

Anknüpfung:

$$\text{Langevin: } \dot{r}_i = -\frac{D}{k_B T} \nabla_i U(r^N, t) + D \cdot \underset{\text{Zufall}}{f_i(t)}$$

$$\text{Smoluckowski: } \frac{\partial}{\partial t} P(r^N, t)$$

$$= D \sum_{i=1}^N \nabla_i \left(\nabla_i + \frac{1}{k_B T} \nabla_i U \right) P = -\sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot J_i$$

gesucht:
Gleichung

$$g(r_1, t) = N \int dr_2 \dots \int dr_N P(r^N, t)$$

N-1 Integration

Integriere:

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} g(r_1, t) = -\frac{\nabla_1}{N} \int dr_2 \dots \int dr_N J_1(r^N, t)$$

$$-\sum_{i=2}^N \int dr_2 \dots \int dr_N \nabla_i \cdot J_i(r^N, t)$$

Erhaltung der Wahrsch. $\sum_i J_i = 0$

~~Der~~ Erste Term:

$$-\nabla_1 \int dr_2 \dots \int dr_N J_1(r^N, t)$$

$$= D \frac{1}{N} \nabla_1^2 g(r_1, t)$$

$$+ D \frac{1}{k_B T} \nabla_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P \nabla_1 U(r^N, t)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} S(\underline{r}_1, t) = -D \nabla_1^2 S(\underline{r}_1, t) + ND \frac{1}{k_B T} \nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \left[\int d\underline{r} P(\underline{r}, \underline{r}_2, t) \cdot \nabla_1 U(\underline{r}, \underline{r}_2, t) \right]$$

Nächster Schritt:

Ansatz für die potentielle Energie des Gesamtsystems

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

externes Potential

Paarwechselwirkung
(symmetrisch)
 $u(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = u(\underline{r}_j, \underline{r}_i)$
z.B. $u(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = u(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$

Gehe damit in (*)

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathcal{G}(\underline{N}_1, t) = D \nabla_1^2 \mathcal{G}(\underline{N}_1, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \mathcal{P} \nabla_1 \sum_{i=1}^N \Phi^{\text{ext}}(\underline{N}_1, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \mathcal{P} \nabla_1 \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)}_{\frac{N-1}{2}}$$

$$\Rightarrow D \nabla_1^2 \mathcal{G}(\underline{N}_1, t) + \frac{DN}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \mathcal{P} \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{N}_1, t) + \frac{DN}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \mathcal{P} \nabla_1 \sum_{j=2}^N u(\underline{r}_1, \underline{r}_j) \quad \frac{N-1}{2} \text{ Terme!}$$

Rechte Seite

$$= D \nabla_1^2 \mathcal{G}(\underline{N}_1, t) + \frac{D}{k_B T} \nabla_1 \mathcal{G}(\underline{N}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{N}_1, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N(N-1) \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \mathcal{P} \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

dabei wurde Homogenität des Systems angenommen: Jeder Wechselwirkungsterm $u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$ liefert denselben Beitrag!

Wir benutzen nun die Definition der zeitabhängigen Zweipunkt-Funktion

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

(Bem: alternative Def.

$$S^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}', t)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i(t)) \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j(t)) \right\rangle$$

Damit wird aus

$$\begin{aligned} & \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P(\{\underline{r}_i^N\}, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\ &= \int d\underline{r}_2 \left(\int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N P \right) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\ & \quad \text{unabhängig von } \underline{r}_3 \dots, \underline{r}_N \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \int d\underline{r}_2 S^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \end{aligned}$$

Wir erhalten folgende exakte Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) &= D \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) \\ &+ \frac{D}{k_B T} \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \phi(\underline{r}_1, t) \\ \textcircled{*} \quad &+ \frac{D}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \end{aligned}$$

Integrierte Smoluchowski-Gleichung für ein System
mit Paarwechselwirkungen
— exakt !

Aber

Die Gleichung ist keine geschlossene
Gleichung für $g(\underline{r}_1, t)$, denn

man benötigt die zwei-körperdichte $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$!

Hierarchie-Problem !

