

Wh:

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

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-Wechselwirkungen
 (induzierte Dipol-Dipol-Dipol-Wechselwirkung,
 Axialrot-Effekte)
 entropische Vielteilchen-Wechselwirkung durch
 Anwesenheit des Lösungsmittels)

Einsatz:

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

$$= D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^N V_i (V_i P(\underline{N}_1, E))$$

$$+ \beta P(\underline{N}_1, E) V_1 \sum_{k=1}^N \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_k)$$

$$+ \beta P(\underline{N}_1, E) V_1 \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k} u(\underline{r}_k, \underline{r}_l) \frac{1}{2}$$

$$= D V_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (V_1 P(\dots) + \beta P(\dots)) V_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{N}_1)$$

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

Recht sei:

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

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

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

Annahme, dass eines der Koordinaten
 $\underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N$ ist ausgezeichnet

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

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

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

Die integrale Strukturgleichung ergibt also:

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

exakt!

Frage nun:
Umgekehrt mit der zeitabhängigen Zweiteilchen Korrelationsfunktion
 $\rho^{(2)}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, t)$?

Für diese Funktionen liegen i. A.
keine exakten Ausdrücke vor!

→ es sind Näherungen notwendig!

(Ausnahme: WW-freies System $\Leftrightarrow U(\alpha_1, \alpha_2) = 0$)

$$\left(\begin{aligned} \rho^{(2)}(\alpha_1, \alpha_2, t) \\ = \rho^{(1)}(\alpha_1, t) \rho^{(2)}(\alpha_2, t) \end{aligned} \right)$$

Zentrale Idee:

Wir benutzen Relativisten für $\rho^{(2)}(\dots)$, die eigentlich nur im Gleichgewicht gelten! „adiabatische Näherung“

adiabatischer Prozess

\Leftrightarrow System ist in jedem Moment im Gleichgewicht

Benutze Wissen aus der sog. statistischen
Dynamik für Kinematiktheorie (für das Gleichgewicht)

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

Exakte Relation!
(Summenregel)

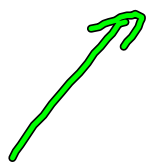
für Systeme, in denen
höchstens Zweiteilchen-WW vorkommen

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

Beitrag zur
Freien Energie

Die gesamte freie Energie ist
dabei gegeben durch

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



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

von ideal!

Wechselwirkung

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

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

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

Wir benutzen diese Relation in der integrierten Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) = D \left(\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1, t) + \rho(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) + \rho(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \frac{dF^{\text{ext}}[\rho]}{d\rho(\underline{r}_1, t)} \right)$$

Beach: / Gesamt Free Energie

$$\begin{aligned} \nabla_1 \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} &= \nabla_1 \left(\frac{\delta F^{\text{ideal}}}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} + \frac{\delta F^{\text{ext}}}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} + \frac{\int d\underline{r}_2 \rho(\underline{r}_2, t) \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_2, t)}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} \right) \\ &= \nabla_1 (\ln \rho(\underline{r}_1, t) + 1) + \nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ext}}}{\delta \rho} + \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) \\ &= \frac{1}{\rho(\underline{r}_1, t)} \nabla_1 \rho(\underline{r}_1, t) + \text{"} + \text{"} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho(\underline{r}_2, t)}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

Einsetzen:

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

Zentrale Gleichung der Dynamischen
Dichtefunktionaltheorie!

Bemerkungen:

- Die Gleichung sieht aus wie eine generalisierte
Diffusionsgleichung!

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

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

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

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

chemisches Potential!

Interpretation:

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

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

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

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

Die Grundgleichung wird dann zu

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

das ist die bekannte Diffusionsgleichung
für freie Brownsche Teilchen!

Frage nun:

Was ergibt sich aus der Dynamischen Dichtefunktions-
theorie als Relaxationsverhalten in einem
wechsellinkenden System?

II.2. Spinodale Entmischung

Problemstellung:

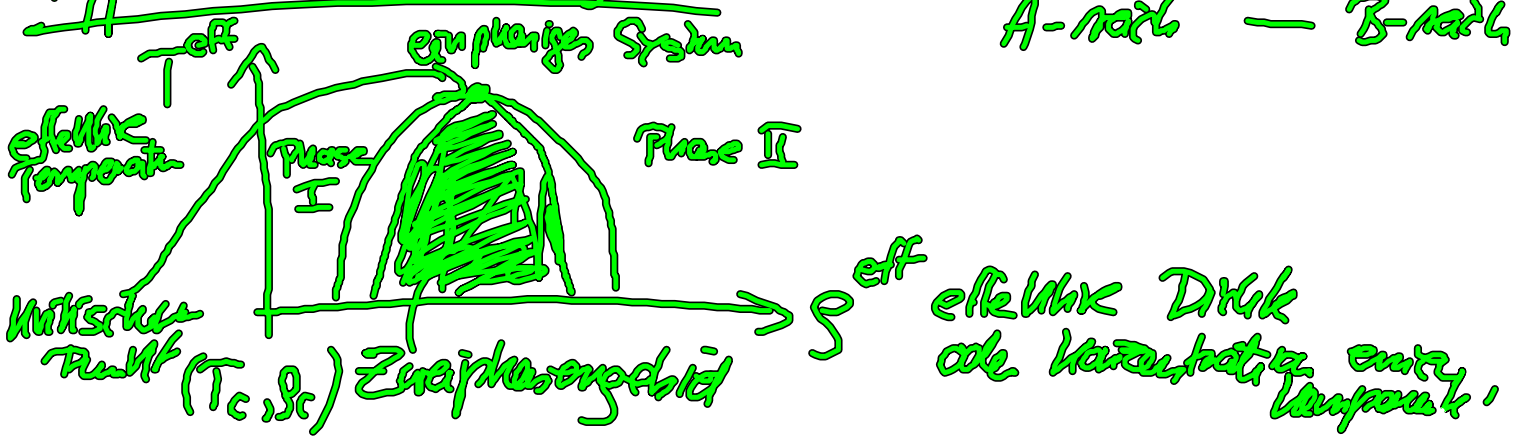
Betrachte mit Phasenseparation

1. Ordnung-Phasenübergang

(Kondensationsübergang:
gas - flüssig)

• Entmischungsphasenübergang in Be-
zügen (z.B. Leistung) hängen ab
System

typisches Phasendiagramm



Frage: Was passiert bei
einem 'Quench'?

