

FP-Gl. für ein System aus überdämpften (Vollgedammten) Teilchen,  
 typischerweise mit Wechselwirkung

Diffusionskoeffizient

Langevin-Gl.:  $\dot{r}_i = -\frac{D}{k_B T} \nabla_i U(r_i^N, t) + D f_i(t)$

$U(r_i^N, t)$ : totale potentielle Energie  
 $-\nabla_i U$ : Kraft auf Teilchen!  
 typischerweise: Paar-Wechselwirkung, externes Potential (evtl. zeitabhängig)

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

N-Teilchen-  
 Wahrscheinlichkeitsdichte  
 für die Positionen  
 (überdämpft)

"Smolouchowski-Gleichung"

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

Bemerkungen:

i) Normierung:  $\int dr_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P(r_i^N, t) \stackrel{!}{=} 1$

(alternativ:  $\int dr_1 \dots \int dr_N P(r_i^N, t) = N$ )

ii) Betrachtet System im Gleichgewicht (ohne zeitabhängige Potentiale)

In diesem Fall wird die Smolouchowski-Gl. gelöst durch Verteilung der Form  $P^{eq} \sim e^{-\beta U(r_i^N)}$

Boltzmann-Verteilung!

(Annahme hier: Kanonisches System, T, V, N const)

Zeige dies:

Linke Seite der Smolouchowski-Gl.:  $\frac{\partial P^{eq}}{\partial t} = 0$

Rechte Seite:

erster Term:

$$P_{eq} = \kappa e^{-\beta U} \quad \text{Faktor} \quad \text{Faktor}$$

$$\nabla_i (\nabla_i P^{eq}) = \nabla_i (e^{-\beta U} (-\beta \nabla_i U) \kappa)$$

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

Zweiter Term:

$$\nabla_i (\beta \nabla_i U) P^{eq} = \beta \nabla_i^2 U P^{eq} + \beta \nabla_i U \nabla_i P^{eq}$$

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

$\stackrel{!}{=} \text{minus erster Term}$

$\Rightarrow$  die Terme auf der rechten Seite heben sich auf



## V. Dynamische Dichtefunktionaltheorie

- Idee:
- Wir starten von der Smolouchowski-Gl. für das (wechselwirkende) Vielteilchen-System.
  - Wir schreiben diese Gleichung um in eine Gleichung für die Einpartikeln-Dichte  $\Rightarrow$  Transformation in ein effektives Einpartikeln-Problem
  - Näherung

Bisher: Vielteilchenwahrscheinlichkeitsdichte  $P(\underline{r}_N, t)$   
(für überdämpftes System!)

Einpartikeln-Dichte =  $g(\underline{r}_1, t) = N \int d\underline{r}_2 \int d\underline{r}_3 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}_N, t) \quad (*)$   
(Teilchendichte!)

(Test:  $\int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1, t) \stackrel{(*)}{=} N \underbrace{\int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N P(\underline{r}_N, t)}_1 = N$ )

Konsistent mit der statistischen Definition:

$$g(\underline{r}_1, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r}_i(t) - \underline{r}) \right\rangle$$

Beachte:  $g(\underline{r}_1, t)$  hängt nur noch von einer dynamischen Variablen  $\underline{d}_1$  ab,  
 beschreibt aber implizit immer noch ein Vielteilchensystem  
 (~~ist~~ wie in der statischen DFT)

Frage: Wie ändert sich  $g(\underline{r}_1, t)$  mit der Zeit?  
 Integriere dazu die Smoludowsk-Gl. über alle Positionen ausser  $\underline{r}_1$ !  
 („Marginalisierung“)

$$\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \frac{\partial}{\partial t} P(d\underline{r}^N | t) = \mathcal{D} \left( \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \left( \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \left( \nabla_i + \beta \nabla_i \cdot \underline{u} \right) P(d\underline{r}^N | t) \right) \right)$$

Linke Seite: Vertausche Ortsintegration und Zeitableitung  
 und benutze die Def. von  $g(\underline{r}_1, t)$  (⊗)

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{N} P(\underline{r}_1, t) = \mathcal{D} \left( \int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \left( \sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \left( \nabla_i + \beta \nabla_i \cdot \underline{u} \right) P \right) \right)$$

Rechte Seite: Schreibe diese um mit Hilfe von Strich

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

Strich

$$\text{hier } \underline{J} = \begin{pmatrix} \underline{J}_1 \\ \vdots \\ \underline{J}_N \end{pmatrix} \text{ mit } \underline{J}_i = \underline{J}_i(d\underline{r}^N | t) \\ = -\mathcal{D} (\nabla_i P + \beta \nabla_i \cdot \underline{u} P)$$

$$\text{und } \mathcal{P} \cdot \underline{J} = \sum_i \nabla_i \cdot \underline{J}_i$$

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

behandle Term  
mit  $i=1$  separat!

\*\*

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

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

N-1 Volumen-  
integrale!

Behalte zunächst  $\textcircled{2}$ .

Für jeden der  $(N-1)$  Terme in  $\textcircled{2}$  können wir ein Integral über den Gauß'schen Integralsatz anwenden

z.B.  $\int d\underline{r}_2 \dots \int d\underline{r}_N \nabla_2 \cdot \underline{J}_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N, t)$   
(Term mit  $i=2$ )

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

Wobei  $\underline{J}_2$  auf der Oberfläche des Volumens des Teilchens  $\geq$  ausgewertet wird

benutze nun die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit.

$$\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\int d\underline{r}^N P(\underline{r}^N, t)}_1 = 0 = - \int d\underline{r}^N \underbrace{\sum_{i=1}^N \nabla_i \cdot \underline{J}_i}_{\text{Oberfläche des Volumen}}$$

$$= - \int d\underline{s} \underline{J} \Big|_{\text{Oberfläche}}$$

$\Rightarrow$  der totale Strom durch die Oberfläche muss verschwinden

Wir fordern das für jedes Teilchen! ( $\hat{=}$  jedes Teilchen soll irgendwo im Volumen sein)

$$\Rightarrow \underline{J}_i \Big|_{\text{Oberfläche}} = 0$$

eigentlich  
(Normalvektor !)

$$\Rightarrow \text{z.B. } i=2: \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial r_2} \dots = \int_{-\infty}^{\infty} (r_1, r_2) \frac{\partial}{\partial r_3} \dots (r_N) = 0!$$

$\Rightarrow$  Term ② in **\*\*** verschwindet!

Wir haben also nun nur:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial}{\partial t} \rho(r_1, t) = -\nabla_1 \cdot \int dr_2 \dots \int dr_N \underline{J}_1(r_1, r_2, t) \quad \text{**}$$

Setze explizit ein  $\underline{J}_1 = -D (\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 u)$   
(benutze allg. Def von  $\underline{J}_i$ )

Perfekte Gase von **\*\***

$$\begin{aligned} \Rightarrow & -\nabla_1 \cdot (-1) D \int dr_2 \dots \int dr_N (\nabla_1 P + \beta P \nabla_1 u) \\ & = D \nabla_1^2 \int dr_2 \dots \int dr_N P(r_1, r_2, t) \\ & \quad + D \beta \nabla_1 \int dr_2 \dots \int dr_N P \nabla_1 u(r_1, r_2, t) \end{aligned}$$

Bisher hatten wir die (totale) potentielle Energie nicht spezifiziert. (und es ist alles erlaubt!)

jetzt: Ansatz:

$$u(r_1, r_2, t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \phi^{\text{ext}}(r_i, t)$$

Paarwechselwirkung

typischer Weise symmetrisch

$$u(r_i, r_j) = u(r_j, r_i)$$

⇒ Rechte Seite:

$$\begin{aligned}
 & \frac{D}{N} \mathcal{P}_1^2 g(\mathbf{r}_1, t) + \beta D \mathcal{P}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 \left( \sum_{i=1}^N \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i, t) \right) \\
 & \quad + \beta D \mathcal{P}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right) \\
 & = \frac{D}{N} \mathcal{P}_1^2 g(\mathbf{r}_1, t) + \beta D \mathcal{P}_1 \left( \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t) \right) \\
 & \quad + \beta D \mathcal{P}_1 \left( \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 \left( \sum_{j=1}^N u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_j) \right) \right) \\
 & = \frac{D}{N} \mathcal{P}_1^2 g(\mathbf{r}_1, t) + \beta \frac{D}{N} \mathcal{P}_1 \left( g(\mathbf{r}_1, t) \mathcal{P}_1 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t) \right) \\
 & \quad + \beta (N-1) D \mathcal{P}_1 \left( \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right)
 \end{aligned}$$

Gradienten wirken nur auf Terme mit  $\mathbf{r}_1$  !!  
 dabei wurde die Symmetrie des Wechselwirkungspotentials benutzt!  
 N-1 Terme! Alle geben denselben Beitrag, da kein Teilchen ausgezeichnet ist.  
 zum Integral

Benutze nun die Definition der (zeitabhängigen) Zweiteilchendichte

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

$$\left( \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \mathcal{S}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = N(N-1) \cdot 1 = N(N-1) \right)$$

Konstant und statistischen Def.:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j(t)) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j(t)) \right\rangle = \mathcal{S}^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t)$$

Ganze rechte Seite von (\*)

$$\begin{aligned}
 & \frac{D}{N} \mathcal{P}_1^2 g(\mathbf{r}_1, t) + \beta \frac{D}{N} \mathcal{P}_1 \left( g(\mathbf{r}_1, t) \mathcal{P}_1 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t) \right) \\
 & \quad + \beta (N-1) D \mathcal{P}_1 \left( \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} \mathcal{P}_1 \left( \int d\mathbf{r}_3 \dots \int d\mathbf{r}_N \mathcal{P} d\mathbf{r}_1 \mathcal{P}_1, t \right) \right) \mathcal{P}_1 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\
 & \quad \quad \quad \frac{1}{N(N-1)} \mathcal{S}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)
 \end{aligned}$$

Kombiniere alles aus (\*) und multipliziere mit N

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

• Ungeschlossene (Projizierte) Smoludowski-Gleichung  
für die Einpartikeldichte  $g(\mathbf{r}_1, t)$  !

• Für den gewählten Ansatz von  $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  ist diese Gleichung erfüllt !

• Die Gleichung ist jedoch nicht geschlossen ! Man benötigt offensichtlich die  
zeitabhängige Zweipartikeldichte  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  !

„Käfigpotential“

Entsprechend erhält die Gl. für  
 $\frac{\partial}{\partial t} g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  die Dreipartikeldichte  
usw.

Frage also: Wie schliesse wir die Hierarchie !?