Izpeljava Ornstein - Zernikove enačbe

Andrej Kolar-Požun, 28172042

August 24, 2018

1 Ponovitev znanega

Hamiltonjan za enostavne tekočine je

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(r_1, ..., r_N) + \sum_i \Phi_{Ext}(r_i) \tag{1}$$

Prvi člen predstavlja kinetično energijo delcev, drugi medsebojno interakcijo le-teh tretji pa vpliv zunanjega potenciala. Na predavanjih smo zapisali particijsko funkcijo na naslednji način:

$$Q_N(V,T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int exp(-\beta H_N) dr^N dp^N = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int exp(-\beta V_N) dr^N = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} Z_N \tag{2}$$

Za idealni plin velja:

$$Z_N = V^N \tag{3}$$

$$F_{id} = -NkT(ln\rho - 1 + 3ln\Lambda) \tag{4}$$

Definirali smo n-delčno gostoto kot

$$\rho^{(n)}(r^n) = \frac{N!}{(N-n)!Z_N} \int exp(-\beta V_n) dr^{N-n} \tag{5}$$

n-delčno porazdelitveno funkcijo pa kot

$$g^{(n)}(r^n) = \frac{\rho^{(n)}(r^n)}{\prod \rho^{(1)}(r_i)} \tag{6}$$

Ornstein-Zernikova enačba nam dvodelčno porazdelitveno funkcijo povezuje z direktno korelacijsko funkcijo.

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|r - r'|) h(r') dr' \tag{7}$$

$h(r)$ je dvodelčna korelacijska funkcija, katero smo definirali kot $h^{(2)}(r, r') = \rho^{(2)}(r, r')/(\rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r')) - 1$

2 Funkcionalni odvod

Na hitro povejmo nekaj o funkcionalnem odvodu, saj ga še nismo srečali, v tej izpeljavi pa ga bomo potrebovali: Za funkcijo n spremenljivk $f = f(z_1, ...z_n)$ lahko majhno spremembo njene vrednosti zapisemo v odvisnosti od majhne spremembe njenih parametrov kot:

$$df = \sum_{i=1}^{n} A_i(z) dz_i \tag{8}$$

$$A_i(z) = \frac{\partial f}{\partial z_i} \tag{9}$$

Za funkcionale lahko majhno variacijo v vrednosti analogno zapišemo v odvisnosti od majhne variacije v testni funkciji:

$$\delta F = \int_a^b a(x) \delta u(x) dx \tag{10}$$

$$a(x) = \frac{\delta F}{\delta u(x)} \tag{11}$$

Za tako odvajanje veljajo podobna pravila kot za funkcije kot npr verižno pravilo in odvod produkta. Tako sledi, da za

$$F = \int a(x_1, ...x_N) u(x_1)...u(x_N) dx_1...dx_N \tag{12}$$

če je funkcija a simetrična na permutacijo argumentov:

$$\delta F = \int a(x_1....x_N)\delta u(x_1)u(x_2)....u(x_N)dx_1...dx_N + (N-1) podobnihclenov = N\int a(x_1...x_N)\delta u(x_1)u(x_2)..u(x_N)dx_1...dx_N \tag{13}$$

Velja si pogledati še primer

$$F[u] = \int \delta(x-x')u(x)dx \tag{14}$$

Iz koder sledi

$$\frac{\delta u(x')}{\delta u(x)} = \delta(x-x') \tag{15}$$

s pomočjo tega lahko zapišemo verižno pravilo kot

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \int \frac{\delta F}{\delta v(x')}\frac{\delta v(x')}{\delta u(x)}dx' \tag{16}$$

