Wh:
$$f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H-\mu N)} \quad \text{mit } Z_{GK} = \mathrm{Tr}\, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

Verteilung der Mikrozustände im Gleichgewicht

$$\mathrm{Tr}\, f_0 = 1 \quad , \quad \langle A \rangle = \mathrm{Tr}\, f_0 A$$

Großkanonische Freie Energie (im Gleichgewicht)

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

Führe nun ein: großkanonisches Funktional

$\Omega[f]$ mit f zunächst beliebige Verteilungsfunktion ist!
also nicht notwendigerweise $f = f_0$

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

beachte: Notation

$$\underbrace{\Omega[f]}_{\text{Funktional}}$$

!!

Grund: f ist abhängig von der mikroskopischen Konfiguration!

Definition

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

Eigenschaften

- Für $f = f_0$ gilt

$$\Omega[f_0] = \Omega_{eq} = -k_B T \ln Z_{GK}$$

denn (aus $(*)$)

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

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

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

$\Omega[f_0] = \mathrm{Tr}\, f_0 \left(-\beta^{-1} \ln Z_{GK}\right)$

hängt nur noch von
T, V, μ ab

$\Rightarrow$ kann vor die Spur
gezogen werden!

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

$= -k_B T \ln Z_{GK} = \Omega_{eq}$ (**) ✓

- Für $f \neq f_0$ dann gilt $\boxed{\text{mit } \mathrm{Tr} f = 1}$

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

Zeige dies:

aus (*)

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

benutze

$$\ln f_0 = -\beta(H-\mu N) - \ln Z_{GK}$$
$$= -\beta(H-\mu N) + \beta\,\Omega_{eq}$$
$$(**) \quad = -\beta(H-\mu N) + \beta\,\Omega[f_0]$$
$$\Rightarrow (H-\mu N) = -\beta^{-1}\ln f_0 + \Omega[f_0]$$

$$\Rightarrow \Omega[f] = \mathrm{Tr}\left(f\left(\underbrace{\Omega[f_0]}_{\text{Zahl!}} + \beta^{-1}\ln f - \beta^{-1}\ln f_0\right)\right)$$

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

$$= \Omega[f_0] + \beta^{-1}\,\mathrm{Tr} f(\ln f - \ln f_0))$$

benutze nun die Gibbs'sche Ungleichung:
Für beliebige, jedoch normierte, Wahrscheinlichkeitsdichten f_1, f_2 gilt: $\mathrm{Tr}(f_1 \ln f_1 - f_1 \ln f_2) \geq 0$

Nebenrechnung zur Gibbs'schen Ungleichung betrachte $A = \mathrm{Tr}\left(f_1\left(\ln f_1 - \ln f_2\right)\right)$

$\mathrm{Tr} f_1 = \mathrm{Tr} f_2 = 1$, definiere $x = \frac{f_1}{f_2}$

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

benutze: $\mathrm{Tr} f_1 = \mathrm{Tr} f_2 = 1 \Rightarrow \mathrm{Tr}\left(f_2 - f_1\right) = 0$

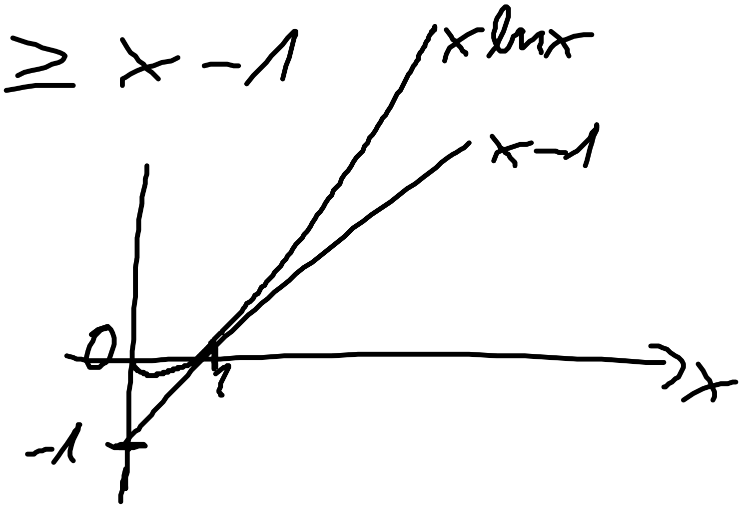
$$\Leftrightarrow \mathrm{Tr}\left(f_2\left(1-x\right)\right) = 0$$

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

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

beachte:

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



$\Rightarrow A \geq 0$, Gleichheitszeichen gilt bei $x = 1 \Leftrightarrow f_1 = f_2$

Ende Nebenrechnung

Zurück zum Funktional:
wir hatten: $\Omega[f] = \Omega[f_0] + \beta^{-1} \underbrace{\mathrm{Tr}(f(\ln f - \ln f_0))}_{\geq 0}$

Damit folgt:

$$\Omega[f] \geq \Omega[f_0]$$

für $f \neq f_0$

Gleichheitszeichen gilt für $f = f_0$!

III.3. Hohenberg-Kohn-Variationsprinzip

Ziel:
Wir wollen Ω nicht als Funktional von f darstellen, sondern als Funktion der Einteilchendichte und dafür ein Variationsprinzip herleiten.

Ausgangspunkt:

- Die Gleichgewichtsverteilung

$f_0(T, V, \mu, \{\beta\}, \{\underline{r}\})$

und damit auch $\Omega[f_0] = \Omega_{eq} = -k_B T \ln Z_{GK}$

ist ein Funktional des externen Potentials!"

