

4. Näherungsmethoden

4.1 Quasi-lokale Näherungen

§1. Die einfachste Näherung des Exzessfunktionals $\beta F^{ex}[\rho]$ stellt die lokale Dichtenäherung (LDA = local density approximation) dar:

$$\beta F^{ex}[\rho] = \int_V d^d r \rho(\vec{r}) f^{ex}(\rho(\vec{r})), \quad (1)$$

wobei $f^{ex}(\rho)$ eine Funktion (kein Funktional!) mit einem Argument ist, das durch die lokale Entzieldichte $\rho(\vec{r})$ gegeben ist.

Das Dichtefunktional nimmt in LDA die Form

$$\beta \Omega[\rho] = \int_V d^d r \rho(\vec{r}) \left(\ln(\rho(\vec{r}) \Lambda^d) - 1 - \beta \mu + \beta V(\vec{r}) + \beta f^{ex}(\rho(\vec{r})) \right) \quad (2)$$

an, was zur ELG

$$0 = \frac{\delta \beta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho_0} = \ln(\rho_0(\vec{r}) \Lambda^d) - \beta \mu + \beta V(\vec{r}) + \beta f^{ex}(\rho_0(\vec{r})) + \rho_0(\vec{r}) \beta f^{ex'}(\rho_0(\vec{r})) \quad (3)$$

und zum großkanonischen Potential

$$\beta \Omega_0 = \beta \Omega[\rho_0] = - \int_V d^d r \left(\rho_0(\vec{r}) + \rho_0(\vec{r})^2 \beta f^{ex'}(\rho_0(\vec{r})) \right) \quad (4)$$

folgt.

§2. Unter Verwendung der thermodynamischen Beziehung $\beta \Omega_0 = -\beta p |V|$ mit dem Druck p folgt aus Gl. (4) für das homogene System ($\rho_0(\vec{r}) = \text{const}$)

$$\beta p = \frac{-1}{|V|} \beta \Omega_0 = \rho_0 + \rho_0^2 \beta f^{ex'}(\rho_0) \quad (5)$$

$$\Leftrightarrow \beta f^{ex'}(\rho_0) = \frac{\beta p - \rho_0}{\rho_0^2} \quad (6)$$

$$\Rightarrow \beta f^{ex}(\rho_0) - \beta f^{ex}(0) = \int_0^{\rho_0} d\rho \frac{\beta p(\rho) - \rho}{\rho^2} \quad (7)$$

Wegen

$$c^{(1)}(\vec{r}, |g_0) = -\beta f^{ex}(g_0(\vec{r})) - g_0(\vec{r}) \beta f^{ex'}(g_0(\vec{r})) \quad (8)$$

$$\stackrel{G.15)}{=} -\beta f^{ex}(g_0) + 1 - \frac{\beta p(g_0)}{g_0} \quad (9)$$

und $\beta p(g_0 \rightarrow 0) \approx g_0 + O(g_0^2)$ sowie $c^{(1)}(\vec{r}, (0)) \stackrel{!}{=} 0$ (siehe § 3.3.2) ist $\beta f^{ex}(0) = 0$, also

$$\beta f^{ex}(g_0) = \int_0^{g_0} ds \frac{\beta p(s) - s}{s^2} \quad (10)$$

Zu einer beliebigen Zustandsgleichung $\beta p(s)$ lässt sich also ein eindeutig bestimmtes LDA-Funktional angeben, das diese Zustandsgleichung rekonstruiert.

§3. Beispiel: Fluid in 2. Virialnäherung: $\beta p(s) = s + B_2(T) s^2$ mit dem "2. Virialkoeffizient" $B_2(T)$

$$\beta f^{ex}(g_0) = \int_0^{g_0} ds \frac{\beta p(s) - s}{s^2} = B_2(T) s_0 \quad (11)$$

$$\Rightarrow \beta \Omega[g] = \int_D d^d r \ g(\vec{r}) \left(\ln(g(\vec{r}) \Omega^d) - 1 - \beta \mu + \beta v(\vec{r}) + B_2(T) g(\vec{r}) \right) \quad (12)$$

§4. Aus Gl. (8) folgt für die direkte Korrelationsfunktion in LDA

$$c(\vec{r}, \vec{r}') = c^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\vec{r}, [g])}{\delta g(\vec{r}')} = - \left(2 \beta f^{ex'}(g(\vec{r})) + g(\vec{r}) \beta f^{ex''}(g(\vec{r})) \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (13)$$

