

**Klassische Dichtefunktionaltheorie:  
Exakte Dichteverteilung harter Stäbchen zwischen  
Wänden in 1D**

Computational Physics Praktikum WS24/25

Sascha Eckstein, Jannis Hollmann  
Version 2

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Aufgabe 1: Analytische Berechnung einiger Größen</b>	<b>3</b>
1.1	Überschüssiges chemisches Potential $\mu_{\text{ex}}(\rho_0)$ . . . . .	3
1.2	Druck $p(\rho_0)$ . . . . .	3
1.3	Oberflächenspannung $\gamma(\rho_0)$ . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Aufgabe 2: Überprüfung blau markierter Gleichungen</b>	<b>3</b>
2.1	Funktionalableitung des großkanonischen Potentials, Gl. (2.9) ff. . . . .	3
2.2	Überschüssiges chemische Potential $\mu_s^{\text{ex}}$ , Gl. (2.14) . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Aufgabe 3: Code für Dichteverteilung schreiben</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Aufgabe 4: Dichteprofile plotten</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>Aufgabe 5: Numerische Berechnung der Oberflächenspannung</b>	<b>5</b>
<b>6</b>	<b>Aufgabe 6: Überprüfung von Gibbs' Adsorptionsgleichung</b>	<b>6</b>

# 1 Aufgabe 1: Analytische Berechnung einiger Größen

In dieser Aufgabe sollen  $p(\rho_0) = -\Omega/V$ ,  $\mu^{\text{ex}}(\rho_0) = \partial F_{\text{ex}}/\partial N$  sowie  $\gamma(\rho_0)$  unter der Annahme einer homogenen Dichte  $\rho_0$  in Abhängigkeit von  $n^{(1)} = \rho_0 L$  und  $n^{(0)} = \rho_0(L-1)$  berechnet werden. Zunächst betrachten wir die freie Energie

$$\begin{aligned} F(\rho_0) &= \frac{1}{\beta} \left( \sum_s \rho_s (\ln \rho_s - 1) + \sum_s \left[ \Phi^{0D}(n_s^{(1)}) - \Phi^{0D}(n_s^{(0)}) \right] \right) \\ &= \frac{V}{\beta} (\rho_0 (\ln \rho_0 - 1) + \Phi^{0D}(L\rho_0) - \Phi^{0D}((L-1)\rho_0)), \end{aligned} \quad (1)$$

wobei verwendet wurde, dass

$$n_s^{(1)} = \sum_{s'=s-L+1}^s \rho_{s'} = L\rho_0 \quad (2)$$

$$n_s^{(0)} = \sum_{s'=s-L+1}^{s-1} \rho_{s'} = (L-1)\rho_0. \quad (3)$$

## 1.1 Überschüssiges chemisches Potential $\mu_{\text{ex}}(\rho_0)$

Es ist hilfreich, als erstes  $\mu^{\text{ex}}$  zu berechnen. Hierzu betrachten wir mit  $\rho_0 = N/V$  und Gleichung (2.5) aus dem Skript

$$\begin{aligned} \mu^{\text{ex}}(\rho_0) &= \frac{\partial F_{\text{ex}}}{\partial N} = \frac{\partial (F_{\text{ex}}/V)}{\partial \rho_0} \\ &= \frac{1}{\beta} (\ln(\rho_0) - L \ln(1 - L\rho_0) + (L-1) \ln(1 - (L-1)\rho_0)). \end{aligned} \quad (4)$$

## 1.2 Druck $p(\rho_0)$

Wir aus dem großkanonischen Potential erhalten wir

$$\begin{aligned} \Omega &= -p \cdot V = F - \mu N \\ \Leftrightarrow p &= \frac{\mu N}{V} - \frac{F}{V} \\ p(\rho_0) &= \rho_0 \cdot \mu^{\text{ex}}(\rho_0) - \frac{F(\rho_0)}{V} \\ &\stackrel{(4)}{=} \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1 - (L-1)\rho_0}{1 - L\rho_0} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \left( \frac{1 - n^{(0)}}{1 - n^{(1)}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

## 1.3 Oberflächenspannung $\gamma(\rho_0)$

Aus Gleichung (2.22) des Skripts erhalten wir durch Umformen

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{2} (\mu^{\text{ex}}(\rho_0) - (2L-1)p(\rho_0)) \\ &= \frac{1}{2\beta} ((L-1) \ln(1 - L\rho_0) - L \ln(1 - (L-1)\rho_0)) \end{aligned} \quad (6)$$