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

$$\text{mit } H = H_{kin} + H^{WW} + \sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(\underline{r}_i)$$

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

- Damit ist auch die Einteilchendichte im Gleichgewicht,

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

$$= \mathrm{Tr}\left(f_0\left(\sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\right)\right)$$

ein Funktional von ϕ_{ext}, denn ϕ_{ext} geht ja in die Mittelwertbildung ein!"

Zeige nun:
Umgekehrt kann die Verteilung f_0 bzw. Φ_{ext} auch als Funktional der Gleichgewichtsdichte aufgefasst werden!

Die zentrale Idee ist also ein Variablenwechsel!

<u>Beachte aber</u>:
ein solcher Variablenwechsel ist nur möglich, wenn $\Phi_{ext}(\underline{r})$ eindeutig mit $\rho_0(\underline{r})$ zusammenhängt!

<u>Beweis durch Widerspruch</u>:
Wir nehmen an, daß zwei verschiedene Potentiale Φ_{ext}, Φ'_{ext} zur <u>selben</u> Gleichgewichtsdichte führen

Hamiltonians

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

$$H' = H_{kin} + H_{ww} + \Phi'_{ext}$$

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

Zugehörige Verteilungsfunktion:

f, f' (wobei wir annehmen, daß diese die Gleichgewichtsverteilung zu Φ_{ext} bzw Φ'_{ext} sind)

benutze Def. des Funktionals

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

Aufgrund des Minimalprinzips für Ω gilt

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

(*)

da f nicht die richtige Verteilung zu H' bzw Φ'_{ext} ist !!

Schreibe die rechte Seite um

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

$$= \mathrm{Tr}\left(f\left(\underbrace{H - \Phi_{ext}}_{H'} + \Phi_{ext}' - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right)$$

$$= \mathrm{Tr}\left(f\left(H - \mu N + \beta^{-1}\ln f\right)\right) + \mathrm{Tr}\left(f\left(\Phi_{ext}' - \Phi_{ext}\right)\right)$$

$$= \Omega[f] + \langle \Phi_{ext}' - \Phi_{ext} \rangle$$

$$= \Omega[f] + \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \Phi_{ext}'(\underline{r}_i) - \sum_{i=1}^{N} \Phi_{ext}(\underline{r}_i) \right) \right\rangle$$

letzten Term umschreiben mit Hilfe der Einteilchen-dichte

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

N

$$\Rightarrow \left\langle \sum_{i=1} \left(\phi'_{ext}(\underline{r}_i) - \phi_{ext}(\underline{r}_i) \right) \right\rangle$$

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

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

$$= \int d\underline{r} \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle \left(\phi'_{ext}(\underline{r}) - \phi_{ext}(\underline{r}) \right)$$

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

Fasse zusammen

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

analog kann man schreiben:

2 $$\Omega[f] = \mathrm{Tr}\, f(H - \mu N + \beta^{-1} \ln f) < \underbrace{\mathrm{Tr}\, f'(H - \mu N + \beta^{-1} \ln f')}_{\Omega[f'] + \int d\underline{r}\, \rho_0(\underline{r}) \left(\phi_{ext}(\underline{r}) - \phi'_{ext}(\underline{r}) \right)}$$

Dabei wurde ~~[illegible]~~ die

Annahme benutzt, dass
Φ_{ext} und Φ_{ext}' (und damit f und f')
zur selben Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\underline{r})$
führen!

addiere nun (1) und (2)

$$\Omega[f] + \Omega[f'] < \Omega[f] + \Omega[f'] + \underbrace{\int d\underline{r}\, \rho_0(\underline{r}) \left(\cancel{\Phi_{ext}} - \cancel{\Phi_{ext}'} + \cancel{\Phi_{ext}'} - \cancel{\Phi_{ext}} \right)}_{\text{Null}}$$

Man erkennt:
Ergebnis ist nicht richtig

$\Longrightarrow$ Annahme, daß zwei verschiedene externe Potentiale Φ_{ext}' und Φ_{ext} zur selben Gleichgewichtsdichte führen, ist falsch!

$\Longrightarrow$ ϕ_{ext} ist eindeutig durch $\rho_0(\vec{r})$ bestimmt!

Damit folgt

Das großkanonische Freie Energie, und allgemeiner das großkanonische Funktional, können nicht nur als Funktional von ϕ_{ext} bzw. f, sondern auch als Funktional der (Gleichgewichts)dichte geschrieben:

also: $\Omega_{eq} = -k_B T \ln Z_{GK} = \Omega[f_0] \longrightarrow \Omega[\rho_0]$

und allgemeiner: $\Omega[f] \longrightarrow \Omega[\rho]$

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

wir hatten:

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

$$\text{mit} \quad H = H_{kin} + H_{int} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(\underline{r}_i)}_{\int d\underline{r} \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)}_{\hat{\rho}(\underline{r})} \phi_{ext}(\underline{r})}$$

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

Dabei wurde benutzt:

$$\mu N = \mu \underbrace{\int d\underline{r} \overbrace{\sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)}^{\hat{\rho}(\underline{r})}}_{N}$$

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

$\equiv \rho(\underline{r})$

(speziell: $\mathrm{Tr}\, f_0 \hat{\rho}(\underline{r}) = \rho_0(\underline{r})$)

definiere nun noch:

$$F[\rho] \equiv \mathrm{Tr}\, f \left(H_{kin} + H_{int} + \beta^{-1} \ln f \right)$$

Funktional der Helmholtzsche Freie Energie

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

Großkanonische Funktional der Dichte