

Wk:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = D \sum_{i=1}^N \nabla_i \left(\nabla_i - \beta \underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}) \right) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Smoluchowski-Gleichung

$$\text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Ziel: Gleichung für

$$g(\underline{r}_1, t) = N \underbrace{\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N}_{N-1 \text{ Integrale}} P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Integration der Smoluchowski-Gl.:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P(\{\underline{r}^N\}, t) = D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^N \nabla_i \left(\nabla_i P(\{\underline{r}^N\}, t) - \beta \underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}) P(\{\underline{r}^N\}, t) \right)$$

Ansatz für \underline{F}_i :

$$\underline{F}_i = -\nabla_i U(\{\underline{r}^N\})$$

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

Vernachlässig also evtl. vorhandene
 Vielteilchen-Wertwechselwirkungen
 (induzierte Dipol-Dipol-Dipol-Wechselwirkung,
 (Axialrod-Effekte))
 entropische Vielteilchen-WW durch
 Anwesenheit des Lösungsmittels)

Einssetzen =

$$N^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{N}_1, t)$$

$$= D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^N \nabla_i \left(\nabla_i P(\underline{N}^M, t) \right)$$

$$+ \beta P(\underline{N}^M, t) \nabla_i \sum_{k=1}^N \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_k)$$

$$+ \beta P(\underline{N}^M, t) \nabla_i \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} u(\underline{r}_k, \underline{r}_l) \frac{1}{2}$$

$$= D \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \left(\nabla_1 P(\dots) + \beta P(\dots) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1) \right)$$

$$+ D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^N \nabla_i \left(\dots \right) \Big|_{\text{Rest}}$$

Recursiv sein:

$$\begin{aligned}
 - \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \nabla_1 P(\dots) \\
 = \nabla_1^2 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P(\dots) = N^{-1} \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, \epsilon)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\beta P(\dots)) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1) \\
 = (\beta N^{-1} \nabla_1 g(\underline{r}_1, \epsilon)) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 - \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\beta P(\dots)) \nabla_1 \underbrace{\sum_{j=2}^N u(\underline{r}_1, \underline{r}_j)}_{N-1 \text{ Terms}} \\
 = \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\beta P(\dots)) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\
 + \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\beta P(\dots)) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_3) + \dots
 \end{aligned}$$

Annahme: Keines der Koordinaten
 $\underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N$ ist ausgezeichnet

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow (N-1) \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\beta P(\dots)) \\
 \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\
 = (N-1) \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (N-1) \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \quad (\text{BSP} \dots) \\
 &= N^{-1} \int d\underline{r}_2 \left(\nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \right) \cdot \left(N(N-1) \right)^{-1} \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \\
 &= N^{-1} \int d\underline{r}_2 \left(\nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \right) \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)
 \end{aligned}$$

Damit wird aus der integrierten
Schrödinger-Gl.:

$$\begin{aligned}
 N^{-1} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) &= (N^{-1} D) \left[\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1, t) \right. \\
 &\quad + \int d\underline{r}_2 \rho(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) \\
 &\quad \left. + \int d\underline{r}_2 \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \right] \\
 &\quad + \text{Rest}
 \end{aligned}$$

mit $\text{Rest} = D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^N \nabla_i (\nabla_i \dots)$ } muss Null
werden!

Die integrierte Schrödinger-Gleichung ergibt also:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \left(\begin{aligned} & \nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1, t) \\ & + \left(\nabla_1 \rho(\underline{r}_1, t) \right) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1) \\ & + \left(\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \right) \end{aligned} \right)$$

exakt!

Frage nun:

Umgang mit der zeitabhängigen Zweiteilchen Korrelationsfunktion $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$?

Für diese Funktion liegen i. A.

keine exakten Ausdrücke vor!

→ es sind Näherungen notwendig!

(Ausnahme: WW-freies System $\Leftrightarrow u(\underline{n}_1, \underline{n}_2) = 0$)

$$\left(\begin{aligned} &g^{(2)}(n_1, n_2, t) \\ &= g^{(1)}(n_1, t) g^{(1)}(n_2, t) \end{aligned} \right)$$

Zentrale Idee:

Wir benutzen Relationen für $g^{(2)}(\dots)$, die eigentlich nur im Gleichgewicht gelten! "adiabatische Näherung"

adiabatischer Prozess

\Leftrightarrow System ist in jedem Moment im Gleichgewicht

Benutze Wissen aus der sog. statischen Theorie für Fluktuationstheorie (für das Gleichgewicht)

$$\int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\ = -k_B T g(\underline{r}_1) \nabla_1 c^{(1)}(\underline{r}_1)$$

Exakte Relation!
(Summenregel)

für Systeme, in denen
höchstens Zweiteilchen-WW vorkommen

mit $c^{(1)}(\underline{r}_1) = -\beta \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho]}{\delta g(\underline{r}_1)}$

Beitrag zur
Freien Energie

Die gesamte freie Energie ist
dabei gegeben durch

$$F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho]$$



$$+ \underbrace{F^{\text{ex}}[\rho]}_{\text{Wechselwirkung}} + \int d\underline{r}_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1) \rho(\underline{r}_1)$$

Teil Ideal!

