

Wk

$$\Omega[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + F^{\text{ww}}[\rho] - \int dx (\mu - \phi_{\text{ext}}(x)) \rho(x)$$

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

$$\boxed{\rho(r) = \rho_0(r) \text{ linear part} + \kappa (\rho(r) - \rho_0)} \\ \Delta \rho(r)$$

a)

$$\beta F^{\text{ww}}[\rho] = \beta F_1^{\text{ww}}[\rho_0] + \int dx \int dx' \Delta \rho(r) C^{(1)}(r; \rho_0)$$


---

b) Störwertwicklung in der Dichte

Idee: Wir entwickeln den Integralausdruck

$$I = \int_0^1 dx \int dx' \Delta \rho(r) C^{(1)}(r; \rho_0)$$

für kleine Störung  $\Delta p(r) = p(r) - p_0$

⇒ Idee: entwickle  $C^{(1)}(r; [p_2])$

$$C^{(1)}(r, [p_2])$$

Funktionale  
Taylorentwicklung von  
 $C^{(1)}$  um die  
Dicke  $p_0(r)$

$$\approx C^{(1)}(r, [p_0])$$

$$+ \int dr' \frac{\delta C^{(1)}(r, [p_2])}{\delta p_2(r')}$$

$$p_2 = p_0 + \alpha(p_2 - p_0)$$

$$\alpha \Delta p(r)$$

aus der  
linearen  
Ableitung  
von  $C^{(1)}$  nach  
 $p_2(r)$

$$+ O((\Delta p)^2)$$

$$\Rightarrow C^{(1)}(r; [p_2]) \approx C^{(1)}(r, [p_0]) + \int dr' C^{(2)}(r, r'; [p_0]) \Delta p(r')$$

Einsetzen in I

$$\rightarrow I \approx \int_0^{\Delta p} dx \int dx' \Delta p(x)$$

$$\left[ C^{(1)}(x, [p_0]) + \int dx' \overset{\alpha}{C^{(2)}(x, x'; [p_0])} \Delta p(x') \right]$$

Ergebnis bis zum quadratischen  
Ordnung in  $\Delta p$

Verbindung mit Ausdruck für  $F^{uw}$  in a)

$$\Rightarrow \beta F^{uw} [p]$$

$$= \beta F^{uw} [p_0]$$

$$+ \int dx C^{(1)}(x, [p_0]) \Delta p(x)$$

$$+ \frac{1}{2} \int dx \int dx' C^{(2)}(x, x'; [p_0]) \Delta p(x) \Delta p(x')$$

$$+ O(\Delta p^3)$$

benutze -

$$\int_0^1 dx = 1$$

$$\int_0^1 dx x = \frac{1}{2}$$

Beachte: Zum selben Ergebnis  
 kann man, wenn man direkt  
 $F^{(k)}[g]$  ~~um~~  $p_0(x)$  entwickelt

$$\begin{aligned}
 F^{(k)}[g] &= F^{(k)}[p_0] \\
 &+ \int dx \frac{\delta F^{(k)}}{\delta g} \Delta g(x) \\
 &+ \frac{1}{2} \int dx \int dx' \frac{\delta^2 F^{(k)}}{\delta g(x) \delta g(x')} \Delta g(x) \Delta g(x') \\
 &+ O((\Delta g)^2)
 \end{aligned}$$

$$\Delta g(x) = g(x) - p_0$$

Setze nach Def. von  $C^{(1)}$ ,  $C^{(2)}$   
 ein

$$\rightarrow F^{(k)}[g] \approx F^{(k)}[p_0]$$

$$\begin{aligned}
& -\beta^{-1} \int d\mathbf{r} \, c^{(1)}(\mathbf{r}; [\rho_0]) \Delta \rho(\mathbf{r}) \\
& - \beta^{-1} \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \, c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho_0]) \\
& \qquad \qquad \qquad \Delta \rho(\mathbf{r}) \Delta \rho(\mathbf{r}'). \\
& + O((\Delta \rho)^3)
\end{aligned}$$

Zu den Termen:

- $c^{(1)}(\mathbf{r}; [\rho_0])$  ist die  
 Einbildchen-direkte Korrelationsfkt. eines Systems  
 mit Dichte  $\rho_0(\mathbf{r})$  im Gleichgewicht

↳ benutze Euler-Lagrange

$$\ln(\lambda^3 \rho_0(\mathbf{r})) = \beta(\mu - \Phi_{\text{eff}}(\mathbf{r})) - c^{(1)}(\mathbf{r}; [\rho_0])$$

- $c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho_0])$  ist zumindest für einige Systeme  
 ↳

bekannt bzw. sehr gut

approximierbar

(alternativ:  $C^{(2)}$  gewonnen aus der  
exakten Anstein-Zerlege-Gleichung)

