

## CHAPITRE 6. DFT

### Exercices

#### I. NOTIONS DE BASE

1. **Prouve la Gibb's inequality**  $x \ln(x) \geq x - 1$ .
2. **La densité locale d'un fluide** Prouvez que la densité locale dans un système sans champ extérieur (et avec une potentielle qui depend seulement sur la distance entre les particule) est homogène.
3. **DFT pour un petit volume** Il y a un champ qui vaut infini dehors un volume  $V$  et qui vaut arbitraire dans le volume. Le volume est si petit qu'il peut tenir un atom au maximum. Deriver le résultat exacte pour la fonctionnelle  $F[\rho]$ :
  - (a) Développer la fonction de partition dans l'ensemble grand canononique.
  - (b) En utilisant ce résultat, développez l'expression pour la densité locale moyenne.
  - (c) Trouver l'expression pour la champ en termes de la densité locale.
  - (d) Substitute pour le champ dans l'équation Euler-Lagrange. Intégrez pour avoir la fonctionnelle  $F[\rho]$ .

#### II. MODÈLES

4. **La MWDA** La modèle MWDA et définie par ces conditions:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{\rho}V} F_{ex}[\rho] &= \frac{1}{\hat{\rho}_{MWDA}V} F_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \equiv \frac{1}{\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]} f_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \equiv \psi_{ex}(\hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \\ &\quad \left. \frac{\delta^2 \beta F_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\bar{\rho}} = -c_2^{(PY)}(r_{12}; \bar{\rho}) \\ \hat{\rho}_{MWDA}[\rho] &= \frac{1}{\bar{\rho}V} \int w_{MWDA}(r_{12}; \hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &\quad \int w_{MWDA}(r; \hat{\rho}_{MWDA}[\rho]) d\mathbf{r} = 1 \end{aligned}$$

Trouvez la forme explicite de la fontion de poid,  $w_{MWDA}$ .

### III. MON PREMIER CALCUL DFT

5. **Coexistence liquide-gaz** En utilisant la modèle de van der Waals,

$$\Omega[\rho] = \int \left( \omega(\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{2}K (\nabla\rho(\mathbf{r}))^2 \right) d\mathbf{r}$$

ou  $\omega(\rho) \equiv f(\rho) - \mu\rho$ ,  $f(\rho)$  est l'énergie libre d'Helmholtz par unité de volume et  $\mu$  est le potentiel chimique:

- (a) Dans la langue de DFT, développez les conditions de coexistence de deux phases uniformes (homogènes). (C'est-à-dire, pour le cas où il y a deux états (densités)  $\rho_v$  et  $\rho_l$  également stable.)
- (b) Développer l'équation Euler-Lagrange pour le cas d'une interface planar entre la deux phase. (C'est-à-dire,  $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$  avec  $\rho(-\infty) = \rho_v$  et  $\rho(\infty) = \rho_l$ .)
- (c) C'est possible d'intégrer l'équation Euler-Lagrange un fois. Dans cet manière, développez une expression pour  $\frac{d\rho}{dz}$ .
- (d) En utilisant ce résultat, donnez une expression pour l'énergie libre excès (c'est-à-dire, la tension superficielle)  $\gamma \equiv (\Omega[\rho] - \Omega(\rho_l))/A$  où  $A$  est la surface de l'interface.