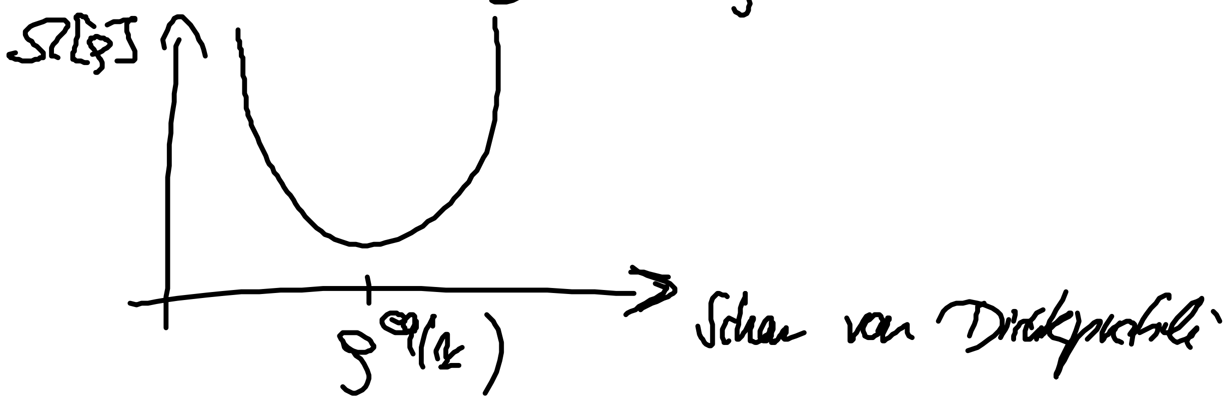
Wh.:

Zentrale Größe der (klass.) DFT

$$\rho^{eq}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \right\rangle$$

Bestimmung:
aus

$$\left.\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right|_{\rho^{eq}} = 0$$



V.2. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

Zeige nun: Wir können über das Funktional zwei verschiedene Hierarchien von Korrelationsfunktionen definieren und exakte Relationen zw. den Hierarchien finden!

definiere zunächst:

$$u(\underline{r}) = \underset{\text{chem. Potential}}{\mu} - \underset{\text{externes Potential}}{\phi^{ext}(\underline{r})}$$

(Hintergrund: Das Dichtefunktional Ω hat einen Beitrag der Form $\int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})(\phi^{ext}(\underline{r}) - \mu)$)

Wir hatten bereits gesehen:

$$\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta u(\underline{r})} = \frac{\delta}{\delta u(r)}\left(-k_BT \ln Z_{GK}\right)$$

$$\boxed{\Omega^{eq} = \Omega[\rho^{eq}]}$$

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N\, e^{-\beta H^{int} - \beta H^{ext}}$$

$$= \dots = -\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle = -\rho^{eq}(\underline{r})$$

(siehe V.1)

2. Ableitung:

$$\frac{\delta \Omega^{eq}}{\delta u(\underline{r})\, \delta(u(\underline{r}'))} = -\frac{\delta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}{\delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')}\left(\frac{1}{Z_{GK}} \sum_N \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \dots \hat{\rho}(\underline{r})\right)$$

Produktregel

$$= \frac{1}{Z_{GK}^2} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \dots \hat{\rho}(\underline{r}) \right)$$

$$- \frac{1}{Z_{GK}} \left(\sum_{N=0} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \; \hat{\rho}(\underline{r}') \hat{\rho}(\underline{r}) \right)$$

$$= -\beta \left(\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \right)$$

$$= -\beta \left(\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \rho^{eq}(\underline{r}) \rho^{eq}(\underline{r}') \right)$$

Dichte–Dichte–Korrelationsfunktion !

Analog kann man höhere Dichte–Dichte–Korrelation bestimmen

z.B. $\frac{\delta^3 \Omega^{eq}}{\delta u(\underline{r}) \delta u(\underline{r}') \delta u(\underline{r}'')} = \dots$

$\Rightarrow$ 1. Hierarchie von (Dichte-) Korrelationen !