# 2 Aufgabe 2: Überprüfung blau markierter Gleichungen

## 2.1 Funktionalableitung des großkanonischen Potentials, Gl. (2.9) ff.

Es soll gezeigt werden, dass das Gleichsetzen der Ableitung des großkanonischen Potentials

$$\Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] + \sum_s (V_s^{\text{ext}} - \mu) \rho_s \quad (7)$$

nach  $\rho_s$  mit Null hinführt zu (2.10) des Skripts. Betrachten wir zunächst den ersten Term des großkanonischen Potentials:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[\rho] &= \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] \\ &= \frac{1}{\beta} \sum_s \rho_s (\ln \rho_s - 1) + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho].\end{aligned}\quad (8)$$

Dieser abgeleitet ist

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho_s} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \rho_s} \sum_{s'} \rho_{s'} (\ln \rho_{s'} - 1) + \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{ex}}}{\partial \rho_s} \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \rho_s} [\rho_s (\ln \rho_s - 1)] + \mu_s^{\text{ex}} \\ &= \frac{\ln \rho_s}{\beta} + \mu_s^{\text{ex}},\end{aligned}\quad (9)$$

wobei im zweiten Schritt die Identität

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial \rho_{s'}} = \delta_{ss'} \quad (10)$$

verwendet wurde. Nun zum zweiten Term von (7):

$$\frac{\partial}{\partial \rho_s} \left[ \sum_{s'} (V_{s'}^{\text{ext}} - \mu) \rho_{s'} \right] \stackrel{(10)}{=} V_s^{\text{ext}} - \mu. \quad (11)$$

Insgesamt erhalten wir

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_s} &= \frac{\ln \rho_s}{\beta} + \mu_s^{\text{ex}} + V_s^{\text{ext}} - \mu \stackrel{!}{=} 0 \\ \Leftrightarrow \ln \rho_s + \beta \mu_s^{\text{ex}} + \beta V_s^{\text{ext}} - \beta \mu &= 0.\end{aligned}\quad (12)$$

## 2.2 Überschüssiges chemische Potential $\mu_s^{\text{ex}}$ , Gl. (2.14)

Um das überschüssige chemische Potential am Punkt  $s$  zu erhalten, beginnen wir mit der Ableitung von Gleichung (2.4):

$$\mu_s^{\text{ex}} = \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{ex}}}{\partial \rho_s} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \rho_s} \sum_{s'} \left( \Phi^{0\text{D}}(n_{s'}^{(1)}) - \Phi^{0\text{D}}(n_{s'}^{(0)}) \right). \quad (13)$$

Die Ableitung des ersten Summanden ist

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \rho_s} \sum_{s'} \Phi^{0\text{D}}(n_{s'}^{(1)}) = \frac{1}{\beta} \sum_{s'} \Phi^{0\text{D}'}(n_{s'}^{(1)}) \frac{\partial n_{s'}^{(1)}}{\partial \rho_s} \quad (14)$$

gemäß der Kettenregel. Für die Ableitung von  $n_{s'}^{(1)}$  ziehen wir dessen Definition (2) in Betracht:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_{s'}^{(1)}}{\partial \rho_s} &= \frac{\partial}{\partial \rho_s} \sum_{s''=s'-L+1}^{s'} \rho_{s''} \\ &\stackrel{(10)}{=} \sum_{s''=s'-L+1}^{s'} \delta_{ss''} = \begin{cases} 1 & (s' - L + 1) \leq s \leq s' \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}\end{aligned}\quad (15)$$

Un dies wieder in (14) einsetzen zu können, müssen wir die Bedingung in (15) in Abhängigkeit von  $s'$  umschreiben und dann die Grenzen der Summation in (14) verändern. Für die Bedingung an  $s'$  erhält man  $s' \in [s, s + L - 1]$  und somit

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \rho_s} \sum_{s'} \Phi^{0\text{D}}(n_{s'}^{(1)}) = \frac{1}{\beta} \sum_{s'=s}^{s+L-1} \Phi^{0\text{D}'}(n_{s'}^{(1)}). \quad (16)$$

Dies kann nun in (13) eingesetzt werden und entsprechend für den zweiten Summanden durchgeführt werden. Zum Schluss erhält man

$$\beta \mu_s^{\text{ex}} = \beta \frac{\partial \mathcal{F}^{\text{ex}}}{\partial \rho_s} = \sum_{s'=s}^{s+L-1} \Phi^{0\text{D}'}(n_{s'}^{(1)}) - \sum_{s'=s+1}^{s+L-1} \Phi^{0\text{D}'}(n_{s'}^{(0)}). \quad (17)$$

Zur Frage am unteren Ende von Seite 9 der Anleitung: Das chemische Potential ist dort null, da sich keine Teilchen in den Wänden befinden können, die zur freien Energie beitragen könnten.

