III. 6. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

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

betrachte zunächst $\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(r)}$ ← Dichtefunktional im Gleichgewicht (≙ an der Stelle der Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\underline{r})$)

Zeige: $\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(r)} = -\rho_0(\underline{r}) = -\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$ mit $\hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$

Beweis:

$$\Omega[\rho_0] = \underbrace{\Omega}_{\text{grosskanon. Freie Energie (im Gleichgewicht)}} = -k_BT \ln Z_{GK}$$

$$= -k_BT \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta(\underbrace{H_{pot}}_{\text{potentieller Anteil des Hamiltonians}} - \mu N)}$$

benutze: $H_{pot} - \mu N = \underbrace{V}_{\text{Wechselwirkung}} + \sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i) - \mu \underbrace{N}_{\sum_{i=1}^{N} 1}$

$$= V + \int d\underline{r} \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \left[\phi^{ext}(\underline{r}) - \mu \right]$$

$$= V + \int d\underline{r} \, \hat{\rho}(\underline{r}) \underbrace{(\phi^{ext}(\underline{r}) - \mu)}_{-u(\underline{r})}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Omega[\rho_0] = -k_BT \ln \overbrace{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta V + \beta \int d\underline{r}' \hat{\rho}(\underline{r}') u(\underline{r}')}}^{Z_{GK}}}$$

man sieht die explizite Abhängigkeit von $u(\underline{r})$!

$$\frac{\delta \Omega}{\delta u(\underline{r})} = -k_BT \frac{1}{Z_{GK}} \underbrace{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta V + \beta \int d\underline{r}' \hat{\rho}(\underline{r}') u(\underline{r}')} \cdot \underbrace{\beta \int d\underline{r}'' \hat{\rho}(\underline{r}'') \underbrace{\frac{\delta u(\underline{r}'')}{\delta u(\underline{r})}}_{\delta(\underline{r} - \underline{r}'')}}_{\beta \hat{\rho}(\underline{r})}}_{\frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r})}}$$

$$= -k_B T \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{\cdots} \quad \beta \hat{\rho}(\underline{r})$$

Benutze Definition eines Mittelwerts im grosskanon. Ensemble

$$\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})} = -\overbrace{k_B T \beta}^{1} \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle_{GK} = -\rho_0(\underline{r}) \qquad (*) \qquad \text{q.e.d.}$$

Fazit:

Die Ableitung von $\Omega[\rho_0]$ nach dem verallgemeinerten externen Feld $u(\underline{r}) = \mu - \Phi_{ext}(\underline{r})$ <u>erzeugt</u> also gerade die Gleichgewichtsdichte!

Betrachte nun die 2. Ableitung:

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r}) \, \delta u(\underline{r}')} \overset{(*)}{=} -\frac{\delta \rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}{\delta u(\underline{r}')}$$

$$= -\frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')} \left(\frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta V + \beta \int d\underline{r}'' \hat{\rho}(\underline{r}'') u(\underline{r}'')} \, \hat{\rho}(\underline{r}) \right)$$

Quotientenregel!

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

$$- \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, \hat{\rho}(\underline{r}) \underbrace{\frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')} e^{-\beta V + \beta \int d\underline{r}'' \hat{\rho}(\underline{r}'') u(\underline{r}'')}}$$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')}}_{\substack{\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \\ \text{siehe Herleitung von } (*)}} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \ldots \ldots \hat{\rho}(\underline{r})}_{\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}$$

siehe Herleitung (*)

$$- \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, \hat{\rho}(\underline{r}) \cdot \beta \hat{\rho}(\underline{r}')$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\delta u(\underline{r}')} = \beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}')\rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r})\rangle - \beta \langle \hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle} \quad (**)$$

Umschreiben mit Hilfe der folgenden Korrelationsfunktionen (Definition!)

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

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

$$= \underbrace{\langle \hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle}_{\text{Mittelwert des Produkts}} - \underbrace{\langle \hat{\rho}(\underline{r})\rangle\langle \hat{\rho}(\underline{r}')\rangle}_{\text{Produkt der Mittelwerte}}$$

typische Form einer Korrelationsfunktion!

Kombiniere mit (**):

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\delta u(\underline{r}')} = -\beta\, G(\underline{r},\underline{r}') \overset{(*)}{=} -\frac{\delta \rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')}}$$

Weitere, damit zusammenhängende Korrelationsfunktion...

