

$$\text{wh} \quad \Omega[\rho] = F^{\text{stat}}[\rho] + F^{\text{sw}}[\rho] - \int dx (\mu - \phi(x)) \rho(x)$$

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

$$\boxed{\rho(r) = \rho(r) + \underbrace{\kappa(r) \rho(r)}_{\Delta \rho(r)}}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } \delta F^{\text{sw}}[\rho] &= \delta F^{\text{sw}}[\rho_0] \\ &+ \int_0^1 dx \int_{x'} dx'' \Delta \rho(x) c^{(1)}(r; \rho) \end{aligned}$$

b) Störwertwicklung in der Dichte

Idee: Wir entwickeln den Integralausdruck

$$I = \int_0^1 dx \int_{x'} dx'' \Delta \rho(x) c^{(1)}(r; \rho)$$

in diese Form $\Delta g(r) = g(r) - g_0$

⇒ Idee: entwickle $C^{(w)}(r; [g_2])$

$$C^{(w)}(r, [g_2])$$

Funktionale
Taylorentwicklung von
 $C^{(w)}$ um die
Dicke $g_0(r)$

$$\approx C^{(w)}(r, [g_0])$$

$$+ \int dr' \frac{\delta C^{(w)}(r, [g_2])}{\delta g_2(r')}$$

$$g_2 = g_0 + \Delta g_2$$

$$\propto \Delta g(r)$$

aus der
linearen
Abhängig-
keit von Δg über
 g_2

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

$$\Rightarrow C^{(w)}(r, [g_2]) \approx C^{(w)}(r, [g_0]) + \int dr' C^{(2)}(r, r', [g_0]) \Delta g(r')$$

Einsetzen in I

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

$$\left[C^{(0)}(x, [p_0]) + \int dx' C^{(0)}(x, x', [p_0]) \Delta p(x') \right]$$

Ergebnis bis zu quadratischer
Ordnung in Δp

Verbandung mit Ausdruck für $F^{(0)}$ in a)

$$\Rightarrow \mathcal{B} F^{(0)} [p]$$

$$= \mathcal{B} F^{(0)} [p_0]$$

$$+ \int dx C^{(0)}(x, [p_0]) \Delta p(x)$$

$$+ \frac{1}{2} \int dx \int dx' C^{(0)}(x, x', [p_0]) \Delta p(x) \Delta p(x')$$

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

benutz:

$$\int_0^1 dx = 1$$

$$\int_0^1 dx x^\alpha = \frac{1}{\alpha+1}$$

Beacht: Zum selben Ergebnis
 kommt man, wenn man direkt
 $F^{(n)}[g]$ ~~um~~ $g_0(x)$ entwickelt

$$\begin{aligned}
 F^{(n)}[g] &= F^{(n)}[g_0] \quad \boxed{\begin{matrix} \Delta g(x) \\ = g(x) - g_0 \end{matrix}} \\
 &+ \int dx \frac{\delta F^{(n)}}{\delta g} \Delta g(x) \\
 &+ \frac{1}{2} \int dx \int dx' \frac{\delta^2 F^{(n)}}{\delta g(x) \delta g(x')} \Delta g(x) \Delta g(x') \\
 &+ O(\Delta g)^2
 \end{aligned}$$

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

$$\rightarrow F^{(n)}[g] \approx F^{(n)}[g_0]$$

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

Zu den Termen:

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

↳ benutzt 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 zumindet für einige Systeme
↳

bekannt bzw. sehr gut

approximierbar

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

$\xi(k)$

bzw. $h(\alpha, \nu)$

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

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

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

Dann gilt:

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

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

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

Zeig dies:

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

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

Schreibe in Exponent
Paarpotential

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

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

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

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

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

$$\cdot \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i) \sum_{j \neq i}^N d(\underline{r}' - \underline{r}_j) f_{ij}$$

$$= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i) d(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle$$

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

$$= \frac{1}{2} g^{eq}(\underline{r}_1) g^{eq}(\underline{r}_2) g(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

↙
h+1

Idee: Integration über die Kondensationsfelder, um zu Ω^{eq} und damit zu $F^{(h)}$ zu kommen

Ergebnis:

$$\Omega^{\text{eq}} = F^{\text{id}} [p^{\text{eq}}] + F^{\text{uv}} [p^{\text{eq}}] + \int dx (\phi_{\text{eff}} \gamma) p^{\text{eq}}$$

\Rightarrow De facto gilt

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

da F^{id} , ϕ_{eff} .. unabhängig vom
Korpotential!

