Ziel: Berechnung der klassische

der DFT Einteilchendichte

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

mit $$\langle \dots \rangle = \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta H}$$

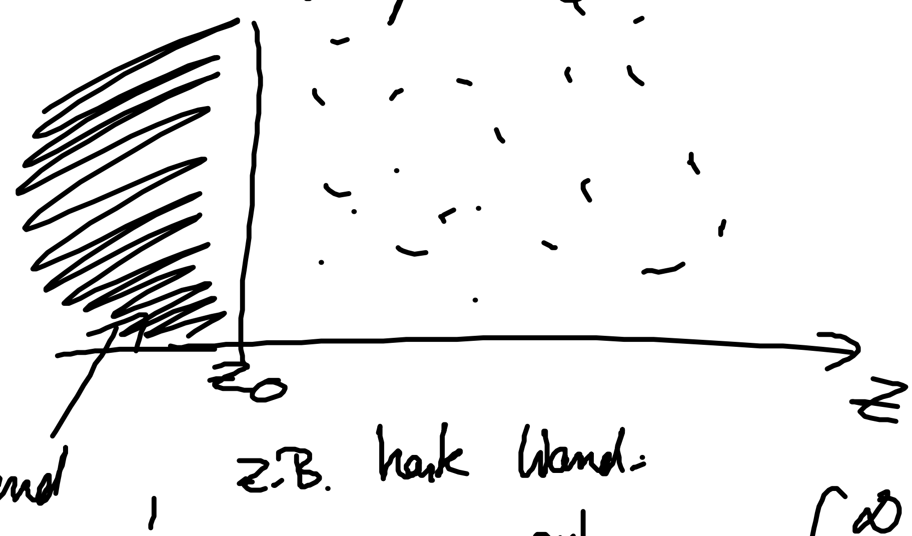
großkanonisch

Vorgegebener Hamiltonian:

$$H = H^{kin} + H^{ww} + \underbrace{H^{ext}}_{\text{Anteil des externen Feldes}} , \quad H^{ext} = \sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i)$$

Beispiel: $\phi^{ext}(\underline{r}_i) = \phi^{ext}(z_i)$

Einteilchenpotential !



, z.B. harte Wand:

$$\phi^{ext}(z_i) = \begin{cases} \infty , & z_i < z_0 \\ 0 , & z_i > z_0 \end{cases}$$

Beachte: (mit $\Omega = -k_BT \ln Z_{GK}$, großkanon. Freie Energie

$$\frac{\delta \Omega}{\delta \phi^{ext}(\underline{r})} = \rho(\underline{r}) = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \rangle \quad (*)$$

Zeige (*)

$$\Omega = -k_BT \ln Z_G$$

$$= -k_BT \ln \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3}\right)^N \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta H}$$

Schreibe H als

$$H = \cancel{H} H^{ww} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i)}_{H^{ext}}$$

$$= H^{ww} + \int d\underline{r} \left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \phi^{ext}(\underline{r}) \right)$$

benutze: $\hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$, $\rho(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$

$$H = H^{ww} + \int d\underline{r} \, \hat{\rho}(\underline{r}) \phi^{ext}(\underline{r})$$

$$\rightarrow \Omega = -k_B T \ln \underbrace{\sum_N \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}\right)^N \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta H^{WW} - \beta\int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r})\phi^{ext}(\underline{r})}}_{Z_{GK}}$$

$$\frac{\delta\Omega}{\delta\phi^{ext}(\underline{r}')} = + \frac{\cancel{k_B T}}{Z_{GK}} \int d\underline{r}_1 .. \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta H} \left(\cancel{-\beta}\,\hat{\rho}(\underline{r}')\right)$$

$$= \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle = \rho(\underline{r}')$$

<u>Schlußfolgerung:</u>

Aus der Tatsache, daß $\frac{\delta\Omega}{\delta\phi^{ext}} = \rho(\underline{r})$ folgt, daß $\rho(\underline{r})$ ein Funktional von ϕ^{ext} ist!

$$\rho = \rho[\phi^{ext}]$$

$\Longleftrightarrow$ für gegebenes ϕ^{ext} ist ρ eindeutig festgelegt!

„Funktional" deshalb, weil ϕ^{ext} an sich schon eine Funktion von $\underline{r}$ ist!

Es gilt aber auch (hier ohne Beweis)

$$\phi^{ext} = \phi^{ext}[\rho] \longrightarrow$$ Zu jedem $\rho(\underline{r})$ gibt es ein $\phi^{ext}(\underline{r})$

d.h. es gibt ein-eindeutigen Zusammenhang zwischen externem Potential und Elektronendichte

$\Rightarrow$ 1. Zentrale Idee der DFT

Wir fassen nicht $\phi^{ext}(\underline{r})$, sondern $\rho(\underline{r})$ als relevante Variable auf!