Erinnerung: (s. Diskussion des Strukturfaktors in Flüssigkeit)

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

$$= \underbrace{\rho^{(2)}}_{\text{Zweiteilchendichte}}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) - \rho^{eq}(\underline{r}_1)\rho^{eq}(\underline{r}_2) + \rho^{eq}(\underline{r}_1)\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)$$

und: $\rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \rho^{eq}(\underline{r}_1)\rho^{eq}(\underline{r}_2)\, g(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ Paar-

und: $g(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = 1 + h(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ Korrelationsfkt

schließlich: (in homogenen Fluiden)

$$S(q) \sim \int d\underline{r}\, e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}}\, h(\underline{r}) + 1$$

Die 2. Hierarchie von Korrelationsfunktionen ergibt sich durch Ableitung des sog. Wechselwirkungsanteils vom Funktional Ω

Erinnerung:

$$\Omega[\rho] = \underbrace{F^{id}}_{\text{idealer Anteil}}[\rho] + F^{ww}[\rho] + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \underbrace{(\phi^{ext} - \mu)}_{u(\underline{r})}$$

$\Rightarrow$ Betrachte $\mathcal{F}^{\mathrm{exc}}[\rho]$ als erzeugendes Funktional

definiere:

$$c^{(1)}(\underline{r}_1) = -\frac{\delta\left(\beta \mathcal{F}^{\mathrm{exc}}[\rho]\right)}{\delta \rho(\underline{r}_1)}$$

$$= c^{(1)}(\underline{r}_1, [\rho])$$ Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion

Erinnerung:
Euler-Lagrange-Gl. für die Gleichgewichtsdichte

$$\rho^{eq}(\underline{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta(\mu - \phi^{ext}(\underline{r})) + \underbrace{\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{\mathrm{exc}}}{\delta \rho}}_{c^{(1)}(\underline{r})|_{\rho^{eq}}}}$$

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

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

(Zweiteilchen-) direkte Korrelationsfunktion

$$c^{(n)}(\underline{r}_1, \ldots, \underline{r}_n) = -\frac{\delta^n \left(\beta \mathcal{F}^{ww}[\rho]\right)}{d\rho(\underline{r}_1) \ldots d\rho(\underline{r}_n)}$$

$\longrightarrow$ 2. Hierarchie von Korrelationsfunktionen!

Verbindung der beiden Hierarchien

(auf der 2-Teilchen-Ebene)

Benutze:

i) $G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \beta^{-1} \dfrac{d\rho^{eq}(\underline{r}_1)}{\delta u(\underline{r}_2)}$

ii) $c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \dfrac{d c^{(1)}(\underline{r}_1)}{d\rho(\underline{r}_2)}$

Betrachte Gleichgewichtssituation:

d.h. benutze Euler-Lagrange-Gl.: $\rho^{eq}(\underline{r}_1) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta u(\underline{r}_1) + c^{(1)}(\underline{r}_1)}$

$\Longleftrightarrow c^{(1)}(\underline{r}_1) = (\ln \lambda^3 \rho^{eq}(\underline{r}_1) - \beta u(\underline{r}_1))$

Einsetzen in die Relation ii)

$$\to C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)\Big|_{eq}$$

$$= \left(\frac{1}{\rho(\underline{r}_1)} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - \beta \frac{\delta u(\underline{r}_1)}{\delta \rho(\underline{r}_2)} \right)\Bigg|_{eq}$$

Benutze schließlich:

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

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

Einsetzen:

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

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

$$\Leftrightarrow \frac{G(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{\rho(\underline{r}_2)} - \int d\underline{r}_3 \, G(\underline{r}_1, \underline{r}_3) c^{(2)}(\underline{r}_3, \underline{r}_2) = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

exakte Relation!

noch etwas umschreiben:

benutze:

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

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

Einsetzen:

$$\rho^{eq}(\underline{r}_1) h(\underline{r}_1, \underline{r}_2) + \cancel{\delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)} - \rho^{eq}(\underline{r}_1) \int d\underline{r}_3 \, \rho^{eq}(\underline{r}_3) h(\underline{r}_3, \underline{r}_1) c^{(2)}(\underline{r}_3, \underline{r}_2) - \rho^{eq}(\underline{r}_1) c^{(2)}(\underline{r}_2, \underline{r}_1) \stackrel{!}{=} \cancel{\delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)} \quad \Big/ : \rho(\underline{r}_1)$$

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

Ornstein-Zernike-Gleichung
(OZ)

exakt!

