

Whe  $\left. \frac{\delta \Omega[g]}{\delta g(x)} \right|_{g_0(x)} = 0$

$\Omega_{eq} = -\frac{1}{3} \ln Z$

$g_0$        $g$

-??

mit  $\Omega[g] = \overline{F^{tot}}[g] + \overline{F^{int}}[g] + \int dx (\phi_{ext}(x) - \mu)$

$\left( \frac{1}{3} \int dx g(x) (\ln(\beta g(x)) - 1) \right)$

$$\Rightarrow g_0(x) = \frac{1}{3} \exp \left[ \beta (\mu - \phi_{ext}(x)) - \beta \frac{\delta \overline{F^{int}}[g]}{\delta g(x)} \right]$$

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

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

$$g = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle$$

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

Variationsableitung  
von  $\rho_0$  nach  $u$   
Diesem Hierarchie  
von  
Dichte-Dichte-  
Korrelationsfunktion!

Außerdem: 2 Hierarchie  
→ Variationsableitung von  $F^{MM}[\rho]$  nach  $\rho(\underline{r})$

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

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

Zweitfunktion - direkte Korrelationsfunktion

(beachte: Bei der Variation der Leistung wird nicht vorausgesetzt, dass das System im Gleichgewicht ist)

$$C^{(n)}(\underline{r}, r', r'', \dots, r^n) = - \beta \frac{\delta^n \langle W \rangle}{\delta g(\underline{r}) \dots \delta g(r^n)}$$

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

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

betrachte Gleichgewichtssituation:  $\beta(\mu - \phi_{\text{ext}}) = \beta \frac{\delta \langle W \rangle}{\delta g(\underline{r})} \Big|_{g_0}$

benutze:  $g_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} \circ$

$$\Rightarrow C^{(1)}(\underline{r}; g_0) = \ln(g_0(\underline{r}) \lambda^3) - \beta(\mu - \phi_{\text{ext}}(\underline{r}))$$

verbinde dies mit (\*)

$$C^{(2)}(\underline{r}, r') \Big|_{g_0} = \frac{\delta}{\delta g(r')} \left[ \ln(g_0(\underline{r}) \lambda^3) - \beta \mu \right]$$

$$c^{(2)}(\underline{n}, \underline{n}'; \beta_0) = \frac{1}{g_0(\underline{n})} \delta(\underline{n} - \underline{n}') - \beta \left. \frac{\delta u(\underline{n})}{\delta g(\underline{n}')} \right|_{\beta_0}$$

Erinnerung:

$$g(\underline{n}, \underline{n}') = -\beta^{-1} \frac{\delta^2 \Omega_{\text{eq}}}{\delta u(\underline{n}) \delta u(\underline{n}')} = \beta^{-1} \frac{\delta g_0(\underline{n})}{\delta u(\underline{n}')}$$

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

$$(**) \int d\underline{n}'' \frac{\delta g(\underline{n})}{\delta u(\underline{n}'')} \frac{\delta u(\underline{n}'')}{\delta g(\underline{n}')} = \delta(\underline{n} - \underline{n}')$$

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

Werte **(\*\*)** an der Stelle  $\beta = \beta_0$  aus

$$\int d\underline{r}'' \beta g(\underline{r}, \underline{r}'') \left[ \frac{\beta^{-1}}{g(\underline{r}'')} d(\underline{r}'' - \underline{r}') - \beta^{-1} c^{(2)}(\underline{r}'', \underline{r}') \right] = d(\underline{r} - \underline{r}')$$

$$\Rightarrow \frac{g(\underline{r}, \underline{r}')}{g(\underline{r}')} - \int d\underline{r}'' g(\underline{r}, \underline{r}'') c^{(2)}(\underline{r}'', \underline{r}') = d(\underline{r} - \underline{r}')$$

Lieft exakte Verbindung zwischen  
Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion  $g$  und  
der direkten Korrelationen  $c^{(2)}$

Umschreiben  $\rightarrow$  Zweipolendieck

$$g(\underline{r}, \underline{r}') = g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')$$

$$- \rho_0(\underline{r}) \rho_0(\underline{r}') + \rho_0(\underline{r}) d(\underline{r} - \underline{r}')$$

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

Paar-Korrelationsfkt.

