddot{\nabla} \beta V_i(\vec{r}_i, t) = -\beta e z_i (\bar{g}_i + \delta g_i(\vec{r}_i, t)) \vec{E}(\vec{r}_i, t) \approx -\beta e z_i \bar{g}_i \vec{E}(\vec{r}_i, t). \quad (19)$$

Multiplikation von Gl. (16) mit  $e z_i$  und Summation über  $i$  führt auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} &= D(\bar{\nabla}^2 Q(\vec{r}, t) - \underbrace{\beta e^2 \sum_i z_i^2 \bar{\rho}_i}_{=2J \text{ (Ionenstärke } J)}) \cdot \bar{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) \\ &= D(\bar{\nabla}^2 Q(\vec{r}, t) - \bar{\kappa}^2 \epsilon \bar{\epsilon} \bar{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)) \end{aligned} \quad (20)$$

mit der inversen Debye-Länge

$$\bar{\kappa} = \sqrt{\frac{2\beta e^2 J}{\epsilon \bar{\epsilon}}} \quad (21)$$

Gleichungen (18) und (20) bilden ein gekoppeltes System.

Die Stromdichte  $\vec{j}(\vec{r}, t) := e \sum_i z_i j_i(\vec{r}, t)$  ist dann durch

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D(\bar{\nabla} Q(\vec{r}, t) - \bar{\kappa}^2 \epsilon \bar{\epsilon} \vec{E}(\vec{r}, t)) \quad (22)$$

gegeben und sie hängt mit der Ladungsdichte  $Q(\vec{r}, t)$  über die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial Q(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\bar{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (23)$$

zusammen.

§4. Als wichtige Anwendung der NPP-Theorie Gln. (18), (20), (22) soll die Antwort einer verdünnten Elektrolytlösung auf ein äußeres elektrisches Feld  $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$  untersucht werden.

Dann ist das gesamte elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  als Lösung des Gaußschen Gesetzes (vgl. Gl. (18))

$$\epsilon \bar{\epsilon} \bar{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = Q(\vec{r}, t) + \epsilon \bar{\nabla} \cdot \vec{E}_0(\vec{r}, t) \quad (24)$$

gegeben.

- Fourier-Zerlegung des Feldes  $Q(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ,  $\vec{E}_0(\vec{r}, t)$  und  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  gemäß

$$f(\vec{r}, t) = \int d\vec{q} \int d\omega \hat{f}(\vec{q}, \omega) \exp(i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)) \quad (25)$$

ergibt Gl. (20), (22), (23), (24) in der Form

$$-i\omega \hat{Q}(\vec{q}, \omega) = D(-\vec{q}^2 \hat{Q}(\vec{q}, \omega) - \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon} i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega)), \quad (26)$$

$$\hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega) = -D(i\vec{q} \hat{Q}(\vec{q}, \omega) - \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon} \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega)), \quad (27)$$

$$-i\omega \hat{Q}(\vec{q}, \omega) = -i\vec{q} \cdot \hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega), \quad (28)$$

$$\epsilon_0 \bar{\epsilon} i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) = \hat{Q}(\vec{q}, \omega) + \epsilon_0 i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}_0(\vec{q}, \omega). \quad (29)$$

- Aus Gl. (26) und (28) folgt

$$\begin{aligned} \hat{Q}(\vec{q}, \omega) &= -i \frac{\bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon}}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}} \vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) \\ &= \frac{1}{\omega} \vec{q} \cdot \hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (30)$$

und da  $\hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) = -i\vec{q} \hat{\phi}(\vec{q}, \omega) \parallel \vec{q}$  und  $\hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega) \parallel \vec{q}$  (vgl. Gl. (27)) ist

$$\begin{aligned} \hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega) &= \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon} \frac{-i\omega}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}} \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) \\ &= \hat{\sigma}(\vec{q}, \omega) \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (31)$$

mit der Leitfähigkeit

$$\hat{\sigma}(\vec{q}, \omega) = \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon} \frac{-i\omega}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}}. \quad (32)$$

Für große Frequenzen ( $\omega \gg D\vec{q}^2 = \frac{1}{\tau(\vec{q})}$ , vgl. Gl. (8)) ist  $\hat{\sigma}(\vec{q}, \omega) \simeq \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{\epsilon} D = 2\beta D e^2 j \in \mathbb{R}$ , sodass der Strom  $\hat{\vec{j}}(\vec{q}, \omega)$  in Phase mit dem elektrischen Feld  $\hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega)$  ist.

