III. 2. Großkanonisches Funktional

Hintergrund:

- großkanonische Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte), klassisch

$$f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H-\mu N)} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

μ chemisches Potential

Verteilungsfunktion im Gleichgewicht!

$$= f_0(\underbrace{T, V, \mu}_{\text{makroskopische Parameter}}, \underbrace{\overset{\text{Koordinaten}}{\{\underline{r}\}}, \overset{\text{Impulse}}{\{\underline{p}\}}}_{\text{mikroskop. Konfiguration}})$$

$$\text{mit } Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\{\underline{p}\} \int d\{\underline{r}\}\, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

Ausintegrieren der Impulsintegrale

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu N}}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!} \int d\{\underline{r}\}\, e^{-\beta H}$$

$$= Tr_{GK}\, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

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

häufig: $V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i} v(\underline{r}_i, \underline{r}_j)$

Es gilt: $Tr_{GK}\, f_0 = 1$

Mittelwert: $$\langle A \rangle_{GK} = \frac{Tr_{GK}\, f_0 A}{\underbrace{Tr f_0}_{Z_{GK}}} = Tr_{GK}(f_0 A)$$

Teilchen-Dichte (speziell im Gleichgewicht)

$$\rho_0(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \quad \text{mit} \quad \hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

mikroskop. Dichteoperator

Schließlich: $$\boxed{\Omega = -k_B T \ln Z_{GK}}$$

großkanonische Freie Energie des Systems
(bei festen Parametern T, V, μ)

Führe nun das großkanonische Funktional ein (noch nicht "Dichtefunktional")

$\Omega[f]$ mit f: zunächst beliebige Verteilungsfunktion, die von $T, V, \mu, \{r\}, \{p\}$ abhängt

also nicht notwendigerweise $f = f_0$!

Fordere zunächst nur Normierung:
$$\mathrm{Tr}\, f = 1$$

lasse im Folgenden den Index "GK" weg, da wir immer großkanonisch arbeiten

Definition:
$$\Omega[f] = \mathrm{Tr}\left(f\left(H - \mu N + \beta^{-1} \ln f\right)\right) \quad (*)$$

Eigenschaften:

- Für $f = f_0$ gilt $\Omega[f_0] = \Omega = -k_B T \ln Z_{GK}$

denn:
aus (*) $\Omega[f_0] = \mathrm{Tr}\left(f_0\left(H - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0\right)\right)$

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

$$= \mathrm{Tr}\left(f_0\left(\cancel{(H - \mu N)} - \beta^{-1} \ln Z_{GK} - \cancel{(H - \mu N)}\right)\right)$$

$$= \mathrm{Tr}\left(f_0 \left(-\beta^{-1} \underbrace{\ln Z_{GK}}\right)\right)$$

ist unabhängig von der Konfiguration

$$= -\beta^{-1} \ln Z_{GK} \underbrace{\mathrm{Tr}\, f_0}_{1}$$

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

q.e.d.

- Für $f \neq f_0$ (aber immer noch $\mathrm{Tr}\, f = 1$)

  dann gilt $\Omega[f] > \Omega[f_0]$

Um dies zu zeigen, benötige wir die Gibb'sche Ungleichung (Nebenrechnung)

betrachte $A = \mathrm{Tr}\left(f_1 (\ln f_1 - \ln f_2)\right)$ mit $\mathrm{Tr} f_1 = \mathrm{Tr} f_2 = 1$

führe $x = \dfrac{f_1}{f_2}$

$$\Rightarrow A = \mathrm{Tr}\left(f_1 \ln \frac{f_1}{f_2}\right) = \mathrm{Tr}\left(f_2\, x \ln x\right)$$

wegen $\mathrm{Tr} f_1 = \mathrm{Tr} f_2 = 1$ gilt $\mathrm{Tr}(f_1 - f_2) = 0$

$$\Leftrightarrow \mathrm{Tr}\left(f_2 (1-x)\right) = 0$$

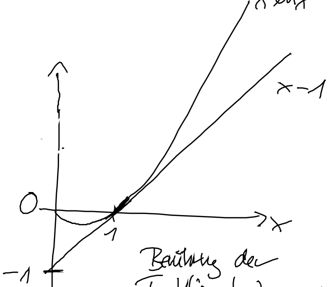
$$\Rightarrow A = \mathrm{Tr}\left(f_2\, x \ln x\right) + 0$$