Analog zu unserer Rechnung für $\mathcal{G}(N_1, \epsilon)$ kann man aus der Wellenfunktion - Schrödinger-Gl. eine Gleichung für $\mathcal{G}^{(2)}(N_1, N_2, \epsilon)$ herleiten, auch dies ist nicht geschlossen! \rightarrow Übung!

Man braucht also eine Abschlußbedingung! ("closure")

\rightarrow Zusammenhang zw. $\mathcal{G}^{(2)}(N_1, N_2, \epsilon)$ und $\mathcal{G}(N_1, \epsilon)$

Einfachste Idee:

Feldtheorie:

$$\mathcal{G}^{(2)}(N_1, N_2, \epsilon) = \mathcal{G}(N_1, \epsilon) \mathcal{G}(N_2, \epsilon)$$

vernachlässigt also Kondensate

\rightarrow "mean field" - Näherung!

Näherung im Rahmen der dynamischen Dichtefunktionaltheorie

\Rightarrow "Adiabatische" Näherung

Setze für jede Zeit t

$$g^{(2)}(N_1, N_2, t) = g_{eq}^{(2)}(N_1, N_2; [g(N_i, t)])$$

↙
Heißt nicht, daß
 $g^{(2)}$ nicht von der Zeit
abhängt !!

Zweikörperdichte eines
Systems im therm. Gleichgewicht
mit der Endkörperdichte

$$g_{eq}(N_1) = g(N_1, t)$$

Interpretation:

In jedem Zeitschnitt ist das System
in einem lokalen Gleichgewicht, welches
durch das "instantane" Dichteprofil
 $g(N_i, t)$ beschrieben wird!

Da sich das System lokal im Gleichgewicht befindet,
können wir Resultate aus der Theorie inhomogener
Fluide im therm. Gleichgewicht übernehmen

→ Klassische
Dichtefunktionaltheorie

Kontinuität benutzend wir aus der
 klassischen DFT das folgende exakte

Resultat:

$$\int d\underline{r}_2 \sum_{\text{Seq}}^{(2)} \overset{\text{Parapetrisier}}{\nabla_1} u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\
 = \sum_{\text{Seq}}(\underline{N}_1) \frac{\delta F^{\text{ex}}[\underline{g}]}{\delta \underline{g}(\underline{N}_1)}$$

(hier ohne Beweis)

"Summenregel"

Dabei ist $F^{\text{ex}}[\underline{g}]$ ein Funktionale, das den Wechsel-
 wirkungspotential da $\underbrace{F^{\text{ex}}}$ Energie beschreibt!
 Helmholtz'sche

⇒ Integrierte Smoluchowski-Gleichung mit
 adiabatischer Näherung + Benutzung der
 Summenregel.

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\underline{n}_1, t) = D \nabla_1' f(\underline{n}_1, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} \nabla_1 f(\underline{n}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{n}_1, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} \nabla_1 (f(\underline{n}_1, t) \nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ex}}[f]}{\delta f(\underline{n}_1, t)})$$

(**)

$$\int d\underline{n}_2 f^{\text{ex}} \nabla_1 u(\underline{n}_1, \underline{n}_2)$$

Falls also $F^{\text{ex}}[f]$ als Funktion
~~von~~ der Endgültigkeitsdichte $f(\underline{n}_1, t)$ bekannt
 ist, dann enthält (**) nur eine
 dynamische Variable, nämlich $f(\underline{n}_1, t)$

⇒ Hierarchie-Problem lautet gelöst!

Preis: Wir benötigen Ansatz für $F^{\text{ex}}[f]$

Vorteil: Im Gleichgewicht sind für viele Systeme
~~sehr gute~~ Ansätze bekannt, die diese Konditionen
 sehr gut beschreiben!!

Beachte:

Der allererste falsche Ansatz für F^{ex} lautet:

$$F^{\text{ex}}[g] = \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 g(\underline{r}_1) g(\underline{r}_2) u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

„mean field“

Damit ist gegenüber der Feldertheorie von $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ in der integrierten Smoluchowski-Gl. nichts gewonnen!
(äquivalent!)