Für die Integration:

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

$$\lambda = 0 : \quad u(\underline{r}, \underline{r}', \lambda) = u_0$$

$$\lambda = 1 : \quad u(\underline{r}, \underline{r}', \lambda) = u(\underline{r}, \underline{r}')$$

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

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

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

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

↙ Paarwechselwirkung eines Systems mit Potential u_1

Näherungen:

c1) $g(\underline{r}, \underline{r}', t) = 1$ ($|\underline{r} - \underline{r}'| > \delta$)

Molekularfeldapproximation:
(meanfield)

Fein Teilchen mit
bestimmtem Durchmesser δ

Vernachlässigung
von Korrelationsketten !!

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}^{MW}

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

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

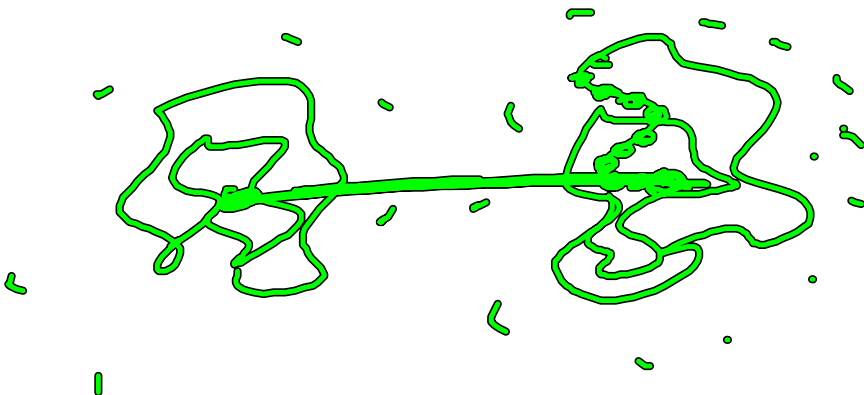
- quadratisch in den Dicht
- linear in Paarpotential!

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

Ausnahme:

"ultra weiche" Teilchen

z.B. lineare Polymerkette

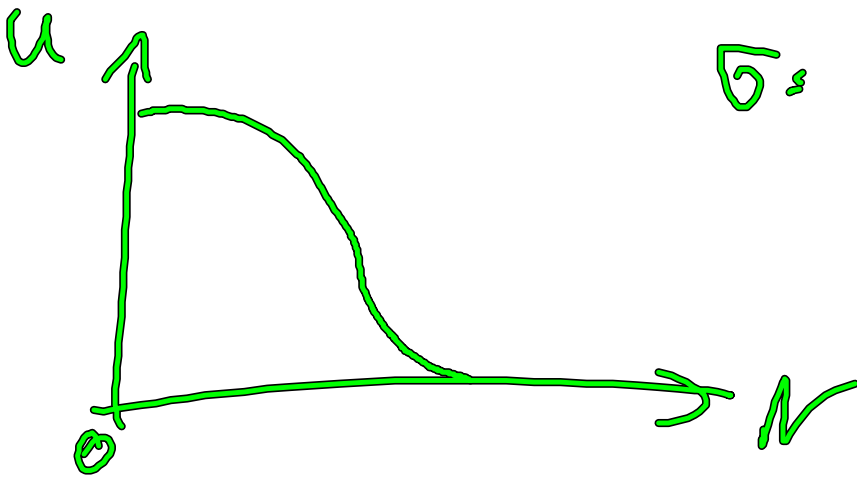


Die effektive Wechselwirkung zwischen den Massen-
Schwerpunkten hat in guter Näherung die Form

$$u(r) = u(r_0) - \left(\frac{r-r_0}{\sigma}\right)^2$$

Abstand der Schwerpunkte

GCM: Gaussian
Core model



σ : effektive Distanz
(Synchrotronradius)

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



Nonsequenz der ^{über-}wachen Wechselwirkung.

Jedes Teilchen kann Sehr viele Nachbarn haben

viele Nachbarn

⇒ hohe Raumdimension

man weiß: in hohen Dimensionen wird
die Molekulardichte erfüllt!