$$= \mathrm{Tr}(f_2\, x \ln x) + \underbrace{\mathrm{Tr}\left(f_2 (1-x)\right)}_{0}$$

$$= \mathrm{Tr}\left(f_2 \left(x \ln x - (x-1)\right)\right)$$

es gilt:

$$x \ln x \geq x - 1$$



Berührung der Funktion bei $x=1$

$$\Rightarrow A \geq 0 \quad (A = 0 \text{ bei } x = 1 \text{ d.h. } f_1 = f_2)$$

Wir wollten zeigen: $\Omega[f] > \Omega[f_0]$ für $f \neq f_0$

benutze die Definition

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

benutze $\ln f_0 = -\beta(H-\mu N) - \ln Z_{GK}$

$$= -\beta(H-\mu N) + \beta \underbrace{\Omega[f_0]}_{\Omega \text{ (grosskanon. freie Energie)}}$$

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

$$\Rightarrow \Omega[f] = Tr(f(\underbrace{\Omega[f_0]}_{} + \beta^{-1}\ln f - \beta^{-1}\ln f_0))$$

Das ist einfach eine Zahl, die nach von T, V, μ abhängt, aber nicht von der Konfiguration! (und von N)

$$= \Omega[f_0]\underbrace{Tr f}_{1} + \underbrace{Tr\left(f(\beta^{-1}\ln f - \beta^{-1}\ln f_0)\right)}_{\beta^{-1}\underbrace{Tr(f(\ln f - \ln f_0))}_{>0 \text{ für } f \neq f_0}}$$

!! laut Gibb'scher Ungleichung!

Damit folgt offensichtlich:

$$\boxed{\Omega[f] > \Omega[f_0]} \quad \text{für } f \neq f_0$$

(Erinnerung $\Omega[f] = \Omega[f_0]$ für $f = f_0$)
$\quad = \Omega$

III.3. Hohenberg–Kohn–Variationsprinzip

Ziel:

Wir wollten Ω nicht als Funktional von f, sondern als Funktional der Einteilchendichte $\rho(\underline{r})$ schreiben und dann dafür ein Variationsprinzip ableiten!

Motivation für den "Variablenwechsel" von f zu ρ ?

- f hängt noch von der gesamten mikroskopischen Konfiguration ab! $(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}, N)$
- die Einteilchendichte ist nur eine Variable als Funktion des Ortes!

(z.B im Gleichgewicht
$\rho_0(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \rangle$)

Ausgangspunkt

- Die Gleichgewichtsverteilung $f_0(T, V, \mu, \{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}, N)$, und damit auch die Größe $\Omega[f_0] = \Omega$ kann als Funktional des externen Potentials ϕ_{ext} betrachtet werden

denn $f_0 = \frac{1}{Z_{gk}} e^{-\beta(H(\{\underline{r}\}, \{\underline{p}\}) - \mu N)}$

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

funktionale Form des externen Potentials

- Damit ist auch die Gleichgewichtsdichte
$\rho_0(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \rangle$
ein Funktional von $\phi_{ext}(\underline{r})$, denn $\langle \ldots \rangle$ ist definiert durch f_0 und damit durch ϕ_{ext} !

Zeige nun:
Die Verteilung f_0 kann umgekehrt auch als Funktional der Gleichgewichtsdichte betrachtet werden!

Das geht aber nur, weil ϕ_{ext} eindeutig durch $\rho_0(\underline{r})$ bestimmt ist!

Beweis durch Widerspruch.

nehme dazu an, dass zwei verschiedene externe Potential ϕ_{ext}, ϕ_{ext}' zur selben Gleichgewichtsdichte führen!

Zugehörige Hamiltonians:
$$\left.\begin{aligned} H &= H_{kin} + V + \phi_{ext} \\ H' &= H_{kin} + V + \phi_{ext}' \end{aligned}\right\} \Longrightarrow H' = H - \phi_{ext} + \phi_{ext}' \quad (*)$$

Zugehörige Verteilungen: f, f'

wobei wir annehmen, dass f und f' jeweils die Gleichgewichtsverteilung zu ϕ_{ext} bzw ϕ_{ext}' sind (und dass sie normiert sind)

Benutze die Definition des grosskanonisch Funktional (siehe Kap. II.2.)