### 3 Aufgabe 3: Code für Dichteverteilung schreiben

Der Code wurde zunächst in purem Python unter Verwendung von Numpy geschrieben. Aufgrund von Performanceproblemen wurde dann Numba verwendet, was die Berechnung deutlich schneller macht. Der Code wird zusammen mit dem Protokoll als zip-Datei abgegeben.

### 4 Aufgabe 4: Dichteprofile plotten

Die Dichteprofile wurden mit  $M = 1000$ ,  $\alpha = 0.001$  und  $N_{\text{step,max}} = 100\,000$  berechnet und werden in Abbildung 1 dargestellt.

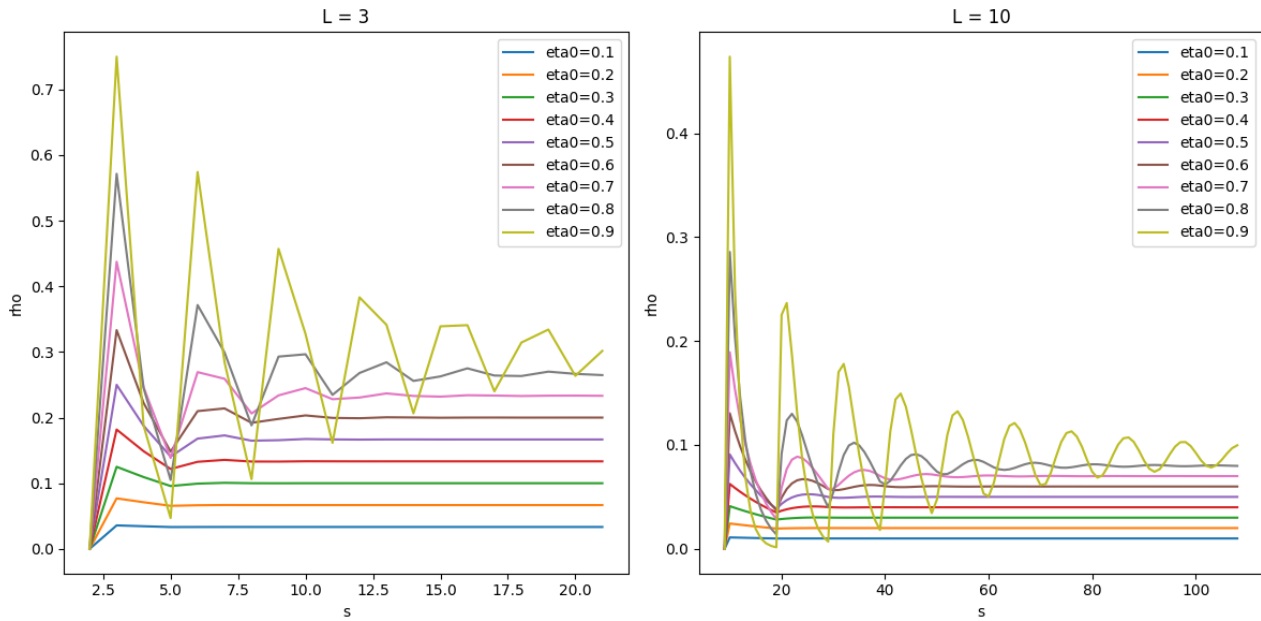


Abbildung 1: Dichteprofil an der linken Wand

### 5 Aufgabe 5: Numerische Berechnung der Oberflächenspannung

Die Resultate der numerischen und analytischen Berechnung der Oberflächenspannung  $\gamma$  sind in Tabelle 1 dargestellt. Zudem wurde die Differenz  $\gamma_{\text{num}} - \gamma_{\text{ana}}$  berechnet. Diese ist um einige Größenordnungen kleiner als die Werte der Oberflächenspannung und zeigt, dass die numerische Methode gut mit der analytischen übereinstimmt.

