wdh.: Fokker-Planck-Gleichung für ein System mit einer dynamischen Variable

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} \overset{\text{Strom}}{J(x,t)}$$

$$J(x,t) = \left(K^{(1)}(x) - \frac{\partial}{\partial x} K^{(2)}(x) \right) P(x,t)$$

im Gleichgewicht gilt $J = 0$

$$\Rightarrow P(x,t) \rightarrow P^{eq}(x)$$

$$P^{eq}(x) \sim e^{-\phi(x)} \quad \text{mit } \phi(x) = \ln K^{(2)}(x) - \int_c^x dx' \frac{K^{(1)}(x')}{K^{(2)}(x')}$$

III. 6. Fokker-Planck-Gleichung für wechselwirkende Teilchen im überdämpften Limes (Smoluchowski-Gleichung)

Ausgangspunkt

Langevin-Gleichung für ein System aus Brownschen Teilchen mit potentieller Energie

$$U(\{\underline{r}^N\}, t)$$: Wechselwirkungen, äußere Felder

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

Überdämpfte Langevin-Gleichung

$$0 = \underbrace{-\gamma_i \dot{\underline{r}}_i}_{\text{Reibungskraft durch Masse}} + \frac{1}{m}\underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}, t) + \frac{1}{m}\underline{f}_i(t)$$

$(\ddot{\underline{r}}_i = \dot{\underline{v}}_i)$

Vielteil

konservative Kräfte auf Teilchen i

Rauschen

$$\gamma_i = \frac{6\pi\eta R_i}{m_i}$$

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

$$\langle f_i(t) f_j(t') \rangle = \delta_{ij}\, \delta(t-t') \frac{\Gamma_i}{2}$$

hier: $\gamma_i = \gamma$, $\Gamma_i = \Gamma$

Umschreiben als verallgemeinerte Langevin-Gl.

$\nabla_{\underline{r}_i}$

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

additives Rauschen

3N dynamische Variablen: $r_{i,\alpha}$ $\quad \alpha = x, y, z$; $i = 1, \dots N$

Ablesen der Kramers-Moyal-Koeff.

$$K_i^{(1)} = -\frac{1}{\gamma m} \nabla_i U - \frac{D}{k_B T} \underline{F}_i(\{\underline{r}^N\}, t)$$

FDT: $\frac{\Gamma}{2} = \gamma k_B T m$, $\frac{k_B T}{\gamma m} = D$

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

$$= D \, \delta_{ij}$$

$\Rightarrow$ Fokker-Planck-Gl.

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t) = \left[-\sum_{i=1}^{N} \underbrace{\frac{\partial}{\partial \underline{r}_i}}_{\nabla_{\underline{r}_i}} K_i^{(1)}(\{\underline{r}^N\}, t) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_j} K_{ij}^{(2)} \right] P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

Einsetzen von $v_i^{(1)}$, $v_i^{(2)}$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\},t) = D \sum_{i=1}^{N} \underbrace{\nabla_i}_{=\nabla_{\underline{r}_i}} \left(\nabla_i + \overbrace{\beta}^{\frac{1}{k_B T}} \nabla_i U(\{\underline{r}^N\},t) \right) P(\{\underline{r}^N\},t)}$$

Das ist die Smoluchowski-Gleichung!

Betrachte den ~~stat~~ Gleichgewichtsfall.
(für den Fall $U(\{\underline{r}^N\},t) = U(\{\underline{r}^N\})$)

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

Dann muß gelten: $$\frac{\partial P}{\partial t} = 0$$

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

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

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

q.e.d!

III.7. Dynamische Dichtefunktional-theorie

Idee: Betrachte im Folgenden anstatt der Smoluchowski-Gl. für $P(\{\vec{r}^N\}, t)$ die entsprechende Gleichung für die sog. Einteilchendichte

$\Longrightarrow$ Überführung in effektive Einteilchengleichung

Statistische Definition der Einteilchendichte

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

Zeitmittel und über kleines Zeitintervall

Alternative Definition über die N-Teilchen-Wahrsch.-Dichte

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

Zum Vorfaktor:

aus stat. Betrachtung:
$$\int_V d\underline{r} \, \underbrace{\rho(\underline{r})}_{N/V} = N$$

entsprechend:
$$\int d\underline{r}_1 \, \rho(\underline{r}_1,t) = N \underbrace{\int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \, P(\underline{r}^N,t)}_{1} = N$$

Frage: Wie hängt $\rho(\underline{r}_1,t)$ von der Zeit ab?

→ integriere Smoluchowski-Gl. über

$\underline{r}_2, \ldots, \underline{r}_N$

$$\int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \frac{\partial}{\partial t} P(\{\underline{r}^N\}, t)$$

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

Linke Seite:

vertausche Zeitableitung und räumliche Integration

mit (*)

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

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

Schreibe rechte Seite um mit Hilfe des Stroms

(Erinnerung: $\frac{\partial}{\partial t} P = -\nabla \cdot \underline{J}$)

hier: $\underline{J} = \begin{pmatrix} \underline{J}_1 \\ \vdots \\ \underline{J}_N \end{pmatrix}$ mit $\underline{J}_i = -D(\nabla_i P + \beta P \nabla_i U)$

Einsetzen:

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

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

$$- \int d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \sum_{i=2}^{N} \nabla_i \cdot \underline{J}_i(\{\underline{r}^N\}, t) \qquad (2)$$

Betrachte zunächst (2):

Für jeden der $N-1$ Terme in der Summe können wir eines der Integrale durch den Gauß'schen Integralsatz auswerten!

z.B. für $i = 2$

$$\int_{V_2} d\underline{r}_2 \cdots \int d\underline{r}_N \; \nabla_2 \cdot \underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots \underline{r}_N)$$

$$= \int d\underline{r}_3 \cdots \int d\underline{r}_N \; \underbrace{\underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N)}_{\text{Strom wird ausgewertet an den Rändern des Volumens } V_2}$$

Wir benutzen nun die Erhaltung der Wahrsch.:

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

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

$$= -\int_{\text{Rand}} d\underline{S}\;\underline{J}$$

$\Rightarrow$ Der totale Strom $\underline{J}$

bzw. seine „Normalkomponente"

müssen am Rand verschwinden!

Dieses sollte für jedes Teilchen i gelten

(„alle Teilchen sollten irgendwo im Volumen sein")

$$\Rightarrow \underline{J}_i \Big|_{\text{Rand}} = 0 \quad \forall i \;!$$

~~Also~~ alle Terme der Art

$$\underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \underline{r}_3, \ldots, \underline{r}_N) = 0$$

$\Rightarrow$ Dieses ganze Integral (2) ist Null!

Es bleibt zu betrachten:

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

betrachte rechte Seite

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

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

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

$$+ D\beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \ldots \int d\underline{r}_N \, P \nabla_1 U$$

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

mit linker Seite

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

man sieht

für $U(\{r^N\},t)=0$ (keine Wechselwirkungen, keine äußeren Felder)

folgt die bekannte Diffusionsgleichung für die Dichte! Konsistenz mit unseren Erwartungen!