FP-Gleichung für wechselwirkende, überdämpfte (Kolloid-)Teilchen

nicht-überdämpfte Langevingleichung

$$\ddot{\underline{r}}_i = -\gamma \dot{\underline{r}}_i + \frac{1}{m}\underline{F}_i(\{\underline{r}^N\},t) + \frac{1}{m}\underline{f}_i(t)$$

$i=1,\dots,N$

$\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$

$\underline{F}_i = -\nabla_{\underline{r}_i} U(\{\underline{r}^N\})$ Potentielle Energie

$\{\underline{r}^N\} = \underline{r}_1,\dots,\underline{r}_N$

$\langle \underline{f}_i \rangle = 0$

$\langle \underline{f}_i(t)\underline{f}_j(t')\rangle = \delta_{ij}\,\delta(t-t')\frac{\Gamma_i}{2}$

wir setzen $\Gamma_i = \Gamma\ \forall i$

überdämpfter Fall: setze $\ddot{\underline{r}}_i = 0$

$$\boxed{\dot{\underline{r}}_i = \frac{1}{\gamma m}\underline{f}_i(t) - \frac{1}{\gamma m}\nabla_{\underline{r}_i} U(\{\underline{r}^N\},t)}$$

$i=1,\dots,N$

U ~~ist~~ hat typischerweise folgende Form

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

Gravitation, Oberfläche, etc.

effektive Paar-Wechselwirkung

Beachte: Wir vernachlässigen dabei sog. hydrodynamische Wechselwirkung

Ablesen der Kramers-Moyal-Koeffizienten

$$K_i^{(1)} = -\frac{1}{\gamma m} \nabla_{\underline{r}_i} U(\{\underline{r}^N\},t) \qquad \text{Drift-Koeffizient}$$

$$= -\frac{D}{k_B T} \nabla_{\underline{r}_i} U(\{\underline{r}^N\},t) = \frac{D}{k_B T} \underline{F}_i(\{\underline{r}^N\},t)$$

$$K_{ij}^{(2)} = \frac{1}{\gamma^2 m^2} \delta_{ij} \frac{\Gamma}{2} = D\,\delta_{ij}$$

Einsetzen in die FP-Gleichung

zunächst allgemein für ein System, in dem die relevanten dyn. Variable die Teilchenorte sind

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = \Big[-\sum_{i=1}^{N} \frac{\partial}{\partial \underline{r}_i} K_i^{(1)}(\{\underline{r}^N\},t) + \sum_{i,j=1}^{N} \frac{\partial^2}{\partial \underline{r}_i \partial \underline{r}_j} K_{ij}^{(2)}(\{\underline{r}^N\},t) \Big] P(\{\underline{r}^N\},t)$$

Einsetzen der Kramers-Moyal-Koeff.

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \left(\nabla_i + \beta \nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t) \right) P(\{\underline{r}^N\},t)} \qquad \text{mit } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

(*)

spezielle Form der FP-Gleichung, die auch Smoluchowski-Gleichung genannt wird!

(in Abwesenheit hydrodyn. WW, die durch das Lösungsmittel induziert werden!)

<u>Betrachte den Grenzwert thermische Gleichgewichts</u>

(nur konservative Kräfte ohne Zeitabhängigkeit)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = 0 \qquad t \to \infty$$

die Gleichgewichtsverteilung ist gegeben

$$P^{eq} \sim e^{-\beta U(\{\underline{r}^N\})}$$

Zeige dies

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

2) $$\nabla_i (\beta \nabla_i U) P^{eq} = \beta \nabla_i^2 U P^{eq} + \beta \nabla_i U \underbrace{\nabla_i P^{eq}}_{e^{-\beta U}(-\beta \nabla_i U)}$$

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

$$= - \nabla_i (\nabla_i P^{eq})$$
$$\uparrow (1)$$

Heuristische Ableitung der Smoluchowski-Gleichung

~~Sta~~ Startpunkt:

$$(**) \quad \dot{\underline{r}}_i = + \frac{1}{\gamma m} \underline{f}_i(t) - \frac{1}{\gamma m} \nabla_i U(\{\underline{r}^N\})$$

betrachte zeitunabhängiges Potential

Ziel: Welche BWGL erfüllt die zugehörige Wahrsch.-Dichte $P(\{\underline{r}^N\}, t)$??

