

Anwendungsbeispiel des systemat.

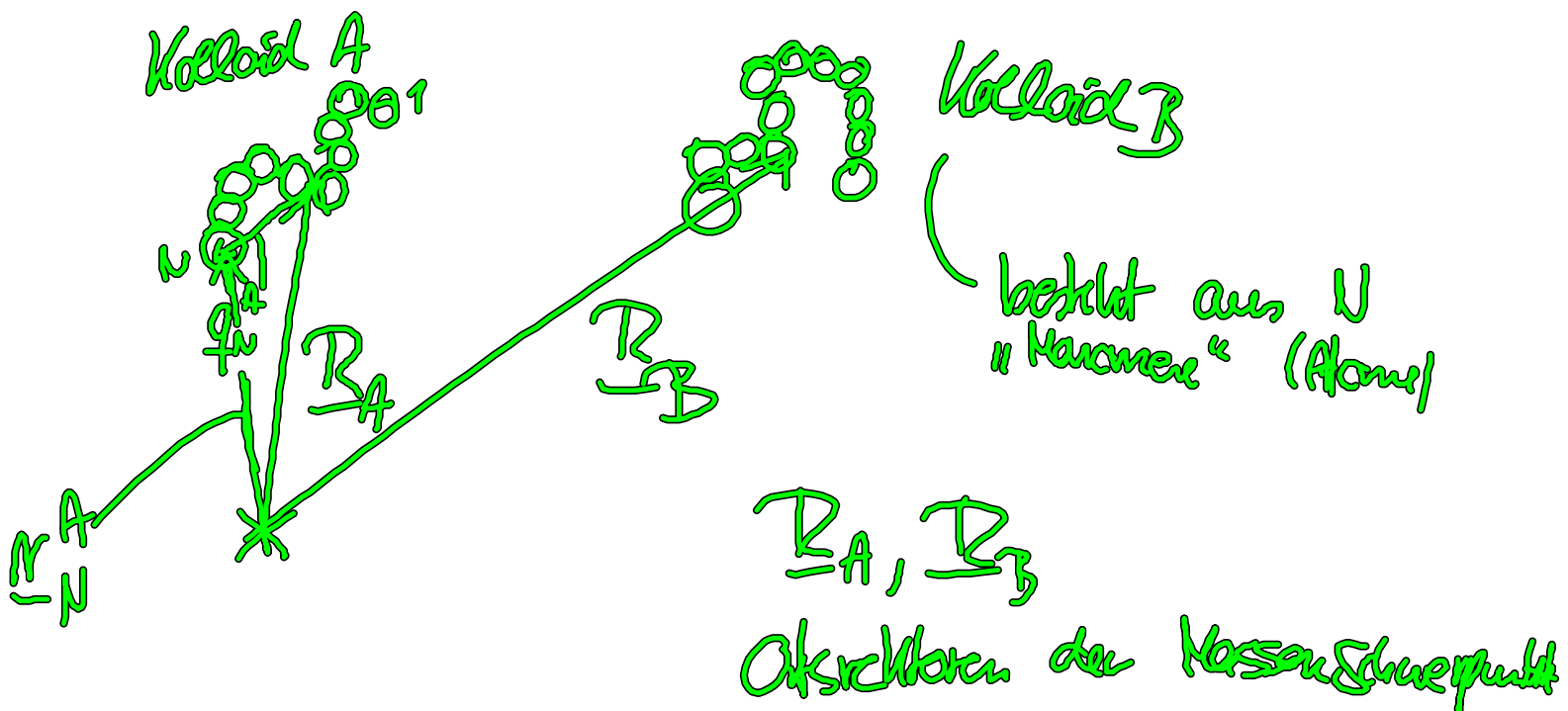
Herausintegrieren von Freiheitsgrade

- Ausintegrieren eines Parameters der Suspension

→ entrop. Abkühlung

II. 4. Effektive Wechselwirkung von 2 Komplexen Moleküle

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



Relativkoordinat:

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

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

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

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

Anteile der kinetischen Energie aus Relativbewegung

$$(N_A = N_B = N)$$

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

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

Kanonische Zustandssumme

$$Z = \frac{1}{N_A! h^{3N_A}} \frac{1}{N_B! h^{3N_B}} \int dR_A \int dR_B \int d(q^A) \int d(q^B)$$

$$\times \int_{\text{Impulse}} e^{-\beta H}$$

Auswertung der Impulse

$$Z = \frac{1}{N_A! \lambda_A^{3N_A}} \frac{1}{N_B! \lambda_B^{3N_B}} \int dR_A \int dR_B \int d(q^A) \int d(q^B) e^{-\beta V}$$

mit

$$V = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \omega(|r_i^A - r_j^B|)$$