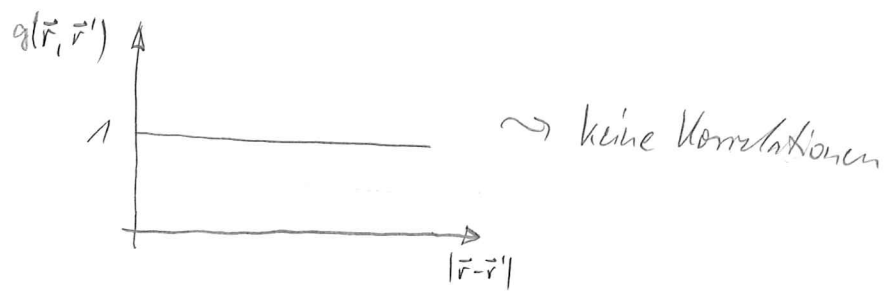
und mit des DZG (3.2.8)

$$h(\vec{r}, \vec{r}') = c(\vec{r}, \vec{r}') + \int_D d^d r'' \ c(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') h(\vec{r}'', \vec{r}') \quad (14)$$

$$= - \left(2 \beta f^{ex'}(g(\vec{r})) + g(\vec{r}) \beta f^{ex''}(g(\vec{r})) \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}') - g(\vec{r}) \left(2 \beta f^{ex'}(g(\vec{r})) + g(\vec{r}) \beta f^{ex''}(g(\vec{r})) \right) h(\vec{r}, \vec{r}') \quad (15)$$

$$\Rightarrow h(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{2 \beta f^{ex'}(g(\vec{r})) + g(\vec{r}) \beta f^{ex''}(g(\vec{r}))}{1 + 2 g(\vec{r}) \beta f^{ex'}(g(\vec{r})) + g(\vec{r})^2 \beta f^{ex''}(g(\vec{r}))} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (15)$$

LDA-Paarverteilungsfunktion:



Die Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r}, \vec{r}')$ zeigt in LDA keine Korrelationen. Die LDA ist also nur für genügend große Längenskalen brauchbar, auf denen Korrelations Effekte vernachlässigt werden können, wie z.B. in der (makroskopischen) Thermodynamik.

§5. Eine naheliegende Erweiterung der LDA Gl. (1) ergibt sich durch Hinzunahme von Gradiententermen:

$$\beta F^\alpha(\rho) = \int_V d^d r \left(\rho(\vec{r}) \beta f^\alpha(\rho(\vec{r})) + \beta f_i^{\alpha,1}(\rho(\vec{r})) \partial_i \rho(\vec{r}) + \beta f_{ij}^{\alpha,1}(\rho(\vec{r})) (\partial_i \rho(\vec{r})) (\partial_j \rho(\vec{r})) + \beta f_{ij}^{\alpha,2}(\rho(\vec{r})) \partial_i \partial_j \rho(\vec{r}) \right) \quad (16)$$

Da nach §3.3.3 das Exzessfunktional $\beta F^\alpha(\rho)$ nicht vom externen Potential $V(\vec{r})$ abhängt muss es rotationsinvariant sein.

Da die Koeffizienten $\beta f_i^{\alpha,1}$, $\beta f_{ij}^{\alpha,1}$, $\beta f_{ij}^{\alpha,2}$ nur von der skalaren Dichte $\rho(\vec{r})$ abhängen, müssen sie selbst skalare sein, d.h.

$$\beta f_i^{\alpha,1}(\rho) = 0, \quad \beta f_{ij}^{\alpha,1}(\rho) = \beta f^{\alpha,a}(\rho) \delta_{ij}, \quad \beta f_{ij}^{\alpha,2}(\rho) = \beta f^{\alpha,b}(\rho) \delta_{ij} \quad (17)$$

Gleichung (16) wird dann zu

$$\begin{aligned} \beta F^\alpha(\rho) &= \int_V d^d r \left(\rho(\vec{r}) \beta f^\alpha(\rho(\vec{r})) + \beta f^{\alpha,a}(\rho(\vec{r})) (\vec{\nabla} \rho(\vec{r}))^2 + \beta f^{\alpha,b}(\rho(\vec{r})) \Delta \rho(\vec{r}) \right) \quad (18) \\ &= \vec{\nabla} \cdot \left(\beta f^{\alpha,b}(\rho(\vec{r})) \vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right) \\ &\quad - \left(\vec{\nabla} \beta f^{\alpha,b}(\rho(\vec{r})) \right) \cdot \left(\vec{\nabla} \rho(\vec{r}) \right) \end{aligned}$$

Vernachlässigung von Randtermen und Benutzung von $\vec{\nabla}(\beta f^{ex, s}(g|\vec{r})) = \beta f^{ex, s}(g|\vec{r}) \vec{\nabla}g(\vec{r})$ liefert die quadratische Gradientennäherung (SGA = square-gradient approximation)

$$\beta F^{ex}(g) = \int_V d^d r \left(\beta f_0^{ex}(g|\vec{r}) + \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}) (\vec{\nabla}g(\vec{r}))^2 \right) \quad (19)$$

mit

$$\beta f_0^{ex}(g) := g \beta f^{ex}(g), \quad \beta f_2^{ex}(g) := \beta f^{ex, 2}(g) - \beta f^{ex, 1}(g). \quad (20)$$

§ 6. Für homogene Systeme ($g|\vec{r}) = \text{const}$) reduziert sich die SGA auf die LDA mit identischer Bedeutung von $\beta f^{ex}(g)$ in Gl. (1) und (20). Insbesondere lässt sich zu jeder Zustandsgleichung $\beta f(g)$ ein $\beta f_0^{ex}(g)$ finden (siehe Gl. (10)), sodass die SGA im homogenen Fall diese Zustandsgleichung reproduziert.