$\xi(k)$

bzw  $h(n, m)$

- 3.-Ordnung Terme werden typischerweise  
vernachlässigt, da  $C^{(3)}$  nicht bekannt!

c) Exakter Ausdruck für  $F^{ww}$  [p]  
für Systeme mit Paar-  
Wechselwirkung

$$H = H^{kin} + H^{ww} \quad \text{mit} \quad H^{ww} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} u(r_i, r_j)$$

Dann gilt:

$$\frac{\delta \Omega^{\text{eq}}}{\delta u(\underline{r}; \underline{r}')} = \frac{1}{Z} \underbrace{g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')}_{\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{d(\underline{r} - \underline{r}_i)}{d(\underline{r} - \underline{r}_j)} \right\rangle} g^{\text{eq}}(\underline{r}) g^{\text{eq}}(\underline{r}') g(\underline{r}, \underline{r}')$$

$$(\Omega^{\text{eq}} = \Omega[\rho^{\text{eq}}] = -k_B T \ln Z_{\text{GR}}), \quad \rho^{\text{eq}} = \rho_0(\underline{r})$$

Zeig dies:

$$\Omega^{\text{eq}} = -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\Lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!}$$

$$\int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta(H^{\text{WW}} + \Phi^{\text{ext}})}$$

Schreibe im Exponent  
Paarpotential

$$H^{\text{WW}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\underline{r} \int d\underline{r}' \sum_{i=1}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i) \sum_{j \neq i}^N d(\underline{r}' - \underline{r}_j) u(\underline{r}, \underline{r}')$$

$$\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')}) = -k_B T \frac{1}{Z_{GH}}$$

$$\sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{e^{\beta \mu}}{\lambda^3} \right)^N \frac{1}{N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N$$

$$e^{-\beta(H^{mv} + \Phi^{ext})}$$

$$\cdot \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i) \sum_{j \neq i} d(\underline{r}' - \underline{r}_j) f(r)$$

$$= \frac{1}{Z} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} d(\underline{r} - \underline{r}_i) d(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle$$

$$\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')}) = \frac{1}{Z} g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')$$

$$= \frac{1}{Z} g^{eq}(\underline{r}_1) g^{eq}(\underline{r}_2) g(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

↙  
h+1

Idee: Integration über die Kondensationsfunktion, um zu  $\Omega^{eq}$  und damit zu  $F^{mv}$  zu kommen



Ergebnis:

$$\Omega^{eq} = F^{id} [p^{eq}] + F^{uw} [p^{eq}] + \int dr (\Phi_{eff}(r)) p^{eq}$$

$\Rightarrow$  De facto gilt

$$\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta u(r, r')} = \frac{\delta F^{uw} [p^{eq}]}{\delta u(r, r')}$$

da  $F^{id}$ ,  $\Phi_{eff}$  .. unabhängig vom Parameter!

Für die Integration:

$$u(r, r', \lambda) = u_0(r, r') \quad \text{--- Referenzpotential} \\ + \lambda \frac{(u(r, r') - u_0(r, r'))}{\Delta u}$$

$$\lambda = 0 : u(r, r', \lambda) = u_0$$

$$\lambda = 1 : u(r, r', \lambda) = u(r, r')$$

$$\overline{F}^{\text{MW}} [g] = \overline{F}_0 [g]$$

Freie Energie des Systems mit Potential  $u_0$  : wird als bekannt angenommen!

$$+ \frac{1}{2} \int_0^1 dt \int d\underline{r} \int d\underline{r}' g(\underline{r}) g(\underline{r}') g(\underline{r}, \underline{r}', t)$$

$\Delta u(\underline{r}, \underline{r}')$

(Paar-Kondatationsfkt. eines Systems mit Paarpotential  $u_2$ )

Näherungen:

$$c1) \quad g(\underline{r}, \underline{r}', t) = 1 \quad \left( ; |\underline{r} - \underline{r}'| > \sigma \right)$$

Molekularfeldapproximation:  
(meanfield)

↑  
Für Teilchen mit  
festem Durchmesser  
 $\sigma$

Vernachlässigung  
von Kondatationsfkt. !!

Erinnere  $g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = \rho_{eq}(\underline{r}) \rho_{eq}(\underline{r}') g(\underline{r}, \underline{r}')$

