

Klass. DFT (Gh)

Zentrale Größe: $\rho(\underline{r})$

(im homogenen Fall:

$$\rho(\underline{r}) = \rho = \frac{N}{V}$$

im Gleichgewicht:

$$\rho_0(\underline{r}) = \left\langle \underbrace{\sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)}_{\hat{\rho}(\underline{r})} \right\rangle_{GH} \quad \text{Großkanonisch}$$

Zugehörig Thermodynamisch:

$$f_0 = \frac{1}{Z_{GH}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

$$H = H_{kin} + V + \underbrace{\Phi_{ext}}_{\text{Wederwirkung}} = \sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(\underline{r}_i)$$

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Tr} \{ \dots \}}{\text{Tr} f_0} = \text{Tr} \{ \dots \}$$

Großkanonische Free Energy (im Gleichgewicht)

$$\Omega = -k_B T \ln Z_{GH}$$

größen. Funktional

$$\Omega[f] = \text{Tr} f (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f)$$

Thermodynamik, die nicht notwendigerweise der Gleichgewichtsdichte f_0 entspricht!

man zeigt leicht: $\Omega[f_0] = \dots = -k_B T \ln Z_{GK} = \Omega$

und: Für $f \neq f_0$ gilt: $\Omega[f] > \Omega[f_0] = \Omega$

~~die~~ Konsequenz aus der Gibbs'schen Ungleichung $x \ln x \geq x - 1$

II.3. Heisenberg-Kohler Variationsprinzip

Ziel:

Wir wollen Ω nicht als Funktional von f , sondern als Funktional einer Erzeugendendichte darstellen und dafür ein Variationsprinzip herleiten!

Ausgangspunkt

Die Gleichgewichts-Verteilung $f_0(T, V, \mu, \{p_i\}, \{n_i\})$
und damit auch $\Omega = \Omega[f_0]$ ist ein Funktional des
externen Potentials Φ_{ext}

$$\text{denn } f_0 = \frac{1}{Z_{\text{GK}}} e^{-\beta(H - \mu N)}$$

$$\text{mit } H = H_{\text{kin}} + V + \Phi_{\text{ext}}$$

$$\Phi_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}(r_i)$$

$$= \int d\underline{r} \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - r_i) \Phi_{\text{ext}}(\underline{r})$$

$$= \int d\underline{r} \hat{\rho}(\underline{r}) \Phi_{\text{ext}}(\underline{r})$$

benutze
 $\int d\underline{r} f(\underline{r}) \delta(\underline{r} - \underline{r}_0) = f(\underline{r}_0)$

Schlussfolgerung:

Damit ist auch die Gleichgewichtsdichte

$$\hat{\rho}_0^{(k)} = \left\langle \underbrace{\sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - r_i)}_{\hat{\rho}(\underline{r})} \right\rangle_{f_0} \text{ ein Funktional von } \Phi_{\text{ext}}$$

denn der Mittelwert ist über f_0 definiert

Zeige nun:

Die Verteilung f_0 kann umgekehrt auch als ~~Funktion~~ Funktional der Gleichgewichtsdichte betrachtet werden!

Die zentrale Idee ist also ein „Variationswechsel“
da DFT

Das kann nur funktionieren, weil $\Phi_{\text{ext}}(\underline{r})$ eindeutig durch $\rho_0(\underline{r})$ bestimmt wird!

Beweis durch Widerspruch

nehme an, daß zwei verschiedene ~~Potentiale~~ externe Potentiale $\Phi_{\text{ext}}, \Phi'_{\text{ext}}$ zur selben Gleichgewichtsdichte führen

Zugehörige Hamiltonians: $H = H_{\text{kin}} + V + \Phi_{\text{ext}}$
 $H' = H_{\text{kin}} + V + \Phi'_{\text{ext}}$

$$\rightarrow H' = H - \Phi_{\text{ext}} + \Phi'_{\text{ext}}$$

Zugehörige Verteilungen (am Gleichgewicht)

$$f_0, f'_0$$

Benutze die Definition des großkanonischen Potentials

$$\Omega[f_0'] = \text{Tr} f_0' (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0')$$

Aufgrund des Minimalprinzips \Leftrightarrow für $\Omega[f]$ gilt:

$$\Omega[f_0'] < \text{Tr} f_0' (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0')$$

