Smoluchowski -Gl.-

(*)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = D \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \Big(\nabla_i + \beta \underbrace{\vec{\nabla}_i U(\{\underline{r}^N\}, t)}_{-\underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}, t)} \Big) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

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

Ziel:
umschreiben in eine BWGL für die zeitabhängige Dichteverteilung

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

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

Integriere (*) über $\underline{r}_2, \underline{r}_3 \ldots, \underline{r}_N$

$$\int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = D \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i \big(\nabla_i + \beta \vec{\nabla}_i U \big) P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Linke Seite: $\frac{\partial}{\partial t}$ kann vor die Integrale gezogen werden und benutze Relation zw. $\rho(\underline{r}_1,t)$ und $P(\{\underline{r}^N\},t)$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{N}\rho(\underline{r}_1,t)\right)$$

$$= D\int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=1}^{N} \nabla_i\Big(\nabla_i P + \underbrace{\beta P \nabla_i U}_{F_i}\Big)$$

Schreibe rechte Seite um mit Hilfe einer Stromdichte

Erinnerung: $\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = -\underline{\nabla}\cdot\underline{J} = -\sum_{i=1}^{N}\nabla_i\cdot\underline{J}_i$

$$\underline{\nabla} = \begin{pmatrix}\nabla_1\\ \vdots \\ \nabla_N\end{pmatrix};\quad \underline{J} = \begin{pmatrix}\underline{J}_1\\ \vdots \\ \underline{J}_N\end{pmatrix}$$

aus der Smoluchowski-Gleich.

und $\underline{J}_i = -D\left(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U\right)$

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

(**)

$$= -\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N\, \underline{J}_1(\{\underline{r}^N\},t) \quad \text{①}$$

$$\underbrace{-\int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^{N}\nabla_i\cdot\underline{J}_i(\{\underline{r}^N\},t)}_{N-1 \text{ Terme}} \quad \text{②}$$

betrachte erst ②:

Für jeden der (N−1) Terme in der Summe kann man eine Integration ausführen:

z.B. $i=2$ $\quad \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \, \nabla_2 \cdot \underline{J}_2(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_N; t)$

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

$$= 0 \quad \overset{!}{=}$$

$\underline{J}_2$ wird auf der Oberfläche des Volumens zu $\underline{r}_2$ ausgewertet!

Benutze nochmal die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\int d\underline{r}_1 \cdots \int d\underline{r}_N \, P(\{\underline{r}^N\}, t)}_{1} = 0$$

$$= - \int d\underline{r}_1 \cdots \int d\underline{r}_N \, \overbrace{\underline{\nabla} \cdot \underline{J}}^{\sum_{i=1}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i}$$

$$= - \int_{\text{Oberfläche}} d\underline{S} \cdot \underline{J} =$$

totale Stromdichte an den Rändern muß also verschwinden. Dieses soll auch für jedes einzelne Teilchen gelten

$$\underbrace{\underline{J}_i \cdot \hat{n}}_{\text{Normalkomponente der Stromdichte zu Teilchen } i} = 0 \quad \text{am Rand des Volumens, das für Teilchen } i \text{ zugänglich ist}$$

$\Rightarrow$ Ausdrücke der Form $\underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \ldots \underline{r}_N)$

$= 0$

$\Rightarrow$ Der Beitrag (2) in (**) ist Null

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

Ausdruck für $\underline{J}_1$ einsetzen

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

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

$$\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = \frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + D\beta\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P\nabla_1 U(\{\underline{r}^N\},t)$$

Ansatz für die potentielle Energie

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

$$\Rightarrow \frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = \frac{D}{N}\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + D\beta\nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \underbrace{\nabla_1 \Phi^{ext}(\underline{r}_1,t)}_{\text{unabhängig von } \underline{r}_2 \ldots \underline{r}_N}$$

nur $\phi^{ext}(\underline{r}_1)$ trägt hier bei, da Gradient bzgl. $\underline{r}_1$ gebildet wird!

$$+ D\beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \underbrace{\sum_{j=2}^{N} u(|\underline{r}_1 - \underline{r}_j|)}_{N-1 \text{ Terme}})$$

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

im letzten Term wurde ausgenutzt dass von den Teilchen $j = 2, 3, \ldots, N$ keines ausgezeichnet ist
$\Rightarrow$ es genügt, den Beitrag von $u(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$ zu betrachten

Für die weitere Auswertung des letzten Terms benutzen wir die sogenannte Zweiteilchendichte (zeitabhängig!)

