FP-Gl. für ein System aus überdämpften (Kolloidalen) Teilchen, typischerweise mit Wechselwirkung

Diffusionskonstante

Langevin-Gl.: $\dot{\underline{r}}_i = -\frac{D}{k_BT}\nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t) + D\,\underline{f}_i(t)$

$U(\{\underline{r}^N\},t)$: totale potentielle Energie

$-\nabla_i U_i$: Konservative Kraft auf Teilchen i!

typischerweise: Paar-Wechselwirkung, externes Potential (evtl. zeitabhängig)

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{P(\{\underline{r}^N\},t)}_{\substack{\text{N-Teilchen-}\\ \text{Wahrscheinlichkeitsdichte}\\ \text{für die Position}\\ \text{(Überdämpfung!)}}} = D\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\left(\left(\nabla_i + \beta\,\nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t)\right)P(\{\underline{r}^N\},t)\right)}$$

„Smoluchowski-Gleichung"

$\beta = \frac{1}{k_BT}$

Bemerkungen:

i) Normierung: $\int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N\, P(\{\underline{r}^N\},t) \overset{!}{=} 1 \quad \forall t$

(alternativ: $\int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N\, P(\{\underline{r}^N\},t) = N$)

ii) Betrachte System im Gleichgewicht (ohne zeitabhängiges Potential)

In diesem Fall wird die Smoluchowski-Gl. gelöst durch Verteilung der Form $P^{eq} \sim e^{-\beta U(\{\underline{r}^N\})}$)

Boltzmann-Verteilung!

(Annahme hier: Kanonisches System, T, V, N const)

Zeige dies:

Linke Seite der Smoluchowski-Gl.: $\frac{\partial P^{eq}}{\partial t} = 0$

Rechte Seite:

erster Term. $P_{eq} = \alpha e^{-\beta U}$ Faktor

$$\nabla_i (\nabla_i P^{eq}) = \nabla_i \left(e^{-\beta U} (-\beta \nabla_i U) \alpha \right)$$

$$= e^{-\beta U} (-\beta \nabla_i U)^2 \alpha + e^{-\beta U} (-\beta \nabla_i^2 U) \alpha$$

Zweiter Term.

$$\nabla_i (\beta \overset{\curvearrowright}{\nabla_i U}) P^{eq} = \beta \nabla_i^2 U P^{eq} + \beta \nabla_i \overset{\curvearrowright}{U} \nabla_i P^{eq}$$

$$= \beta \nabla_i^2 U \alpha e^{-\beta U} + \beta \nabla_i U \left(e^{-\beta U} (-\beta \nabla_i U) \alpha \right)$$

$\hat{=}$ minus erster Term

$\Rightarrow$ die Terme auf der rechten Seite heben sich auf ✓

V. Dynamische Dichtefunktionaltheorie

Idee:
- Wir starten von der Smoluchowski-Gl. für das (wechselwirkende) Vielteilchensystem.
- Wir schreiben diese Gleichung um in eine Gleichung für die Einteilchen-Dichte

  $\Rightarrow$ Transformation in ein effektives Einteilchenproblem
- Näherung

Bisher: Vielteilchenwahrscheinlichkeitsdichte $P(\{\underline{r}^N\}, t)$
(für überdämpftes System!)

Einteilchendichte = (Teilchendichte!)

$$\rho(\underline{r}_1, t) = N \int d\underline{r}_2 \int d\underline{r}_3 \ldots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t) \quad ⊛$$

$$\left(\text{Test: } \int d\underline{r}_1 \, \rho(\underline{r}_1, t) \overset{⊛}{=} N \underbrace{\int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)}_{1} = N \right)$$

Konsistent mit der statistischen Definition:

$$\rho(\underline{r}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}_i(t) - \underline{r}) \right\rangle$$

Beachte: $\rho(\underline{r}_1,t)$ hängt nur noch von einer dynamisch Variablen ab,

beschreibt aber implizit immer noch ein Vielteilchensystem

(~~sta~~ wie in der statischen DFT)

Frage: Wie ändert sich $\rho(\underline{r}_1,t)$ mit der Zeit ?

Integriere dazu die Smoluchowski-Gl. über alle $(N-1)$ Positionen ausser $\underline{r}_1$!

(„Marginalisierung")

$$\int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = D \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \left(\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\left(\nabla_i + \beta \nabla_i \tilde{U} \right) P(\{\underline{r}^N\},t) \right) \right)$$

Linke Seite: Vertausche Ortsintegration und Zeitableitung

und benutze die Def. von $\rho(\underline{r}_1,t)$ (*)

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} \rho(\underline{r}_1,t) = D \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \left(\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\left(\nabla_i + \beta \nabla_i U \right) P \right) \right)$$

Rechte Seite: Schreibe diese um mit Hilfe von Strömen

$$\left(\text{Erinnerung: } \frac{\partial}{\partial t} P = -\nabla \cdot \underbrace{\underline{J}}_{\text{Stromdichte}} \right.$$

$$\text{hier } \underline{J} = \begin{pmatrix} \underline{J}_1 \\ \vdots \\ \underline{J}_N \end{pmatrix} \text{ mit } \underline{J}_i = \underline{J}_i(\{\underline{r}^N\},t) = -D\left(\nabla_i P + \beta P \nabla_i \tilde{U}\right)$$

$$\text{und } \nabla \cdot \underline{J} = \sum_i \nabla_i \cdot \underline{J}_i$$

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = -\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i$$

Behandle Term mit $i=1$ separat!

$\textcircled{\ast\ast}$

$$= -\nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \; J_1(\{\underline{r}^N\},t) \quad \Big\} \; ①$$

$$- \underbrace{\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N}_{N-1 \text{ Volumen-integrale!}} \sum_{i=2}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i (\{\underline{r}^N\},t) \quad \Big\} \; ②$$

Betrachte zunächst ②.