§ 7. Aus Gl. (19) folgt

$$\begin{aligned} c^{(1)}(\vec{r}_1|g) &= - \frac{\delta \beta F^{ex}(g)}{\delta g(\vec{r}_1)} \\ &= - \int_V d^d r \left(\beta f_0^{ex}(g|\vec{r}) \underbrace{\frac{\delta g(\vec{r}_1)}{\delta g(\vec{r}_1)}}_{=\delta(\vec{r}_1-\vec{r})} + \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}) \underbrace{\frac{\delta g(\vec{r}_1)}{\delta g(\vec{r}_1)}}_{=\delta(\vec{r}_1-\vec{r})} (\vec{\nabla}g(\vec{r}_1))^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}) (\vec{\nabla}g(\vec{r}_1)) \cdot \underbrace{\left(\vec{\nabla} \frac{\delta g(\vec{r}_1)}{\delta g(\vec{r}_1)} \right)}_{\vec{\nabla} \delta(\vec{r}_1-\vec{r})} \right) \\ &= -\beta f_0^{ex}(g|\vec{r}_1) - \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}_1) (\vec{\nabla}g(\vec{r}_1))^2 + 2 \int_V d^d r \underbrace{\left(\vec{\nabla} \cdot (\beta f_2^{ex}(g|\vec{r})) \vec{\nabla}g(\vec{r}_1) \right)}_{\delta(\vec{r}_1-\vec{r})} \\ &= -\beta f_0^{ex}(g|\vec{r}_1) - \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}_1) (\vec{\nabla}g(\vec{r}_1))^2 + 2 \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (\beta f_2^{ex}(g|\vec{r}_1) \vec{\nabla}g(\vec{r}_1))}_{\delta(\vec{r}_1-\vec{r})} \\ &= \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}_1) (\vec{\nabla}g(\vec{r}_1))^2 + \beta f_2^{ex}(g|\vec{r}_1) \vec{\nabla}^2 g(\vec{r}_1) \end{aligned}$$

$$c^{(1)}(\vec{r}, |g|) = -\beta f_0^{ex'}(|g(\vec{r})|) + \beta f_2^{ex'}(|g(\vec{r})|) (\vec{\nabla} g(\vec{r}))^2 + 2 \beta f_2^{ex}(|g(\vec{r})|) \vec{\nabla}^2 g(\vec{r}) \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}' |g|) &= -\beta f_0^{ex''}(|g(\vec{r})|) \frac{\delta g(\vec{r})}{\delta g(\vec{r}')} + \beta f_2^{ex''}(|g(\vec{r})|) \frac{\delta g(\vec{r})}{\delta g(\vec{r}')} (\vec{\nabla} g(\vec{r}))^2 \\ &\quad + 2 \beta f_2^{ex'}(|g(\vec{r})|) (\vec{\nabla} g(\vec{r})) \cdot \left(\vec{\nabla} \frac{\delta g(\vec{r})}{\delta g(\vec{r}')} \right) + 2 \beta f_2^{ex'}(|g(\vec{r})|) \frac{\delta g(\vec{r})}{\delta g(\vec{r}')} \vec{\nabla}^2 g(\vec{r}) \\ &\quad + 2 \beta f_2^{ex}(|g(\vec{r})|) \frac{\vec{\nabla}^2 \delta g(\vec{r})}{\delta g(\vec{r}')} \\ &\quad \underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\vec{\nabla}^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= (-\beta f_0^{ex''}(|g(\vec{r})|) + \beta f_2^{ex''}(|g(\vec{r})|) (\vec{\nabla} g(\vec{r}))^2 + 2 \beta f_2^{ex'}(|g(\vec{r})|) \vec{\nabla}^2 g(\vec{r})) \delta(\vec{r}-\vec{r}') \\ &\quad + 2 \beta f_2^{ex'}(|g(\vec{r})|) (\vec{\nabla} g(\vec{r})) \cdot (\vec{\nabla} \delta(\vec{r}-\vec{r}')) + 2 \beta f_2^{ex}(|g(\vec{r})|) \vec{\nabla}^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (22) \end{aligned}$$

Für ein homogenes System ($g(\vec{r}) = \text{const}$) ist dann

$$c(\vec{r}-\vec{r}') = -\beta f_0^{ex''}(|g|) \delta(\vec{r}-\vec{r}') + 2 \beta f_2^{ex}(|g|) \vec{\nabla}^2 \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (23)$$

$$\stackrel{\text{Gl. (3.2.11)}}{=} \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \hat{c}(\vec{q}, |g|) \exp(i \vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}'))$$

also

$$\hat{c}(\vec{q}, |g|) = -\beta f_0^{ex''}(|g|) - 2 \beta f_2^{ex}(|g|) \vec{q}^2 \quad (24)$$

