

Wirkungspartikel des Funktionals der freien Energie

• exakt (über "Aufladen" über einis Dichtepfad)

Ausgangspunkt  $C^{(1)}(r) = -\beta \frac{\delta F^{WW}[\rho]}{\delta \rho(r)}$

linearer Dichtepfad

$\rho_\alpha(r) = \rho_R(r) + \alpha \frac{(\rho(r) - \rho_R(r))}{\Delta \rho(r)}$   
Referenzzustand / Aufladeparameter

$\Rightarrow \beta F^{WW}[\rho] = \beta F^{WW}[\rho_R] + \int_0^1 dx \int dr \rho(r) C^{(1)}(r, [\rho_x])$   
Freie-Energie (Wirkungspartikel) im Referenzzustand

• Hauptentwicklung in  $\Delta \rho(r) \rightarrow$  funktionale Taylorentwicklung

$F^{WW}[\rho] \approx F^{WW}[\rho_R] + \int dr_1 \frac{\delta F^{WW}}{\delta \rho} \Big|_{\rho=\rho_R} \Delta \rho(r_1) + \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \frac{\delta^2 F^{WW}[\rho]}{\delta \rho(r_1) \delta \rho(r_2)} \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2) + O(\Delta \rho^3)$   
 $C^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho=\rho_R}$

sei  $\rho_R$  Gleichgewichtszustand:  $\frac{\delta F^{WW}}{\delta \rho} \Big|_{\rho_R} = -\beta^{-1} C^{(1)}(r_1) \Big|_{\rho=\rho_R}$   
 $\Rightarrow -\beta^{-1} (\ln \lambda_{\rho_R}^3(r_1) - \beta(\mu - \phi_{ext}(r_1)))$   
(Euler-Lagrange)

Sei außerdem  $C^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho_R}$  bekannt (oder Ansatz dafür)

Anwendung: Theorie von Phasenübergänge 1. Ordnung, z.B. Kristallisation.

$(\alpha=0)$   $\rho_R$ : Dichte in der flüssigen Phase

$(\alpha=1)$   $\rho(r)$ : Dichte in der kristallinen Phase

(in III.7.)

c) Ein weiterer Ausdruck für  $F^{WW}[\rho]$ : Exakt für Systeme mit Paarwechselwirkungen!

→ also  $H = H^{kin} + H^{pot} + \phi^{ext}$  mit  $H^{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v(r_{ij})$   
*Parabolpotenzial*

Dann gilt: *Grosskan. Teilchen im Gleichgewicht*  
*Entwickeln -*  
*Dichte im Gleichgewicht*

Keine höheren Wechselwirkungen  
 (z.B. aus Gase-System)

$$\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta v(r_1, r_2)} = \frac{1}{2} \rho_0(r_1) \rho_0(r_2) g(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(r_1, r_2)$$
  
*Parabolpotenzial*      *Parabolpotenzial*      *Zweitteilchendichte*

dem  $\Omega[\rho_0] = \Omega = -k_B T \ln \underbrace{\sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N}_{Z_{GK}} \frac{1}{N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{pot} + \phi^{ext}}$   
*Grosskan. Freie Energie im Gleichgewicht*      *essentiell  $\int dr_1 \dots \int dr_N$*

Schreibe im Exponenten.

$$H^{pot} = H^{pot} + \phi^{ext} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \phi^{ext}(r_i)$$
  

$$= \frac{1}{2} \int dr \int dr' \sum_{i=1}^N d(r - r_i) \sum_{j \neq i}^N d(r' - r_j) v(r_{ij}) + \phi^{ext}$$

$$\Rightarrow \frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta v(r_1, r_2)} = -k_B T \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{pot} + \phi^{ext}} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(r_1 - r_i) d(r_2 - r_j) v(r_{ij}) \right)$$
  

$$= (-k_B T) \left( -\beta \right) \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(r_1 - r_i) d(r_2 - r_j) v(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(r_1, r_2)$$
  
 q.e.d.