Bessere Ansätze: - Störungstheorie
- Fundamentale Messen Theorie (MD) für hart-core System

Bem.

- Störungstheorie

$$F^{\text{ex}}[g] = F^{\text{ex}}[g_0]$$

Idee: Es gibt ein Referenzsystem, z.B. harte Kugeln, um das man sich entscheiden kann

Frei Energie des Referenzsystems

$$\begin{aligned}
& + \int_{d_{n-1}} \frac{dF^{ex}[\rho]}{d\rho} \Big|_{\rho_0} (\rho(n_1) - \rho_0(n_1)) \\
& \quad \text{verschwindet im homogenen System, falls } \int_{-d}^d \rho(x) = \int_{-d}^d \rho_0(x) \\
& + \frac{1}{2} \int_{d_{n-1}} \int_{d_{n-2}} \frac{\delta^2 F^{ex}[\rho]}{\delta \rho(n_1) \delta \rho(n_2)} \Big|_{\rho_0} (\rho(n_1) - \rho_0(n_1)) \\
& \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{c^2(n_1, n_2)} \underbrace{\hspace{10em}}_{(\rho(n_2) - \rho_0(n_2))} \\
& + O(\Delta \rho^3)
\end{aligned}$$

Vorteil: Für die dichte Kondensations fl. c^2 sind
 sehr gute Ansätze bekannt!

— Fundamentale messen Theorie:

- Exakt in 1 Dimension
 - sehr gut in 3 Dimensionen
- angewandt auf heute Kugel

Zusammenfassung der rechten Seite
 der Gleichung $(*)$

benutze (aus der klass. DFT)

$$F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + F^{\text{ex}}[\rho] + \int d\mathbf{r}_1 g(\mathbf{r}_1) \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1)$$

Volles Funktional
der freien Energie

$$= k_B T \int d\mathbf{r}_1 g(\mathbf{r}_1) \ln(\rho(\mathbf{r}_1) - 1) \\ + F^{\text{ex}}[\rho] + \int d\mathbf{r}_1 g(\mathbf{r}_1) \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1)$$

man kann leicht zeigen, dass sich die Gleichung ~~xxx~~
dann wie folgt schreiben lässt.

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} g(\mathbf{r}_1, \epsilon) = \int d\mathbf{r}_2 \left(g(\mathbf{r}_2, \epsilon) \right) \nabla_1 \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1, \epsilon)}$$

Zentrale Gleichung der sog. dynamischen
Dichtefunktionaltheorie

Bem.:

- Die Tatsache, dass hier eine freie Energie vorkommt zeigt uns implizit, dass wir adiabatisch gerichtet (d.h. lokales Gleichgewicht angenommen) haben!

deutet: 'freie Energie' ist
 Konzept aus der
 Gleichgewichts-Physik!

o Formales Umschreiben in Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} g(n_1, t) + \nabla \cdot \dot{j}(n_1, t) = 0$$

$$\text{mit } \dot{j}(n_1, t) = -D g(n_1, t) \nabla \frac{\delta F[g]}{\delta g(n_1, t)}$$

$$= -D g(n_1, t) \nabla \overset{\text{chemisches Potential}}{\mu(n_1, t)}$$

Beachte: Im Gleichgewicht ist das
 chem. Potential räumlich
 und zeitl. konstant

Beachte: Die Tatsache, dass wir die
 Dynamische -DFT- Gleichung als
 Kontinuitätsgl. schreiben können, zeigt auch:

$\int_{\partial \Omega} g(\underline{z}, \underline{\epsilon}) = N$ ist Erhaltungssatz

Weitere Bemerkung

- Für den Fall $F^{\text{ex}}[\rho] = 0$, d.h. keine Gleitbewegung und $\phi_{\text{ext}} = 0$ behält sich wieder \rightarrow die Divergenz!

• Die Gleichung von (2) bezieht sich
ein überdämpftes System (Koloid)

\rightarrow ist nicht unmittelbar anwendbar
für allgemeine (molekulare) Systeme,
in denen es kein "Ziel" (keine Reibung,
kein Rand) gibt!

- Text möglicherweise numerische Simulation:
(Brownian Dynamics)