$L$	$\eta_0$	$\gamma_{\text{num}}$	$\gamma_{\text{ana}}$	$\gamma_{\text{num}} - \gamma_{\text{ana}}$
3	0.1	$-1.871 \cdot 10^{-3}$	$-1.871 \cdot 10^{-3}$	$7.208 \cdot 10^{-12}$
3	0.2	$-8.492 \cdot 10^{-3}$	$-8.492 \cdot 10^{-3}$	$1.491 \cdot 10^{-12}$
3	0.3	$-2.196 \cdot 10^{-2}$	$-2.196 \cdot 10^{-2}$	$1.559 \cdot 10^{-12}$
3	0.4	$-4.559 \cdot 10^{-2}$	$-4.559 \cdot 10^{-2}$	$-2.310 \cdot 10^{-13}$
3	0.5	$-8.495 \cdot 10^{-2}$	$-8.495 \cdot 10^{-2}$	$-9.460 \cdot 10^{-13}$
3	0.6	$-1.501 \cdot 10^{-1}$	$-1.501 \cdot 10^{-1}$	$-1.080 \cdot 10^{-12}$
3	0.7	$-2.611 \cdot 10^{-1}$	$-2.611 \cdot 10^{-1}$	$8.306 \cdot 10^{-12}$
3	0.8	$-4.662 \cdot 10^{-1}$	$-4.662 \cdot 10^{-1}$	$6.898 \cdot 10^{-12}$
3	0.9	$-9.281 \cdot 10^{-1}$	$-9.281 \cdot 10^{-1}$	$4.650 \cdot 10^{-12}$
10	0.1	$-2.569 \cdot 10^{-3}$	$-2.569 \cdot 10^{-3}$	$2.295 \cdot 10^{-11}$
10	0.2	$-1.189 \cdot 10^{-2}$	$-1.189 \cdot 10^{-2}$	$1.179 \cdot 10^{-11}$
10	0.3	$-3.148 \cdot 10^{-2}$	$-3.148 \cdot 10^{-2}$	$9.647 \cdot 10^{-12}$
10	0.4	$-6.728 \cdot 10^{-2}$	$-6.728 \cdot 10^{-2}$	$7.858 \cdot 10^{-12}$
10	0.5	$-1.300 \cdot 10^{-1}$	$-1.300 \cdot 10^{-1}$	$5.180 \cdot 10^{-12}$
10	0.6	$-2.407 \cdot 10^{-1}$	$-2.407 \cdot 10^{-1}$	$7.536 \cdot 10^{-12}$
10	0.7	$-4.466 \cdot 10^{-1}$	$-4.466 \cdot 10^{-1}$	$6.113 \cdot 10^{-12}$
10	0.8	$-8.776 \cdot 10^{-1}$	$-8.776 \cdot 10^{-1}$	$8.646 \cdot 10^{-12}$
10	0.9	$-2.058$	$-2.058$	$2.431 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 1: Resultate der Oberflächenspannung

## 6 Aufgabe 6: Überprüfung von Gibbs' Adsorptionsgleichung

Um die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung  $\Gamma = -d\gamma/d\mu$  zu prüfen, wird  $\Gamma$  sowohl über (2.23) des Skripts als auch über den Gradienten von  $\gamma$  im Bezug auf  $\mu$  berechnet. Die Berechnung wird mittels der Funktion `np.gradient()` durchgeführt, die für die inneren Punkte den zentralen Differenzenquotienten und für die Randwerte entsprechend den Vorwärts- bzw. Rückwärts-Differenzenquotienten verwendet. Für die inneren Punkte werden also für den Gradienten an der Stelle  $i$  die Punkte an den Positionen  $\mu_{i-1}$  und  $\mu_{i+1}$  verwendet und für die linken bzw. rechten Randpunkte die Positionen  $\mu_0$  und  $\mu_1$  bzw.  $\mu_{N-1}$  und  $\mu_{N-2}$ , wobei  $N$  die Gesamtzahl der  $\mu$  ist, in diesem Fall also 9.

Die Ergebnisse werden in Abbildung 2 dargestellt. Wie man sieht, verzweigen die Kurven etwas bei sehr kleinen und sehr großen Packungsdichten  $\eta_0$ , liegen sonst aber sehr nah beieinander. Die Zahlenwerte der Berechnung sind in Tabelle 2 angegeben.

