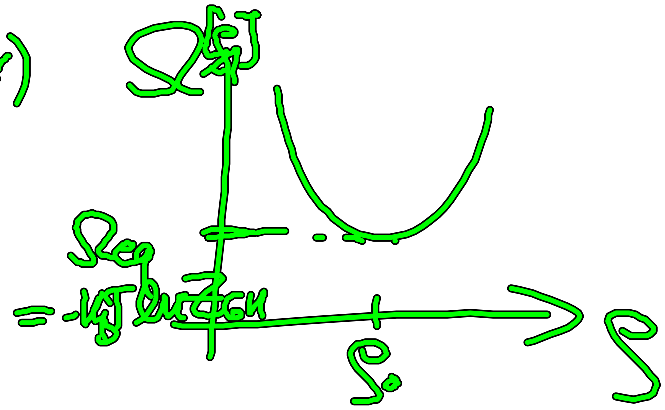
wobei $$\left.\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}\right|_{\rho_0(\underline{r})} = 0$$



??

mit $$\Omega[\rho] = \underbrace{F^{id}[\rho]}_{k_BT\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})\left(\ln(\Lambda^3\rho(\underline{r}))-1\right)} + F^{ww}[\rho] + \int d\underline{r}\left(\phi_{ext}(\underline{r})-\mu\right)$$

$$\Rightarrow \rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\Lambda^3}\exp\left[\beta\left(\mu-\phi_{ext}(\underline{r})\right) - \beta \left.\frac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}\right|_{\rho_0}\right]$$

$\Omega[\rho_0]$

$$\frac{\delta^2 \Omega_{eq}[\rho]}{\delta u(\underline{r})\,\delta u(\underline{r}')} = -\beta\, G(\underline{r},\underline{r}')$$

$$u(\underline{r}) = \mu - \Phi_{ext}(\underline{r})$$

$$G = \langle \hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle - \underbrace{\langle \hat{\rho}(\underline{r})\rangle}_{\rho_0(\underline{r})}\langle \hat{\rho}(\underline{r}')\rangle$$

$$= \left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\,\delta(\underline{r}'-\underline{r}_j)\right\rangle - \rho_0(\underline{r})\,\rho_0(\underline{r}')$$

Variationsableitung von Ω_{eq} nach u liefert Hierarchie von Dichte-Dichte-Korrelationen!

Außerdem: 2. Hierarchie

$\longrightarrow$ Variationsableitung von $F^{exc}[\rho]$ nach $\rho(\underline{r})$

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

$$c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}')} = -\beta \frac{\delta^2 F^{exc}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})\,\delta\rho(\underline{r}')}$$

Zweiteilchen - direkte Korrelationsfunktion

(beachte: Bei der Variationsableitung wird nicht vorausgesetzt, daß das System im Gleichgewicht ist.)

$$\vdots$$

$$c^{(n)}(\underline{r}, \underline{r}', \underline{r}'', \ldots, \underline{r}^{n}) = -\beta \frac{\delta^n \mathcal{F}^{\mathrm{ex}}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}) \ldots \delta\rho(\underline{r}^{n})}$$

Verbindung der beiden Hierarchien (auf der 2-Teilchen-Ebene)

$$c^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')} \quad (*)$$

betrachte Gleichgewichtssituation: $\underbrace{\beta(\mu - \phi_{\mathrm{ext}}) - \beta \frac{\delta \mathcal{F}^{\mathrm{ex}}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho_0}}_{c^{(1)}(\underline{r};\rho_0)}$

benutze: $\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\ldots}$

$$\Rightarrow c^{(1)}(\underline{r};\rho_0) = \ln(\rho_0(\underline{r})\lambda^3) - \beta(\mu - \phi_{\mathrm{ext}}(\underline{r}))$$

verbinde dies mit $(*)$

$$\underline{c^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')\Big|_{\rho_0}} = \frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}')} \left[\ln(\rho(\underline{r})\lambda^3) - \beta u(\underline{r})\right]$$

$c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}';\rho_0)$

$$= \frac{1}{\rho_0(\underline{r})}\delta(\underline{r}-\underline{r}') - \beta \left.\frac{\delta u(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_0}$$

Erinnerung:

$$G(\underline{r},\underline{r}') = -\beta^{-1}\frac{\delta^2\Omega_{eq}}{\delta u(\underline{r})\delta u(\underline{r}')} = \beta^{-1}\frac{\delta\rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')}$$

Um die Verbindung $G \leftrightarrow c^{(2)}$ richtig zu formulieren, benutzen wir:

$$(**)\quad \int d\underline{r}''\, \frac{\delta\rho(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}'')}\, \frac{\delta u(\underline{r}'')}{\delta\rho(\underline{r}')} = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

Verallgemeinerung: $\frac{\partial x}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial x} = 1$

Werte $(**)$ an der Stelle $\rho = \rho_0$ aus

$$\int d\underline{r}''\, \beta \underbrace{G(\underline{r},\underline{r}'')}_{\frac{\delta \rho_0}{\delta u}} \left[\frac{\beta^{-1}}{\rho(\underline{r}'')}\, \delta(\underline{r}''-\underline{r}') - \beta^{-1} c^{(2)}(\underline{r}'',\underline{r}';\rho_0) \right] = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$\Rightarrow \quad \frac{G(\underline{r},\underline{r}')}{\rho(\underline{r}')} - \int d\underline{r}''\, G(\underline{r},\underline{r}'')\, c^{(2)}(\underline{r}'',\underline{r}') = \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

liefert exakte Verbindung zwischen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion G und der direkten Korrelationsfkt. via $c^{(2)}$!