Aus Gleichung (3.2.13) folgt dann

$$\begin{aligned} \zeta(\vec{q}, |g|) &= \frac{\hat{c}(\vec{q}, |g|)}{1 - g \hat{c}(\vec{q}, |g|)} = -\frac{1}{g} \left(1 - \frac{1}{1 - g \hat{c}(\vec{q}, |g|)} \right) \\ &= -\frac{1}{g} + \frac{1/g}{1 + g \beta f_0^{ex''}(|g|) + 2g \beta f_2^{ex}(|g|) \vec{q}^2} \\ &= -\frac{1}{g} + \frac{1}{\vec{q}^2 + \frac{1}{\xi^2}} \quad (25) \end{aligned}$$

mit

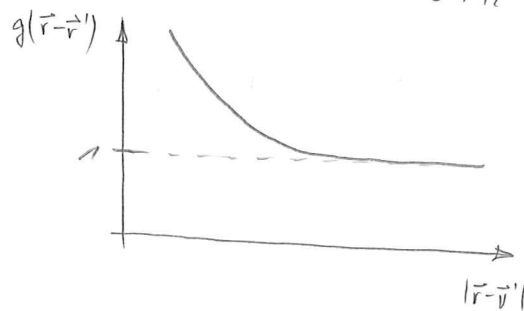
$$\xi := \sqrt{\frac{2g \beta f_2^{ex}(|g|)}{1 + g \beta f_0^{ex''}(|g|)}} \quad (26)$$

Die SGA-Paarkorrelationsfunktion lautet dann

$$\begin{aligned}
 h(\vec{r}-\vec{r}') &= \frac{1}{(\pi)^d} \int d^d q \hat{h}(\vec{q}, \beta) \varphi(i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}')) \\
 &= -\frac{1}{\beta} \delta(\vec{r}-\vec{r}') + \frac{1}{2\beta^2 \beta_2^{\text{ex}}(\beta)} \frac{1}{(\pi)^d} \int d^d q \frac{\varphi(i\vec{q} \cdot (\vec{r}-\vec{r}'))}{\vec{q}^2 + \frac{1}{\xi^2}} \quad (27)
 \end{aligned}$$

In $d=3$ Raumdimensionen ist das die Ostern-Terzische-Korrelationsfunktion

$$h(\vec{r}-\vec{r}') = -\frac{1}{\beta} \delta(\vec{r}-\vec{r}') + \frac{1}{8\pi \beta^2 \beta_2^{\text{ex}}(\beta)} \frac{\varphi(-\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|}{\xi})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (28)$$



Die Länge ξ bestimmt den asymptotischen Abfall der Paarkorrelationsfunktion und wird daher Korrelationslänge genannt.

Bemerkung: Der Radikand in Gl. (26) ist positiv, weil

- $\beta_2^{\text{ex}}(\beta) > 0$ sein muss, damit $\beta F^{\text{ex}}(\beta)$ in Gl. (19) nach unten beschränkt ist, und

$$\begin{aligned}
 1 + \beta \beta_0^{\text{ex}''}(\beta) &\stackrel{\text{Gl. (20)}}{=} 1 + 2\beta \beta_1^{\text{ex}'}(\beta) + \beta^2 \beta_2^{\text{ex}''}(\beta) = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta + \beta^2 \beta_1^{\text{ex}}(\beta)) \\
 &\stackrel{\text{Gl. (15)}}{=} \frac{\partial \beta_F}{\partial \beta} = \frac{\beta}{\beta \kappa_T} > 0 \quad (29)
 \end{aligned}$$

mit der isothermen Kompressibilität $\kappa_T > 0$.

4.2 Virialentwicklung

§1. Gesucht sind Näherungen für die Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r}, \vec{r}', \rho)$, die Paarkorrelationsfunktion $h(\vec{r}, \vec{r}', \rho)$, die direkte Korrelationsfunktion $c(\vec{r}, \vec{r}', \rho)$ und das Exzessfunktional $\beta F^{\text{ex}}(\rho)$ im Limes kleiner Dichten $g(\vec{r})$.

Nach Gl. (2.2.13) ist

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{g^{(n)}(\vec{r} | \vec{r}')}{g(\vec{r})} \quad (1)$$

wobei nach ELG Gl. (3.2.4)

$$g^{(n)}(\vec{r} | \vec{r}') = \int \exp(-\beta V(\vec{r}) - \beta U(\vec{r}, \vec{r}') + c^{(n)}(\vec{r}, \rho^{(n)}(\cdot | \vec{r}')))) \quad (2)$$

$$g(\vec{r}) = \int \exp(-\beta V(\vec{r}) + c^{(n)}(\vec{r}, \rho)) \quad (3)$$

gilt.

