

Onsager-Zernike-Gl.:

$$h(n_1, n_2) - c^{(2)}(n_1, n_2) = \int dn_3 \rho_0(n_3) h(n_1, n_3) c^{(2)}(n_3, n_2) \quad \text{exakt! (gleiches nicht!)} \\ \text{totale Korrelationsfunktion} \quad \text{direkte Korrelationsfunktion}$$

$$c^{(2)}(n_1, n_2) \Big|_{\rho_0} = - \frac{\delta^2 \beta F^{tot}[\rho]}{\delta \rho(n_1) \delta \rho(n_2)} \Big|_{\rho_0}$$

$$g(n_1, n_2) = \rho_0(n_1) \rho_0(n_2) \underbrace{\left(h(n_1, n_2) + 1 \right)}_{g(n_1, n_2) \text{ Paar-Korrelationsfunktion}} - \rho_0(n_1) \rho_0(n_2) + \rho_0(n_1) f(n_1 - n_2) \\ \text{Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion} \\ \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} d(n_1 - n_i) d(n_2 - n_j) \right\rangle$$

speziell homogenes, isotropes System:

$$\rho_0(n_3) = \rho_0, \quad h(n_1, n_2) = h(n_1 - n_2)$$

$$\Rightarrow \tilde{h}(k) - \tilde{c}(k) = \rho_0 \tilde{h}(k) \tilde{c}(k) \quad \text{im Fourierreum}$$

$$\text{Strukturfaktor: } S(k) = 1 + \rho_0 \tilde{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho_0 \tilde{c}(k)}$$

Streuexperiment!
(Messgröße!)

Für kolloidale Flüssigkeiten: Lichtstreuung!

$$I(k) \sim S(k) \\ \text{Intensität}$$

~~Heilmann~~ Aufstellung der Onsager-Zernike-Gleichung Anfang des 20. Jahrhunderts
Dannals keine Herleitung über DFT, sondern Gleichung als "Vorschlag",
um das Verhalten von $S(k)$ dicht am kritischen Punkt einer
Flüssigkeit zu erklären!!

$$1 - \rho_0 \tilde{c}(k) \xrightarrow{\text{für } k \rightarrow 0} 0 \quad \Leftrightarrow \quad \underbrace{S(k)}_{\propto \chi_T} \xrightarrow{k \rightarrow 0} \infty \\ \text{isotherme Kompressibilität}$$

Beachte auch:

Die Ornstein-Zernike-Gl. kann benutzt werden zur Berechnung von
den totalen oder direkten Korrelationsfunktionen, falls es eine Zwick-Gl.
für eine direkte Korrelation gibt ("Integralgleichungsmethode")

Beispiel für Zwick-Gl. $c^{(2)}(r_{12}) = -\beta v(r_{12})$, $r_{12} > \sigma$

Paraprotein
↑
Tatbestand
deutlicher

"mean spherical approximation"

~~Man~~ Bei Kenntnis der Korrelationsfunktionen kann man viele wichtige
(statistische) Größen berechnen, z.B. Strukturfaktor, innere Erösie, Durch, ...

III,7. Wechselwirkungsanteil der freien Erösie

Explizit Form?

a) Exakter Weg über die direkte Korrelationsfunktion!

(unabhängig vom Ansatz für das Wechselwirkungspotential)

benutze: $c^{(2)}(\underline{r}) = -\frac{\delta \beta F^{WW}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}$ nicht unbedingt ein
Flächgewicht!

Integration über einen "linearen Dichtenpfad"

$$\rho_\alpha(\underline{r}) = \rho_{\text{Ref}}(\underline{r}) + \alpha (\rho(\underline{r}) - \rho_{\text{Ref}}(\underline{r}))$$

(Dichte eines "Referenzsystems")

$\Delta \rho(\underline{r})$
Parameter

Man kann zeigen:

$$\beta F^{WW}[\rho] = \beta F^{WW}[\rho_{\text{Ref}}] + \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \Delta g(\mathbf{r}) c^{(1)}(\mathbf{r}, \rho_\alpha)$$

Freie Energie des Referenzsystems

Idee: $\beta F^{WW}[\rho_{\text{Ref}}]$ bekannt
(typische Wahl: Hard-Sphule-System)

$$+ \int_0^1 d\alpha \int d\mathbf{r} \Delta g(\mathbf{r}) c^{(1)}(\mathbf{r}, \rho_\alpha)$$

expliziter, exakter Ausdruck!

$$\alpha=0: \rho_{\alpha=0}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{Ref}}(\mathbf{r})$$

$$\alpha=1: \rho_{\alpha=1}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$$

Dichte des voll wechselwirkenden Systems

In der Praxis unhandlich

Man braucht zur Auswertung des Integral die Größe $c^{(1)}$ für alle Dichten zwischen $\rho_{\alpha=0}$ und $\rho_{\alpha=1}$ (funktionale Abhängigkeit!)

b) Dichte-Entwicklung (Störperturbation)

ähnlicher Gedanke wie in a), aber wir nehmen an, dass $\Delta g(\mathbf{r})$ klein ist

$$\Rightarrow F^{WW}[\rho] = F^{WW}[\rho_{\text{Ref}}] + \int d\mathbf{r}_1 \frac{\delta F^{WW}}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} \Big|_{\rho=\rho_{\text{Ref}}} \Delta g(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{\delta^2 F^{WW}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)} \Big|_{\rho=\rho_{\text{Ref}}} \Delta g(\mathbf{r}_1) \Delta g(\mathbf{r}_2) + O((\Delta g)^3)$$

voll wechselwirkendes System

Referenzsystem (Teilchenzustand)

Differenz der Dichten zw. dem voll wechselwirkenden System und dem Referenzsystem

funktionale Taylorentwicklung

Annahme:
 Das Referenzsystem (Referenzzustand) ist im thermischen Gleichgewicht
 \Rightarrow es gilt die Euler-Lagrange-Gl.

$$C^{(N)}(N_1, P_{\text{Ref}}) = \ln(\chi_{\text{Ref}}^3(N_1)) - \beta(\mu - \phi_{\text{Ref}}(N_1))$$

alles bekannt!

Wenn man also $F^{(N)}[P_{\text{Ref}}]$ kennt sowie $C^{(N)}(N_1, N_2)|_{P=P_{\text{Ref}}}$, dann kann man die Störporentwicklung bis zur 2. Ordnung auswerten!

Bemerkungen:

Die Konvergenz der Störporentwicklung kann i.A. nicht getestet werden, trotzdem funktioniert die Methode häufig überaus gut!

Anwendungsbeispiel:

Ziel: Beschreibung von $F^{(N)}[P]$ in der kristallinen Phase

Störporentwicklung um die flüssige Phase ~~herum!~~

\uparrow
 dicht

$$P_{\text{Ref}} = P_{\text{flüssig}} = \text{const.}$$

$$\Delta g(N) = S^{\text{kristall}}(N) - S^{\text{flüssig}}$$