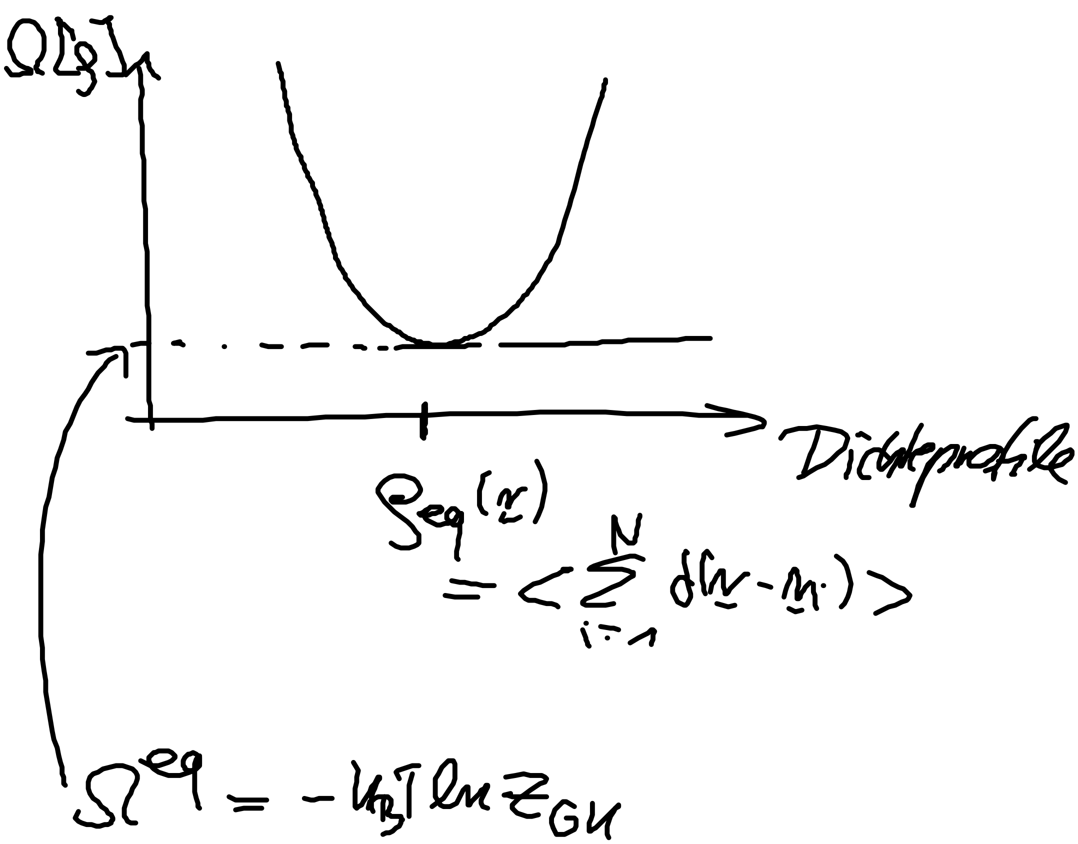
Insbesondere:

Die großkanonische Freie Energie kann als Funktional von $\rho(\underline{r})$ aufgefaßt werden

$$\Rightarrow \Omega = \Omega[\rho]$$

$\Rightarrow$ 2. Zentrale Idee der DFT

Von allen möglichen Dichteprofilen bildet die Gleichgewichtsdichte $\rho_{eq}(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \right\rangle$ gerade das <u>Minimum</u> des Funktionals Ω !



Also: Um das Dichteprofil im Gleichgewicht zu gewinnen, betrachten wir Ω für eine <u>Schar</u> von Dichte~~pro~~profilen und minimiere!

$\rightarrow$ Variationsprinzip

also $$\left.\frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta\rho(\underline{r})}\right|_{\rho^{eq}(\underline{r})} \stackrel{!}{=} 0$$

und $$\Omega[\rho^{eq}] = \Omega^{eq} = -k_B T \ln Z_{GK}$$

man kann zeigen: $$\Omega[\rho] \geq \Omega^{eq}$$ für $\rho \neq \rho^{eq}$

Original-Referenz: W.F. Saam, C. Ebner Phys. Rev. A $\underline{15}$, 2566 (1977)

Bemerkung:

Dieses Variationsprinzip für $\Omega[\rho]$ ist eine Weiterführung des Formalismus von Hohenberg und Kohn

Nobelpreis 1998

Phys. Rev. **136**, B864 (1964)

→ Grundzustandsenergie und elektronische Struktur in einem inhomogenen Viel-Elektronensystem

Zu minimierendes Funktional: $\underset{\text{Energie}}{E} = E[\underset{\text{Elektronendichte}}{n_e}]$

Die ein-eindeutige Beziehung zwischen $n_e(\underline{r})$ und $\phi^{ext}(\underline{r})$ heißt in diesem Kontext

„Hohenberg-Kohn-Theorem"

