

Anknüpfung an die letzte VC

Ausgangspunkt: überdünnte Gase in g mit Wechselwirkung

$$\dot{N}_i = -\frac{1}{\delta m} \underbrace{\nabla_i U(\{r_N^M\}, t)}_{\text{Beitrag der konservativen Kräfte}} + \frac{1}{\delta m} \underbrace{f_i(t)}_{\text{Zufallskräfte}}$$

$$= -\frac{D}{k_B T} \nabla_i U(\{r_N^M\}, t) + D f_i(t)$$

Ableiten der Kräfte-Moyal-Koeffizienten ...

Smoluchowski-Gleichung

$$\Rightarrow \left[\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(\{r_N^M\}, t) \\ = D \sum_{i=1}^N \nabla_i \left(\nabla_i + \beta \nabla_i U(\{r_N^M\}, t) \right) P(\{r_N^M\}, t) \end{aligned} \right]$$

Ziel der DDT

Gleichung für

$$g(\{r_N\}, t) = N \int dr_2 \dots \int dr_N P(\{r_N^M\}, t)$$

$$\left(\int d\mathbf{r}_1 g(\mathbf{r}_1, t) = N \right)$$

Integriere die Smoluchowski-Gl.

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} g(\mathbf{r}_1, t) \\ = D \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N \nabla_i (\nabla_i P + \beta \nabla_i U)$$

Schreibe $D \sum_{i=1}^N \nabla_i (\nabla_i P + \beta \nabla_i U) = - \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \underline{J}_i$

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

$$\Rightarrow \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} g(\mathbf{r}_1, t)$$

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

$$- \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \sum_{i=2}^N \nabla_i \cdot \underline{J}_i (d\mathbf{r}_1^N, t) \quad \textcircled{2}$$

Term $\textcircled{2}$ fällt komplett weg! (siehe letzte VL!)

Für jedes Teilchen $2, \dots, N$ ist der Strom am Rand gleich Null $\underline{J}_i|_{\text{Rand}} = 0$

Betrachte ① =

$$\begin{aligned} & -\nabla_1 \cdot \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \underline{J}_1(\underline{r}_2^N, t) \\ &= -\nabla_1 \cdot (-1) D \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N (\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 U) \\ &= +D \nabla_1^2 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \\ &\quad + D \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 U(\underline{r}_2^N, t) \\ &= +D \frac{1}{N} \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) \\ &\quad + D \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 U(\underline{r}_2^N, t) \end{aligned}$$

Ansatz für die potentielle Energie:

$$\begin{aligned} \textcircled{*} U(\underline{r}_2^N, t) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^{N} \overset{\text{Paarwechselwirkungen (symmetrisch)}}{U(\underline{r}_i, \underline{r}_j)} \\ &\quad + \sum_{i=1}^N \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_i, t) \quad \text{externes Potential} \end{aligned}$$

Damit folgt für ①:

$$\textcircled{1} = + \frac{D}{N} V_1^2 g(r_1, t) + \beta D V_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P V_1 \phi^{\text{ext}}(r_1, t)$$

$$+ \beta D V_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P V_1 \underbrace{\sum_{j=2}^N u(r_1, r_j)}_{N-1 \text{ Terme!}}$$

$N-1$ Terme!

Anmerkung: Jeder dieser $N-1$ ~~Terme~~ Terme liefert denselben Beitrag zum Integral!

Damit:

$$\textcircled{1} = \frac{D}{N} V_1^2 g(r_1, t) + \frac{D}{N} \beta V_1 g(r_1, t) V_1 \phi^{\text{ext}}(r_1, t) + (N-1) \beta D V_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P V_1 u(r_1, r_2)$$

Wir benutzen nun die Definition der zeitabhängigen Zweipartikeldichte

$$g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) = N(N-1) \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}_1^N, t)$$

damit lässt sich schreiben:

$$\begin{aligned} & \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}_1^N, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\ &= \int d\underline{r}_2 \left(\int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}_1^N, t) \right) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \end{aligned}$$

unabhängig von $\underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N$!

Damit:

$$\begin{aligned} \textcircled{1} &= \frac{1}{N} D \left(\begin{aligned} & \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) \\ & + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_2 \phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) \\ & + \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \end{aligned} \right) \end{aligned}$$

Combinae das mit der linken Seite da identische
 Induktionsvli-g.

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = D \left(\nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \phi(\underline{r}_1) \right) + \beta \nabla_1 \int d\underline{r}_2 g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

⊗

⊗ ist die integrierte Induktionsvli-
 Gleichung — exakt!

Aber:

Was ist $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$??

Hierarchie-Problem: (BWG)

Die Bewegungsgleichung für die reduzierte (integrierte)
 Größe $g(\underline{r}_1, t)$ enthält die nächst höhere
 Funktion $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$.

~~Analog~~ Analog würde die BWG für $g^{(2)}$ die Funktion $g^{(3)}$ enthalten
 usw.!

⇒ man braucht eine

"Abschlussbedingung" ("Closure")

für $S^{(2)}$!!