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

Erinnerung: $\Omega[f_0] \leq \Omega[f]$ für $f \neq f_0$

aufgrund des Minimalprinzips für das Funktional Ω gilt

$$\boxed{\Omega[f'] < Tr\left(f\left(H' - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right)} \quad (**)$$

weil f sozusagen nicht die richtige Verteilung zu H' ist!

Schreibe die rechte Seite um

$$\begin{aligned}
&Tr\left(f\left(H' - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right) \\
&= Tr\left(f\left(H - \phi_{ext} + \phi_{ext}' - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right) \\
&= \underbrace{Tr\left(f\left(H - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right)} + Tr\left(f\left(\phi_{ext}' - \phi_{ext}\right)\right) \\
&= \Omega[f] \qquad + \langle \phi_{ext}' - \phi_{ext} \rangle \text{ Mittelung in } f \\
&= \Omega[f] + \left\langle \sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}'(r_i) - \sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(r_i) \right\rangle
\end{aligned}$$

umschreiben mit Hilfe des Dichteoperators
bzw. der Einteilchendichte

$$\rho_0(\underline{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle$$

$$= \Omega[f] + \left\langle \int d\underline{r} \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right) \right\rangle$$

$$= \Omega[f] + \left\langle \int d\underline{r} \, \hat{\rho}(\underline{r}) \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right) \right\rangle$$

mikroskop. Konfiguration steckt jetzt in $\hat{\rho}$!

$$= \Omega[f] + \int d\underline{r} \, \underbrace{\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}_{\rho_0(\underline{r})} \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right)$$

$$= \Omega[f] + \int d\underline{r} \, \rho_0(\underline{r}) \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right)$$

Erinnerung: Wir haben angenommen, dass ϕ'_{ext} und ϕ_{ext} zur selben Gleichgewichtsdichte führen!

Kombiniere mit (**)

$$(1) \quad \Omega[f'] < \Omega[f] + \int d\underline{r} \, \rho_0(\underline{r}) \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right)$$

analog gilt:

$$\Omega[f] = \mathrm{Tr}\left(f \left(H - \mu N + \beta^{-1} \ln f \right) \right) < \Omega[f'] + \mathrm{Tr}\, f' (\phi_{ext} - \phi'_{ext})$$

$$\Leftrightarrow \Omega[f] < \Omega[f'] + \int d\underline{r} \, \rho_0(\underline{r}) \left(\phi_{ext}(\underline{r}) - \phi'_{ext}(\underline{r}) \right) \quad (2)$$

addiere ① und ②

$$\Omega[f] + \Omega[f'] < \Omega[f] + \Omega[f'] + \underbrace{\int d\mathbf{r}\, \rho_0(\mathbf{r}) \Big(\phi'_{ext}(\mathbf{r}) - \phi_{ext}(\mathbf{r}) + \phi_{ext}(\mathbf{r}) - \phi'_{ext}(\mathbf{r}) \Big)}_{\text{Null!}}$$

Ergebnis dieser Überlegung kann nicht richtig sein!

$\Longrightarrow$ Annahme, dass ϕ_{ext} und $\phi'_{ext} \neq \phi_{ext}$ (und damit auch f und f') zur selben Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ führen, ist falsch!

$\Longrightarrow$ $\phi_{ext}(\mathbf{r})$ ist eindeutig durch $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt !!

Damit folgt auch

Das grosskanonische Funktional kann nicht nur als Funktional der Verteilungsfunktion f bzw. des zugehörigen externen Potentials ϕ_{ext}, sondern alternativ auch als Funktional der Gleichgewichtsdichte $\rho(\mathbf{r})$ betrachtet werden!

Wir können also schreiben:

$$\underbrace{\Omega[f_0]}_{\text{Funktional im Gleichgewicht}} \longrightarrow \Omega[\rho_0] \qquad \text{grosskanon. freie Energie}$$

und allgemein

$$\Omega[f] \longrightarrow \Omega[\rho] \qquad (\text{„Variablenwechsel“})$$

Frage nun: Wie sieht das Funktional $\Omega[\rho]$ aus?