Mit  $\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}} = -i\vec{q}^2 \hat{\phi}$  ergibt sich aus Gl. (30)

$$\hat{Q}(\vec{q}, \omega) = \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{E} \frac{\vec{q}^2}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}} (-\hat{\phi}(\vec{q}, \omega)). \quad (33)$$

Für kleine Frequenzen ( $\omega \ll D\vec{q}^2 = \frac{1}{\tau(\vec{q})}$ ) ist die Ladungsdichte  $\hat{Q}(\vec{q}, \omega)$  in Phase mit dem Negativen des elektrostat. Potentials,  $-\hat{\phi}(\vec{q}, \omega)$ ; hier sind die Jonen schnell genug, um in eine quasi-statische Ladungsverteilung zu relaxieren.

• Aus den Gln. (29) und (30) ergibt sich außerdem

$$\epsilon_0 \bar{E} \left( 1 + \frac{\bar{\kappa}^2}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}} \right) i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_0 i\vec{q} \cdot \hat{\vec{E}}_0(\vec{q}, \omega) \quad (34)$$

woraus man die dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) = \bar{E} \left( 1 + \frac{\bar{\kappa}^2}{\vec{q}^2 - i\frac{\omega}{D}} \right) = \bar{E} + i \frac{\hat{\sigma}(\vec{q}, \omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (35)$$

abliest.

Die statische dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}(\vec{q}, 0) = \bar{E} \left( 1 + \frac{\bar{\kappa}^2}{\vec{q}^2} \right) \quad (36)$$

divergiert  $\sim \frac{1}{\vec{q}^2}$  für  $|\vec{q}| \rightarrow 0$  (vgl. Gl. (9.1.63)), was mit dem Abschirmverhalten von Elektronen zusammenhängt (vgl. § 9.1.10).

Im langwelligeren Limes  $|\vec{q}| \ll \sqrt{\frac{\omega}{D}}$  lautet die dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}(0, \omega) = \bar{E} \left( 1 + i \frac{\bar{\kappa}^2 D}{\omega} \right) \quad (37)$$

und die Leitfähigkeit

$$\hat{\sigma}(0, \omega) = \bar{\kappa}^2 \epsilon_0 \bar{E} D = 2\beta D e^2. \quad (38)$$

Messung von  $\hat{\epsilon}(0, \omega)$  und  $\hat{\sigma}(0, \omega)$  sind Standardverfahren, um Information über die Dynamik, d.h.  $D$ , eines Fluids zu gewinnen.

Diese Information ist in der statischen dielektrischen Funktion  $\hat{\epsilon}(\vec{q}, 0)$  nicht enthalten.

### D.3 Relaxationsdynamik

§1. Eine nichttriviale Anwendung der DDFT ergibt sich im Zusammenhang mit der Relaxation von Fluiden hin zum Gleichgewicht oder einem stationären Nichtgleichgewichtszustand.

Hier sei nur die Relaxation von Dichteprofilen  $\rho_i(\vec{r}, t)$  zu homogenen Gleichgewichtsdichten  $\bar{\rho}_i$  betrachtet. Für nicht zu große Abweichungen  $\delta \rho_i(\vec{r}, t) := \rho_i(\vec{r}, t) - \bar{\rho}_i$  lässt sich das Exzessfunktional durch

$$\beta F^{\text{ex}}[\rho] \approx \beta F^{\text{ex}}[\bar{\rho}] - \int d^d r \sum_i \bar{c}_i^{(1)}(\bar{\rho}) \delta \rho_i(\vec{r}, t) - \frac{1}{2} \int d^d r \int d^d r' \sum_{ij} \bar{c}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{\rho}) \delta \rho_i(\vec{r}, t) \delta \rho_j(\vec{r}', t) \quad (1)$$

annähern.