Korollar: Zusammenhang $S^{(2)} \Leftrightarrow S^{(1)}(N_1, N_2)$

Idee der Dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT)

Adiabatische Näherung:

setze für jede Zeit t : $S^{(2)}(N_1, N_2, t) = S_{eq}^{(2)}(N_1, N_2)$

Wobei $S_{eq}^{(2)}(N_1, N_2)$:

Zweitheilchendichte eines
gleichzeitigen Systems mit
 $S_{eq}^{(1)}(N_1) = S(N_1, t)$

Interpretation dieser Näherung:

In jedem Zeitschritt ist das System in einem lokalen Gleichgewicht, das durch ~~den~~ das instantane Dichtefeld $\rho(\underline{r}_1, t)$ beschrieben wird.

Da sich das System lokal ^{stets} im Gleichgewicht befindet, können wir Resultate aus der statischen Dichtefunktionaltheorie übernehmen!

Konkret benutzen wir folgende Summenregel. (hier ohne Herleitung)

$$\int d\underline{r}_2 \int \rho_{eq}^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \overset{\text{Korrelationsfunktion}}{\rho U(\underline{r}_1, \underline{r}_2)} \\ = -k_B T \int \rho_{eq}^{(1)}(\underline{r}_1) \nabla_1 C^{(10)}(\underline{r}_1)$$

$$\text{mit } C^{(10)}(\underline{r}_1) = -\beta \frac{\delta F^{(10)}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1)}$$

Damit können wir die ^{exakte} integrierte Smoluchowski-Gl. (*) wie folgt

Schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \left[\nabla_1^2 g(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, t) + \beta \nabla_1 g(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \frac{\delta F^{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1, t)} \right]$$

(**)

Dabei ist $F^{\text{ex}}[\rho]$ der Werteselwirkungsterm des Funktionals der Freien Energie

Beachte:

→ Die einzige dynamische Variable ist jetzt $g(\underline{r}_1, t) \longleftrightarrow$

Itinerandierproblem formal gelöst

Aber: Nun ist Ansatz für $F^{\text{ex}}[\rho]$ ("Preis") notwendig!

An dieser Stelle ist der Erhaltungssatz aus der stat. DFT wichtig!

Beispiel: Mean-field-DFT, Symplektik, Fundamentalmessung...

Schreibe $(**)$ noch etwas um

Benutze (aus der stat. DFT)

$$F[\rho] = F^{\text{id}}[\rho] + F^{\text{ex}}[\rho] + \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1)$$

Volle
Funktional
der
freien
Energie!

$$= k_B T \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \ln(\lambda^3 \rho(\underline{r}_1) - 1)$$

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

Man kann leicht zeigen, dass sich $(**)$ formulieren lässt

als:

$$\frac{\partial}{\partial t} S(\underline{r}_1; t) = D \nabla_1 \rho(\underline{r}_1; t) \nabla_1 \left(\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1; t)} \right)$$

Wellen-Gleichung da DDT!

Bemerkung

- Die Tatsache, dass hier eine freie Energie (Gleichgewichtszustände!) vorkommt, zeigt implizit, dass wir adiabatisch gerührt (d.h. Schall, Gleichgewicht annehmen) haben!
- Die DDT kann formal umgeschrieben werden als Kontinuitätsgleichung

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

$$\begin{aligned} \text{mit } \underline{j} &= -D g(\underline{r}, t) \nabla \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} \\ &= -D g(\underline{r}, t) \nabla \mu(\underline{r}, t) \end{aligned}$$

Interpretation:

Strom wird hier durch Inhomogenität des chemischen Potentials μ erzeugt!

(im Gleichgewicht gilt streng $\mu(r,t) = \mu = \text{const.}$)

- Die Tatsache, dass wir die DDT als Kontinuitätsgleichung schreiben können, zeigt auch dass

$$\int \underline{dr} \underline{g}(r,t) \text{ erhalten ist!}$$
$$= N$$

(im Gegensatz zur stat. DDT, wo meist großkanonisch gearbeitet wird)

$\Omega[\rho]$ bei konst. $\mu, V, T \Rightarrow N$ ist
(Richtwertgröße)

- ~~Die~~ Für den Spezialfall $F^{\text{ext}}[\rho] = 0$

(keine Wechselwirkung) und

$\phi^{\text{ext}} = 0$ reduziert sich dies

DDT-Gl. auf die bekannte Diffusions-Gl

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x,t) = D \nabla^2 f(x,t)$$

• Erinnerung:

DDT-Gl. wurde hergeleitet für
überdämpftes System — sie ist also geeignet für ^{viele} \downarrow
Kolloidsysteme

aber nicht (jedenfalls nicht a priori)

für dimer / molekularer Fluide!

da dort typischerweise kein Lösungsmittel
und damit keine Dämpfung vorhanden ist!

• Adiab. Approximation

Gültigkeit unklar!

Text z.B. durch Brown'sche Dynamik-
Computersimulation