Wh:

$$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\phi^{ext}(\underline{r}) - \beta \frac{\delta F^{WW}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho_0}}$$

Dichtefunktionale als Erzeugende von Korrelationsfunktion

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

$$\frac{\delta\Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})} = \frac{\delta\Omega}{\delta u(\underline{r})} = -\langle\hat{\rho}(\underline{r})\rangle = -\rho_0(\underline{r})$$

$$\frac{\delta^2\Omega}{\delta u(\underline{r})\,\delta u(\underline{r}')} = \ldots = \beta\langle\hat{\rho}(\underline{r})\rangle\langle\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle - \beta\langle\hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle$$

$$= -\beta\, G(\underline{r},\underline{r}') \qquad \text{mit } G = \langle\hat{\rho}\hat{\rho}\rangle - \langle\hat{\rho}\rangle\langle\hat{\rho}\rangle$$

$F^{WW}[\rho]$ ist ebenfalls ein erzeugendes Funktional!

$$c^{(1)}(\underline{r}_1) = -\beta\frac{\delta F^{WW}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)}$$

(Erinnerung:
$$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta u(\underline{r}) + c^{(1)}(\underline{r})\big|_{\rho_0}}$$
)

genauere Notation: $c^{(1)}(\underline{r}_1;[\rho])$

$$c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2;[\rho]) = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r}_1;[\rho])}{\delta\rho(\underline{r}_2)} = -\frac{\delta^2\beta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)\,\delta\rho(\underline{r}_2)}$$

$$\vdots$$

$$c^{(n)}(\underline{r}_1,\dots,\underline{r}_n;[\rho]) = -\frac{\delta^n\beta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)\dots\delta\rho(\underline{r}_n)}$$

Verbindung der beiden Hierarchien auf dem 2-"Teilchen"-Level

$\rightarrow$ exakte Beziehung zw. $c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2;[\rho])$ und $G(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$!

benutze:

$$G(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \langle\hat\rho(\underline{r}_1)\hat\rho(\underline{r}_2)\rangle - \overbrace{\langle\hat\rho(\underline{r}_1)\rangle}^{\rho_0(\underline{r}_1)}\overbrace{\langle\hat\rho(\underline{r}_2)\rangle}^{\rho_0(\underline{r}_2)}$$

$$= \beta^{-1}\frac{\delta\rho_0(\underline{r}_1)}{\delta u(\underline{r}_2)} \qquad (1)$$

$$c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r}_1)}{\delta\rho(\underline{r}_2)}$$

setze ein:

$$\rho_0(\underline{r}_1) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\left(\beta u(\underline{r}_1) + c^{(1)}(\underline{r}_1)\right)\big|_{\rho_0}}$$

$$\Rightarrow c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)\Big|_{\rho_0} = \frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}_2)}\left(\ln(\rho_0(\underline{r}_1)\Lambda^3) - \beta u(\underline{r}_1)\right)$$

gilt an der Stelle
der Gleichgewichtsdichte

$$② = \frac{1}{\rho_0(\underline{r}_1)\cancel{\Lambda^3}} \cancel{\Lambda^3}\, \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - \beta \frac{\delta u(\underline{r}_1)}{\delta\rho(\underline{r}_2)}$$

es gilt:

$$\int d\underline{r}_3 \frac{\delta\rho(\underline{r}_1)}{\delta u(\underline{r}_3)} \frac{\delta u(\underline{r}_3)}{\delta\rho(\underline{r}_2)} = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

(Verallgemeinerung der Regel
$$\frac{\partial x}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} = 1$$

setze in diese letzte Relation
die Relationen ① und ② ein

$$\int d\underline{r}_3 \, \overbrace{\beta G(\underline{r}_1, \underline{r}_3)}^{\text{aus } ①} \overbrace{\left(\frac{\beta^{-1}}{\rho(\underline{r}_3)} \delta(\underline{r}_3 - \underline{r}_2) - \beta^{-1} c^{(2)}(\underline{r}_3, \underline{r}_2) \right)}^{\text{aus } ②}$$

$$= \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\frac{G(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho_0(\underline{r}_2)} - \int d\underline{r}_3 \, G(\underline{r}_1, \underline{r}_3) \, c^{(2)}(\underline{r}_3, \underline{r}_2)\Big|_{\rho_0} = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)}$$

exakte Relation zwischen der Dichte-Dichte Korrelationsfunktion und der (Zweiteilchen) direkten Korrelationsfunktion.

→ erlaubt Berechnung von $c^{(2)}$ bei bekanntem G!

umschreiben:

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \Big\langle \overbrace{\sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \sum_{j=1}^{N} \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j)}^{\hat\rho(\underline{r})\hat\rho(\underline{r}')} \Big\rangle$$

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

verbinde das mit Zweiteilchendichte

$$\rho^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') = \Big\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \, \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \Big\rangle$$

man kann zeigen:

$$g(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2) + \rho_0(\underline{r}_1)\,\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)$$

man führt ein:

$$\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2)\Big(\underbrace{h(\underline{r}_1,\underline{r}_2)}_{\text{totale Korrelationsfunktion}}+1\Big)$$

