

Anwendungsbeispiel des systemat.

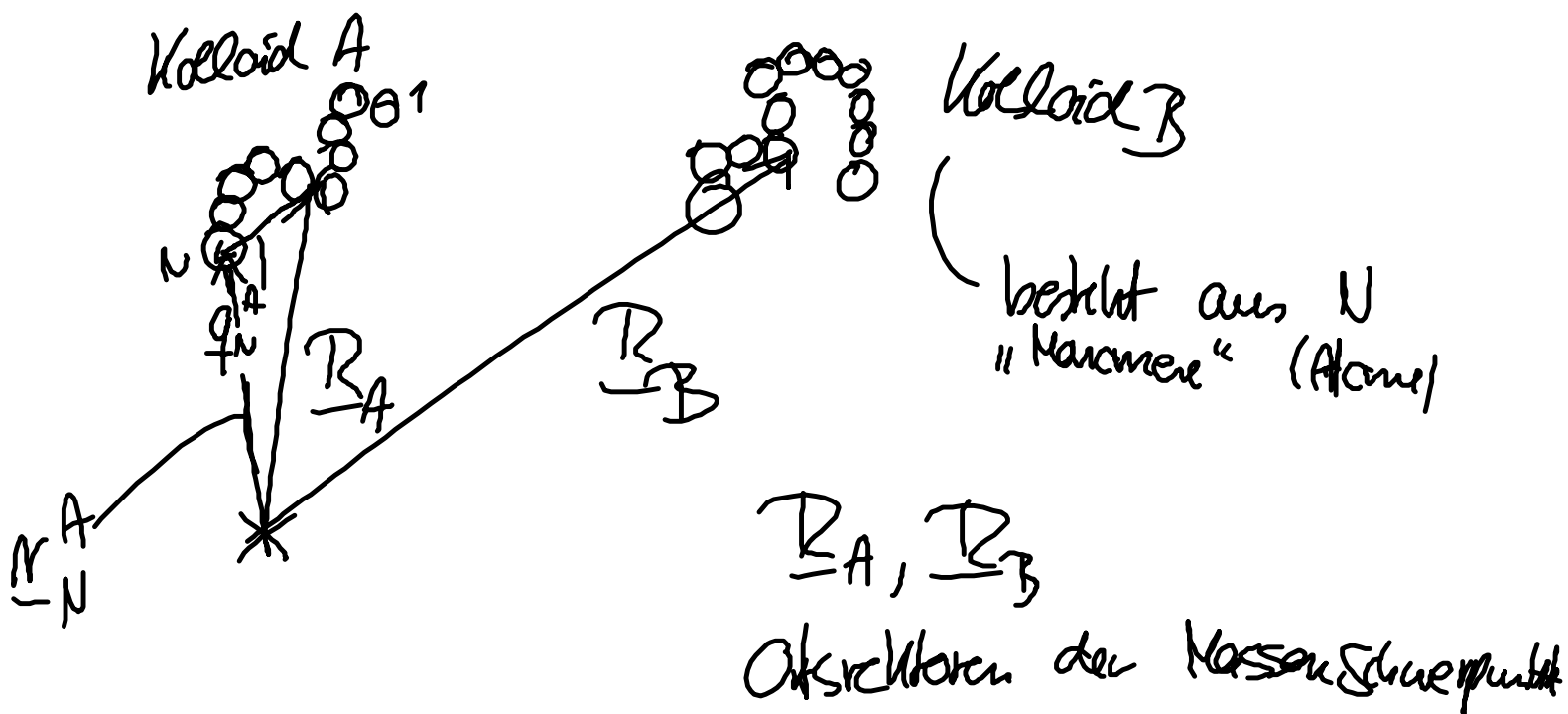
Herausintegrierens von Freiheitsgrade

- Ausintegrieren eines Parameters der Suspension

→ entrop. Attraktion

II. 4. Effektive Wechselwirkung von 2 Komplexen Moleküle

Betrachte 2 Makromoleküle (z.B. lineare flexible Kette)