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

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) &= \frac{D}{N}\nabla_1^2\rho(\underline{r}_1,t) \\
&\quad + \frac{\beta D}{N}\nabla_1\left(\rho(\underline{r}_1,t)\,\nabla_1\Phi^{ext}(\underline{r}_1,t)\right) \\
&\quad + \beta D\frac{\cancel{(N-1)}}{N\cancel{(N-1)}}\nabla_1\int d\underline{r}_2\,\underbrace{\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)}_{N(N-1)\int d\underline{r}_3\ldots\int d\underline{r}_N P}\,\nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)
\end{aligned}
$$

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

Exakte Gleichung für die Zeitentwicklung der Einteilchendichte!

Aber:

(*) ist keine <u>geschlossene</u> Gleichung für $\rho(\underline{r}_1,t)$, da im Wechselwirkungsterm die zeitabhängige Zweiteilchendichte auftaucht

$\Rightarrow$ im Prinzip braucht man eine weitere Gleichung für die Zeitentwicklung von $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,t)$

diese würde Dreiteilchenkorrelation
$\rho^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, t)$ enthalten etc.

$\Rightarrow$ Hierarchieproblem !

Im folgenden führen wir eine Näherung für $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$ ein, die es uns erlaubt, ⊛ in eine geschlossene Gleichung für $\rho(\underline{r}_1, t)$ umzuwandeln!

setze $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) = \underbrace{\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}$ „Adiabatische Näherung"

Zweiteilchenfunktion eines Gleichgewichtssystems mit der Dichte $\rho(\underline{r}_1, t)$

Wir nehmen also an, daß in jedem Zeitschritt thermisches Gleichgewicht herrscht! (bestimmt durch ~~das~~ die instantane Dichte $\rho(\underline{r}_1, t)$)

Aber: Was ist dieses $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$? Wie ist der Zusammenhang zu $\rho(\underline{r}_1, t)$??

Benutze ~~einen~~ eine exakte Summenregel aus der klassischen Dichtefunktionaltheorie des Gleichgewichts

$$\int d\underline{r}_2\, \rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)\nabla_1 u(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$$

$$= -k_B T\, \rho(\underline{r}_1)\nabla_1 c^{(1)}(\underline{r}_1)$$

s. R. Evans Adv. Phys. 1979 (Homepage)

Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion

beachte: $c^{(1)}(\underline{r}_1) = -\beta \dfrac{\delta F^{ex}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1)}$

mit: F^{ex} Wechselwirkungsanteil der freien Energie

Setze dies ein in Gl. (*)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = D\Big[\nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1,t) + \beta\nabla_1\Big(\rho(\underline{r}_1,t)\big(\nabla_1 \phi^{ext}(\underline{r}_1,t)\big)\Big) + \beta\nabla_1\Big(\rho(\underline{r}_1,t)\nabla_1 \frac{\delta F^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)}\Big|_{\rho(\underline{r}_1,t)}\Big)\Big]$$

(**)

in adiabatischer Näherung

beachte schließlich (Erinnerung an stat. DFT)

$$F[\rho] = k_B T \int d\underline{r}_1\, \rho(\underline{r}_1)\left(\ln\left(\Lambda^3 \rho(\underline{r}_1)\right) - 1\right)$$ entrop. Beitrag

gesamtes Funktional der freien Energie

$$+ F^{ex}[\rho]$$ Wechselwirkungsbeitrag

$$+ \int d\underline{r}_1\, \rho(\underline{r}_1)\, \phi^{ext}(\underline{r}_1)$$ Beitrag des externen Feldes

Die ersten beiden Terme von (**) können durch Ableitungen ~~ent~~ des ersten und dritten Terms in $F[\rho]$ ausgedrückt werden

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r}_1,t) = D\, \nabla_1\, \rho(\underline{r}_1,t)\, \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1,t)}}$$

Kerngleichung der Dyn. Dichtefunktionaltheorie (DDFT)