$$+ H_{\text{kin, A}} + H_{\text{kin, B}} \quad \text{kinet. Energie}$$

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

$$q_i^A, q_j^B$$

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

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

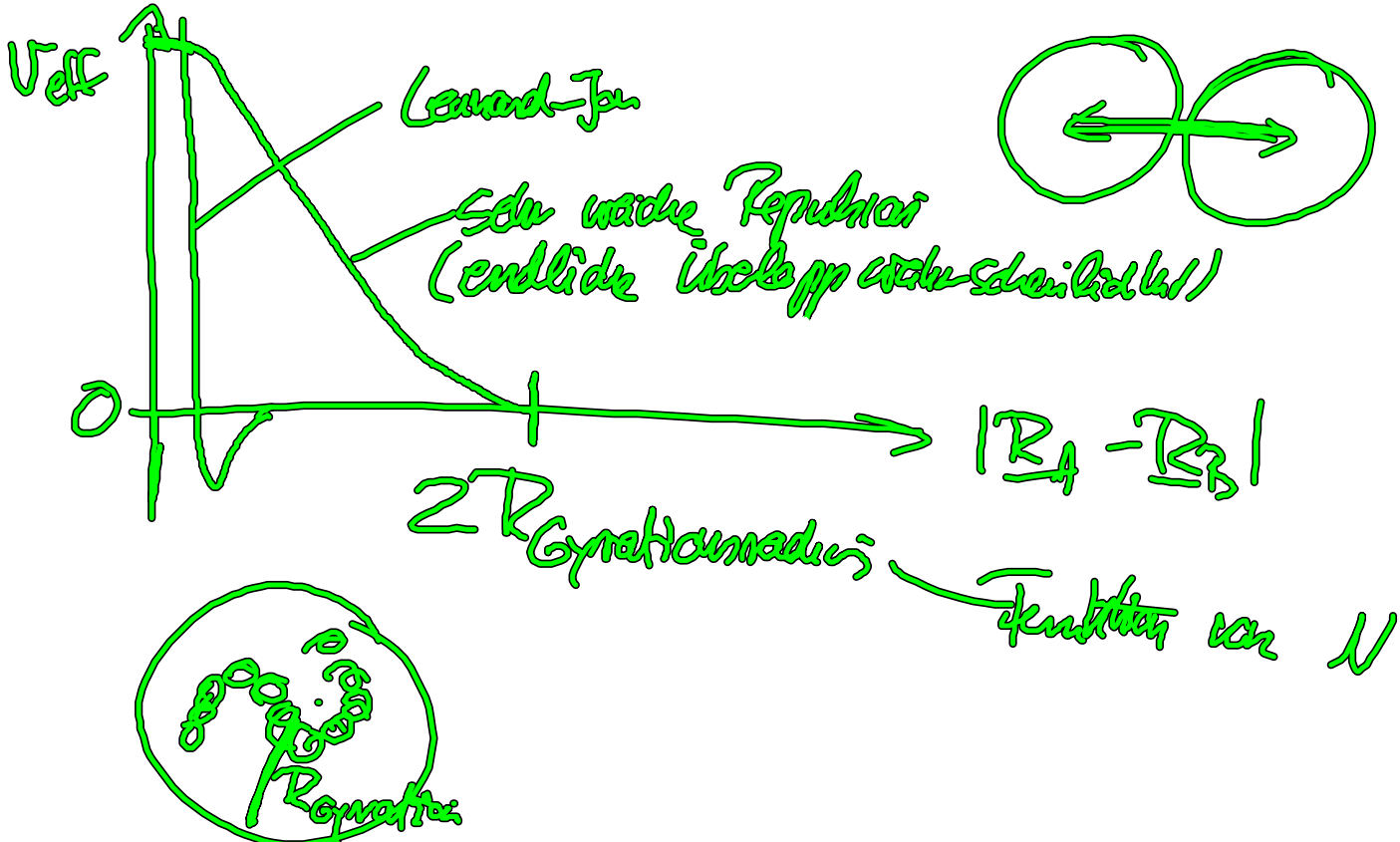
$$\Rightarrow V_{\text{eff}} = -k_B T \ln \tilde{Z}(\underline{R}_A, \underline{R}_B)$$

in 3D erwartet man

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

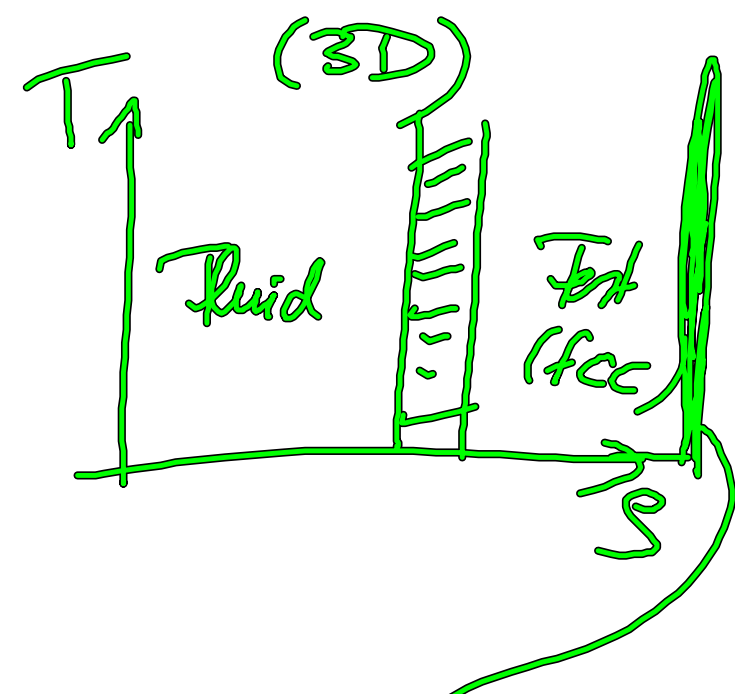
beachte wieder : - Abhängigkeit von T
- Abhängigkeit von l_A, l_B (Zahl der Kerne)

