

III. 6. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

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

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

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

Beweis: (groszkann. Free Theorie (im Gleichgewicht))

$\Sigma[\rho_0] = \Sigma = -k_B T \ln Z_{\text{GH}}$

$= -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta(H_{\text{pot}} - \mu N)}$ ← potentieller Anteil des Hamiltonians

(Wechselwirkung)

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

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

$= V + \int d\underline{r} \hat{\rho}(\underline{r}) (\phi_{\text{ext}}(\underline{r}) - \mu)$ ($-\mu$)

$\Rightarrow \Sigma[\rho_0] = -k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta(V + \int d\underline{r}' \hat{\rho}(\underline{r}') u(\underline{r}'))}$

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

$\frac{\delta \Sigma}{\delta u(\underline{r})} = -k_B T \frac{1}{Z_{\text{GH}}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N e^{-\beta(V + \int d\underline{r}' \hat{\rho}(\underline{r}') u(\underline{r}'))} \cdot \beta \int d\underline{r}'' \hat{\rho}(\underline{r}'') \frac{\delta u(\underline{r}'')}{\delta u(\underline{r})}$

$\frac{\delta u(\underline{r}'')}{\delta u(\underline{r})} = \delta(\underline{r} - \underline{r}'')$

$\beta \hat{\rho}(\underline{r})$

$\frac{\delta Z_{\text{GH}}}{\delta u(\underline{r})}$

$$= -k_B T \frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^N N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \hat{S}(r)} \dots$$

Benutze
Definition eines
Mittelwerts im
groszkanon. Ensemble

$$\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(r)} = -k_B T \beta \langle \hat{S}(r) \rangle_{GH} = -\rho_0(r) \quad (*) \quad \text{q.e.d.}$$

Fazit:

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

Betrachte nun die 2. Ableitung:

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(r) \delta u(r')} = - \frac{\delta \rho_0(r)}{\delta u(r')} = - \frac{\delta \langle \hat{S}(r) \rangle}{\delta u(r')}$$

$$= - \frac{\delta}{\delta u(r')} \left(\frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^N N!} \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta V + \beta \int dr'' \hat{S}(r'') u(r'')} \hat{S}(r) \right)$$

Quotientenregel!

$$= + \frac{1}{(Z_{GH})^2} \frac{\delta Z_{GH}}{\delta u(r')} \sum_{N=0}^{\infty} \dots \hat{S}(r) \dots$$

$$- \frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^N N!} \int dr_1 \dots \int dr_N \hat{S}(r) \frac{\delta}{\delta u(r')} e^{-\beta V + \beta \int dr'' \hat{S}(r'') u(r'')}$$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z_{GH}} \frac{\delta Z_{GH}}{\delta u(r')}}_{\beta \langle \hat{S}(r') \rangle \text{ siehe Herleitung von } (*)} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \dots \hat{S}(r)}_{\langle \hat{S}(r) \rangle}$$

$$- \frac{1}{Z_{GH}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^N N!} \int dr_1 \dots \int dr_N \hat{S}(r) \cdot \beta \hat{S}(r')$$

Siehe Herleitung (*)

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

Umschreiben mit Hilfe der folgenden Korrelationsfunktionen (Definition!)

Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} g(\underline{r}, \underline{r}') &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j) \right\rangle \\ &= \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \end{aligned}$$

Mittelwert des Produkts

Produkt der Mittelwerte

typische Form einer Korrelationsfunktion!

Variere mit (**):

$$\Rightarrow \left[\frac{\delta^2 \Omega[\rho]}{\delta u(\underline{r}) \delta u(\underline{r}')} \right] = -\beta g(\underline{r}, \underline{r}') = -\frac{\delta \rho(\underline{r})}{\delta u(\underline{r})}$$

Weitere, damit zusammenhängende Korrelationsfunktion...

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

man kann zeigen:

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

resultiert aus dem Term mit $i=j$ in der Definition von g !!

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

benutze $f(x) d(x-c) = f(c) d(x-c)$
 hier: $x \hat{=} r_i, c \hat{=} r'$
 unabh. von der Konfiguration!

$$\left\langle \sum_{i=1}^N d(r-r') d(r'-r_i) \right\rangle$$

$$= d(r-r') \left\langle \sum_{i=1}^N d(r'-r_i) \right\rangle = d(r-r') \rho(r')$$

man definiert außerdem:

Paar-Korrelationsfkt. totale Korrelationsfkt.

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

$\Rightarrow$ Dann folgt:

$$\begin{aligned} g(r, r') &= g^{(2)}(r, r') - \rho_0(r) \rho_0(r') + \rho_0(r) d(r-r') \\ &= \rho_0(r) \rho_0(r') (h(r, r') + 1) - \rho_0(r) \rho_0(r') + \rho_0(r) d(r-r') \\ &= \rho_0(r) \rho_0(r') h(r, r') + \rho_0(r) d(r-r') \end{aligned}$$

Ergebnis aus diesen Betrachtungen:

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

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

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

enthält Terme der Form:

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

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

Neben $\Sigma[\rho]$ ist auch der Wechselwirkungsteil des Funktionals der freien Energie eine Erzeugende!

definieren:

$$C^{(1)}(r_1) = - \frac{\delta (\beta F^{WW}[\rho])}{\delta \rho(r_1)}$$

i.A. Funktional der Dichte!

