Wh:

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

- für $f = f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H-\mu N)}$ $\quad \left(H = H_{kin} + V + \sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(\underline{r}_i)\right)$

$$\Rightarrow \Omega[f_0] = -\beta^{-1} \ln Z_{GK} = \Omega \quad (= \Omega_{eq})$$

Grosskanonische freie Energie im Gleichgewicht

- $\Omega[f] > \Omega[f_0]$ für $f \neq f_0$

- Die Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\underline{r}) = \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \right\rangle$ hängt eindeutig mit mit dem externen Potential ϕ_{ext} (und auch mit f_0) zusammen

- umgekehrt hängt ϕ_{ext} auch eindeutig mit ρ_0 zusammen!

$\Rightarrow$ "Variablenwechsel": ersetze Abhängigkeit von f_0 (bzw. allgemeiner von f) durch Abhängigkeit von ρ_0 (bzw. allgemeiner von ρ)

Schreibe also: $\Omega[f_0] \rightarrow \Omega[\rho_0] = \Omega$ (Gleichgewicht)

$\Omega[f] \rightarrow \Omega[\rho]$ "Dichtefunktional"

Konstruktion des Funktionals $\Omega[\rho]$

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

Einsetzen von H

$$= \mathrm{Tr}\left(f(H_{kin} + V + \beta^{-1} \ln f)\right) + \underbrace{\mathrm{Tr}\left(f\left(\sum_{i=1}^{N} \phi^{ext}(\underline{r}_i) - \mu N\right)\right)}$$

benutze die Definition des Dichteoperators

$$\hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$$

es gilt: $\int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r}) = \sum_{i=1}^{N} \int d\underline{r}\, \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) = \sum_{i=1}^{N} 1 = N$

und $\sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(\underline{r}_i) = \int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r})\, \phi_{ext}(\underline{r})$

$$\Rightarrow \mathrm{Tr}\Big(f\big(\sum_{i=1}^{N}\phi_{ext}(\underline{r}_i) - \mu N\big)\Big)$$

$$= \mathrm{Tr}\Big(f \int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r})\, \underbrace{(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu)}\Big)$$

hängt nicht mehr von den mikroskopischen Koordinaten $(\underline{r}_i, N)$ ab

$$= \int d\underline{r}\, \big(\mathrm{Tr}\, f \hat{\rho}(\underline{r})\big)\big(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu\big)$$

Definiere: $\mathrm{Tr}(f\hat{\rho}(\underline{r})) \equiv \underset{\text{Dichte}}{\rho(\underline{r})}$

beachte: nur im speziellen Fall $f = f_0$ gilt $\rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r})$ Dichte im Gleichgewicht

$$= \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\big(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu\big)$$

$$\Rightarrow \Omega[f] = \mathrm{Tr}\Big(f\big(H_{kin} + V + \beta^{-1}\ln f\big)\Big) + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\big(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu\big)$$

definiere nun noch:

Wechselwirkungsanteil im Hamiltonian!

$$F[\rho] = \mathrm{Tr}\big(f(H_{kin} + V + \beta^{-1}\ln f)\big)$$

Funktional der Helmholtz'schen Freien Energie

(wir müssen später diskutieren, wie $F[\rho]$ eigentlich als Funktional von $\rho(\underline{r})$ aussieht!)

$\Rightarrow$ Grosskanonisches Funktional der Dichte:

$$\boxed{\Omega[\rho] = \underbrace{F[\rho]}_{\text{Kinetischer Anteil, Wechselwirkung}} + \underbrace{\int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\big(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu\big)}_{\text{Externer Anteil}}} \quad (*)$$

Nun zum Minimalprinzip (Variationsprinzip)