$h=0$: unkorrelierte Systeme

$$\Rightarrow \frac{g(\underline{r}_1,\underline{r}_2)}{\rho_0(\underline{r}_2)} = \Big[\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2) + \rho(\underline{r}_1)\,\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)\Big] \Big/ \rho_0(\underline{r}_2)$$

$$= \frac{1}{\rho_0(\underline{r}_2)}\Big[\rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2)\big(h(\underline{r}_1,\underline{r}_2)+1\big) - \rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2) + \rho(\underline{r}_1)\,\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)\Big]$$

$$= \rho_0(\underline{r}_1)\,h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \cancel{\rho_0(\underline{r}_1)} + \cancel{\rho_0(\underline{r}_1)}$$

$$+ \frac{\rho_0(\underline{r}_1)}{\rho_0(\underline{r}_2)}\, \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

setze dies ein in die exakte Relation zw. $g(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ und $c^{(2)}$

$$\Rightarrow \rho_0(\underline{r}_1)\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) + \cancel{\frac{\rho_0(\underline{r}_1)}{\underbrace{\rho_0(\underline{r}_2)}_{1}}\, \delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)}$$

$$- \rho_0(\underline{r}_1) \int d\underline{r}_3\, \rho_0(\underline{r}_3)\, h(\underline{r}_3,\underline{r}_2)\, c^{(2)}(\underline{r}_3,\underline{r}_2)$$

$$- \rho_0(\underline{r}_1)\, c^{(2)}(\underline{r}_2,\underline{r}_1) = \cancel{\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)}$$

dividiere Gleichung durch $\rho_0(\underline{r}_1)$

$$\Rightarrow \boxed{h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \int d\underline{r}_3\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_3)\, \rho(\underline{r}_3)\, c^{(2)}(\underline{r}_3,\underline{r}_2)}$$

$\Rightarrow$ Ornstein-Zernike Gleichung

(exakt!)

Spezialfall: homogenes Fluid.

$$\rho_0(\underline{r}_3) = \rho_0 = \frac{\langle N \rangle}{V}$$

$$h(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = h(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$
$$c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = c(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

$$h(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - c(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$
$$= \rho_0 \int d\underline{r}_3 \, h(\underline{r}_1 - \underline{r}_3) c(\underline{r}_3 - \underline{r}_2)$$

führe ein: $\hat{h}(\underline{k}) = \int d\underline{r} \, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} h(\underline{r})$ mit $\underline{r} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2$

analog $\hat{c}(\underline{k})$

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

Ornstein-Zernike Gleichung im Fourierraum

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

Fouriertrafo der totalen Korrelationsfkt.

statischer Strukturfaktor

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{r}_i - \underline{r}_j)} \right\rangle$$

meßbar! Röntgen, Neutronen Lichtstreuung

Ornstein-Zernike-Gleich.

$$1-\rho\hat{c}(\underline{k}) = \frac{1}{1+\rho\hat{h}(k)}$$

$$\boxed{1-\rho\hat{c}(k) = \frac{1}{S(\underline{k})}}$$

Zurück zur allgemeinen Form der Ornstein-Zernike-Gl. im Ortsraum

$$h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \underbrace{c(\underline{r}_1,\underline{r}_2)}_{\frac{\beta\,\delta^2 F^{\mathrm{exc}}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)\,\delta\rho(\underline{r}_2)}} = \underbrace{\int d\underline{r}_3\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_3)\,\rho_0(\underline{r}_3)\,c(\underline{r}_3,\underline{r}_2)}$$

Produkt von totalen und direkten Korrelationen zwischen den Teilchen bei $\underline{r}_1$, bei $\underline{r}_2$ und <u>allen</u> anderen Teilchen bei irgendwelchen Orten $\underline{r}_3$ im Raum!

III.7. Wechselwirkungsanteil des Freie-Energie-Funktionals

a) exakter Weg:

unabhängig ~~von~~ von der Form des Wechselwirkungsanteils im Hamiltonian!

(insbesondere: Methode gilt auch für Mehrteilchen-Wechselwirkungen ($n>2$))

„Aufladen" über Dichtepfad

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

wähle linearen Pfad

$$\rho_\alpha(\underline{r}) = \rho_R(\underline{r}) + \alpha(\rho(\underline{r}) - \rho_R(\underline{r}))$$

$\alpha = [0,1]$

Dichteprofil eines "Referenzsystems" (als bekannt vorausgesetzt)

~~Bsp~~: typische Referenzsysteme:

- harte Kugeln
- ideales Gas

1

$$\beta F^{WW}[\rho] = \underbrace{\beta F^{WW}[\rho_R]}_{\substack{\text{Freie Energie} \\ \text{des Referenzsystems}}} + \int_0^1 d\alpha \int d\underline{r}\, (\rho(\underline{r}) - \rho_R(\underline{r})) \cdot c^{(1)}(\underline{r}, [\rho_\alpha])$$

im Prinzip exakt!

aber: man braucht $c^{(1)}$ für jeden Wegabschnitt $\rho_\alpha(\underline{r})$

b) Exakter Weg für Systeme mit Paar-Wechselwirkung

Bedingung:

$$H^{WW} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} v(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$$

Dann gilt

zu zeigen über direkte Ableitung der Zustandssumme

$$\underbrace{\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta v(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}}_{\frac{\delta F^{WW}[\rho]}{\delta v(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}} = \frac{1}{2} \underbrace{\rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2)\left(h(\underline{r}_1, \underline{r}_2) + 1\right)}_{\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}$$