Daraus folgt

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \exp(c^{(n)}(\vec{r}, [\rho^{(n)}(\cdot | \vec{r}')])) - c^{(n)}(\vec{r}, \rho). \quad (4)$$

Nach Gl. (3.3.7) ist

$$\Delta c^{(n)}(\vec{r}, \vec{r}', \rho) := c^{(n)}(\vec{r}, [\rho^{(n)}(\cdot | \vec{r}')] - \rho) - c^{(n)}(\vec{r}, \rho) =$$

$$\int_0^1 d\lambda \int_0^1 d\lambda' (c(\vec{r}, \vec{r}'', [\lambda \rho^{(n)}(\cdot | \vec{r}')] + (1-\lambda)\rho)) g(\vec{r}, \vec{r}'') - c(\vec{r}, \vec{r}'', [\lambda \rho]) g(\vec{r}'') \quad (5)$$

Zusätzlich gilt die DZG Gl. (3.2.8)

$$c(\vec{r}, \vec{r}', \rho) = h(\vec{r}, \vec{r}', \rho) - \int_0^1 d\lambda'' c(\vec{r}, \vec{r}'', \rho) g(\vec{r}'') h(\vec{r}'', \vec{r}', \rho) \quad (6)$$

mit

$$h(\vec{r}, \vec{r}', \rho) = g(\vec{r}, \vec{r}', \rho) - 1 \quad (7)$$

§2. Eine systematische Entwicklung nach kleinen Dichten $g(\vec{r})$ kann mit folgendem Algorithmus gewonnen werden:

$O(g^0)$: • Aus Gl. (5) folgt $\Delta c^{(0)}(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) = O(g)$ (18)

• Gleichung (4) führt dann auf

$$g(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) = \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) (1 + O(g)) \quad (19)$$

• Gleichung (7) ergibt

$$h(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) = \underbrace{\exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) - 1}_{=: f(\vec{r}, \vec{r}')} + O(g) \quad (10)$$

Die Größe $f(\vec{r}, \vec{r}')$ heißt Mayer-f-Funktion.

• Aus Gleichung (6) folgt

$$c(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) = f(\vec{r}, \vec{r}') + O(g) \quad (11)$$

$O(g^1)$: • Aus Gl. (5) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta c^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) &= \int_V d^d v'' \int_0^1 d\lambda (f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'', \vec{r}') - f(\vec{r}, \vec{r}')) g(\vec{r}'') + O(g^2) \\ &= \int_V d^d v'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') \underbrace{h(\vec{r}'', \vec{r}')}_{=: f(\vec{r}'', \vec{r}')} + O(g^2) \quad (12) \\ &= f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \end{aligned}$$

• Mit Gl. (4) ist

$$\begin{aligned} g(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) &= \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) (1 + \Delta c^{(1)}(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) + O(g^2)) \\ &= \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) (1 + \int_V d^d v'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2)) \quad (13) \end{aligned}$$

• Gleichung (7) führt auf

$$h(\vec{r}, \vec{r}', |g\rangle) = f(\vec{r}, \vec{r}') + \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(\int_V d^d v'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \right) \quad (14)$$

• Nach Gl. (6) ist dann

$$\begin{aligned}
 c(\vec{r}, \vec{r}', g) &= f(\vec{r}, \vec{r}') + \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') \\
 &\quad - \int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \\
 &= f(\vec{r}, \vec{r}') + f(\vec{r}, \vec{r}') \int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \quad (15)
 \end{aligned}$$

$O(g^2)$: ...

§3. Die in §2 gewonnene Virialentwicklung dankt nun wie folgt, wobei die auftretenden Integrale häufig durch Diagramme symbolisiert werden:

$$\begin{aligned}
 c(\vec{r}, \vec{r}', g) &= f(\vec{r}, \vec{r}') + f(\vec{r}, \vec{r}') \int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \\
 &= \begin{array}{c} \circ \\ | \\ \circ - \circ \\ | \quad | \\ \vec{r} \quad \vec{r}' \end{array} + \begin{array}{c} \circ \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ \vec{r} \quad \vec{r}' \end{array} + O(g^2) \quad (16)
 \end{aligned}$$

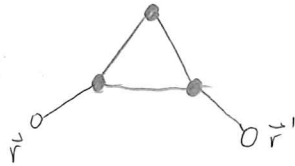
$$\begin{aligned}
 g(\vec{r}, \vec{r}', g) &= \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(1 + \int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \right) \\
 &= \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(1 + \begin{array}{c} \circ \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ \vec{r} \quad \vec{r}' \end{array} + O(g^2) \right) \quad (17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 h(\vec{r}, \vec{r}', g) &= f(\vec{r}, \vec{r}') + \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(\int_V d^d \vec{r}'' f(\vec{r}, \vec{r}'') g(\vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}') + O(g^2) \right) \\
 &= \begin{array}{c} \circ - \circ \\ | \quad | \\ \vec{r} \quad \vec{r}' \end{array} + \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(\begin{array}{c} \circ \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \\ | \quad | \\ \vec{r} \quad \vec{r}' \end{array} + O(g^2) \right) \quad (18)
 \end{aligned}$$

In den Diagrammen bedeuten Knoten (\circ, \bullet) Positionen im Raum $(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'', \dots)$ und Verbindungen ($-$) Naher-f-Funktionen mit den Argumenten entsprechend den Endpunkten der Verbindung.