Relative Koordinaten:

$$q_i^A, q_i^B \quad i = 1, \dots, N$$

$$r_i^A = R_A + q_i^A$$

$$H = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + H_{\text{internal}, A}^{\text{kin}}$$

$$+ H_{\text{internal}, B}^{\text{kin}} + \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} U(r_i^A - r_j^B)$$

Anteile der kinetischen Energie aus Relativbeweg.

$$(N_A = N_B = N)$$

$$+ H_{\text{int}, A}^{\text{pot}} + H_{\text{int}, B}^{\text{pot}}$$

(„Bonding potential, torsion“
z.B. Federpotential)

Kanonische Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int d\underline{R}_A \int d\underline{R}_B \int d\underline{q}^A \int d\underline{q}^B$$

$$\times \int e^{-\beta H}$$

Impulse

Ausintegrieren der Impulse

$$Z = \frac{1}{N_A! \lambda_A^{3N_A}} \frac{1}{N_B! \lambda_B^{3N_B}} \int d\underline{R}_A \int d\underline{R}_B \int d\underline{q}^A \int d\underline{q}^B e^{-\beta V}$$

mit

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} w(|\underline{r}_i^A - \underline{r}_j^B|)$$

$$+ H_{\text{int}, A} + H_{\text{int}, B}$$

häufig Leonard-Jones

Ziel: Herausintegrieren ~~der~~ der inneren Freiheitsgrad, d.h. der ^{relativen} Mann-Positionen

$$q_i^A, q_i^B$$

$$e^{-\beta V_{\text{eff}}(\underline{R}_A, \underline{R}_B)}$$

$$= \int d\{q^A\} \int d\{q^B\} e^{-\beta V}$$

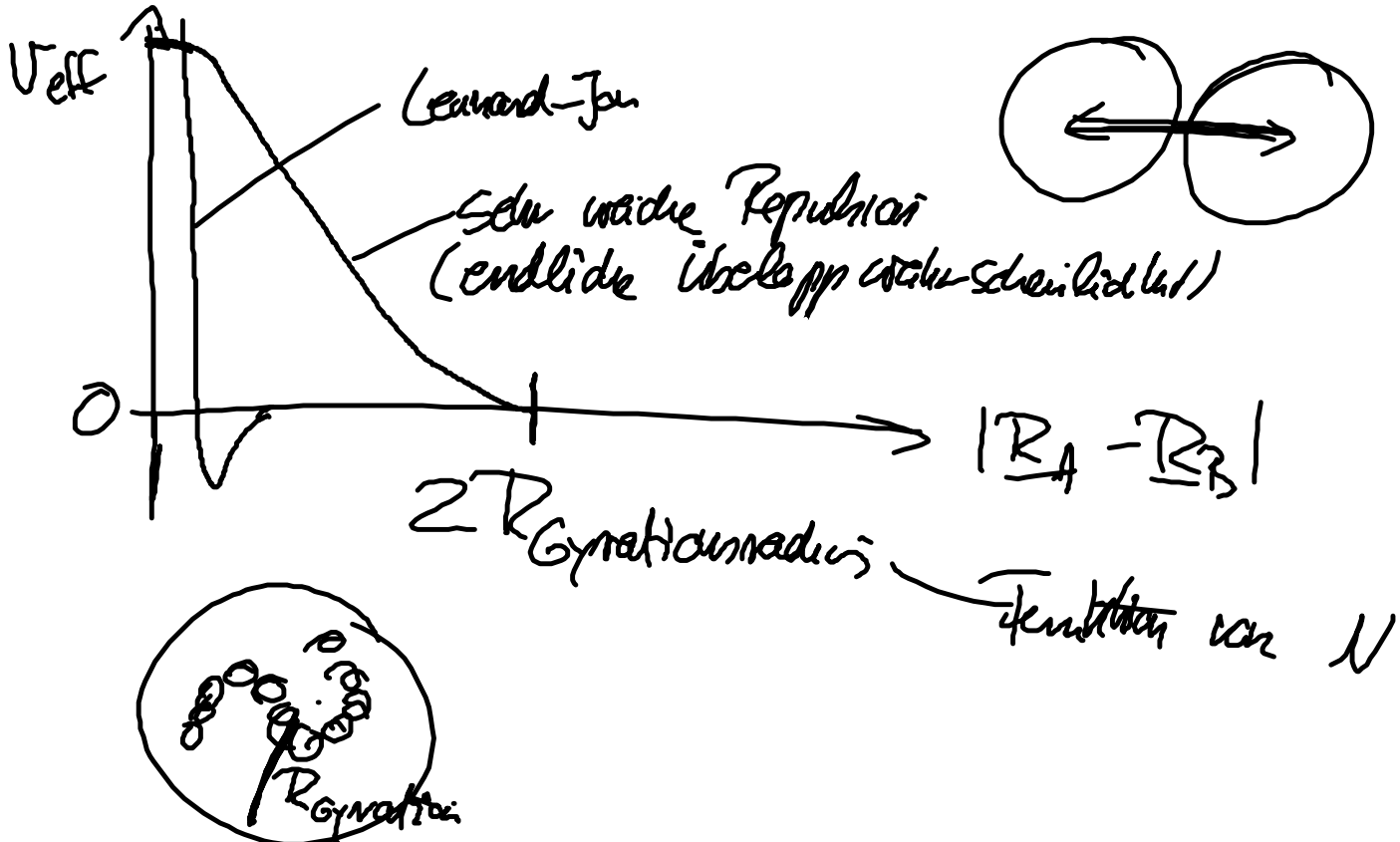
$$\Rightarrow V_{\text{eff}} = -k_B T \ln \tilde{Z}(\underline{R}_A, \underline{R}_B)$$