Grund: f_0 ist nicht die richtige
Gleichgewichtsverteilung
zu H'

Schreibe die rechte Seite noch etwas um:

$$\begin{aligned} & \text{Tr} f_0 (H' - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0) \\ &= \text{Tr} f_0 (H - \Phi_{\text{ext}} + \Phi_{\text{ext}}' - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0) \\ & \quad \uparrow \oplus \\ &= \text{Tr} f_0 (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0) + \text{Tr} f_0 (\Phi_{\text{ext}}' - \Phi_{\text{ext}}) \\ &= \Omega[f_0] + \langle \Phi_{\text{ext}}' - \Phi_{\text{ext}} \rangle_{\text{mittelwert über } f_0} \end{aligned}$$

2. Term umschreiben mit Hilfe der
Entwickelbarkeit (benutze $\Phi_{\text{ext}}' = \sum_{i=1}^N \Phi_{\text{ext}}'(r_i)$)

$$\begin{aligned}
 &= \Omega[f_0] + \left\langle \sum_{i=1}^N (\Phi_{\text{ext}}'(r_i) - \Phi_{\text{ext}}(r_i)) \right\rangle_{f_0} \\
 &= \Omega[f_0] + \left\langle \int_{\underline{r}} \underbrace{\sum_{i=1}^N d(\underline{r} - r_i)}_{\hat{\rho}(\underline{r})} \underbrace{(\Phi_{\text{ext}}'(r) - \Phi_{\text{ext}}(r))}_{\substack{\text{unabhängig von} \\ T, V, \mu, \lambda, \beta, \alpha, \gamma}} \right\rangle_{f_0} \\
 &= \Omega[f_0] + \int_{\underline{r}} \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle_{f_0} (\Phi_{\text{ext}}'(r) - \Phi_{\text{ext}}(r)) \\
 &= \Omega[f_0] + \int_{\underline{r}} \rho_0(\underline{r}) (\Phi_{\text{ext}}'(r) - \Phi_{\text{ext}}(r))
 \end{aligned}$$

also insgesamt

$$\Omega[f_0'] < \Omega[f_0] + \int_{\underline{r}} \rho_0(\underline{r}) (\Phi_{\text{ext}}'(r) - \Phi_{\text{ext}}(r))$$

①

Analog kann man schreiben

$$\begin{aligned}
 \Omega[f_0] &= T_V f_0 (H - \mu N + \beta^{-1} Q_{\text{ext}} f_0) \\
 &< T_V f_0' (H - \mu N + \beta^{-1} Q_{\text{ext}} f_0')
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Tr } f_0' (H' - \Phi_{\text{ext}}' + \Phi_{\text{ext}} - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0') \\ = \dots = \Omega[f_0'] + \text{Tr } f_0' (\Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{ext}}') \end{aligned}$$

$$\Omega[f_0] < \Omega[f_0'] + \underbrace{\langle \Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{ext}}' \rangle_{f_0}'}_{\int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (\Phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{ext}}'(\mathbf{r}))}$$

②

$$\int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (\Phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \Phi_{\text{ext}}'(\mathbf{r}))$$

addiere nun die Ungleichungen ① und ②

$$\Omega[f_0'] + \Omega[f_0] < \Omega[f_0] + \Omega[f_0']$$

$$+ \underbrace{\int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (\Phi_{\text{ext}} - \Phi_{\text{ext}}' + \Phi_{\text{ext}}' - \Phi_{\text{ext}})}_{\text{Null!}}$$

Auf beiden Seiten der Ungleichung steht dasselbe \Leftarrow

\Rightarrow Annahme, dass f_0 und f_0' (und damit Φ_{ext} und $\Phi_{\text{ext}}' \neq \Phi_{\text{ext}}$) zur selben

Gleichgewichts dichte $\rho_0(\mathbf{r})$ führen, ist falsch!

→ $\Phi_{\text{ext}}^{(r)}$ ist eindeutig durch $g_0(z)$ bestimmt !!

Damit folgt:

Das großkanonische Freie Energie, und allgemein, das großkanonische Funktional können auch als Funktionale von $g(z)$ betrachtet werden

also

$$\Omega[f] \rightarrow \Omega[g]$$

und speziell: $\Omega[f_0] \rightarrow \Omega[g_0]$ Funktional in Gleichgewicht

Frage: Wie sieht $\Omega[g]$ aus?