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

man kann zeigen:

$$G(\underline{r},\underline{r}') = \rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') - \overbrace{\rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}')}^{\langle\hat{\rho}(\underline{r})\rangle\,\langle\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle} + \underbrace{\rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')}$$

resultiert aus den Terme mit $i=j$ in der Definition von G!!

denn: $\left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\,\delta(\underline{r}'-\underline{r}_i)\right\rangle$

benutze $f(x)\,\delta(x-c) = f(c)\,\delta(x-c)$

hier: $x \hat{=} \underline{r}_i$, $c \hat{=} \underline{r}'$

unabh. von der Konfiguration!

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

$$= \delta(\underline{r}-\underline{r}') \Big\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}'-\underline{r}_i) \Big\rangle = \delta(\underline{r}-\underline{r}')\,\rho_0(\underline{r}')$$

man definiert außerdem:

Paar-Korrelationsfkt. / totale Korrelationsfkt.

$$\rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}')\, g(\underline{r},\underline{r}') = \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}')\big(h(\underline{r},\underline{r}')+1\big)$$

$\Rightarrow$ Dann folgt:

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

$$= \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}')\big(h(\underline{r},\underline{r}')+1\big) - \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}') + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$= \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}')\,h(\underline{r},\underline{r}') + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

Ergebnis aus diesen Betrachtungen:

Ableitung von $\Omega[\rho_0]$ nach dem Feld $u(\underline{r})$ erzeugt Dichte-Korrelation!

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

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\,\delta u(\underline{r}')} = -\beta\, G(\underline{r},\underline{r}') = -\beta\Big(\langle \hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle - \langle\hat{\rho}(\underline{r})\rangle\langle\hat{\rho}(\underline{r}')\rangle\Big)$$

enthält Terme der Form:

$$\frac{\delta^3 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\,\delta u(\underline{r}')\,\delta u(\underline{r}'')} = \ldots \langle \hat{\rho}(\underline{r})\hat{\rho}(\underline{r}')\hat{\rho}(\underline{r}'')\rangle$$

$\Rightarrow$ $\Omega[\rho_0]$ ist also "Erzeugende" von Dichte-Korrelation (Hierarchie!)

Neben $\Omega[\rho_0]$ ist auch der Wechselwirkungsanteil des Funktionals der Freien Energie $\overbrace{}^{F^{ww}[\rho]}$ eine Erzeugende!

definiere:

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

i.A. Funktional der Dichte!

Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion

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

Zweiteilchen-direkte Korrelationsfunktion

$\vdots$

$$c^{(n)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2,\dots,\underline{r}_n) = -\frac{\delta^n(\beta F^{ww}[\rho])}{\delta\rho(\underline{r}_1)\dots\delta\rho(\underline{r}_n)}$$

Ableitungen von $F^{ww}[\rho]$ erzeugen also eine Hierarchie von direkten Korrelationsfunktionen

Die Definitionen gelten für beliebige Dichteverteilungen, das System muß also nicht unbedingt im Gleichgewicht sein!! (anders als bei der vorher betrachteten Hierarchie)

Ziel nun:

Verbindung der beiden Hierarchien

Betrachte dazu die Zweiteilchen-Ebene und nehme an, dass das System im Gleichgewicht ist!

Ausgangspunkt:

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

andererseits:

$$c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)\Big|_{\rho_0} = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r}_1)}{\delta\rho(\underline{r}_2)}\Bigg|_{\rho_0}$$

Spezialisierung der allg. Definition von $c^{(2)}$ auf den Fall des Gleichgewichts!

benutze Euler-Lagrange-Gl. für das Dichteprofil im Gleichgewicht

$$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3}\, e^{\underbrace{-\beta\mu + \beta\phi_{ext}(\underline{r})}_{-\beta u(\underline{r})} + \underbrace{\beta \frac{\delta F^{exc}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho_0}}_{c^{(1)}(\underline{r})|_{\rho_0}}} \quad !!$$

$$\Leftrightarrow \quad c^{(1)}(\underline{r}_1)\Big|_{\rho_0} = \ln \rho_0(\underline{r}_1)\lambda^3 - \beta u(\underline{r}_1)$$

Kombiniere dieses Ergebnis mit der Def. von $c^{(2)}$

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

$$\Rightarrow c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)\Big|_{\rho_0} = \frac{1}{\rho_0(\underline{r}_1)}\delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) - \beta \frac{\delta u(\underline{r}_1)}{\delta\rho(\underline{r}_2)}\Big|_{\rho_0} \qquad (2)$$

Benutze nun folgende mathemat. Zusammenhang:

$$\int d\underline{r}_3 \, \frac{\delta\rho(\underline{r}_1)}{\delta u(\underline{r}_3)} \frac{\delta u(\underline{r}_3)}{\delta\rho(\underline{r}_2)} \stackrel{!}{=} \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) \qquad (*)$$

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

Setze nun (1) und (2) in (*) ein

$$\int d\underline{r}_3 \, \beta G(\underline{r}_1, \underline{r}_3) \left[\frac{\beta^{-1}}{\rho_0(\underline{r}_3)} \delta(\underline{r}_3 - \underline{r}_2) - \beta^{-1} c^{(2)}(\underline{r}_3, \underline{r}_2)\Big|_{\rho_0}\right] = \delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

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

benutze den vorher hergeleiteten Zusammenhang:

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \rho_0(\underline{r}_1)\rho_0(\underline{r}_2) \underbrace{h(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}_{\text{totale Korrelationsfunktion}} + \rho_0(\underline{r}_1)\delta(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

Einsetzen:

$$\rho_0(\underline{r}_1)\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) + \cancel{\delta(\underline{r}_1-\underline{r}_2)} - \rho_0(\underline{r}_1)\int d\underline{r}_3\, \rho_0(\underline{r}_3)\, h(\underline{r}_1,\underline{r}_3)\, c(\underline{r}_3,\underline{r}_2)\Big|_{\rho_0}$$

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

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

Ornstein-Zernike-Gleichung:

Bemerkungen

- Sie verbindet die totale Korrelationsfunktion (die zusammenhängt mit $g(\underline{r}_1,\underline{r}_2)$ Dichte-Dichte-Korrelation) und die direkte Korrelationsfunktion im Gleichgewicht
- Exakt !
- Betrachte speziell räumlich homogenes System $\Rightarrow$ Translationsinvarianz

Konsequenz für Zweiteilchen-Korrelationsfunktion:

$$h(\underline{r}_1,\underline{r}_2) \longrightarrow h(\underline{r}_1-\underline{r}_2)$$
$$c^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2)\Big|_{\rho_0} \longrightarrow c(\underline{r}_1-\underline{r}_2)\Big|_{\rho_0}$$

Konsequenz für die Einteilchendichte: $\rho_0(\underline{r}_1) \longrightarrow \rho_0 = \text{const}$

$\Rightarrow$ Ornstein-Zernike-Gl.:

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

Hier benutzt man meist dann eine Fouriertransformation:

$$\text{z.B. } h(\underline{r}_1-\underline{r}_2) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d\underline{k}\; \hat{h}(\underline{k})\, e^{i\underline{k}\cdot(\underline{r}_1-\underline{r}_2)}$$

analog für $c^{(2)}(\underline{r}_1-\underline{r}_2)$

$$\text{und } \int d\underline{r}_3\, e^{i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\underline{r}_3} \sim \delta(\underline{k}-\underline{k}')$$

Es ergibt sich:

$$\hat{h}(\underline{k}) - \tilde{c}^{(2)}(\underline{k}) = \rho_0\, \hat{h}(\underline{k})\, \tilde{c}^{(2)}(\underline{k})$$

Noch einfacher wird es für homogen-isotropes System.
Keine Richtung von $\underline{k}$ ist ausgezeichnet!

$$\Rightarrow \boxed{\hat{h}(k) - \tilde{c}^{(2)}(k) = \rho_0\, \hat{h}(k)\, \tilde{c}^{(2)}(k)} \qquad \text{mit } k=|\underline{k}|$$

Diese Gleichungen haben Relevanz für <u>Streuexperimente</u>!

Benutze Definition des statischen Strukturfaktors (hier ohne Beweis)

$$\tilde{S}(k) = 1 + \rho_0\, \hat{h}(k)$$

eng verknüpft mit der Intensität der Streuung

Fouriertransformierte der totalen Korrelationsfunktion

verknüpfe dies mit der Ornstein-Zernike-Gl.:

$$\hat{h}(k) - \tilde{c}(k) = \rho\, \hat{h}(k)\, \tilde{c}(k)$$

$$\Rightarrow \hat{h}(k) - \rho\, \hat{h}(k)\, \tilde{c}(k) = \tilde{c}(k)$$

$$\Rightarrow \hat{h}(k)\left(1-\rho\, \tilde{c}(k)\right) = \tilde{c}(k)$$

$$\Rightarrow \hat{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1-\rho\, \tilde{c}(k)} \quad \Longrightarrow \quad 1+\rho\, \hat{h}(k) = \frac{1}{1-\rho\, \tilde{c}(k)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{S}(k) = \frac{1}{1-\rho\,\tilde{c}(k)}}$$