3 Izpeljava

Začnimo tokrat z velekanonično porazdelitvijo, katero hitro pridobimo z manjšimi dodatki kanonični(vsota po N in dodaten člen v eksponentu):

$$\Xi = e^{-\beta\Omega} = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\int exp(-\beta V_N)\left(\prod_{i=1}^{N} z\ exp(-\beta\Phi(r_i)\right)dr^N = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{1}{N!}\int exp(-\beta V_N)\left(\prod_{i=1}^{N}\frac{1}{\Lambda^3}exp(\beta\Psi(r_i)\right)dr^N \tag{17}$$

Kjer smo definirali $z = exp(\beta\mu)/\Lambda^3$ in $\Psi(r) = \mu - \Phi(r)$ n-delčna gostota se analogno posploši

$$\rho^{(n)}(r^n) = \frac{1}{\Xi}\sum_{N=n}^{\infty}\frac{1}{(N-n)!}\int exp(-\beta V_N)\left(\prod_{i=1}^{N} z\ exp(-\beta\Phi(r_i)\right)dr^{N-n} \tag{18}$$

V $\Phi(r)$ vključimo tudi potencial stene v kateri je tekočina, v tem smislu potencial nekako predstavlja prostornino oz. ekstenzivno tekočino in se sprememba notranje energije zapiše kot:

$$\delta U = T\delta S + \int \rho^{(1)}(r)\delta\Phi(r)dr + \mu\delta N \tag{19}$$

Iz definicije proste energije $F = U - TS$ hitro dobimo še variacijo le te:

$$\delta F = -S\delta T + \int \rho^{(1)}(r)\delta\Phi(r)dr + \mu\delta N \tag{20}$$

Kot pri kemijskem potencialu definiramo še intrinzično prosto energijo kot:

$$\mathscr{F} = F - \int \rho^{(1)}(r)\Phi(r)dr \tag{21}$$

katere variacija je

$$\delta\mathscr{F} = -S\delta T + \int \delta\rho^{(1)}(r)\Psi(r)dr \tag{22}$$

Velepotencial $\Omega = F - N\mu$ lahko tudi izrazimo z $\mathscr{F}$ kot

$$\Omega = \mathscr{F} + \int \rho^{(1)}(r)\Phi(r)dr - N\mu \tag{23}$$

katerega variacija je potem

$$\delta\Omega = -S\delta T - \int \rho^{(1)}(r)\delta\Psi(r)dr \tag{24}$$

Iz zgornjih variacij lahko razberemo funkcionalne odvode(Po formulah (10) in (11))

$$\frac{\delta \mathscr{F}}{\delta\rho^{(1)}(r)} = \Psi(r) \tag{25}$$

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\Psi(r)} = -\rho^{(1)}(r) \tag{26}$$

$$\tag{27}$$

Sedaj veleparticijsko funkcijo zapišemo še enkrat na drugačen način

$$z^*(r) = z\ exp(-\beta\Phi(r)) \tag{28}$$

$$\Xi = e^{-\beta\Omega} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int exp(-\beta V_N) \prod_{i=1}^{N} z^*(i) dr^N \tag{29}$$

$$\tag{30}$$

Izračunamo($f(1) := f(r_1)$)

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\Psi(1)} = -kT\frac{\delta ln\Xi}{\delta\Psi(1)} = -\frac{z^*(1)}{\Xi}\frac{\delta\Xi}{\delta z^*(1)} \tag{31}$$

$$\frac{\delta\Xi}{\delta z^*(1)} = \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(N-1)!} \int e^{-\beta V_N} \prod_{i=2}^{N} z^*(i) d2..dN \tag{32}$$

Definiramo še dvotočkovno "density-density" korelacijsko funkcijo, ki nam opisuje fluktuacijo gostote okoli povprečja:

$$\begin{aligned} &H^{(2)}(r,r') = \langle(\rho(r) - \langle\rho(r)\rangle)(\rho(r') - \langle\rho(r')\rangle)\rangle = \\ &= \rho^{(2)}(r,r') + \rho^{(1)}(r)\delta(r-r') - \rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r') \\ &= \rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r')h^{(2)}(r,r') + \rho^{(1)}(r)\delta(r-r') \end{aligned}$$

