

Wk:

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

• für $f = f_0 = \frac{1}{Z_{GR}} e^{-\beta(H - \mu N)}$ ($H = H_{kin} + V + \sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(r_i)$)

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

Grosskanonische freie Energie im Gleichgewicht

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

• die Gleichgewichtsdichte $\rho_0(r) = \langle \hat{\rho}(r) \rangle = \langle \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \rangle$
hängt eindeutig mit dem externen Potenzial 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. allgemein von f)
durch Abhängigkeit von ρ_0 (bzw. allgemein, von ρ)

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

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

Konstruktion des Funktionals $\Omega[\rho]$

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

ersetze von H $\Rightarrow \text{Tr} \left(f(H_{kin} + V + \beta^{-1} \ln f) \right) + \text{Tr} \left(f \left(\sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(r_i) - \mu N \right) \right)$

benutze die Definition des Dichtegenerators

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

es gilt: $\int dr \hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^N \int dr \delta(r - r_i) = \sum_{i=1}^N 1 = N$

und $\sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(r_i) = \int dr \hat{\rho}(r) \Phi_{ext}(r)$

$$\Rightarrow \text{Tr} \left(f \left(\sum_{i=1}^N \phi_{\text{ext}}(z_i) - \mu N \right) \right)$$

$$= \text{Tr} \left(f \left(\int dz \hat{\rho}(z) \left(\underbrace{\phi_{\text{ext}}(z)}_{\substack{\text{hängt nicht mehr von den mikroskopischen} \\ \text{Koordinaten } (z_i, N) \text{ ab}}} \right) - \mu \right) \right)$$

$$= \int dz \left(\text{Tr} f \hat{\rho}(z) \right) \left(\phi_{\text{ext}}(z) - \mu \right)$$

Definiere: $\text{Tr} (f \hat{\rho}(z)) \equiv \rho(z)$
Dichte

$$= \int dz \rho(z) \left(\phi_{\text{ext}}(z) - \mu \right)$$

beachte: Nur im
speziellen Fall
 $f = f_0$ gilt
 $\rho(z) = \rho_0(z)$
Dichte nur
gleichmäßig

$$\Rightarrow \Omega[f] = \text{Tr} \left(f \left(H_{\text{kin}} + V + \beta^{-1} \ln f \right) \right) + \int dz \rho(z) \left(\phi_{\text{ext}}(z) - \mu \right)$$

definiere nun noch:

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

(Wir müssen später diskutieren, wie $F[\rho]$ eigentlich als
Funktional von $\rho(z)$ aussieht!)

Wechselwirkungsanteil
im Hamiltonian!

Funktional der
Helmholtz'schen
freien Energie

\Rightarrow Grosskanonisches Funktional der Dichte:

$$\Omega[\rho] = F[\rho] + \int dz \rho(z) \left(\phi_{\text{ext}}(z) - \mu \right) \quad (*)$$

Kinetische Anteil,
Wechselwirkung

Entalpieanteil

Nun zum Minimalprinzip (Variationsprinzip)

wir hatten ja gesehen.

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

Verteilung-
verteilungsbeschränkung
($d\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, N$)

mit ">" für $f \neq f_0$

"=" für $f = f_0$

Wegen der eindeutigen Beziehung zw. ρ und ϕ_{ext} (bzw. f)
können wir alternativ schreiben.

$$\Omega[\rho] \geq \Omega[\rho_0] \quad \text{mit " > " für } \rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$$

$$= -k_B T \ln Z_{cl} \quad \text{"=" für } \rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$$

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

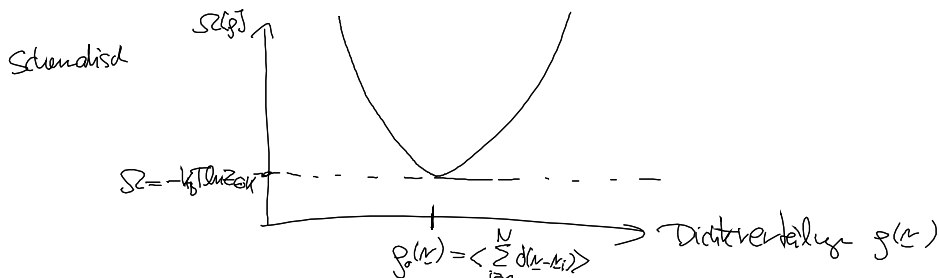
\Rightarrow Der minimale Wert des Dichtefunktional $\Omega[\rho]$ ist $\Omega[\rho_0]$

Dies kann man auch durch ein Variationsprinzip formulieren

$$\left. \begin{aligned} \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= 0 \\ \rho(\mathbf{r}) &= \rho_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \right\}$$

Außerdem:
Extremum ist
ein Minimum!

Bei gegebenem Dichtefunktional $\Omega[\rho]$ kann man durch Variieren (Variet: Minimieren)
die richtige (Gleichgewichts-) Dichte berechnen!



III.4. Ideales Gas

Betrachte System ohne Wechselwirkung zw. den Teilchen

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

Frage: Wie sieht das vollständige $\Omega(p, J)$ aus?