Daraus folgt

$$c_i^{(1)}(\vec{r}, [\rho]) = \bar{c}_i^{(1)}(\bar{\rho}) + \int d^d r' \sum_j \bar{c}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{\rho}) \delta \rho_j(\vec{r}', t) \quad (2)$$

und daher ist das lokale chemische Potential (vgl. Gl. (D.1.2))

$$\beta \mu_i(\vec{r}, [\rho]) = \ln(\rho_i(\vec{r}, t) \Lambda_i^d) - \bar{c}_i^{(1)}(\bar{\rho}) - \int d^d r' \sum_j \bar{c}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{\rho}) \delta \rho_j(\vec{r}', t). \quad (3)$$

Die Stromdichte Gl. (D.1.5) lautet dann

$$\vec{j}_i(\vec{r}_i, [g]) = -g_i(\vec{r}_i, t) D_i \left( \frac{\vec{\nabla} g_i(\vec{r}_i, t)}{g_i(\vec{r}_i, t)} - \int_V d^d r' \sum_j \bar{D} \bar{C}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{g}) \delta g_j(\vec{r}', t) \right), \quad (4)$$

wobei  $(\nabla \cdot \vec{v}_i(\vec{r}_i, t) = 0$  benutzt wurde, da der Gleichgewichtszustand  $\bar{g}_i$  homogen sein soll.

Da das Integral in Gl. (4)  $O(\delta g)$  ist, erhält man in erster Ordnung in  $\delta g$

$$\vec{j}_i(\vec{r}_i, [g]) \approx -D_i \left( \vec{\nabla} \delta g_i(\vec{r}_i, t) - \bar{g}_i \int_V d^d r' \sum_j \bar{D} \bar{C}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{g}) \delta g_j(\vec{r}', t) \right). \quad (5)$$

Daraus folgt die DDFT-Gleichung Gl. (D.1.6)

$$\frac{\partial \delta g_i(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = D_i \left( \vec{\nabla}^2 \delta g_i(\vec{r}_i, t) - \bar{g}_i \int_V d^d r' \sum_j \bar{D} \bar{C}_{ij}^{(2)}(\vec{r} - \vec{r}', \bar{g}) \delta g_j(\vec{r}', t) \right). \quad (6)$$

Im Gegensatz zur Smoluchowski-Gleichung Gl. (D.2.2) sind hier die Profile  $\delta g_i(\vec{r}_i, t)$  auf Grund der Wechselwirkung gekoppelt.

§2. Mit der Fourier-Zerlegung

$$\delta g_i(\vec{r}_i, t) = \frac{1}{(\bar{r}_i)^d} \int_V d^d q \delta \hat{g}_i(\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (7)$$

ergibt sich aus Gl. (6)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta \hat{g}_i(\vec{q}, t)}{\partial t} &= D_i \left( -\vec{q}^2 \delta \hat{g}_i(\vec{q}, t) - \bar{g}_i \sum_j (-\vec{q}^2 \hat{C}_{ij}^{(2)}(\vec{q}, \bar{g})) \delta \hat{g}_j(\vec{q}, t) \right) \\ &= -D_i \vec{q}^2 \sum_j \left( \delta_{ij} - \bar{g}_i \hat{C}_{ij}^{(2)}(\vec{q}, \bar{g}) \right) \delta \hat{g}_j(\vec{q}, t). \quad (8) \end{aligned}$$

Offensichtlich führt die Wechselwirkung nun zu einer Mischung der Moden  $\delta \hat{g}_i(\vec{r}_i, t)$  während der Relaxation und diese findet aus dem selben Grund auch nicht mehr auf der Zeitskala  $\frac{1}{D_i \vec{q}^2}$  statt.

§3. Als konkretes Beispiel seien die Van-Hove-Korrelationsfunktionen  $\zeta_s(\Delta\vec{r}, \Delta t)$  (vgl. Gl. (C.1.10)) und  $\zeta_d(\Delta\vec{r}, \Delta t)$  (vgl. Gl. (C.1.11)) betrachtet.