Wir hatten ja gesehen:

$$\Omega[f] \geq \Omega[f_0] = -k_BT \ln Z_{GK}$$

Vielteilchen-verteilungsfunktion $(\{\underline{r}_i\}, \{\underline{p}_i\}, N)$

mit "$>$" für $f \neq f_0$

"$=$" für $f = f_0$

Wegen der eineindeutigen Beziehung zw. ρ und Φ_{ext} (bzw. f) können wir alternativ schreiben:

$$\Omega[\rho] \geq \underbrace{\Omega[\rho_0]}_{= -k_BT \ln Z_{GK}}$$

mit "$>$" für $\rho(\underline{r}) \neq \rho_0(\underline{r})$

"$=$" für $\rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r})$

Dichtefeld, das von einer Koordinate abhängt $(\underline{r})$

$\Rightarrow$ Der minimale Wert des Dichtefunktionals $\Omega[\rho]$ ist $\Omega[\rho_0]$

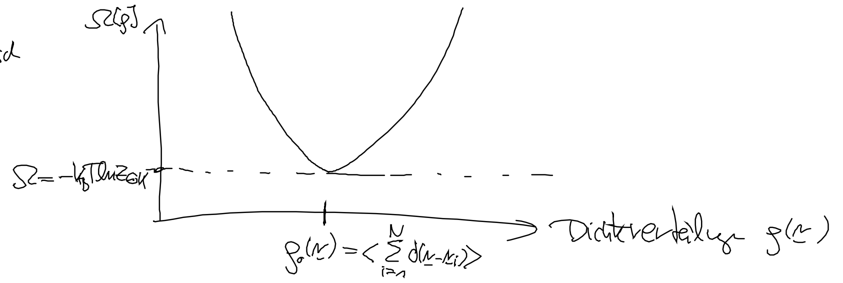
Dies kann man auch durch ein Variationsprinzip formulieren

$$\left.\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}\right|_{\rho(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r})} = 0$$

Ausserdem: Extremum ist ein Minimum!

Bei gegebenem Dichtefunktional $\Omega[\rho]$ kann man durch Variation (Variabel: Minimierung) die richtige (Gleichgewichts-) Dichte berechnen!

Schematisch



III.4. Ideales Gas

Betrachte System ohne Wechselwirkung zw. den Teilchen

$$H = H^{kin} + \sum_{i=1}^{N} \Phi_{ext}(\underline{r}_i)$$

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

$$\left(\text{Erinnerung: } \Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\Phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right) \right)$$

Also: Was ist $\mathcal{F}[\rho]$ für das ideale Gas? (id)

Ausgangspunkt: Im Gleichgewicht gilt:

$$\mathcal{F}^{id} = -k_BT \ln Z^{id}_{kanonisch} \quad , \quad Z_{kanonisch} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{p}_1 \ldots \int d\underline{p}_N \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\underline{p}_i^2}{2m}}_{H_{kin}}}$$

(betrachte hier nur den Beitrag H_{kin}, da wir Φ_{ext} schon anderweitig abgehandelt haben!)

Auswertung der Impulsintegrale (Gaussintegrale)

$$Z_{kanonisch} = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, 1 = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} V^N$$

$$\lambda = \sqrt{2\pi m (k_BT)^{-1} \hbar} \quad (?)$$

$$\Rightarrow \mathcal{F}^{id} = -k_BT \ln \frac{V^N}{\lambda^{3N} N!}$$

$$= -k_BT\, N \ln V + k_BT\, N \ln \lambda^3 + k_BT \underbrace{\ln N!}$$

$\approx N \ln N - N$ (Stirling-Approximation)

$$F^{id} = N k_B T \left(\ln(\lambda^3 \rho_0) - 1 \right)$$

mit $\rho_0 = \frac{N}{V}$

Verallgemeinerung des Funktionals $F^{id}[\rho]$

Ersetze in der Klammer:

$$\rho_0 \longrightarrow \rho(\underline{r})$$

und benutze $N = \int d\underline{r}\, \frac{N}{V} = \int d\underline{r}\, \rho_0 \longrightarrow \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})$

Definition.

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

(für $\rho(\underline{r}) = \rho_0 = \frac{N}{V}$ reduziert sich der Ausdruck auf den vorherigen Ausdruck für F^{id})

$\Longrightarrow$ Grosskanonisches Dichtefunktional im wechselwirkungsfreien Fall:

$$\Omega[\rho] = F^{id}[\rho] + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right) \qquad (*)$$

III.5. Bestimmung der Gleichgewichtsdichte

Starte von einer erweiterten Version von $(*)$:

$$\boxed{\Omega[\rho] = F^{id}[\rho] + \underbrace{F^{WW}[\rho]}_{\substack{\text{Wechselwirkungsanteil}\\ \text{des Funktionals der}\\ \text{Freien Energie}}} + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right)} \qquad (**)$$

(i.A. nicht exakt bekannt!)

Benutze nun das Variationsprinzip

$$\left.\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}\right|_{\rho(\underline{r})=\rho_0(\underline{r})} = 0$$

$$I = \frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}')}\Omega[\rho] \overset{(**)}{=} \frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}')}\Big(\overbrace{k_BT\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})(\ln\lambda^3\rho(\underline{r})-1)}^{F^{id}[\rho]}\Big)$$

$$+\frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}')}F^{ww}[\rho] + \frac{\delta}{\delta\rho(\underline{r}')}\int d\underline{r}\,\rho(\underline{r})(\phi_{ext}(\underline{r})-\mu))$$

Funktion von ρ (entspricht dem Integranden!

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

Regel der Variationsrechnung!

Produktregel!

$$\Rightarrow I = k_BT\int d\underline{r}\left(\underbrace{\frac{\delta\rho(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')}}_{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}(\ln(\lambda^3\rho(\underline{r})-1)) + \rho(\underline{r})\frac{1}{\lambda^3\rho(\underline{r})}\lambda^3\underbrace{\frac{\delta\rho(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')}}_{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}\right)$$

$$+\frac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}')} + \int d\underline{r}\underbrace{\frac{\delta\rho(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')}}_{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}(\phi_{ext}(\underline{r})-\mu))$$

$$I = k_BT(\ln\lambda^3\rho(\underline{r}')-1) + k_BT + \frac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}')} + \phi_{ext}(\underline{r}')-\mu$$

es gilt $I\Big|_{\rho(\underline{r}')=\rho_0(\underline{r})} \overset{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \boxed{\rho_0(\underline{r}') = \frac{1}{\lambda^3}e^{\beta\left(\mu-\phi^{ext}(\underline{r}')-\left.\frac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_0}\right)}}$$

Euler-Lagrange-Gleichung für die Dichteverteilung $\rho_0(\underline{r})$
im Gleichgewicht!

Bemerkungen:

- Die obige Gleichung hat den Charakter einer "~~Selbstkonsistenzgleichung~~" (implizite Gleichung), da die rechte Seite im allgemeinen Fall wieder von $\rho_0(\underline{r})$ abhängt!

  Grund: $\left.\dfrac{\delta \mathcal{F}^{WW}[\rho]}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_0}$ hängt ab von $\rho_0(\underline{r}')$!

  Im allgemeinen muß man die Gleichung daher iterativ lösen!

  Ausnahme: System ohne Wechselwirkungen: $\mathcal{F}^{WW}[\rho] = 0$
  $(V=0)$

  $\Rightarrow$ explizite Gleichung für die Dichte!

  allereinfachster Fall:

  $\phi^{ext}(\underline{r}) = 0$ (kein externes Potential)

  $$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu} = \underset{= \text{const}}{\rho_0}$$ homogenes System

  $\ln(\rho_0 \lambda^3) = \beta\mu$ bekannter Zusammenhang!

- Die obige Euler-Lagrange-Gleichung der klassischen DFT ist das Analogon der Kohn-Sham-Gleichung aus der ursprüngl. (elektronischen) DFT

III.6. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

Motivation: Wir beschäftigen uns mit der Korrelation aus mind. 2 Gründen.

- sie sind interessante Größen an sich
  (z.B. Dichte-Dichte-Korrelation → Strukturfaktor → Streuexperiment)
- Auf der Basis von Korrelationsfunktionen können wir explizite Ausdrücke für den Wechselwirkungsanteil der Freien Energie hinschreiben!

Es gibt im wesentlichen zwei „Hierarchien" von Korrelationsfunktionen

Erste Hierarchie

Ableitungen des grosskanonischen Funktionals im Gleichgewicht
nach der Größe $\boxed{u(\underline{r}) = \mu - \phi_{ext}(\underline{r})}$

betrachte als Erstes:

$$\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})}$$