Wh.:

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

Dichtefunktionale als Erzeugende von Korrelationsfunktion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\vdots$$

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

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

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

benutze: $$G(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \langle \hat\rho(\underline{r}_1)\hat\rho(\underline{r}_2)\rangle - \underbrace{\langle\hat\rho(\underline{r}_1)\rangle}_{\rho_0(\underline{r}_1)}\underbrace{\langle\hat\rho(\underline{r}_2)\rangle}_{\rho_0(\underline{r}_2)}$$

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

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

setze ein:

$$\rho_0(\underline{r}_1) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta u(\underline{r}_1) + c^{(1)}(\underline{r}_1)}\Big|_{\rho_0}$$

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

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

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

Umschreiben:

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

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

verbinde das mit Zweiteilchendichte

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

man kann zeigen:

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

man führt ein:

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

$h = 0$: unkorreliertes System

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

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

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

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

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

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

$$\underbrace{}_{1}$$

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

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

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 Streuung

Ornstein-Zernike-Gleichung

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

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

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

$$h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \underbrace{c(\underline{r}_1,\underline{r}_2)}_{\frac{\beta\,\delta^2 F^{\text{exc}}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}_1)\,\delta\rho(\underline{r}_2)}} = \underbrace{\int d\underline{r}_3\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_3)\,\rho_0(\underline{r}_3)\,c(\underline{r}_3,\underline{r}_2)}_{\text{Produkt von totalen und direkten Korrelationen zwischen den Teilchen bei } \underline{r}_1 \text{, bei } \underline{r}_2 \text{ und } \underline{\text{allen}} \text{ anderen Teilchen bei irgendwelchen Orten } \underline{r}_3 \text{ im Raum!}}$$

II.7. Wechselwirkungspotential 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

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

$\alpha = [0,1]$

ρ_R: Dichteprofil eines "Referenzsystems" (als bekannt vorausgesetzt)

~~Bsp~~: typische Referenzsysteme

- Harte Kugeln
- ideales Gas

1

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

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

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