<u>Bemerkungen</u>:

- DFT liefert also nachträgl. Beweis für die ~~Gl~~ Gültigkeit der OZ-Gleichung, die von Ornstein und Zernike zu Beginn des 20. Jahrhunderts <u>vorgeschlagen</u> wurde!

- Wofür ist die OZ-Gleichung praktisch gut?

  Häufig ist man interessiert an
  $h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) \longrightarrow$ Paarkorrelationsfunktion; Strukturfaktor (Streuexperiment)

Die OZ-Gleichung liefert exakten Zusammenhang zu $c(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$. Diese kann man theoretisch häufig besser beschreiben!

- Betrachte speziell homogenes Fluid (d.h. $\rho^{eq}(\underline{r}_1) = \rho$)

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

OZ-Gleichung:

$$h(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - c(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

$$= \rho \underbrace{\int d\underline{r}_3\, h(\underline{r}_1 - \underline{r}_3)\, c(\underline{r}_3 - \underline{r}_2)}_{\text{Faltungsintegral!}}$$

$\Rightarrow$ Es bietet sich an, eine Fouriertransformation zu machen

Ergebnis: $\boxed{\hat{h}(\underline{q}) - \hat{c}(\underline{q}) = \rho\, \hat{h}(\underline{q})\, \hat{c}(\underline{q})}$

Verbindung zum Strukturfaktor $S(\underline{q}) = 1 + \rho \hat{h}(\underline{q})$

Einsetzen:

$$\underbrace{S(q)}_{1+\rho\hat{h}(q)} = \frac{1}{1-\rho\hat{c}(q)}$$

Aber:
Meistens kennt man $\hat{c}(q)$ bzw $c(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ nicht exakt, sondern nur genähert!

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

$\hookrightarrow$ Integralgleichungsmethoden

V. 3. Wechselwirkungsanteil der Freien Energie

a) Exakter Ausdruck, der unabhängig von der Form des Wechselwirkungspotentials in H ist!

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

wähle linearen Pfad im Raum der Dichten.

$$\rho_\alpha(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r}) + \alpha\,(\underbrace{\rho(\underline{r}) - \rho_0(\underline{r})}_{\Delta\rho(\underline{r})})$$

$\alpha \in [0,1]$

α ist „Aufladparameter"

$$\Rightarrow \beta F^{ww}[\rho] = \underbrace{\beta F^{ww}[\rho_0]}_{\text{wird als bekannt vorausgesetzt}}$$

$$+ \int_0^1 d\alpha \int d\underline{r}\ \Delta\rho(\underline{r})\, c^{(1)}(\underline{r}, [\rho_\alpha])$$

man braucht also $c^{(1)}$ als

Funktional der Dichte $\rho_\alpha(\underline{r})$!

$\rightarrow$ Unhandlich!

b) Exakter Ausdruck für Systeme mit Paarwechselwirkung

also $H^{ww} = \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j\neq i} u(r_{ij})$

definiere: $u(r,\lambda) = u_0(r) + \lambda \, \Delta u(r)$

mit $\lambda = 0$ "Referenzsystem" (z.B. Harte Kugeln)

$\lambda = 1$ volle Wechselwirkung!

Es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$F^{ww}[\rho] = \underbrace{F_0^{ww}[\rho]}_{\text{Anteil des Systems mit } u_0(r)} + \frac{1}{2}\int_0^1 d\lambda \int dr_1 \int dr_2 \, \rho(r_1)\rho(r_2) \, \Delta u(r_1, r_2) \, g(r_1, r_2; \lambda)$$

mit $g(r_1, r_2, \lambda)$:

Paarkorrelationsfunktion eines Systems mit Potential $u(r,\lambda)$

$\lambda \in [0,1]$!

<u>Meanfield - Näherung</u>:

$g(r_1, r_2, \lambda) = 1$

allgemein:
$g(r) = 1 + h(r)$

vernachlässige alle Korrelationseffekte

$$\Rightarrow F^{ww}[\rho] = F_0^{ww}[\rho] + \frac{1}{2}\int dr_1 \int dr_2 \, \rho(r_1)\rho(r_2) \cdot \Delta u(r_1, r_2)$$