Ein leeres Knoten (o) bezeichnet ein externes Argument (\vec{r}, \vec{r}') während ein gefüllter Knoten (•) eine Multiplikation mit g und Integration über den ganzen Raum V bedeutet.

Beispiel: Das Diagramm



repräsentiert das Integral

$$\int_V d^d r_1 g(\vec{r}_1) \int_V d^d r_2 g(\vec{r}_2) \int_V d^d r_3 g(\vec{r}_3) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_2, \vec{r}_3) f(\vec{r}_1, \vec{r}_3) f(\vec{r}_2, \vec{r}_3) f(\vec{r}_3, \vec{r}') \quad (19)$$

§4. Aus der Summenregel Gl. (3.3.8) ergibt sich mit Gl. (16) die Virialentwicklung des Excessfunktionals:

$$\begin{aligned} \beta F^{\text{ex}}(g) &= -\frac{1}{2} \int_V d^d r \int_V d^d r' f(\vec{r}, \vec{r}') g(\vec{r}) g(\vec{r}') \\ &\quad - \frac{1}{6} \int_V d^d r \int_V d^d r' \int_V d^d r'' f(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}, \vec{r}'') f(\vec{r}', \vec{r}'') g(\vec{r}) g(\vec{r}') g(\vec{r}'') \\ &\quad + O(g^4) \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2} \text{---} \text{---} - \frac{1}{6} \text{---} \text{---} \text{---} + O(g^4) \quad (20)$$

Bemerkung: Manchmal werden die Koeffizienten in Gl. (20) als Symmetriefaktoren interpretiert und in die Definition des Diagramms mit aufgenommen.

§5. Im Fall einer homogenen Flüssigkeit ($\rho(\vec{r}) = \text{const}$) lauten die Virialentwicklungen in Gln. (17) und (20)

$$g(\vec{r}, \vec{r}', \rho) = \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}')) \left(1 + \rho \int_V d^d r'' f(\vec{r}, \vec{r}'') f(\vec{r}'', \vec{r}) + O(\rho^2) \right) \quad (21)$$

$$\beta F^{\text{ex}}(\rho) = |V| \left(\underbrace{\left(-\frac{1}{2} \int_V d^d r f(\vec{r}, \vec{0}) \right)}_{=: B_2} \rho^2 + \underbrace{\left(-\frac{1}{6} \int_V d^d r \int_V d^d r' f(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}, \vec{0}) f(\vec{r}', \vec{0}) \right)}_{=: \frac{1}{2} B_3} \rho^3 + O(\rho^4) \right) \quad (22)$$

Das Dichtefunktional wird in diesem Fall ($V(\vec{r}) = \text{const} := 0$)

$$\beta \Omega(\rho) = |V| \left(\rho (\ln(\rho \Lambda^d) - 1 - \beta \mu) + B_2 \rho^2 + \frac{1}{2} B_3 \rho^3 + O(\rho^4) \right) \quad (23)$$

mit der ELG

$$0 = \frac{\partial \beta \Omega}{\partial \rho} \Big|_{\rho_0} = |V| \left(\ln(\rho_0 \Lambda^d) - \beta \mu + 2 B_2 \rho_0 + \frac{3}{2} B_3 \rho_0^2 + O(\rho_0^3) \right) \quad (24)$$

$$\Leftrightarrow \ln(\rho_0 \Lambda^d) - \beta \mu = -2 B_2 \rho_0 - \frac{3}{2} B_3 \rho_0^2 + O(\rho_0^3) \quad (25)$$

sodass die Virialentwicklung der Zustandsgleichung

$$\beta p(\rho_0) = - \frac{\beta \Omega(\rho_0)}{|V|} = - \frac{\beta \Omega(\rho_0)}{|V|} = \rho_0 + B_2 \rho_0^2 + B_3 \rho_0^3 + O(\rho_0^4) \quad (26)$$

folgt.

An Gl. (26) erkennt man, dass die Koeffizienten

$$B_2 = -\frac{1}{2} \int_V d^d r f(\vec{r}, \vec{0}) \quad (27)$$

$$B_3 = -\frac{1}{3} \int_V d^d r \int_V d^d r' f(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}, \vec{0}) f(\vec{r}', \vec{0}) \quad (28)$$

den 2. bzw. 3. Virialkoeffizienten für die Zustandsgleichung $U(\vec{r}, \vec{r}')$ darstellen.