Wir hatten:

$$\Omega[f] = \text{Tr} f (H - \mu N + \beta^{-1} \ln f)$$

$$H = H_{\text{kin}} + V + \Phi_{\text{ext}}$$

$$= \text{Tr} f (H_{\text{kin}} + V + \beta^{-1} \ln f)$$

$$+ \text{Tr } f(\Phi_{\text{ext}} - \mu N)$$

$$\text{Tr } f\left(\int d\underline{r} \beta(\underline{r}) (\Phi_{\text{ext}}(\underline{r}) - \mu)\right)$$

dabei benutzt:

$$\beta(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N d(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

definieren ~~tr~~ nun

$$\text{noch: } \text{Tr } f \hat{\beta}(\underline{r}) \equiv \beta(\underline{r})$$

$$\int d\underline{r} \beta(\underline{r}) = N$$

$$\Omega[f] = \text{Tr } f(H_{\text{kin}} + V + \beta^{-1} Q_n f)$$

nicht zugeordnet
gleichgewicht

$$+ \int d\underline{r} g(\underline{r}) (\Phi_{\text{ext}}(\underline{r}) - \mu)$$

definieren nun noch:

$$F[g] \equiv \text{Tr } f(H_{\text{kin}} + V + \beta^{-1} Q_n f)$$

Dichte funktional der Helmholtz-energie (Kanonische)
freien Energie

(wie $F[g]$ konkret aussieht: später!)

$$\Rightarrow \boxed{\Omega[g] = F[g] + \int d\underline{r} g(\underline{r}) (\Phi_{\text{ext}}(\underline{r}) - \mu)}$$

Nun zum Variationsprinzip:

wir hatten (Kap. III. 2) bereits gesehen:

$$\Omega[f] \geq \Omega[f_0] = \Omega = -k_B T \ln Z_{GR}$$

Wegen der eindeutigen Beziehung zw. Φ_{ext} und ρ_0 können wir ~~es~~ sofort folgern:

$$\Omega[\rho] \geq \Omega[\rho_0] = \Omega$$

Minimalesprinzip

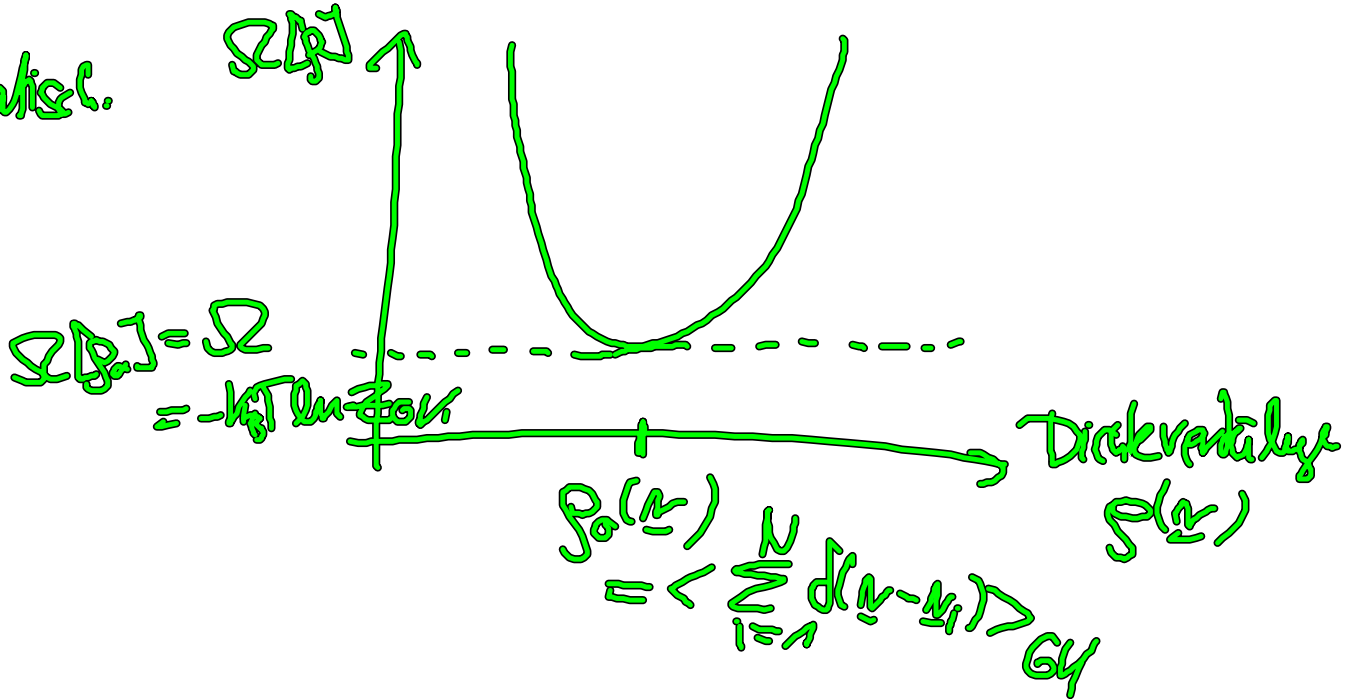
mit " $>$ " für $\rho \neq \rho_0$
"=" " " $\rho = \rho_0$