Einsetzen in Ausdruck für  $\overline{F}^{\text{MW}}$

$$\rightarrow F^{WW} = F_0 [g]$$

$$+ \frac{1}{2} \int dr \int dr' g(r) g(r') \Delta u(r, r')$$

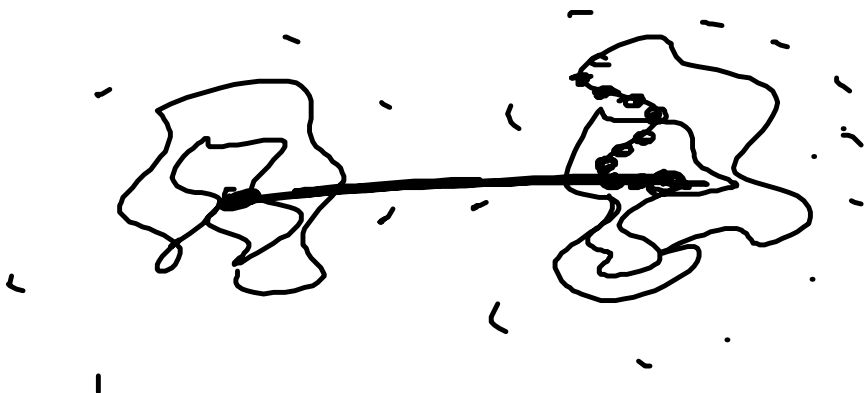
- quadratisch in der Dichte
- linear in Paarpotential!

Mean field-Näherung ist ~~sehr~~ schlecht für die meisten stark koppelnden Systeme!

Ausnahme:

"ultra weiche" Teilchen

z.B. lineare Polymerkette

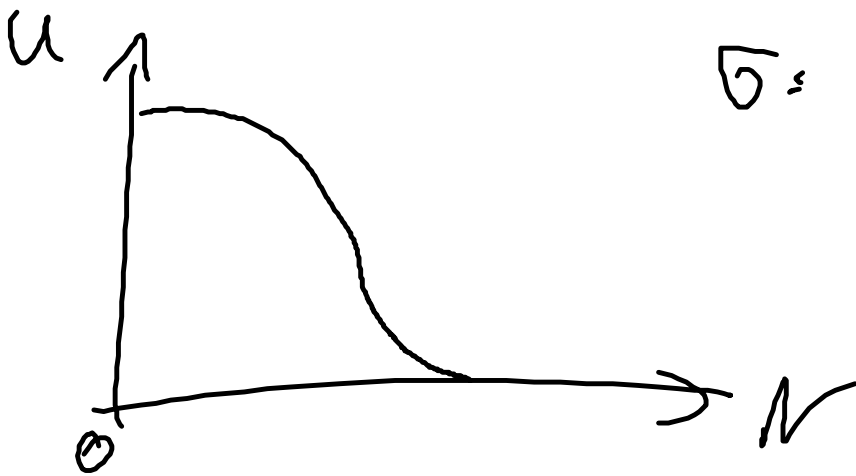


Die effektive Wechselwirkung zwischen den Massenschwerpunkten hat in guter Näherung die Form

$$u(\underline{r} - \underline{r}') = u(r) - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2$$

Abstand der Schwerpunkte

GCM: Gaussian Core model



$\sigma$ : effektive Distanz (Synthionsradius)

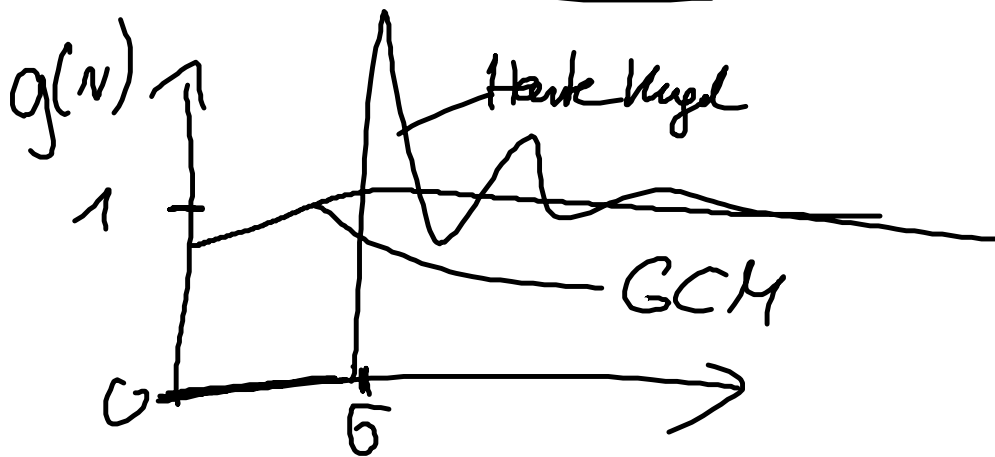
endlich bei  $r \rightarrow 0$

$\Leftrightarrow$  die Teilchen können sich überlappen

Für solche Potentiale funktioniert

die mean field-Näherung Sehr gut!

Z.B. durch  
Simulation



Nachfolge der <sup>un-</sup>regelmäßigen Wechselwirkung.

Jedes Teilchen kann sehr viele Nachbarn haben

viele Nachbarn

⇒ hohe Raumdimensionen

man weiß: in hohen Dimensionen wird  
die Molekulardynamik exakt!