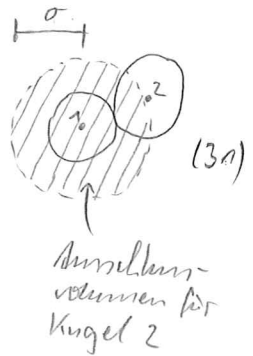
§6. Beispiel: Harte Kugeln

$$U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \begin{cases} \infty & , |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq \sigma \\ 0 & , |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > \sigma \end{cases} \quad \sigma: \text{Kugeldurchmesser} \quad (29)$$

$$\Rightarrow f(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \exp(-\beta U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)) - 1 = \begin{cases} -1 & , |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \leq \sigma \\ 0 & , |\vec{r}_i - \vec{r}_j| > \sigma \end{cases} \quad (30)$$

$$\Rightarrow B_2 = -\frac{\rho}{2} \int d^d r f(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{\rho}{2} \int d^d r (-f(\vec{r}_i, \vec{0}))$$

Ausschlussvolumen
(excluded volume)



$$\Rightarrow$$

d	B_2
1	σ
2	$\frac{\pi}{2} \sigma^2$
3	$\frac{2\pi}{3} \sigma^3$

(32)

4.3 Nicht-lokale Näherungen

§1. Für $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$ ist in einer Flüssigkeit $g(\vec{r}, \vec{r}') \approx 1$ (Gl. (2.2.9)).

Die Näherung $g(\vec{r}, \vec{r}') \approx 1$ für alle $\vec{r}, \vec{r}' \in V$ nennt man „random phase approximation“ (RPA).

Sie besteht in der Vernachlässigung aller (auch kurzreichweitiger) Korrelationen und entspricht daher der „mean field“-Näherung der statistischen Physik.

Mit Gl. (3.3.22) lautet das RPA-Exzessfunktional

$$\beta F^{\text{ex}}[\rho, U] = \beta F^{\text{ex}}[\rho, U_{\text{mf}}] + \frac{\rho}{2} \int d^d r \int d^d r' \beta (U(\vec{r}, \vec{r}') - U_{\text{mf}}(\vec{r}, \vec{r}')) g(\vec{r}) g(\vec{r}') \quad (33)$$

und die direkte Korrelationsfunktion in RPA

$$c(\vec{r}, \vec{r}', [\rho, U]) = - \frac{\delta^2 \beta F^{\text{ex}}}{\delta g(\vec{r}) \delta g(\vec{r}')} = c(\vec{r}, \vec{r}', [\rho, U_{\text{ref}}]) - \beta (U(\vec{r}, \vec{r}') - U_{\text{ref}}(\vec{r}, \vec{r}')). \quad (34)$$

§2. Eine Verbesserung gegenüber der RPA ergibt sich mit der Näherung
 $g(\vec{r}, \vec{r}') := g(\vec{r}, \vec{r}', [\rho, U_{\text{ref}}])$, die als "extended random phase approximation"
(ERPA) bezeichnet wird.

Gleichung (3.3.22) führt auf das ERPA-Exzessfunktional

$$\beta F^{\text{ex}}[\rho, U] = \beta F^{\text{ex}}[\rho, U_{\text{ref}}] + \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} d^d r \int_{\mathcal{V}} d^d r' \underbrace{(U(\vec{r}, \vec{r}') - U_{\text{ref}}(\vec{r}, \vec{r}'))}_{=: U_{\text{eff}}(\vec{r}, \vec{r}', [\rho])} g(\vec{r}, \vec{r}', [\rho, U_{\text{ref}}]) g(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (35)$$

effektive Wechselwirkung

das bei bekannter Paarverteilungsfunktion des Referenzsystems $g[\rho, U_{\text{ref}}]$ eine ähnliche Form wie die RPA annimmt, allerdings mit einer effektiven Wechselwirkung $U_{\text{eff}} = (U - U_{\text{ref}})g[\rho, U_{\text{ref}}]$ statt $U - U_{\text{ref}}$.

§3. Die Gradientennäherung in §4.1.5 diente dazu die lokale Dichtennäherung aus §4.1.1 um Korrelationen nicht-verschwindender Reichweite zu erweitern.

Eine alternative Methode, die für stark oszillierende Dichteprofile $g(\vec{r})$ besser geeignet ist als SGA, stellt die Familie der "weighted density approximations" (WDA) dar.

Der einfachste Vertreter ist das sogenannte Tasaroni-I-Funktional

$$\beta F^{\text{ex}}[\rho] = \int_{\mathcal{V}} d^d r \, g(\vec{r}) \beta f^{\text{ex}}(\bar{\rho}(\vec{r}, [\rho])) \quad (36)$$

mit der gewichteten Dichte

$$\bar{\rho}(\vec{r}, [\rho]) := \int_{\mathcal{V}} d^d r' \, w(\vec{r} - \vec{r}') g(\vec{r}'), \quad (37)$$

wobei die Gewichtsfunktion $w: \mathbb{R}^d \rightarrow [0, \infty)$ normiert ist, d.h.

$$\int_{\mathbb{R}^d} d^d r \, w(\vec{r}) = 1.$$

Für homogene Systeme ($g(\vec{r}) = \text{const}$) ist diese UDA identisch zur LDA in § 4.1.1.