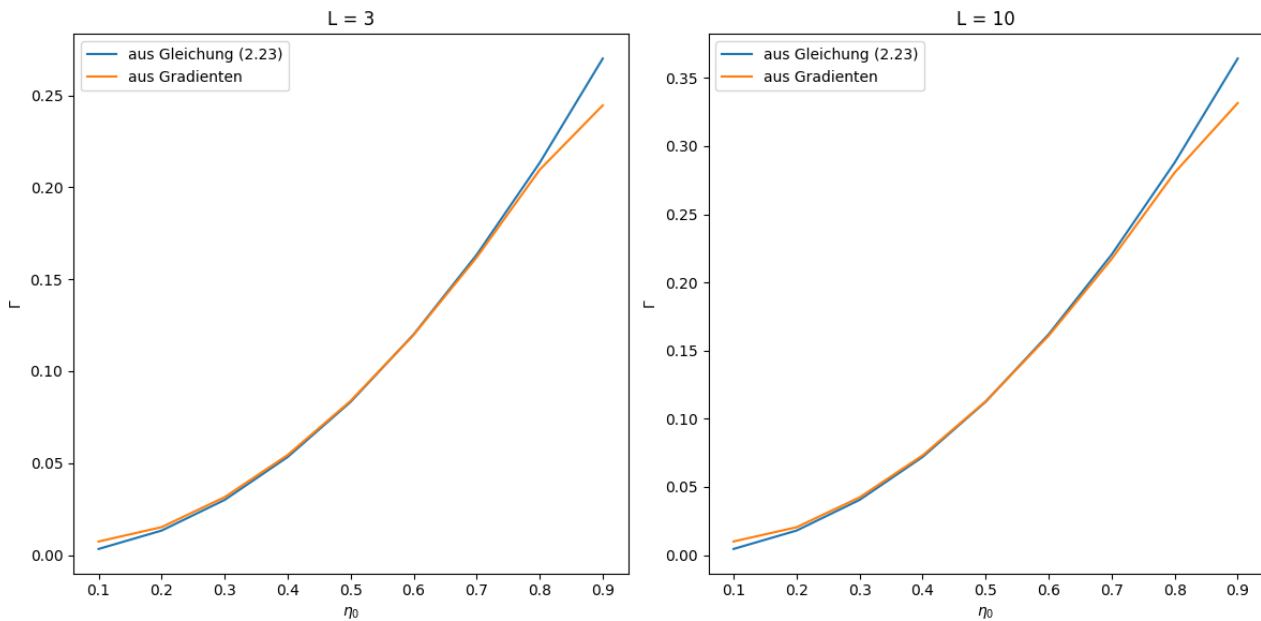


Abbildung 2: Vergleich der Berechnungsmethoden der überschüssigen Adsorption

$L$	$\eta_0$	$\Gamma_{\text{Gleichung}}$	$\Gamma_{\text{Gradient}}$
3	0.1	$3.333 \cdot 10^{-3}$	$7.371 \cdot 10^{-3}$
3	0.2	$1.333 \cdot 10^{-2}$	$1.521 \cdot 10^{-2}$
3	0.3	$3.000 \cdot 10^{-2}$	$3.151 \cdot 10^{-2}$
3	0.4	$5.333 \cdot 10^{-2}$	$5.443 \cdot 10^{-2}$
3	0.5	$8.333 \cdot 10^{-2}$	$8.389 \cdot 10^{-2}$
3	0.6	$1.200 \cdot 10^{-1}$	$1.198 \cdot 10^{-1}$
3	0.7	$1.633 \cdot 10^{-1}$	$1.619 \cdot 10^{-1}$
3	0.8	$2.133 \cdot 10^{-1}$	$2.095 \cdot 10^{-1}$
3	0.9	$2.700 \cdot 10^{-1}$	$2.445 \cdot 10^{-1}$
10	0.1	$4.499 \cdot 10^{-3}$	$9.984 \cdot 10^{-3}$
10	0.2	$1.800 \cdot 10^{-2}$	$2.044 \cdot 10^{-2}$
10	0.3	$4.050 \cdot 10^{-2}$	$4.236 \cdot 10^{-2}$
10	0.4	$7.200 \cdot 10^{-2}$	$7.317 \cdot 10^{-2}$
10	0.5	$1.125 \cdot 10^{-1}$	$1.128 \cdot 10^{-1}$
10	0.6	$1.620 \cdot 10^{-1}$	$1.609 \cdot 10^{-1}$
10	0.7	$2.205 \cdot 10^{-1}$	$2.173 \cdot 10^{-1}$
10	0.8	$2.880 \cdot 10^{-1}$	$2.807 \cdot 10^{-1}$
10	0.9	$3.643 \cdot 10^{-1}$	$3.316 \cdot 10^{-1}$

Tabelle 2: Resultate der Adsorption