Für jeden der $(N-1)$ Terme in ② können wir ein Integral über den Gauß'schen Integralsatz auswerten

z.B.
(Term mit $i=2$)

$$\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \; \nabla_2 \cdot \underline{J}_2 (\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N; t)$$

$$= \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N \; \underline{J}_2 (\underline{r}_1, \underline{r}_2 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \dots \underline{r}_N)$$

wobei $\underline{J}_2$ auf der Oberfläche des verfügbaren Volumens des Teilchens 2 ausgewertet wird

Benutze nun die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit.

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\int d\{\underline{r}^N\} \, P(\{\underline{r}^N\},t)}_{1} = 0 = -\int d\{\underline{r}^N\} \; \overset{\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i}{\widetilde{\nabla \cdot \underline{J}}}$$

$$= -\int_{\text{Oberfläche des Volumens}} d\underline{S} \; \underline{J}\Big|_{\text{Oberfläche}}$$

$\Rightarrow$ der totale Strom durch die Oberfläche muss verschwinden

Wir fordern das für jedes Teilchen! ($\hat{=}$ jedes Teilchen soll irgendwo im Volumen sein)

$$\Rightarrow \underline{J}_i \Big|_{\text{Oberfläche}} = 0$$

eigentlich
(Normalkomponente!)

$\Rightarrow$ z.B. $i=2$: $\underline{J}_2\big|_{\text{Oberfläche}} = \underline{J}(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3 \ldots r_N)$

$= 0$!

$\Rightarrow$ Term ② in $\textcircled{**}$ verschwindet!

Wir haben also nur noch:

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1, t) = -\nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, \underline{J}_1(\{\underline{r}^N\}, t) \qquad \textcircled{***}$$

Setze explizit ein $\underline{J}_1 = -D\left(\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 \tilde{U}\right)$

(benutze allg. Def. von $\underline{J}_i$)

Rechte Seite von $\textcircled{***}$

$$\Rightarrow -\nabla_1 \cdot (-1) D \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \left(\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 U\right)$$

$$= D \nabla_1^2 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

$$+ D \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \nabla_1 U(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Bisher hatten wir die (totale) potentielle Energy nicht spezifiziert. (und es ist alles exakt!)

jetzt: Ansatz:

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

typischerweise symmetrisch

$u(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = u(\underline{r}_j, \underline{r}_i)$

$\Rightarrow$ Rechte Seite:

$$\frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + \beta D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \, \nabla_1 \left(\sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i,t) \right)$$

$$+ \beta D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \, \nabla_1 \left(\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} u(\underline{r}_i,\underline{r}_j) \right)$$

Gradienten wirken nur auf Terme mit $\underline{r}_1$!!

$$= \frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + \beta D \nabla_1 \underbrace{\left(\int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \right)}_{\text{Kann ohne } \nabla_1 \phi^{ext} \text{ ausgewertet werden}} \nabla_1 \phi^{ext}(\underline{r}_1,t) \, !$$

$$+ \beta D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \, \nabla_1 \left(\underbrace{\sum_{j=1}^{N} u(\underline{r}_1,\underline{r}_j)}_{N-1 \text{ Terme!}} \right)$$

dabei wurde die Symmetrie des Wechselwirkungspotentials benutzt!

Alle geben denselben Beitrag zum Integral, da kein Teilchen ausgezeichnet ist!

$$= \frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + \beta \frac{D}{N} \nabla_1 \left(\rho(\underline{r}_1,t) \nabla_1 \phi^{ext}(\underline{r}_1,t) \right)$$

$$+ \beta (N-1) D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \, \nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$$

Benutze nun die Definition der (zeitabhängigen) Zweiteilchendichte

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

$$\left(\int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \, \rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t) = N(N-1) \cdot 1 \right.$$
$$\left. = N(N-1) \right)$$

Konsistent mit statistischen Def.:

$$\left(\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i(t))\, \delta(\underline{r}'-\underline{r}_j(t)) \right\rangle = \rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}',t) \right)$$

Ganze rechte Seite von (**)

$$\frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + \beta \frac{D}{N} \nabla_1 \left(\rho(\underline{r}_1,t) \nabla_1 \phi^{ext}(\underline{r}_1,t) \right)$$

$$+ \beta \cancel{(N-1)} D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \underbrace{\left(\int d\underline{r}_3 \ldots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\},t) \right)}_{\frac{1}{N\cancel{(N-1)}} \rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)} \nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$$

Kombiniere alles aus (**) und multipliziere mit N

$$\Rightarrow \boxed{\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = D\Big[&\nabla_1^2\rho(\underline{r}_1,t) + \beta\nabla_1\left(\rho(\underline{r}_1,t)\nabla_1\phi^{ext}(\underline{r}_1,t)\right)\\ &+\beta\nabla_1\int d\underline{r}_2\,\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)\nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)\Big]\end{aligned}}$$

- Ungestrichene $\underset{\text{integrierte}}{\text{(Projezierte)}}$ Smoluchowski-Gleichung für die Einteilchendichte $\rho(\underline{r}_1,t)$!
- Für den gewählten Ansatz von $U(\{\underline{r}^N\},t)$ ist diese Gleichung exakt !
- Die Gleichung ist jedoch nicht <u>geschlossen</u> ! Man benötigt offensichtlich die zeitabhängige Zweiteilchendichte $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$!

„Gleichungshierarchie"

Entsprechend enthält die Gl. für $\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$ die Dreiteilchendichte usw.

Frage also: Wie schliessen wir die Hierarchie !?