(Erinnerung: $\Omega(p, J) = F(p, J) + \int dr \, g(r) (\Phi_{ext}(r) - \mu)$)

Also: Was ist $F(p, J)$ für das ideale Gas?
(id)

Ausgangspunkt: Im Gleichgewicht gilt:

$$F^{id} = -k_B T \ln Z_{kanonid}$$

$$Z_{kanonid} = \frac{1}{(\lambda^3)^N N!} \int dp_1 \dots \int dp_N \int dr_1 \dots \int dr_N e^{-\beta \sum_{i=1}^N \Phi_{ext}(r_i)}$$

Auswertung der Impulsintegrale (Gaussintegral)

(betrachte hier nur die Betrag H_{kin} , da wir Φ_{ext} schon anderswohin abgehängt haben!)

$$Z_{kanonid} = \frac{1}{(\lambda^3)^N N!} \int dr_1 \dots \int dr_N 1 = \frac{1}{(\lambda^3)^N N!} V^N$$

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

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

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

$$\approx N \ln N - N \quad (\text{Stirling-Approximation})$$

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

Variation des Freienergies $F^{id}[\rho]$

Ersatz in der Klammer:

$$\rho_0 \rightarrow \rho(r)$$

$$\text{und damit } N = \int dr \frac{N}{V} = \int dr \rho_0 \rightarrow \int dr \rho(r)$$

Definition:

$$\Rightarrow F^{id}[\rho] = k_B T \int dr \rho(r) \left(\ln(\lambda^3 \rho(r)) - 1 \right)$$

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

\Rightarrow Grosskanonische Dirichlet-Klammer im wechselwirkungsfreien Fall:

$$\Omega[\rho] = F^{id}[\rho] + \int dr \rho(r) \left(\Phi_{ext}(r) - \mu \right) \quad (*)$$

III.5. Bestimmung der Gleichgewichtsdichte

Start von einer erweiterten Version von $(*)$.

$$\Omega[\rho] = F^{id}[\rho] + \underbrace{F^{int}[\rho]}_{\text{Wechselwirkungsanteil des Freieinergies der freien Energie}} + \int dr \rho(r) \left(\Phi_{ext}(r) - \mu \right) \quad (**)$$

(i.A. nicht exakt bekannt!)

Benutze nun das
Variationsprinzip

$$\frac{\delta \Omega [p]}{\delta p(r)} \Big|_{p(r)=p_0(r)} = 0$$

$$I = \frac{d}{dp(r')} \Omega [p] = \frac{d}{dp(r')} \left(\overbrace{k_B T \int dr g(r) (\ln \lambda^3 p(r) - 1)}^{F^{id}[p]} \right) \\ + \frac{d}{dp(r')} F^{uw}[p] + \frac{d}{dp(r')} \int dr g(r) (\phi_{ext}(r) - \mu)$$

Funktion von p (entspricht dem Integranden!)

$$\text{benutze } \frac{\delta f(p(r))}{\delta p(r')} = \frac{\partial f}{\partial p} \frac{dp(r)}{dp(r')} = \frac{\partial f}{\partial p} \delta(r-r')$$

Regel der Variationsrechnung!

Produktregel!

$$\Rightarrow I = k_B T \int dr \left(\frac{dp(r)}{dp(r')} (\ln(\lambda^3 p(r) - 1)) + p(r) \frac{1}{\lambda^3 p(r)} \frac{dp(r)}{dp(r')} \right) \\ + \frac{dF^{uw}[p]}{dp(r')} + \int dr \frac{dp(r)}{dp(r')} (\phi_{ext}(r) - \mu)$$

$$I = k_B T (\ln \lambda^3 p(r) - 1) + k_B T + \frac{dF^{uw}[p]}{dp(r')} + \phi_{ext}(r) - \mu$$

$$\text{es gilt } I \Big|_{p(r)=p_0(r)} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow p_0(r) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\left(\mu - \phi_{ext}(r) - \frac{dF^{uw}[p]}{dp(r)} \Big|_p \right)}$$

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

Bemerkungen:

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

$$\text{Grund: } \frac{\delta F^{\text{LW}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho_0} \text{ hängt ab von } \rho_0(\mathbf{r})!$$

Im allgemeinen muß man die Gleichung iterativ lösen!

$$\text{Ausnahme: System ohne Wechselwirkungen: } F^{\text{LW}}[\rho] = 0 \quad (V=0)$$

→ explizite Gleichung für die Dichte!

alle-einfachster Fall:

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{Kein externes Potential})$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} e^{\beta \mu} = \rho_0 \quad \begin{array}{l} \text{konstant!} \\ \text{System} \end{array}$$

$$= \text{const}$$

$$\ln(\rho_0 \lambda^3) = \beta \mu \quad \text{bekannter Zusammenhang!}$$

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

III.6. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

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

— sie sind interessante Größen an sich

(z.B. Dichte-Dichte-Korrelation \rightarrow Strukturfaktor \rightarrow Streuexperiment)

— Auf der Basis von Korrelationsfunktionen können

wir explizit Ausdrücke für den Überselektivitätsanteil des freien Enthalpiemischens schreiben!

Es gibt ^m zwei „Hierarchien“ von Korrelationsfunktionen

Erste Hierarchie

Ableitung des großkanonischen Funktionals im Gleichgewicht

Nach der Größe $u(\underline{r}) = \mu - \phi_{\text{ext}}(\underline{r})$

betrachte als erstes:

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