Wir nutzen nun  $\otimes$  aus, um die Größe  $F^{pot}[\rho_0]$  auszudrücken

typischerweise definiert man:

$$v(r_1, r_2) \rightarrow v(\overbrace{r_1 - r_2}^R)$$

Annahme:  $U(R, \lambda) = U_0(R) + \lambda (U(R) - U_0(R))$

$\lambda$  geht von 0 bis 1  
 ↙  $\leftarrow$  voll wechselwirkendes System  
 ↘  $\leftarrow$  Potential eines Referenzsystems

Dann folgt:

(\*)  $F^{ww}[\rho] = F_0^{ww}[\rho] + \frac{1}{Z} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \overbrace{g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda)} \Delta U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \lambda)$   
 Freie Energie des "Referenzsystems" mit Potential  $U_0(R)$   
 auch hier: "Ankuppelprozess"

exakt

Näherungen von (\*): Dabei wir müssen an, dass  $F_0^{ww}[\rho]$  bekannt!

c1)  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda) = 1, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \delta$   $\leftarrow$  Teilchendurchmesser

$\Rightarrow g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda) = g(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2), |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \delta$

Faktorisierung der Zweiteilchendichte

$\hat{=}$  Vernachlässigung von Korrelationsfeldern!

"Mean-field" - Näherung!

$\int_0^1 d\lambda g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda) = 1, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \delta$

$\Rightarrow F^{ww}[\rho] = F_0^{ww}[\rho] + \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \overbrace{g(\mathbf{r}_1)g(\mathbf{r}_2)}^{\Delta U} (U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - U_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))$   
 Referenzsystem  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \delta$

typische

Anwendung: Referenzsystem ist ein System harter Kugeln

(hierfür kennt man  $F^{ww}$  in quasi-exakter Form)

"Fundamental Measure Theory"  
für harte Kugeln

$\Delta U \stackrel{?}{=} \text{Lennard-Jones Potential}$

$$U(r_1 - r_2) = \epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right)$$

$r_{12} = |r_1 - r_2|$       attraktiver Beitrag

c2)  $g(r_1, r_2, \lambda) = e^{-\beta \lambda \Delta U(r_1 - r_2)}$  ,  $r_{12} > \sigma$   
Boltzmann-Faktor

Wir ersetzen also die Paar-Korrelationsfunktion durch ihren Wert bei kleinen Dichten

$\left( g(r_{12}) \approx 1 + e^{-\beta U(r_{12})} + \dots \right)$   
Virialentwicklung

"modified mean-field" - Approximation

$\Rightarrow \int_0^1 dt e^{-\beta t \Delta U(r_1 - r_2)}$   $\Delta U(r_1 - r_2) = \dots = -\frac{1}{\beta} \left( e^{-\beta \Delta U(r_1 - r_2)} - 1 \right)$   
Beitrag in  $F^{MW}[\rho]$  siehe (\*)

$\Rightarrow F^{MW}[\rho] = F^{MW}[\rho_0] - \frac{1}{2\rho} \int_{r_1 > \sigma} \int_{r_2 > \sigma} g(r_1) g(r_2) \left( e^{-\beta \Delta U(r_1 - r_2)} - 1 \right)$

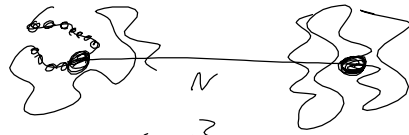
man kann zeigen: Diese Ausdruck entspricht einer Virialentwicklung bis zur 2. Ordnung (in der Dichte bzw. Packung)

Bemerkungen zu den Näherungen c1), c2)

- Die neue Mean-field-Näherung (c1) funktioniert sehr gut für Systeme mit ultraweichen Potentialen

$g(r) > 1$

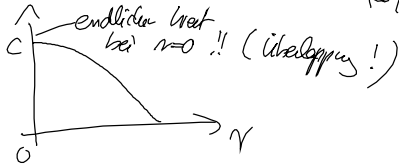
z.B. effektiv: Wechselwirkung zwischen zwei linearen Polymeren



$N$ : Abstand zwischen den Massenschwerpunkten

$$V(N) = c e^{-\left(\frac{N}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{Gaussian Core model})$$

Ray-Theorie



Konsequenz: Wegen dieser "weichen" Repulsion kann jedes "Teilchen" (Polymerkettchen) sehr viele Nachbarn haben! (z.B. 100, 500, ...)

(im Unterschied zu harten Teilchen, z.B. harte Kugeln:

Maximale Anzahl von Nachbarn in drei Raumdimensionen: 12 (fcc-Kristall)  
 "Zwei": 6 (hexagonaler Kristall)

Das entspricht der Situation eines Vielteilchensystems in hoher Raumdimension:  $(D \gg 3)$

Man weiß: Mean-field-Theorie wird exakt für hohe  $D$   
 (aus der Theorie von Phänomenologie in Spinsystemen)

Fazit: Für kollidale System mit ultraweicher Wechselwirkung ist die Mean-field-Näherung sehr gut, und sie wird umso besser, je höher die Dichte ( $\hat{=}$  mehr Nachbarn !)

Anwendung der Näherung in diesem Fall:

$$\overline{r^{uv}}[\rho] = \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} dr_{12} n_{12}^2 \exp\left(-\rho^2 \left( c e^{-\left(\frac{r_{12}}{\sigma}\right)^2} \right)\right)$$

Kein Referenzsystem, Integration startet bei  $r_{12}=0$

Dichte gerade hier als konjug. eigenem

- Aus der Näherung für  $F^{(1)}[\rho]$  (Mean-field, modified mean-field) lassen sich Näherausdrücke für die Zweipartikeldirekte Korrelationsfunktion gewinnen!

$$C^{(2)}(r_1, r_2) = -\beta \frac{\delta^2 F^{(1)}[\rho]}{\delta \rho(r_1) \delta \rho(r_2)}$$

Mean-field:  $F^{(1)}[\rho] = F^{(1)}[\rho_0] + \frac{1}{Z} \int dr_1 \int dr_2 g(r_1) g(r_2) \Delta v(r_1, r_2)$

$$\Rightarrow C^{(2)}(r_1, r_2) = C_0^{(2)}(r_1, r_2) - (\beta \Delta v(r_1, r_2))$$

Anteil des Referenzsystems

hier ist  $C^{(2)}$  also Quadrat im "nicht-irrelevanten" Teil des Paarpotentials  $(\Delta v)$

Modified Mean-field:

$$C^{(2)}(r_1, r_2) = C_0^{(2)}(r_1, r_2) + \left( e^{-\beta \Delta v(r_1, r_2)} - 1 \right)$$

in III.7.

d) Weitere Näherung für Zweipartikeldirekte Korrelationsfunktion

- Percus-Yevick-Näherung (1960-er Jahre) : Funktionell gut für Systeme aus harten Kugeln

betrachte rein distanzabhängige Potential  $v(r)$ , fester Teilchendurchmesser  $\sigma$

<p>① <math>g(r) = 0, r &lt; \sigma</math></p> <p>② <math>C^{(2)}(r) = 0, r &gt; \sigma</math></p>	<p>dan</p>	<p>erhält !!</p> <p>Zerfällt in einen konstanten Wert:</p> $g(r) \sim \int_{\sigma}^{\infty} C^{(2)}( r-r' ) = \int_{\sigma}^{\infty} g(r')$ <p>Die Wahrscheinlichkeit, zwei harte Kugeln im Abstand <math>r &lt; \sigma</math> zu finden, ist null!</p>
<p>Näherung ist plausibel, falls Paarpotential für <math>r &gt; \sigma</math> null (harte Kugel) oder klein.</p> <p>Gedanke: <math>C^{(2)} \sim v(r) \rightarrow 0</math> (Mean-field)</p>		

Um die Lösung für  $g(r)$  und  $c(r)$  für alle Abstände  $r$  erhalten,  
 benutzt man die (exakte!) Ornstein-Zernike-Gleichung

$$\text{homogenes System: } \begin{matrix} h(N_{12}) \\ (g(N_{12}) - 1) \end{matrix} - \overset{12}{C}(N_{12}) = \int \overset{13}{d\mathbf{r}_3} \begin{matrix} h(N_{13}) \\ \overset{12}{C}(N_{32}) \end{matrix}$$

analytische Lösung möglich für harte Kugeln, sonst numerisch

typische Lösung:

