

Nh:

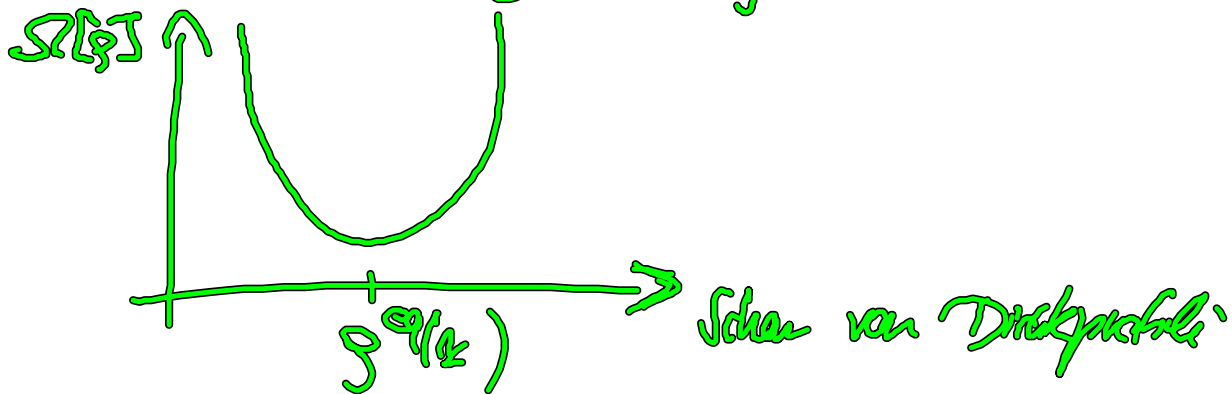
Zentrale Größe der (Mass.) DFT

$$g^q(x) = \left\langle \sum_{i=1}^N d(x - x_i) \right\rangle$$

Bestimmung:

aus

$$\frac{\delta \Omega[g]}{\delta g(x)} \Big|_{g^q} = 0$$



V.2. Druckpotential als Erzeugende von Kondensationsfunktionen

Zeig nun: Wir können über das Potential
zwei verschiedene Hierarchien von Kondensations-
funktionen definieren und exakte Relationen
zw. den Hierarchien finden!

definiert zunächst:

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

chem. Potential
externes Potential

(Hintergrund: Das Dickenkondensat Ω hat einen Betrag der Form $\int d\underline{r} g(\underline{r}) (\phi^{\text{ext}}(\underline{r}) - \mu)$)

Wie hatten bereits gesehen.

$$\frac{\delta \Omega^{\text{eq}}}{\delta u(\underline{r})} = \frac{\delta}{\delta u(\underline{r})} (-k_B T \ln Z_{GR})$$

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

$\Omega^{\text{eq}} = \Omega[g^{\text{eq}}]$

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

(siehe D.1)

2. Ableitung:

$$\frac{\delta \Omega^{\text{eq}}}{\delta u(\underline{r}) \delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta \langle \hat{g}(\underline{r}) \rangle}{\delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')} \left(\frac{1}{Z_{GR}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta \mu} \Lambda^3}{\lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \dots \hat{g}(\underline{r}) \right)$$

Produktregel

$$= \frac{1}{Z_{GR}^2} \frac{dZ_{GR}}{d\mu(\mu')} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \dots \hat{\rho}(\mu) \right)$$

$$= \frac{1}{Z_{GR}^2} \left(\sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\mu N}}{13} \right)^N \left(\int d\mu_1 - \int d\mu_2 \hat{\rho}(\mu') \rho(\mu) \right) \right)$$

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

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

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion!

Analog kann man höhere Dichte-Dichte-Korrelationen bestimmen
z.B. $\frac{\delta^3 Z_{GR}}{\delta \mu(\mu) \delta \mu(\mu') \delta \mu(\mu'')} \dots$

⇒ 1. Hierarchie von
(Dichte-) Korrelationen!

Erinnerung: (s. Diskussion der Struktur des 13
Flüssigkeit)

$$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle - \rho^{\text{eq}}(\underline{r}_1) \rho^{\text{eq}}(\underline{r}_2) \\ = \underbrace{\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}_{\text{Zweifachkorrektur}} - \rho^{\text{eq}}(\underline{r}_1) \rho^{\text{eq}}(\underline{r}_2) + \rho^{\text{eq}}(\underline{r}_1) \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

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

und: $g(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = 1 + h(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ Paar-Korrelations-fkt

Schlieflich: (in homogenen
Fluide)

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

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

Erinnerung:

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

→ Betrachte $F^{klm} [g]$ als erzeugendes Funktional

definiere:

$$C^{(1)}(\underline{x}_1) = - \frac{\delta (F^{klm} [g])}{\delta g(\underline{x}_1)}$$

$$= C^{(1)}(\underline{x}_1, [g])$$

Erwartungswert
der 1. Korrelationsfunktion!

Erinnere:

Euler-Lagrange-Gl. für die Gleichgewichtsdichte

$$g^{eq}(\underline{x}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta(\mu - \phi^{eq}(\underline{x})) + \beta \frac{\delta F^{klm}}{\delta g(\underline{x})} \Big|_{g^{eq}}}$$

$$C^{(2)}(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \frac{\delta C^{(1)}(\underline{x}_1, [g])}{\delta g(\underline{x}_2)}$$

$$= - \frac{\delta^2 (F^{klm} [g])}{\delta g(\underline{x}_1) \delta g(\underline{x}_2)}$$

(Zweifunktions-) der 2. Korrelationsfunktion!

$$C^{(n)}(\underline{u}_1, \dots, \underline{u}_n) = \frac{-\delta^n(\beta \Gamma^{uv}[\rho])}{d\rho(u_1) \dots d\rho(u_n)}$$

→ 2. Hierarchie von Korrelationsfunktionen!

Verbindung der beiden Hierarchien:

(auf der 2-Feldern-Ebene)

Benutze:

$$i) \quad G(u_1, u_2) = \beta^{-1} \frac{d\rho^{\text{eq}}(u_1)}{du(u_2)}$$

$$ii) \quad C^{(2)}(u_1, u_2) = \frac{dC^{(1)}(u_1)}{d\rho(u_2)}$$

Beachte Gleichgewichtssituation:

d.h. benutze Euler-Lagrange-Gl.:

$$\delta \int dt \int d^3x \left[\frac{1}{2} \dot{e}^2 - \beta u(u) + C^{\text{eq}}(u) \right]$$

$$\Leftrightarrow C^{\text{eq}}(u) = \left(\ln \lambda^3 \rho^{\text{eq}}(u) - \beta u(u) \right)$$

Einsetzen in die Relation ii)

$$\rightarrow C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \Big|_{eq} = \left(\frac{1}{g(\underline{r}_1)} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - \beta \frac{du(\underline{r}_1)}{dg(\underline{r}_2)} \right) \Big|_{eq}$$

Benutze schließlich:

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

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

Einsetzen:

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

$$\Leftrightarrow \frac{g(\underline{n}_1, \underline{n}_2)}{g(\underline{n}_2)} = \int d\underline{n}_3 g(\underline{n}_1, \underline{n}_3) c^{(2)}(\underline{n}_3, \underline{n}_2) = d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2)$$

exakte Relation!

noch etwas umschreiben:

benutze:

$$g(\underline{n}_1, \underline{n}_2) = g^{(2)}(\underline{n}_1, \underline{n}_2) - g^{(1)}(\underline{n}_1)g^{(1)}(\underline{n}_2) + g^{(1)}(\underline{n}_1)d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2) = g^{(1)}(\underline{n}_1)g^{(1)}(\underline{n}_2)h(\underline{n}_1, \underline{n}_2) + g^{(1)}(\underline{n}_1)d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2)$$

Einsetzen:

$$g^{(1)}(\underline{n}_1)h(\underline{n}_1, \underline{n}_2) + \cancel{d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2)} - g^{(1)}(\underline{n}_1) \int d\underline{n}_3 g^{(1)}(\underline{n}_3)h(\underline{n}_3, \underline{n}_1)c^{(2)}(\underline{n}_3, \underline{n}_2) - g^{(1)}(\underline{n}_1)c^{(2)}(\underline{n}_2, \underline{n}_1) \stackrel{!}{=} \cancel{d(\underline{n}_1 - \underline{n}_2)} / : g^{(1)}(\underline{n}_1)$$

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

$$= \int d\underline{n}_3 g^{\otimes 3}(\underline{n}_3) h(\underline{N}_1, \underline{n}_3) \cdot c(\underline{n}_3, \underline{N}_2)$$

Onstein-Zentrale-Gleichung
(OE)

exakt!

Bemerkungen:

• DFT liefert also ^{nachträgl.} Beweis für die ~~g~~ Gültigkeit der OE-Gleichung, die von Onstein und Zentrale zu Beginn des 20. Jahrhunderts vorgeschlagen wurde!

• Wofür ist die OE-Gleichung praktisch gut?

Häufig ist man interessiert an

$h(\underline{N}_1, \underline{N}_2) \longrightarrow$ Paarkorrelationsfunktion:
Sukzessfaktor (Shaw experiment)

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

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

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

$$\neq$$

OZ-Gleichung:

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

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

⇒ Es bietet sich an, eine Fouriertransformation
zu machen

Ergebnis:

$$\hat{h}(q) - \hat{C}(q) = \rho \hat{h}(q) \hat{C}(q)$$

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

Einsetzen:

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

Aber:

Meistens kennt man $\tilde{c}(q)$ bzw. $C(N_1, N_2)$ nicht exakt, sondern nur geteilt!

↳ Integralgleichungsmethoden

denn $C(N_1, N_2) \approx \frac{\int \mathcal{F}^{(N)}[p]}{d\rho(N_1) d\rho(N_2)}$

V.3. Wechselwirkanteil der freien Energie

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

benutze:

$$C^{(A)}(N) = -\beta \frac{\int \mathcal{F}^{(N)}[p]}{d\rho(N)}$$

Wähle linearen Pfad im Raum der Dichte.

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

$\alpha \in [0, 1]$
 α ist „Aufbauparameter“

$$\Rightarrow \beta T^{WW}[\rho] = \beta T^{WW}[\rho_0] + \int_0^1 d\alpha \int d\underline{r} \Delta \rho(\underline{r}) c^{(1)}(\underline{r}, [\rho_\alpha])$$

1 wird als bekannt vorausgesetzt

man braucht also $c^{(1)}$ als
Funktional der Dichte $\rho(\underline{r})$!

→ unhandlich!

b) Exakter Ausdruck für
Systeme mit Paarwechselwirkungen

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

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

mit $\lambda = 0$ "Polarsystem" (ZB hat keine)
 $\lambda = 1$ volle Wechselwirkung!

Es ergibt sich folgende Ausdruck:

$$F^{WW}[\rho] = F_0^{WW}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \Delta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Anteil des Systems mit $u_0(r)$

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

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

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

Mean field - Näherung:

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

vernachlässige alle Korrelationseffekte.

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

$$\Rightarrow F^{WW}[\rho] = F_0^{WW}[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \Delta u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$