in 3D erwartet man

$$V_{\text{eff}}(\underline{R}_A, \underline{R}_B) = V_{\text{eff}}(|\underline{R}_A - \underline{R}_B|)$$

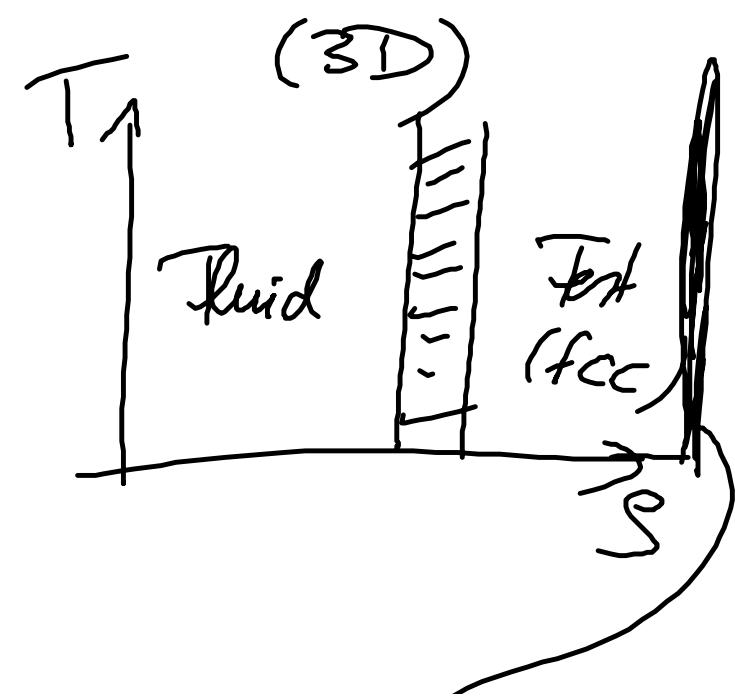
beachte wieder : - Abhängigkeit von T
 - Abhängigkeit von N_A, N_B (Zahl der Moleküle)

typischer Verlauf des effektiven Wechselwirkungswertes



Konsequenzen der "ultraweichen"
 Wechselwirkung für das Phasendiagramm

"normales"
 kolloidales System ohne attraktive
 Wechselwirkungen



ultra weiche Teilchen:

Linien der
dichtesten
Kugelpackung!