Die direkte Korrelationsfunktion ist hier aber gegeben durch

$$\begin{aligned} c(\vec{r}_1, \vec{r}', |g\rangle) &= - \frac{\delta^2 \beta F^{\text{ex}}}{\delta g(\vec{r}_1) \delta g(\vec{r}')} \\ &= - \beta f^{\text{ex}}'(\bar{g}(\vec{r}_1)) w(\vec{r} - \vec{r}') - \beta f^{\text{ex}}'(\bar{g}(\vec{r}')) w(\vec{r}' - \vec{r}) \\ &\quad - \int_{\mathcal{B}} d^d r'' \, g(\vec{r}'') \beta f^{\text{ex}''}(\bar{g}(\vec{r}'')) w(\vec{r} - \vec{r}'') w(\vec{r}'' - \vec{r}') \end{aligned} \quad (38)$$

§ 4. Weitere Varianten von UDA sind das Tasazona-II-Funktional, bei dem die Gewichtsfunktion selbst ein Funktional der Dichte g ist ($w(\vec{r}, |g\rangle)$) und die zahlreichen Versionen der „fundamental measure theory“ (FMT) in der mehrfach statt nur einer Gewichtsfunktion verwendet werden, die mit geometrischen Eigenschaften der Flüssigkeitsteilchen zusammenhängen.

4.4 Integralgleichungstheorie

§ 1. In der Vergangenheit, vor Entwicklung der DFT, wurden Flüssigkeiten häufig mittels Integralgleichungstheorien beschrieben, die aus der Ornstein-Zernike-Gleichung (Gl. (3.7.8))

$$h(\vec{r}_1, \vec{r}', |g\rangle) = c(\vec{r}_1, \vec{r}', |g\rangle) + \int_{\mathcal{B}} d^d r'' \, c(\vec{r}_1, \vec{r}'', |g\rangle) g(\vec{r}'') h(\vec{r}'', \vec{r}', |g\rangle) \quad (39)$$

und einer zweiten Relation (genannt „closure relation“) zwischen h und c .

§2. Eine häufig benutzte "closure relation" für Wechselwirkungspotentiale der Form

$$U(\vec{r}, \vec{r}') = \begin{cases} \infty & , |\vec{r} - \vec{r}'| \leq \sigma \\ \Delta U(\vec{r}, \vec{r}') & , |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma \end{cases} \quad (40)$$

ist die "mean spherical approximation" (MSA):

$$g(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| \leq \sigma \quad (41)$$

$$c(\vec{r}, \vec{r}') \stackrel{!}{=} -\beta \Delta U(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma \quad (42)$$

Während Gl. (41) exakt ist gilt Gl. (42) exakt nur im Grenzfall $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$ (beachte $c(\vec{r}, \vec{r}') = f(\vec{r}, \vec{r}') + O(\rho^3) \approx -\beta \Delta U(\vec{r}, \vec{r}')$) und stellt bei Anwendung auf alle Abstände $|\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma$ eine Näherung dar.

Für zahlreiche Potentiale der Form Gl. (40) sind analytische Lösungen des MSA-DZG bekannt.

Im Spezialfall $\Delta U(\vec{r}, \vec{r}') = 0$ liegen harte Kugeln vor und hier wird die MSA nach Percus und Yevick (PY) benannt:

$$g(\vec{r}, \vec{r}') = 0 \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| \leq \sigma \quad (43)$$

$$c(\vec{r}, \vec{r}') = 0 \quad \text{für } |\vec{r} - \vec{r}'| > \sigma \quad (44)$$

§3. Eine v.a. für langreichweitige Wechselwirkungen $U(\vec{r}, \vec{r}')$ benutzte "closure relation" ist die "hypernetted chain"-Näherung (HNC), die sich aus Gln. (4.2.4) und (4.2.5) ergibt durch

$$c(\vec{r}, \vec{r}', [\lambda \beta g(\cdot, \vec{r}')]) \approx c(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) \quad (45)$$

$$c(\vec{r}, \vec{r}', [\lambda \beta]) \approx c(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) \quad (46)$$

$$\stackrel{\text{Gl. (4.2.5)}}{\Rightarrow} \Delta c^{(n)}(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) \approx \int_V d^d r'' c(\vec{r}, \vec{r}'', [\beta]) \underbrace{(g(\vec{r}'', \vec{r}') - 1)}_{=h(\vec{r}'', \vec{r}')} g(\vec{r}'')$$

$$\stackrel{\text{OZG}}{=} h(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) - c(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) \quad (47)$$

$$\stackrel{\text{Gl. (4.2.4)}}{\Rightarrow} g(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) \stackrel{!}{=} \exp(-\beta U(\vec{r}, \vec{r}') + h(\vec{r}, \vec{r}', [\beta]) - c(\vec{r}, \vec{r}', [\beta])) \quad (48)$$