$$+ \rho_0(\underline{r}) d(\underline{r} - \underline{r}')$$

$$= g_0(\underline{r}) g_0(\underline{r}') h(\underline{r}, \underline{r}') + g_0(\underline{r}) d(\underline{r}, \underline{r}') \quad \text{totale Konduktivität}$$

$$\Rightarrow \frac{g(\underline{r}, \underline{r}')}{g_0(\underline{r})} = g_0(\underline{r}) h(\underline{r}, \underline{r}') + \cancel{g_0(\underline{r})} d(\underline{r}, \underline{r}')$$

Einsetzen in die exakte Relation

$$\rightarrow h(\underline{r}, \underline{r}') = c^{(z)}(\underline{r}, \underline{r}') = \int d\underline{r}'' h(\underline{r}, \underline{r}'') g_0(\underline{r}'') c^{(z)}(\underline{r}'', \underline{r}')$$

Ordnung-Zerstoerung - Gleichung (Exakt!)

Bemerkung:

Betrachte speziell <sup>räumlich</sup> homogenes

System

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

Transition invarianz:

$$C^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}') \rightarrow C^{(2)}(\underline{r} - \underline{r}')$$

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

$\Rightarrow$  Ansatz-Zerlegung Gleichg.

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

Integral wird zum Faltungsintegral!

$\rightarrow$  mache Fouriertransformation

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

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

analog für  $C^{(2)}$  und benutze

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

Ansatz-Zerlegung-Gleichg.  
im Fourieraum

noch einfacher (isotropes System)

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

mit  $K = |K|$

$$\tilde{h}(k) - \tilde{c}(k) = g \tilde{h}(k) \tilde{c}(k)$$

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

$$\tilde{S}(k) = 1 + g \tilde{h}(k)$$

(eng verknüpft mit der Strukturintensität  $I(k)$   
in einem <sup>totalen</sup> Korrelations-, Verteilungs-, Längskorrelationsraum)

Verknüpfe dies mit der Ornstein-Zernike-

Gleichung

$$\Rightarrow 1 + g \tilde{h}(k) = \frac{1}{1 - g \tilde{c}(k)} \quad \text{erwart!}$$

$$\Leftrightarrow \tilde{S}(k) = \frac{1}{1 - g \tilde{c}(k)} \quad !!$$



Im Prinzip kann man also durch genaues Messen  
 von  $\xi(k)$  die Funktion  $\zeta(k)$  gewinnen und dann  
 durch Fourier-Transformations die  
 Zweifeldern-dichte Korrelationsfunktion  $\xi^{(2)}(r-r')$   
 berechnen.

$$\xi^{(2)}(r, r') = - \left( \frac{\delta^2 + \text{un} \xi J}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \right)$$

Beachte außerdem:

Anstein und Zwickel haben die Gleichung nicht  
 über DFT hergeleitet, sondern "einfach" vorgegeben, um  
 das Verhalten von  $S(k)$  direkt am kritischen Punkt einer  
 Flüssigkeit zu beschreiben!

### III.7. Wechselwirkungspunkt des Tric-Energie- Funktionals

- a) exakter Weg, unabhängig vom konkreten Wechselwirkungspotential  
 "Aufladen" über Dichtefeld

benutzt:  $C^{(1)}(\underline{r}) = -\beta \frac{\int F^{ww} [p]}{dp(\underline{r})}$

wähle linearen Pfad:

$$p_\alpha(\underline{r}) = p_{\text{ref}}(\underline{r}) + \alpha (p(\underline{r}) - p_{\text{ref}}(\underline{r}))$$

$\Delta p(\underline{r})$

bekanntes  
Druck eines  
Referenz-  
systems

$$\alpha = 0 : p_\alpha(\underline{r}) = p_{\text{ref}}(\underline{r})$$

$$\alpha = 1 : p_\alpha(\underline{r}) = p(\underline{r})$$

$$\beta F^{ww} [g] = \beta F^{ww} [p_{\text{ref}}]$$

Freie Energie des Referenzsystems

$$+ \int_0^1 d\alpha \int d\underline{r} \Delta p(\underline{r}) C^{(1)}(\underline{r}; p_\alpha)$$

Exakt!

(s.z.B.  
R. Evans, *Advances in Physics*  
1979)

in der Praxis zu schwierig!

(man braucht im Integral  
die Funktion  $C^{(1)}$  als Funktion der  
Dichte  $\rho(z)$  !

Beachte:

Ein solcher "Aufladeprozess" kann auch  
mit Hilfe der Funktion  $C^{(2)}(t, t'; [p])$   
formuliert werden; das macht das Problem  
jedoch nicht einfacher!

Aber:

man kann die Ausdrücke als  
Ausgangspunkt für Störungstheorie nehmen!