Umschreiben

Zweiteilchendichte

$$G(\underline{r},\underline{r}') = \rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') - \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}') + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

Paarkorrelationsfkt.

$$= \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}') \big(\underbrace{g(\underline{r},\underline{r}') - 1}_{h(\underline{r},\underline{r}')} \big) + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$- \rho_0(\underline{r})\,\rho_0(\underline{r}')\,\underbrace{h(\underline{r},\underline{r}')}_{\text{totale Korrelationsfunktion}} + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$\Rightarrow \quad \frac{G(\underline{r},\underline{r}')}{\rho_0(\underline{r}')} = \rho_0(\underline{r})\,h(\underline{r},\underline{r}') + \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

Einsetzen in die exakte Relation

$$\rightarrow \boxed{h(\underline{r},\underline{r}') - c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = \int d\underline{r}''\, h(\underline{r},\underline{r}'')\,\rho_0(\underline{r}'')\,c^{(2)}(\underline{r}'',\underline{r}')}$$

Ornstein-Zernike-Gleichung (Exakt!)

<u>Bemerkung:</u>

Betrachte speziell räumlich homogenes System

$$h(\underline{r},\underline{r}') \longrightarrow h(\underline{r}-\underline{r}')$$

Translationsinvarianz:

$$c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') \to c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$\rho_0(\underline{r}) \to \rho_0$$

$\Rightarrow$ Ornstein-Zernike-Gleichung:

$$h(\underline{r}-\underline{r}') - c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}') = \int d\underline{r}''\, h(\underline{r}-\underline{r}'')\, c^{(2)}(\underline{r}''-\underline{r}')\,\rho_0$$

Integral wird zum Faltungsintegral!

$\to$ mache Fouriertransformation

$$\to \boxed{\hat{h}(\underline{k}) - \hat{c}(\underline{k}) = \rho_0\, \hat{h}(\underline{k})\,\hat{c}(\underline{k})}$$

$$\left(h(\underline{r}-\underline{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\underline{k}\ \hat{h}(\underline{k})\, e^{i\underline{k}(\underline{r}-\underline{r}')} \right)$$

analog für $c^{(2)}$ und benutze

$$\int d\underline{r}''\, e^{i(\underline{k}-\underline{k}')\underline{r}''} \sim \delta(\underline{k}-\underline{k}')$$

Ornstein-Zernike-Gleichung im Fourierraum

noch einfacher (isotropes System)

$$\hat{h}(\underline{k}) \to \hat{h}(k)$$

mit $k = |\underline{k}|$

$$\hat{h}(k) - \hat{c}(k) = \rho\, \hat{h}(k)\, \hat{c}(k)$$

Benutze Definition des statischen Strukturfaktors
(im räumlich homogenen, isotropen System)

$$\hat{S}(k) = 1 + \rho\, \hat{h}(k)$$

eng verknüpft mit der Streuintensität $I(k)$
in einem Röntgen-, Neutronen-, Lichtstreuexperiment

verknüpfe dies mit der Ornstein-Zernike-
Gleichung

$$\Rightarrow \quad 1 + \rho\, \hat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho\, \hat{c}(k)} \qquad \text{exakt!}$$

$$\Leftrightarrow \quad \hat{S}(k) = \frac{1}{1 - \rho\, \hat{c}(k)} \qquad !!$$

Im Prinzip kann man also durch genaues Messen von $S(k)$ die Funktion $c(k)$ gewinnen und dann durch Fourier-Rücktransformation die Zweiteilchen-direkte Korrelationsfunktion $c^{(2)}(\underline{r}-\underline{r}')$ berechnen!

$$\left(c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = -\beta \frac{\delta^2 F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})\,\delta\rho(\underline{r}')} \right)$$

Beachte außerdem:
Ornstein und Zernike haben die Gleichung nicht über DFT hergeleitet, sondern „einfach" vorgeschlagen, um das Verhalten von $S(k)$ dicht am kritischen Punkt einer Flüssigkeit zu beschreiben!

III.7. Wechselwirkungsanteil des Freie-Energie-Funktionals

a) exakter Weg, unabhängig vom konkreten Wechselwirkungspotential

„Aufladen" über Dichtepfad

benutze: $c^{(1)}(\underline{r}) = -\beta \dfrac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}$

wähle linearen Pfad:

bekannte Dichte aus Referenzsystems

$$\rho_\alpha(\underline{r}) = \rho_{Ref}(\underline{r}) + \alpha \big(\underbrace{\rho(\underline{r}) - \rho_{Ref}(\underline{r})}_{\Delta\rho(\underline{r})}\big)$$

$$\alpha = 0 : \quad \rho_\alpha(\underline{r}) = \rho_{Ref}(\underline{r})$$

$$\alpha = 1 : \quad \rho_\alpha(\underline{r}) = \rho(\underline{r})$$

$$\beta F^{ww}[\rho] = \underbrace{\beta F^{ww}[\rho_{Ref}]}_{\text{Freie Energie des Referenzsystems}} + \int_0^1 d\alpha \int d\underline{r}\, \Delta\rho(\underline{r})\, c^{(1)}(\underline{r}; [\rho_\alpha])$$

Exakt!

(s. z.B. R. Evans, Advances in Physics 1979) in der Praxis zu schwierig!

(man braucht im Integral die Funktion $C^{(1)}$ als Funktional der Dichte $\varrho(\underline{r})$!

Beachte:

Ein solcher "Aufladungsprozess" kann auch mit Hilfe der Funktion $C^{(2)}(\underline{r},\underline{r}';[\varrho])$ formuliert werden; das macht das Problem jedoch nicht einfacher!

Aber:

man kann die Ausdrücke als Ausgangspunkt für Störungstheorie nehmen!