Kar lahko vidimo, če gostote izrazimo z vsotami delta funkcij. Povprečenje je po velekanonični porazdelitvi. Vpeljali smo parsko korelacijsko funkcijo $h^{(2)}(r,r') = \rho^{(2)}(r,r')/(\rho^{(1)}(r)\rho^{(1)}(r')) - 1$ lahko opazimo

$$\frac{\delta^2\Omega}{\delta\Psi(1)\Psi(2)} = -\beta z^*(2)\frac{\delta}{\delta z^*(2)}\left(\frac{1}{\Xi}z^*(1)\frac{\delta\Xi}{\delta z^*(1)}\right) = -\beta H^{(2)}(1,2) \tag{33}$$

$$\rho^{(n)}(1,...N) = \frac{z^*(1)...z^*(n)}{\Xi}\frac{\delta^n\Xi}{\delta z^*(1)...z^*(n)} \tag{34}$$

Končno lahko definiramo direktno korelacijsko funkcijo kot

$$c^{(1)}(r) = -\beta\frac{\delta\mathscr{F}^{ex}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}(r)} \tag{35}$$

$$c^{(2)}(r,r') = \frac{\delta c^{(1)}(r)}{\delta\rho^{(1)}(r')} = -\beta\frac{\delta^2\mathscr{F}^{ex}[\rho^{(1)}(r)]}{\delta\rho^{(1)}(r)\delta\rho^{(1)}(r')} \tag{36}$$

$$\tag{37}$$

Spomnimo se na intrinzično prosto energijo $\mathscr{F} = F - \int \rho^{(1)}(r)\Phi(r)dr$. Lahko jo zapišemo kot vsoto idealnega prispevka in neidealnega popravka:

$$\mathscr{F}[\rho^{(1)}] = \mathscr{F}^{id}[\rho^{(1)}] + \mathscr{F}^{ex}[\rho^{(1)}] \tag{38}$$

Intinzičen kemijski potencial znamo povezati z funkcionalnim odvodom intrinzične proste energije. Odvod popravka smo pravkar definirali, odvod idealnega dela pa poznamo že iz predavanj:

$$\beta\Psi(r) = \beta\frac{\mathscr{F}[\rho^{(1)}]}{\delta\rho^{(1)}} = ln(\Lambda^3\rho^{(1)}) - c^{(1)}(r) \tag{39}$$

Izrazimo gostoto:

$$\rho^{(1)}(r) = z\ exp(-\beta\Phi + c^{(1)}) \tag{40}$$

Spomnimo se da

$$H(r,r') = kT\frac{\delta\rho^{(1)}(r)}{\delta\Psi(r')} \tag{41}$$

Inverz H^{-1} definirajmo na ta način

$$\int H(r,r'')H^{-1}(r'',r')dr'' = \delta(r-r') \tag{42}$$

Preko pravil za funkcionalno odvajanje(enačba (15)) pridemo do

$$H^{-1}(r,r') = \beta\frac{\delta\Psi(r)}{\delta\rho^{(1)}(r')} \tag{43}$$

Funkcionalno odvajajmo enačbo (39):

$$H^{-1}(r,r') = \frac{1}{\rho^{(1)}(r)}\delta(r-r') - c^{(2)}(r,r') \tag{44}$$

Sedaj vstavimo H in H^{-1} v enačbo (42) in integriramo kar lahko. Dobimo Ornstein-Zernikovo enačbo

$$h^{(2)}(r,r') = c^{(2)}(r,r') + \int c^{(2)}(r,r'')\rho^{(1)}(r'')h^{(2)}(r'',r')dr'' \tag{45}$$

Oziroma če predpostavimo, da je tekočina izotropna:

$$h(r) = c(r) + \rho\int c(|r-r'|)h(r')dr' \tag{46}$$