Dies kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} \Big|_{\rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r})} \stackrel{!}{=} 0$$

Das Funktional ist minimal bei Auswertung an der Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\underline{r})$

Schematisch.



Bemerkung

- Das externe Potential ist eine eindeutige Funktion der gleichzeitigen Dichte
 - Aber: Vorsicht bei umgekehrter Behauptung, falls ein Phasenübergang erster Ordnung auftritt!
Dann kann es sein, dass ein externes Potential zu zwei möglichen Dichten führt ($\Omega[\rho]$ hat zwei Minima!)
- z.B. Phasenübergang Fluid - Fest!

III.4. Ideales Gas

Betrachte Vielteilchensystem ohne Wechselwirkung

$$H = H_{\text{kin}} + \Phi_{\text{ext}}$$

hier: setze zunächst $\Phi_{\text{ext}} = 0$

(Fall $\Phi_{\text{ext}} \neq 0 \Rightarrow$ übr.)

Frage: Was ist $\Omega[g]$

Wir hatten: $\Omega[g] = F[g] + \int dx \rho(x) (\cancel{\Phi_{\text{ext}} - \mu})$

Konstante $F[g]$ für ideales Gas

↑
Frei-Energie-Funktion

Ausgangspunkt. Im Gleichgewicht gilt

$$F^{\text{ideal}} = -k_B T \ln Z_k^{\text{ideal}}$$

Freie Energie des
idealen Gases

$$= -k_B T \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \dots \int dp_N$$

Ausnutzung der Symmetrie

$$\int dp_1 \dots \int dp_N e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$\Rightarrow F^{\text{ideal}} = -k_B T \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \underbrace{\int dp_1 \dots \int dp_N}_{V^N}$$

$$= -k_B T \ln \frac{V^N}{h^{3N} N!}$$

$$= -k_B T N \ln V + k_B T N \ln h^3$$

$$+ k_B T \ln N!$$

~~Stirling~~ Stirling

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$\uparrow N$ groß

$$F^{\text{ideal}} = N k_B T \left(\ln \left(h^3 \frac{N}{V} \right) - 1 \right)$$

heuristisch

ersetze $\rho_0 \rightarrow \rho(r)$ räumlich ~~zu~~ variierendes
Dichteprofil

benutzt. $\mathcal{L} = \int dx \frac{v}{V} = \int dx \rho \rightarrow \int dx \rho(x)$

↓ definiere

$$F^{\text{id}}[\rho] = k_B T \int dx \rho(x) (\ln(\lambda^3 \rho(x)) - 1)$$

(man sieht leicht: für $\rho(x) = \frac{v}{V}$

perfektestes Fluidum für ein ideales G. ist $F^{\text{id}}[\rho] = F^{\text{ideal}}$

$$\Omega^{\text{id}}[\rho] = F^{\text{id}}[\rho] - \int dx \rho(x) \mu$$

mit externem Potential

$$\Omega^{\text{id}}[\rho] = F^{\text{id}}[\rho] + \int dx \rho(x) (\Phi_{\text{ext}}(x) - \mu)$$