- Gemäß § C.1.4 entsprechen sie den Dichteprofilen

$$\delta \rho_s(\vec{r}, t) := \zeta_s(\vec{r}, t), \quad \bar{\rho}_s = 0, \quad (9)$$

$$\delta \rho_d(\vec{r}, t) := \zeta_d(\vec{r}, t) - \rho, \quad \bar{\rho}_d = \rho \quad (10)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$\delta \rho_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}), \quad (11)$$

$$\delta \rho_d(\vec{r}, 0) = \rho h(\vec{r}). \quad (12)$$

Im vorliegenden Fall ist die Wechselwirkung aller Teilchen identisch, sodass in Gl. (6)

$$\bar{c}_{ij}^{(2)}(\vec{r}-\vec{r}', \bar{\rho}) = c(\vec{r}-\vec{r}'), \quad D_i = D \quad (13)$$

zu sehen ist.

- Nach Gl. (C.1.15) und (C.1.16) sind die Fourier-Transformierten in Gl. (8) mit den intermediären Streufunktionen zu identifizieren:

$$\delta \hat{\rho}_s(\vec{q}, t) = F_s(\vec{q}, t) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \delta \hat{\rho}_d(\vec{q}, t) &= F_d(\vec{q}, t) - (2\pi)^d \rho \delta(\vec{q}) \\ &= F_d(\vec{q}, t) \text{ für } \vec{q} \neq 0. \end{aligned} \quad (15)$$

- Aus Gl. (8) ergeben sich dann die DDFT-Gleichungen

$$\frac{\partial F_s(\vec{q}, t)}{\partial t} = -D \vec{q}^2 F_s(\vec{q}, t), \quad (16)$$

$$\frac{\partial F_d(\vec{q}, t)}{\partial t} = -D \vec{q}^2 \left( -\rho \hat{c}(\vec{q}) F_s(\vec{q}, t) + (1 - \rho \hat{c}(\vec{q})) F_d(\vec{q}, t) \right). \quad (17)$$

- Mit der Anfangsbedingung  $F_S(\vec{q}, 0) = 1$  (vgl. Gl. (C.1.18)) folgt aus Gl. (16)

$$F_S(\vec{q}, t) = \exp(-D\vec{q}^2 t), \quad (18)$$

was gemäß § C.1.9 (b) eine Selbstdiffusion mit Diffusionskonstanten  $D$  bedeutet.

- Addition der Gln. (16), (17) führt wegen  $F = F_S + F_d$  auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(\vec{q}, t)}{\partial t} &= -D\vec{q}^2 (1 - g\hat{c}(\vec{q})) F(\vec{q}, t) \\ &= -\frac{D\vec{q}^2}{S(\vec{q})} F(\vec{q}, t) \end{aligned} \quad (19)$$

mit dem statischen Strukturfaktor  $S(\vec{q}) = \frac{1}{1 - g\hat{c}(\vec{q})}$  (Gl. (6.2.9)).

Mit der Anfangsbedingung  $F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q})$  (vgl. Gl. (C.1.17)) ist daher

$$F(\vec{q}, t) = S(\vec{q}) \exp\left(-\frac{D\vec{q}^2}{S(\vec{q})} t\right). \quad (20)$$

Auf Grund der Wechselwirkung, d.h.  $S(\vec{q}) \neq 1$ , relaxiert die intermediäre Streufunktion auf der  $\vec{q}$ -abhängigen Zeitskala  $\frac{S(\vec{q})}{D\vec{q}^2}$ .

- Aus Gln. (18), (20) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} F_d(\vec{q}, t) &= F(\vec{q}, t) - F_S(\vec{q}, t) \\ &= S(\vec{q}) \exp\left(-\frac{D\vec{q}^2}{S(\vec{q})} t\right) - \exp(-D\vec{q}^2 t). \end{aligned} \quad (21)$$

Demnach relaxiert  $F_d(\vec{q}, t)$  für  $\vec{q}$  mit  $S(\vec{q}) > 1$ , insbesondere also für die Stelle des Hauptpeaks, auf der Zeitskala  $\frac{S(\vec{q})}{D\vec{q}^2}$ , während für  $\vec{q}$  mit  $S(\vec{q}) < 1$  die Relaxation auf der Zeitskala  $\frac{1}{D\vec{q}^2}$  stattfindet.