Form des Dichtefunktionals in der klass. Physik

$$\Omega[\rho] = \underbrace{F^{id}[\rho] + F^{ww}[\rho]}_{\text{Freie Energie}} + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) [\phi^{ext}(\underline{r}) - \underset{\text{chem. Potential}}{\mu}]$$

(Erinnerung Thermodynamik:

$$\Omega = F - \mu N \quad \text{mit } N = \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}))$$

Freie Energie:

F^{id} : idealer Anteil : exakt darstellbar

$$F^{id} = k_B T \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\ln\left(\lambda^3 \rho(\underline{r}) \right) - 1 \right)$$

Direkte Verallgemeinerung aus der bekannten Formel für die Freie Energie eines homogenen idealen Gases

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

$$F^{id} = - k_B T \ln \frac{V^N}{N! \lambda^{3N}}$$

$$\overset{\text{Stirling}}{\approx} k_B T \left(N \ln N - N \ln V + N \ln \lambda^3 - N \right)$$

$$= \ldots = k_B T\, V \left(\rho \ln(\rho \lambda^3) - \rho \right)$$

F^{WW} : Anteil aus der Wechselwirkung: Dieser muss fast immer genähert werden!

Minimierung des Funktionals

$$\left.\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}\right|_{\rho^{eq}} \stackrel{!}{=} 0$$

benutze: $$\frac{\delta f(\rho(\underline{r}))}{\delta \rho(\underline{r}')} = \frac{\partial f}{\partial \rho}\, \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$\Bigg[\frac{\delta}{\delta \rho(\underline{r}')}\left(\int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \cdot (\ln \lambda^3 \rho(\underline{r})) - 1)\, k_B T\right) + \frac{\delta F^{ww}}{\delta \rho(\underline{r}')}$$

$$+ \frac{\delta}{\delta \rho(\underline{r}')} \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\phi^{ext}(\underline{r}) - \mu\right)\Bigg]_{\rho=\rho^{eq}} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \Bigg(\int d\underline{r}\, k_B T \Big[\ln(\lambda^3 \rho(\underline{r})) - 1$$

$$+ k_B T\, \rho(\underline{r}) \frac{\lambda^3}{\lambda^3 \rho(\underline{r})}\Big] \delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

$$+ \frac{\delta F^{ww}}{\delta \rho(\underline{r}')} + \int d\underline{r}\, \left[\phi^{ext}(\underline{r}) - \mu\right] \delta(\underline{r}-\underline{r}')\Bigg)_{\rho^{eq}}$$

$$\stackrel{!}{=} 0$$

$$\Leftrightarrow \left[k_B T \ln\left(\lambda^3 \rho(\underline{r}')\right) + \Phi^{ext}(\underline{r}') - \mu + \frac{\delta F^{ww}}{\delta \rho(\underline{r}')} \right]_{\rho^{eq}} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\rho^{eq}(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\Phi^{ext}(\underline{r}) - \beta \frac{\delta F^{ww}}{\delta\rho(\underline{r})}\big|_{\rho^{eq}}}}$$

Bestimmungsgleichung für $\rho^{eq}(\underline{r})$

(Euler-Lagrange-Gleichung)

<u>Beachte:</u>
Im allgemeinen ist dies eine <u>implizite</u> Gleichung für $\rho^{eq}(\underline{r})$, da $\frac{\delta F^{ww}}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho^{eq}(\underline{r})}$ wieder funktional von $\rho^{eq}(\underline{r})$ abhängt

Man sieht hier nochmal den Grundgedanken der DFT:

Abbildung eines Vielteilchenproblems auf ein „effektives Einteilchenproblem", konkret: ~~...~~ Bestimmung der Einteilchendichte $\rho^{eq}(\underline{r})$ in dem effektiven Feld, das durch die anderen Teilchen und das externe Potential gebildet wird!

Einfachster Fall:

Keine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung

$$\rightarrow F^{ww}[\rho] = 0 \quad !$$

$$\Rightarrow \rho^{eq}(\underline{r}) = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} \underbrace{e^{-\beta\phi^{ext}(\underline{r})}}_{\text{Boltzmannfaktor aus dem externen Potential!}}$$

(Erinnerung:
Ideales Gas: $\ln \rho\Lambda^3 = \beta\mu$
(homogen)

Bekanntes Anwendungsbeispiel: Schwerefeld (Gravitation)

d.h. $\phi^{ext}(\underline{r}) = \phi^{ext}(z)$

$= mgz$

mit: z ist die Höhe vom Erdboden aus gesehen

$$\Rightarrow \rho^{eq}(\underline{r}) = \rho^{eq}(z) = \frac{e^{\beta\mu}}{\Lambda^3} e^{-\beta mgz}$$

~~baromet~~ barometrische Höhenformel

Druck: Im idealen Fall gilt: $\beta P = \rho$

V.2. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

Uns interessen z.B. Dichte-Dichte-Korrelationen

$$G(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle - \langle \hat{\rho}(\underline{r}_1) \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}_2) \rangle$$