2 Bedingungen:

a) im Limes $t \to \infty$ soll sich therm. Gleichgewicht einstellen

$$\lim_{t \to \infty} P(\{\underline{r}^N\}, t) = P^{eq}(\{\underline{r}^N\}) \sim e^{-\beta U(\{\underline{r}^N\})}$$

b) Die Wahrsch.-Dichte bleibt erhalten
$\Longrightarrow$ erfüllt Kontinuitätsgleichung!

führe ein: Vektor $\underline{X}(t) = \begin{pmatrix} \underline{r}_1(t) \\ \vdots \\ \underline{r}_N(t) \end{pmatrix}$

$$\dot{\underline{X}}(t) = \begin{pmatrix} \dot{\underline{r}}_1(t) \\ \vdots \\ \dot{\underline{r}}_N(t) \end{pmatrix}$$

betrachte also $P(\underline{X},t)$

Kontinuitätsgleichung in integraler Form

$$\int_W d\underline{X}\,\frac{\partial}{\partial t}P(\underline{X},t) = -\int_{S_W} d\underline{\Sigma}\;\underbrace{\dot{\underline{X}}(t)\,P(\underline{X},t)}_{\text{Ansatz!!}}$$

Stromdichte

„Volumen-Integral" $\hat{=}$ Integral über alle dyn. Variable

Integral über die Oberfläche

(naheliegend, wie in der E-Dynamik. $j = \rho\, v$

Ladungsdichte

$$= -\int_W d\underline{X}\;\nabla_{\underline{X}}\left(\dot{\underline{X}}(t)\,P(\underline{X},t)\right)$$

Satz von Gauss

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}P(\underline{X},t) = -\nabla_{\underline{X}}\underbrace{\left(\dot{\underline{X}}(t)\,P(\underline{X},t)\right)}_{\text{Wahrscheinlichkeitsstrom}}$$

benutze (*) (überdämpfte Langevin-Gl.)

$$\dot{\underline{X}}(t) = -\frac{1}{\gamma m}\underline{\nabla U} + \frac{1}{\gamma m}\underline{F}^{\text{Brownian}}$$

Super-Vektor mit Komponenten $\nabla_i U$

(Super-) Vektor mit Komponenten f_i

$i = 1, \dots, N$

ersetzen

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}P(\underline{X},t) = -\nabla_{\underline{X}}\left(\left(-\frac{1}{\gamma m}\nabla U + \frac{1}{\gamma m}\underline{F}^{\text{Brownian}}\right)P(\underline{X},t)\right)$$

$\underline{x} = \{\underline{r}^N\}$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = \sum_{i=1}^{N} \nabla_{\underline{r}_i} \underbrace{\left(+ \frac{1}{\gamma m} \nabla_{\underline{r}_i} U(\{\underline{r}^N\}) - \frac{1}{\gamma m} \underline{F}_i^{\text{Brownian}} \right) P(\{\underline{r}^N\}, t)}_{\text{minus Stromdichte}}$$

$$\underline{F}_i = \underline{f}_i$$

Zur Festlegung von $\underline{F}_i^{\text{Brownian}}$ (Brown'sche Kraft)
benutzen wir nun Bedingung a)

$\rightarrow$ es soll sich therm. Gleichgewicht einstellen

$\Rightarrow$ Stromdichte muß verschwinden

$$\left(\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U - \frac{1}{\gamma m} \underline{F}_i^{\text{Brownian}} \right) P^{eq}(\{\underline{r}^N\}) \stackrel{!}{=} 0$$

$$\frac{1}{\gamma m} = \frac{D}{k_B T} = \beta D$$

mit $P^{eq}(\{\underline{r}^N\}) = \alpha\, e^{-\beta U(\{\underline{r}^N\})}$

$$\beta D \left(\nabla_i U - \frac{k_B T}{\gamma m D} \underline{F}_i^{\text{Brownian}} \right) P^{eq} \stackrel{!}{=} 0$$

Lösung: $\boxed{\frac{k_B T}{\gamma m D} F_i^{\text{Brown}} = -k_B T \nabla_i \ln P}$ (**)

Zeige dies mit $P = P^{eq}$

$$-k_B T \nabla_i \ln P^{eq} = -k_B T \frac{1}{P^{eq}} \nabla_i P^{eq}$$

$$= -k_B T \frac{1}{\cancel{P^{eq}}} \underbrace{\propto e^{-\beta U}}_{\cancel{P^{eq}}} (-\beta \nabla_i U)$$

$$= +\nabla_i U$$

Nehme nun an, daß der Ansatz (**) auch jenseits des thermischen Gleichgewichts gilt!

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

Smoluchowski-Gleichung

nach Einsetzen in die Kontinuitäts-gleichung.

dabei wurde benutzt

$$(\nabla_i \ln P)\, P = \left(\frac{1}{\cancel{P}} \nabla_i P\right) \cdot \cancel{P} = \nabla_i P$$

V. Dynamische Dichtefunktionaltheorie

Idee: Betrachte statt der vollen Vielteilchen-Verteilungsfunktion $P(\{\underline{r}^N\},t)$ eine Verteilungsfunktion mit weniger Variablen — speziell die Einteilchen-Verteilungsfunktion

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

Verbindung zur Vielteilchen-Verteilungsfunktion

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

Normierung:

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

~~Wahrscheinlichkeit~~ Wahrscheinlichkeitserhaltung

$$\Rightarrow \int_V d\underline{r}_1 \, \rho(\underline{r}_1,t) = N \underbrace{\int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, P}_{1} = N$$

plausibel

ρ ist wirklich Teilchendichte $\left(\frac{N}{V}\right)$

Ziel: Herleitung einer BWGL für $\rho(\underline{r}_1,t)$!