Wechselwirkung

$$\text{mit } F^{\text{ideal}}[\rho] = k_B T \int d\underline{r}_1 \rho(\underline{r}_1) (\ln(\rho(\underline{r}_1) \lambda^3) - 1)$$

$$\left(\text{mit } \rho(\underline{r}_1) = \rho = \frac{N}{V} \right)$$

$$F^{\text{ideal}}(\rho) = k_B T V \frac{N}{V} (\ln(\frac{N}{V} \lambda^3) - 1) \\ = k_B T N (\ln(\rho \lambda^3) - 1)$$

Wir benutzen diese Relation in der integrierten Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\underline{n}_1, t) = D \left(\nabla_1^2 g(\underline{n}_1, t) + \lambda \nabla_1 g(\underline{n}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{n}_1, t) + \lambda \nabla_1 g(\underline{n}_1, t) \nabla_1 \frac{dF^{\text{ex}}[g]}{dg(\underline{n}_1, t)} \right)$$

Gesamte Freie Energie

Beachte:

$$\begin{aligned} \nabla_1 \frac{dF[g]}{dg} &= \nabla_1 \left(\frac{dF^{\text{ideal}}}{dg(\underline{n}_1, t)} + \frac{dF^{\text{ex}}}{dg(\underline{n}_1, t)} + \frac{\int d\underline{n}_2 g(\underline{n}_2, t) \Phi^{\text{ext}}(\underline{n}_2, t)}{dg(\underline{n}_1, t)} \right) \\ &= \nabla_1 (\ln g(\underline{n}_1, t) + 1) + \nabla_1 \frac{dF^{\text{ex}}}{dg} + \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{n}_1, t) \\ &= \frac{1}{g(\underline{n}_1, t)} \nabla_1 g(\underline{n}_1, t) + \text{"} + \text{"} \end{aligned}$$

$$\frac{d g(\underline{n}_2, t)}{dg(\underline{n}_1, t)} = d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2)$$

Einsetzen:

$$\frac{\partial \rho(\underline{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D \nabla \rho(\underline{r}, t) \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}, t)} \right)$$

Zentrale Gleichung der Dynamischen
Dichtefunktionaltheorie!

Bemerkungen:

- Die Gleichung sieht aus wie eine generalisierte
Diffusionsgleichung!

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

$$\text{hier } \vec{j} = \vec{j}(\underline{r}, t)$$

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

$$\text{beachte: } \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \mu(\underline{r}, t)$$

chemisches Potential!

Interpretation:

Die zeitliche Änderung der
Eindeldendichte wird "getrieben"
durch Inhomogenitäten des chemischen Potentials

Gleichgewicht: $\mu(r,t) = \mu = \text{const}$

$$\Rightarrow j = 0 \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

- Für Systeme ohne Wechselwirkung und ohne äußeres Potential ist $F^{\text{ex}}[\rho] = 0$; $\phi^{\text{ext}} = 0$
 $F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho]$

Die Grundgleichung wird dann zu

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r,t) = D \nabla^2 \rho(r,t)$$

das ist die bekannte Diffusionsgleichung
für freie Brownsche Teilchen!

Frage nun:

Was ergibt sich aus der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie als Relaxationsverhalten in einem wechselwirkenden System?

II. 2. Spinodale Entmischung

Problemstellung:

Betrachte mit Phasenseparation

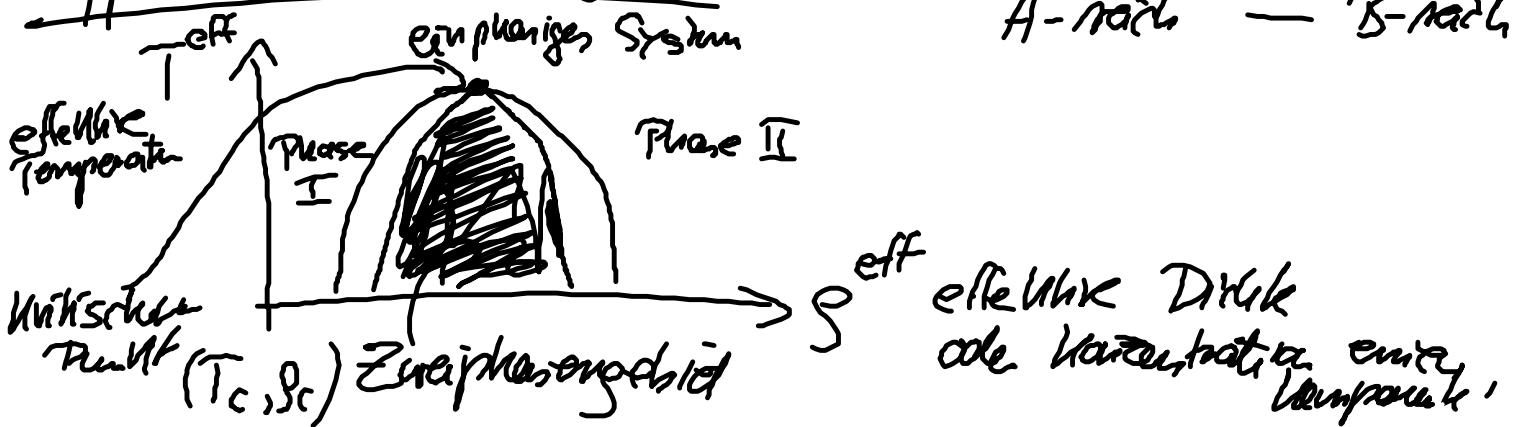
1. Ordnung-Phasenübergang

(Kondensatüberübergang: gas - flüssig)

• Entmischungphasenübergang in Zweikomponentensystemen (z.B. Legierungen)

typisches Phasendiagramm

A-rich — B-rich



Frage: Was passiert bei einem "Quench"?