Einsteilen -
direkte Korrelationsfunktion

$$C^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{\delta C^{(1)}(r_1)}{\delta \rho(r_2)} = - \frac{\delta^2 (\beta F^{WW}[\rho])}{\delta \rho(r_1) \delta \rho(r_2)}$$

Zweistellen -
direkte
Korrelationsfunktion

⋮

$$C^{(n)}(r_1, r_2, \dots, r_n) = - \frac{\delta^n (\beta F^{WW}[\rho])}{\delta \rho(r_1) \dots \delta \rho(r_n)}$$

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: $g(r_1, r_2) = \beta^{-1} \frac{\delta \rho(r_1)}{\delta \mu(r_2)} \quad (1)$

andereits:

$$C^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho_0} = \frac{\delta C^{(1)}(r_1)}{\delta \rho(r_2)} \Big|_{\rho_0}$$

Spezialisierung der allg. Definitionen von $C^{(n)}$ auf den Fall des Gleichgewichts!

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

$$g_0(n) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\frac{-\beta\mu + \beta\phi_{ext}(n) + \beta \frac{\delta F^{WW}[g]}{\delta g(n)}}{c^{(1)}(n)|_{g_0}}} \quad !!$$

$$\Leftrightarrow c^{(1)}(n_1)/g_0 = \ln g_0(n_1) \lambda^3 - \beta u(n_1)$$

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

$$\Rightarrow c^{(2)}(n_1, n_2)/g_0 = \left[\frac{d}{d g(n_2)} \left(\ln(g_0(n_1) \lambda^3) - \beta u(n_1) \right) \right] \Big|_{g_0}$$

$$\Rightarrow c^{(2)}(n_1, n_2)/g_0 = \frac{1}{g_0(n_1)} \delta(n_1 - n_2) - \beta \frac{\delta u(n_1)}{\delta g(n_2)} \Big|_{g_0} \quad (\textcircled{2})$$

Benutze nun folgende ^{mathem.} Zusammenhang:

$$\left(\int dn_3 \frac{\delta g(n_1)}{\delta u(n_3)} \frac{\delta u(n_3)}{\delta g(n_2)} \right) \stackrel{!}{=} \delta(n_1 - n_2) \quad (\textcircled{*})$$

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

Setze nun $\textcircled{1}$ und $\textcircled{2} \checkmark$ ein

$$\int dn_3 \beta g(n_1, n_3) \left[\frac{\beta^{-1}}{g_0(n_3)} \delta(n_3 - n_2) - \beta^{-1} c^{(2)}(n_3, n_2)/g_0 \right] = \delta(n_1 - n_2)$$

$$\frac{g(n_1, n_2)}{g_0(n_2)} - \int dn_3 g(n_1, n_3) c^{(2)}(n_3, n_2)/g_0 = \delta(n_1 - n_2)$$

benutze den vorher hergeleitete Zusammenhang:

$$g(n_1, n_2) = g_0(n_1) g_0(n_2) \underbrace{h(n_1, n_2)}_{\text{totale Korrelationsfunktion}} + g_0(n_1) \delta(n_1 - n_2)$$

Einsetzen:

$$\rho_0(r_1) h(r_1, r_2) + \cancel{\delta(r_1 - r_2)} - \rho_0(r_1) \int dr_3 \rho_0(r_3) h(r_1, r_3) c(r_3, r_2) / \rho_0$$

$$- \rho_0(r_1) \frac{c^{(2)}(r_2, r_1)}{c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0} = \cancel{\delta(r_1 - r_2)}$$

$$h(r_1, r_2) - c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 = \int dr_3 \rho_0(r_3) h(r_1, r_3) c^{(2)}(r_3, r_2) / \rho_0$$

Ornstein-Zernike-Gleichung:

Bemerkungen

- Sie verbindet die totale Korrelationsfunktion (die zusammen hängt mit $g(r_1, r_2)$) und die direkte Korrelationsfunktion in folgender Weise

- Exakt!

- Betrachte speziell räumlich homogenes System $\Rightarrow$ Translationsinvarianz
Konsequenz für Zweiteilchen-Korrelationsfunktion:

$$h(r_1, r_2) \rightarrow h(r_1 - r_2)$$

$$c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 \rightarrow c(r_1 - r_2) / \rho_0$$

$$\text{Konsequenz für die Dichtefunktion: } \rho_0(r_1) \rightarrow \rho_0 = \text{const}$$

$\Rightarrow$ Ornstein-Zernike-Gl.:

$$h(r_1 - r_2) - c^{(2)}(r_1 - r_2) / \rho_0 = \int dr_3 \rho_0 h(r_1 - r_3) c^{(2)}(r_3 - r_2)$$

Hier benutzt man meist dann eine Fouriersumme:

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

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:

$$\tilde{h}(\underline{k}) - \tilde{c}^{(2)}(\underline{k}) = g_s \tilde{h}(\underline{k}) \tilde{c}^{(2)}(\underline{k})$$

Nach einfacher und es für homogen-isotropes System.

Keine Richtung von $\underline{k}$ ist ausgezeichnet!

$$\Rightarrow \boxed{\tilde{h}(k) - \tilde{c}^{(2)}(k) = g_s \tilde{h}(k) \tilde{c}^{(2)}(k)} \quad \text{mit } k = |\underline{k}|$$

Diese Gleichung haben Relevanz für Streuexperimente !

Beachte Definition des statischen Strukturfaktors (hier ohne Beweis)

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

eng verknüpft mit der Intensität der Streuung

Fourierkomponente der totalen Korrelationsfunktion

Verknüpfe dies mit der Ornstein-Zernike-Gl.

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

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

$$\Rightarrow \tilde{h}(k) (1 - g_s \tilde{c}(k)) = \tilde{c}(k)$$

$$\Rightarrow \tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}(k)}{1 - g_s \tilde{c}(k)} \quad \Rightarrow \quad 1 + g_s \tilde{h}(k) = \frac{1}{1 - g_s \tilde{c}(k)}$$

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