Kristalline Phase, aber
offene Gitterstruktur!

z.B. bcc

III. Klassische Dichtefunktionaltheorie

→ mikroskopische Theorie der
Berechnung der Strukturen (und weiterer statischer
Eigenschaften) in inhomogenen Flüssigkeiten

„mikroskopisch“ \Leftrightarrow basiert auf dem
Hamiltonian, das man bereits
effektiver Natur sein!

$$\text{typ. Form: } H = H^{\text{kin}} + \frac{A}{Z} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N U(|r_i - r_j|) + \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

$\Phi_{\text{ext}}(r_i)$ externes Potential
(Einzelteilchenpotential)

Beispiel: - Wand
- Gravitation
- magnetisches Feld

~~typische~~ typische Anwendungen

- Strukturen an Grenzfläche und in
eingeschränkter Geometrie
- Lokalisierung von Phasenübergängen, insbes.
Kondensation

Zentrale Größe

Eintalchen dichte im großkanonischen Ensemble
(T, V, μ)

Definition für Teilchen ohne inneren Freiheitsgrad

$$g(N) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(N - N_i) \right\rangle$$

mit $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N$
großkanonisch!
 $\times \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H}$

III, 1. Zur Geschichte der klassischen Dichtefunktionaltheorie

• 1964 Walter Kohn

Phys. Rev. B

136, 864 (1964)

→ beweist (Zusammen mit Hohenberg) ein Variationsprinzip für die Elektronendichte $n(\underline{r})$ Elektronendichtegrafe

$$n(\underline{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\underline{r}) | \Psi \rangle$$

Zustand im Hilbertraum eines Vielteilchen Systems

• $n(\underline{r})$ ist eindeutig mit dem externen Potential $\Phi_{\text{ext}}(\underline{r})$ verknüpft

• Es existiert ein Energie-Functional $E[n]$ mit folgenden Eigenschaften

$$E[n_0] = E_0$$

Grundzustandsenergie
exakte Dichteverteilung bei $T=0$

• $E[n \neq n_0] \geq E_0 \quad \forall n(\underline{r}) \neq n_0(\underline{r})$

Temperatur

→ $E[n]$ ist minimal für $n(r) = n_0(r)$!!

„Hohenberg-Kohn-Theorem“

beachte:

Alle Grundzustandseigenschaften können berechnet auf $n_0(r)$ abgeleitet werden

⇒ Berechnung von $n_0(r)$ über Variationsprinzip ist eine Alternative zur Lösung der N-Teilchen-Schrödinger-Gleichung

• 1965 N.D. Mermin

Phys. Rev. A 1,
1144 (1965)

⇒ Formulierung des Variationsprinzips
(Elektronengas) bei $T > 0$

• 1965 Kohn und Sham

⇒ Selbstkonsistenzgleichung für die Elektronendichte

⇒ Einbeziehung von Korrelations effekte

• 1976 Som, Ebner

Phys. Rev. A 14,
2264 (1976)

⇒ Anwendung der DFT auf klassische Systeme!

Das zentrale Funktional entspricht jetzt nicht mehr der Energie, sondern einer "Freien Energie" (Einbeziehung der Entropie)

• 1998: Nobelpreis Chemie an Walter Kohn

III, 2. Großkanonisches Funktional

Hintergrund.

• großkanonische Verteilungsfunktion:

$$f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (f_0 \stackrel{!}{=} f_{eq})$$

$$= f_0(T, V, \mu, \{f_i\}, \{N_i\})$$

$$Z_{GK} = \text{Tr}_{GK} e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \times \int dx_1 \dots \int dx_N e^{-\beta H}$$

man stellt

$$\text{Tr}_{GK} f_0 = 1$$

$$\Rightarrow \langle A \rangle_{GK} = \frac{\text{Tr}_{GK}(f_0 A)}{\text{Tr}_{GK} f_0} = \text{Tr}_{GK}(f_0 A)$$

lasse Index "GK" jetzt weg

Zugehöriges thermodynamisches Potential.

Größtmom. freie Energie $\Omega = -k_B T \ln Z_{G\mu} = \Omega(T, V, \mu)$

Definiere nun das sogenannte
Größtmomente Teilchen

$\Omega[f]$ wobei f zunächst eine
beliebige Verteilungsfunktion
ist

(also nicht notwendig $f = f_0$!)

~~für diese~~ Teilchen nur $\Omega f = 1$