

Wertewirkunganteil des Funktionals der freien Energie

• exakt (über "Aufladen" über einen Dichtepfad)

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

linearen Dichtepfad

$$\rho_\alpha(r) = \underbrace{\rho_R(r)}_{\text{Referenzzustand}} + \alpha \frac{(\rho(r) - \rho_R(r))}{\Delta \rho(r)}$$

Auffladeparameter

$$\Rightarrow \beta F^{WW}[\rho] = \beta F^{WW}[\rho_R] + \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \Delta \rho(r) C^{(1)}(r, [\rho_\alpha])$$

Freie-Energie (Wertewirkunganteil) im Referenzzustand

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

$$F^{WW}[\rho] \approx F^{WW}[\rho_R] + \int d\mathbf{r}_1 \left. \frac{\delta F^{WW}}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_R} \Delta \rho(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left. \frac{\delta^2 F^{WW}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} \right|_{\rho=\rho_R} \Delta \rho(\mathbf{r}_1) \Delta \rho(\mathbf{r}_2) + O(\Delta \rho^3)$$

$C^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho=\rho_R}$

Sei  $\rho_R$  Gleichgewichtszustand:  $\left. \frac{\delta F^{WW}}{\delta \rho} \right|_{\rho_R} = -\beta^{-1} C^{(1)}(r_1) \Big|_{\rho=\rho_R}$

$$\Rightarrow -\beta^{-1} (\ln \lambda_{\rho_R}^3(r_1) - \beta(\mu - \phi_{ext}(r_1)))$$

(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  $H^{pot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N v(r_{ij})$   
*Parapoteht*

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

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

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

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

Schreibe im Exponenten.

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

$\Rightarrow \frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta v(r_1, r_2)} = -k_B T \frac{1}{Z_{GN}} \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta H^{pot} + \phi^{ext}} \left( \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(r - R_i) d(r' - R_j) v(r_{ij}) \right)$   
 $= (-k_B T) \left( -\beta \right) \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(r - R_i) d(r' - R_j) v(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(r_1, r_2)$

q.e.d.

Wir nutzen nun  $\textcircled{*}$  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 wechselwirkende System  
 ↘  $\leftarrow$  Paarpotential eines Reizesystems

Dann folgt:

$$\textcircled{**} F^{ww}[\rho] = F_0^{ww}[\rho] + \frac{1}{Z} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \overbrace{g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda)}^{g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \lambda)} \Delta U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \lambda)$$

auch hier: "Anladeprozess"

Freie Energie des "Reizesystems" mit Potential  $U_0(R)$

exakt

Näherungen von  $\textcircled{**}$ : Dabei wir man an, dass  $F_0^{ww}$  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 Zweiteilchenkorrektur

$\hat{=}$  Vernachlässigung von Korrelationsfeldern!

"Mean-field" - Näherung!

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

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

typische Anwendungen: Reizesystem ist ein System harter Kugeln

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

"Fundamental Measure Theory"  
für harte Kugeln

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

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

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

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

Zustandsumme

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

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

Virialentwicklung

"modified mean-field" - Approximation

$$\Rightarrow \int_0^1 dt e^{-\beta t \Delta U(r_1 - r_2)} \quad \Delta U(r_1 - r_2) = \dots = -\frac{1}{\beta} \left( e^{-\beta \Delta U(r_1 - r_2)} - 1 \right)$$

Beitrag in  $F^{MW}[\rho]$   
siehe (11)

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

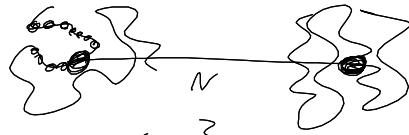
man kann zeigen: Diese Ausdruck entspricht einer Virialentwicklung bis zur 2. Ordnung (in der Dichte bzw. Packung)

Bemerkungen zu den Näherungen c1), c2)

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

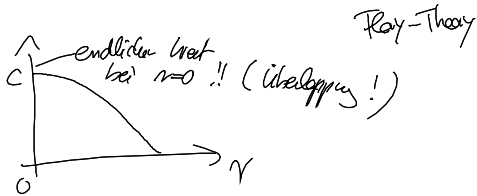
$g(r) > 1$

Z.B. effektiv: Wechselwirkung zwischen zwei linearen Polymeren



$N$ : Abstand zwischen den Massenschwerpunkten

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



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 (hexagonales Kristall)

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

Man weiß: Mean-field-Theory 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 (≙ mehr Nachbarn!)

Anwendung der Näherung in diesem Fall:

$$\overline{F}^{MW}[g] = \frac{1}{Z} \int_0^{\infty} dn_{12} n_{12}^2 \exp\left(-\rho^2 \left(c e^{-\left(\frac{n_{12}}{\sigma}\right)^2}\right)\right)$$

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

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

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

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 ortsunabhängige 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 einem kurzen Stütz-</p> <p><math>g(r) \sim \int_{\sigma}^{r} C^{(2)}( r-r' )</math> <math>= \int_{\sigma}^r g(r')</math></p> <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

$$\text{homogenes System: } \begin{matrix} h(N_{12}) \\ (g(N_{12}) - 1) \end{matrix} - \overset{r_2}{c(N_{12})} = \int \overset{(N_1 - N_3)}{dr_3} \overset{r_2}{h(N_{13})} \overset{(N_3 - N_2)}{c(N_{32})}$$

analytische Lösung möglich für harte Kugeln, sonst numerisch

typische Lösung:

