

Anknüpfung:

$$\text{Langevin: } \dot{x}_i = -\frac{D}{k_B T} \nabla_i U(x^N, t) + D \cdot \underset{\text{Zufall}}{f_i(t)}$$

$$\text{Smoludowicz: } \frac{\partial}{\partial t} P(x^N, t)$$

$$= D \sum_{i=1}^N \nabla_i \left( \nabla_i + \frac{1}{k_B T} \nabla_i U \right) P = - \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot J_i$$

genau:  
gleiches

$$g(x_1, t) = N \int dx_2 \dots \int dx_N P(x^N, t)$$

mit Integration

Integriere:

$$\Rightarrow \frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} g(x_1, t) = - \nabla_1 \int dx_2 \dots \int dx_N J_1(x^N, t)$$

---

$$= - \sum_{i=2}^N \int dx_2 \dots \int dx_N \nabla_i \cdot J_i(x^N, t)$$

Erhaltung der Wahrsch.  $\sum_i J_i = 0$

~~Das~~ Erste Term:

$$- \nabla_1 \int dx_2 \dots \int dx_N J_1(x^N, t)$$

$$= D \frac{1}{N} \nabla_1^2 g(x_1, t)$$

$$+ D \frac{1}{k_B T} \nabla_1 \int dx_2 \dots \int dx_N P \nabla_1 U(x^N, t)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}, t) = -\nabla \cdot \nabla_{\underline{r}} \rho(\underline{r}, t) + \nabla \cdot \left( \nabla_{\underline{r}} \int d\underline{r}_2 \rho(\underline{r}_2, t) \cdot \nabla_{\underline{r}} U(\underline{r}, \underline{r}_2) \right)$$

Nächster Schritt:

Ansatz für die potentielle Energie des  
Quantensystems

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

externes Potential

Paarwechselwirkungen  
(symmetrisch)  
 $u(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = u(\underline{r}_j, \underline{r}_i)$   
z.B.  $u(\underline{r}_i, \underline{r}_j) = u(|\underline{r}_i - \underline{r}_j|)$

Gehe damit in (\*)

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} g(\underline{r}_1, \epsilon) = D \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, \epsilon)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 \sum_{i=1}^N \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_i, \epsilon)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$$

$$\Rightarrow D \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, \epsilon) + \frac{DN}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, \epsilon) \\ + \frac{DN}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 \sum_{j=2}^N u(\underline{r}_1, \underline{r}_j) \quad \frac{N-1}{k_B T} \text{ term!}$$

Reste Seite

$$= D \nabla_1^2 g(\underline{r}_1, \epsilon) + \frac{D}{k_B T} \nabla_1 g(\underline{r}_1, \epsilon) \nabla_1 \Phi^{\text{ext}}(\underline{r}_1, \epsilon)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} N(N-1) \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N P \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

dabei wurde Homogenität des Systems angenommen. Jede Wechselwirkung ~~hat~~ ~~den~~ ~~selben~~ ~~Wert~~ ~~den~~ ~~selben~~ ~~Wert~~ ~~den~~ ~~selben~~ Wert ~~den~~ ~~selben~~ Betrag!

Wir benutzen nun die Definition der ~~stochastischen~~  
 Zeitalkendirekt

$$S^{(2)}(r_1, r_2, t) = N(N-1) \int dr_3 \dots \int dr_N P(r^N, t)$$

(Bem: alternative Def.

$$S^{(2)}(r, r', t)$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(r - r_i(t)) d(r' - r_j(t)) \right\rangle$$

Damit wird aus

$$\int dr_2 \dots \int dr_N P(r^N, t) P_1 u(r_1, r_2)$$

$$= \int dr_2 \left( \int dr_3 \dots \int dr_N P \right) P_1 u(r_1, r_2)$$

unabhängig von  $r_3, \dots, r_N$

$$= \frac{1}{N(N-1)} \int dr_2 S^{(2)}(r_1, r_2, t) P_1 u(r_1, r_2)$$

Wir erhalten folgende exakte Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r}_1, t) = & \mathcal{D} \nabla_1^2 \rho(\underline{r}_1, t) \\ & + \frac{\mathcal{D}}{k_B T} \nabla_1 \rho(\underline{r}_1, t) \nabla_1 \Phi(\underline{r}_1, t) \\ \textcircled{*} & + \frac{\mathcal{D}}{k_B T} \nabla_1 \int d\underline{r}_2 \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t) \nabla_1 u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \end{aligned}$$

Integrierte Smoluchowski-Gleichung für ein System  
mit Paarwechselwirkungen  
— exakt !

Aber

Die Gleichung ist keine geschlossene  
Gleichung für  $\rho(\underline{r}_1, t)$ , denn

man benötigt die zwei korrelierten  $\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, t)$ !

Hierarchie-Problem !

Analog zu unserer Rechnung für  $\mathcal{F}(k_1, \epsilon)$  kann man aus der Wellenlängen - Schrödinger-Gl. eine Gleichung für  $\mathcal{F}^{(2)}(k_1, k_2, \epsilon)$  herleiten, auch dies ist nicht geschlossen!  $\rightarrow$  Übrig!

Man braucht also eine Abschließbedingung! ("closure")

$\rightarrow$  Zusammenhang zw.  $\mathcal{F}^{(2)}(k_1, k_2, \epsilon)$  und  $\mathcal{F}(k_1, \epsilon)$

Einfachste Idee:

Faktorisierung: 
$$\mathcal{F}^{(2)}(k_1, k_2, \epsilon) = \mathcal{F}(k_1, \epsilon) \mathcal{F}(k_2, \epsilon)$$

vernachlässigt also Korrelations- effekte

$\Rightarrow$  "mean field" - Näherung!

Näherung im Rahmen der dynamischen Dichtefunktionaltheorie

$\Rightarrow$  "Adiabatische" Näherung

Setze für jede Zeit  $t$

$$g^{(2)}(N_1, N_2, t) = g_{eq}^{(2)}(N_1, N_2; [g^{(2)}(t=0)])$$

←  
heißt hier, daß  
 $g^{(2)}$  nicht von der Zeit  
abhängt !!

Zweifelndendicht eines  
Systems im therm. Gleichgewicht  
mit der Enddendicht

$$g_{eq}^{(2)}(N_1) = g^{(2)}(N_1, t)$$

### Interpretation:

In jedem Zeitschnitt ist das System  
in einem lokalen Gleichgewicht, wobei  
durch die "instantane" Dichtefunktion  
 $g^{(2)}(t)$  beschrieben wird!

Da sich das System über in Gleichgewicht befindet,  
können wir Resultate aus der Theorie inhomogener  
Fluide im therm. Gleichgewicht übernehmen

→ Klassische  
Dichtefunktionsform

Konkret benutzt wir aus der  
klassischen DFT das folgende exakte

Resultat:

$$\int dx_2 \sum_{\text{Seq}}^{(2)}(N_1, N_2) \overset{\text{Propagator}}{\nabla_n} u(N_1, N_2) \\ = \sum_{\text{Seq}}(N_1) \frac{\delta F^{\text{ex}}[g]}{\delta g(N_1)}$$

(hier die Seq)

"Summenregel"

Dabei ist  $F^{\text{ex}}[g]$  ein Funktional, das den Wechsel-  
wirkungsterm der ~~Feynman~~ <sup>Hamboldt'sche</sup> Energie beschreibt!

⇒ Interpretierte Smoluchowski-Gleichung mit  
adiabatischer Näherung + Benutzung der  
Summenregel.



$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) - D \nabla_n^2 f(x, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} \nabla_n f(x, t) \nabla_n \Phi^{\text{ext}}(x, t)$$

$$+ \frac{D}{k_B T} \nabla_n (f(x, t) \nabla_n \frac{\delta F^{\text{ext}}[f]}{\delta f(x, t)})$$

(\*\*)

$$\int dx_2 \delta^2 \nabla_n f(x, t)$$

Falls also  $F^{\text{ext}}[f]$  als Funktion  
~~von~~ der Einbildfunktion  $f(x, t)$  bekannt  
 ist, dann enthält (\*\*) nur eine  
 dynamische Variable, nämlich  $f(x, t)$

⇒ Hierarchie-Problem schnell gelöst!

Preis: Wir benötigen Ansatz für  $F^{\text{ext}}[f]$

Vorteil: Im Gleichgewicht sind für viele Systeme  
~~Schnell~~ Ansätze bekannt, die diese Konditionen  
 sehr gut beschreiben!!

## Zerlegt:

Der allereinfachste Ansatz für  $F^{\text{ex}}$  lautet:

$$F^{\text{ex}}[g] = \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 g(x_1) g(x_2) \omega(x_1, x_2)$$

„man bildet“

Damit ist gegeben der Fokker-Planck von  $\rho^0(x_1, x_2, t)$  in der integrieren Smoluchowski-Gl. nichts gewonnen!  
(äquivalent!)

Besserer Ansatz: - Störperturbation  
- Fundamentale messen über  $\text{TRP}$  für hart-core System

Bem.

- Störperturbation

$$F^{\text{ex}}[g] = F^{\text{ex}}[g_0]$$

Idee: Es gibt ein  
Reaktionsystem, z.B. Ionen  
Kugeln, um das man  
entwischen  
kann  
Für Energie des  
Reaktionsystems

$$\begin{aligned}
& + \int dx_1 \frac{\delta F^{(n)}[g]}{\delta g} \Big|_{g_0} (g(x_1) - g_0(x_1)) \\
& \quad \text{verschwindet im langw. System, falls } \int dx_1 \delta g(x_1) = 0 \\
& + \frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \frac{\delta^2 F^{(n)}[g]}{\delta g(x_1) \delta g(x_2)} \Big|_{g_0} (g(x_1) - g_0(x_1)) \\
& \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{c(x_1, x_2)} \underbrace{\hspace{10em}}_{g_0} (g(x_2) - g_0(x_2)) \\
& + O(\Delta g^3)
\end{aligned}$$

Kontakt: Für die direkte Kondensations fkt.  $\epsilon^D$  sind  
 sehr gute Ansätze bekannt!

— Fundamentale messbare Theorie:

- Exakt in 1 Dimension
  - sehr gut in 3 Dimensionen
- angewandt auf heute Kupfer

Zusammenfassung der letzten Seite  
 der Gleichung (\*)

benutze (aus der klass. DFT)

$$F[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + F^{\text{ex}}[\rho] + \int dx_1 g(x_1) \rho^{\text{ext}}(x_1)$$

Vollständiges Funktional  
der freien Energie

$$= k_B T \int dx_1 g(x_1) \ln(\rho(x_1) - 1) + F^{\text{ex}}[\rho] + \int dx_1 g(x_1) \rho^{\text{ext}}(x_1)$$

man kann leicht zeigen, dass sich die Gleichung ~~☒~~  
dann wie folgt schreiben lässt:

$$\frac{\partial g(x, \epsilon)}{\partial \epsilon} = D \rho(x, \epsilon) \nabla_x \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(x, \epsilon)}$$

Zentrale Gleichung der sog. dynamischen  
Drehfunktionalkonzepte

Bem.:

- Die Tatsache, dass hier eine freie Energie vorkommt zeigt uns implizit, dass wir adiabatisch gerichtet (d.h. lokales Gleichgewichtssystem) haben!

deus: 'freie Energie' ist  
Konzept aus der  
Gleichgewichts-Physik!

o Finales Umschreiben in Kontinuitätsgleichung

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

$$\text{mit } j(r,t) = -D g(r,t) \nabla \cdot \frac{\delta F[g]}{\delta \phi(r,t)}$$
$$= -D g(r,t) \nabla \cdot \mu(r,t) \quad \text{(chemisches Potential)}$$

Beachte: Im Gleichgewicht ist das  
chem. Potential räumlich  
und zeitl. konstant

Beachte: Die Tatsache, dass wir die  
Dynamische -DFT- Gleichung als  
Kontinuitätsgl. schreiben können, zeigt auch:

/

$\int dx \mathcal{G}(z, \epsilon) = N$  ist Erhaltungssatz

### Weitere Bemerkung

- Für den Fall  $F^{\text{ex}}[p] \ll 0$ , d.h. keine Geschwindigkeit, und  $\phi_{\text{ext}} = 0$  behalte mit wieder  $\rightarrow$  die Dikensatz.

• Die Gleichung wenn sie hergeleitet für ein überdämpftes System (Vollstoch)

$\rightarrow$  ist nicht unmittelbar anwendbar für allgemeine (molekulare) Systeme, in denen es kein "Ziel" (keine Reflex, kein Rand) gibt!

- Test möglich durch numerische Simulation (Brownian Dynamics)