typischer Verlauf des effektiven Wechselwides



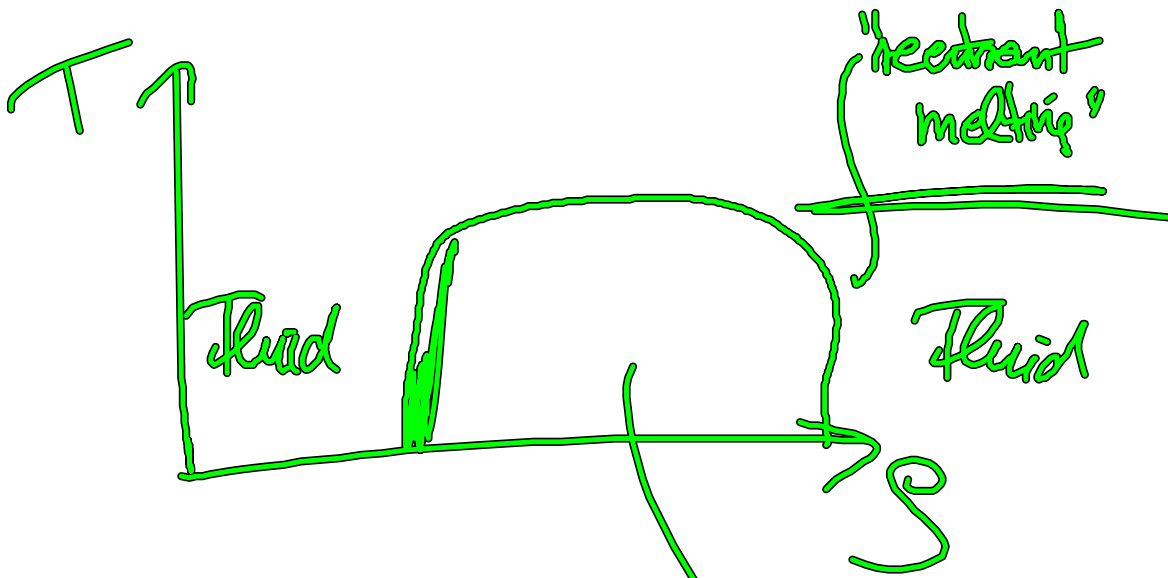
Konsequenzen der "ultraweichen"
 Wechselwirkung für das Phasendiagramm

"normales"
 kolloidales System ohne attraktive
 Wechselwirkungen



ultra weiche Teilchen:

↳ Liner der dichtesten Verpackung!



Unvollständige Phase, ohne
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 von lokalen
effektiven Nuten sein!

$$\text{typ. Form: } H = H^{\text{kin}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

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

Beispiel: - Wand
- Gravitation
- magnetisches Feld

typische Anwendungen

- Strukturen an Grenzfläche und in
eingeschränkter Geometrie
- Lokalisierung von Phasenzuständen, insbes.
Kondensaten

Zentrale Größe

Eintalendendichte im großkanonischen Ensemble

Definition für Teilchen ohne inneres Freiheitsgrad
(T, V, μ)

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

mit $\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta \mu} \lambda}{\Lambda} \right)^N$
großkanonisch!
 $\times \int d\mathbf{r}_1 \dots \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta H}$

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 $n(\underline{r})$ Elektronendicht-
gerade

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

Zustand im Hilbertraum eines
N-Elektronen-Systems

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

• Es existiert ein Energie-Minimum
 $E[n_0]$ mit folgenden Eigenschaften

$$E[n_0] = E_0$$

Grundzustandsenergie
exakte Dichtefunktion
bei $T=0$

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

Temperatur

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

„Hohenberg-Kohn-Theorem“

beachte:

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

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

• 1976 Soam, 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)

• 1995: Nobelpreis Chemie an John Pople^(Entropie)

III, 2. Großkanonisches Funktional

Hintergrund

- großkanonische Verteilungsfunktion:

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

$$= f_0(T, V, \mu, \{q_i\}, \{r_i\})$$

$$Z_{GK} = \text{Tr}_{GK} e^{-\beta(H - \mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dq_1 \dots \int dq_N e^{-\beta(H - \mu N)}$$

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.

Größtmögliche freie Energie $\Omega = -k_B T \ln Z_{GH} = \Omega(T, \mu)$

Definiere nun das sogenannte
Größtmögliche Teilchen

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

(also nicht notwendigerweise
 $f = f_0$!)

~~für das~~ Teilchen nur. $\forall f = 1$