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

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

Verteilung der Mikrozustände im Gleichgewicht

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

Großkanonische Freie Energie (im Gleichgewicht)

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

Führe nun ein: großkanonisches Funktional

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

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

beachte: Notation

$$\Omega[f]$$

Funktional !!

Grund: f ist abhängig von der mikroskopische Konfiguration!

Definition

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

Eigenschaft

- Für $f = f_0$ gilt

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

denn (aus $(*)$)

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

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

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

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

hängt nur noch von T, V, μ ab

$\Rightarrow$ kann vor die Spur gezogen werden!

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

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

- 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

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

$$= -\beta(H-\mu N) + \beta\,\Omega_{eq}$$

(***) $$\geq -\beta(H-\mu N) + \beta\,\Omega[f_0]$$

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

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

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

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

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

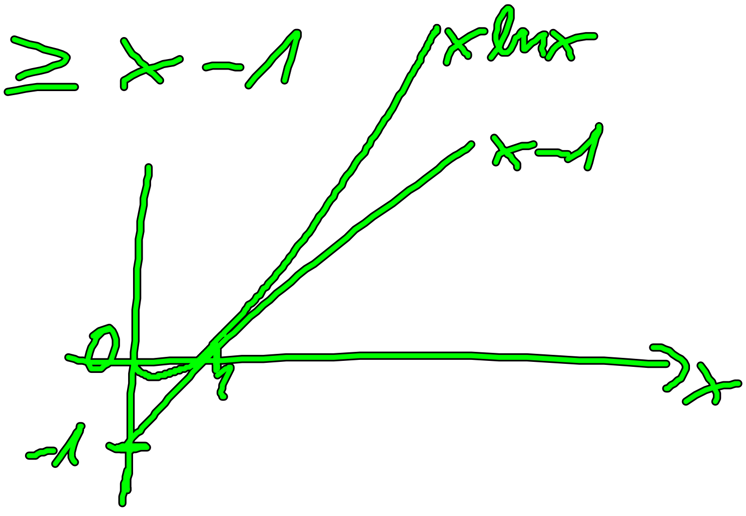
$\Leftrightarrow \mathrm{Tr}\left(f_2\left(1-x\right)\right) = 0$

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

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

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: $\Omega[f] = \Omega[f_0] + \beta^{-1} \underbrace{\mathrm{Tr}\left(f(\ln f - \ln f_0)\right)}_{\geq 0}$

Damit folgt:

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

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

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

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 $\Phi_{ext}(\mathbf{r})$ eindeutig mit $\rho_0(\mathbf{r})$ zusammenhängt!

<u>Beweis durch Widerspruch:</u>

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

Hamiltonian

$$H = H_{kin} + H_{ww} + \overbrace{\Phi_{ext}}^{\sum_{i=1}^{N} \Phi_{ext}(\mathbf{r}_i)}$$

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

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

Zugehörige Verteilungsfunktion:

f, f' (wobei wir annehmen, daß dies 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

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

(*)

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

Schreibe die rechte Seite um

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

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

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

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

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

letzten Term umschreiben
mit Hilfe der Einteilchen-
dichte

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

r

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

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

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

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

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

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 ~~benut~~ die

Annahme benutzt, dass
Φ_{ext} und Φ_{ext}' (und damit f und f')
zu 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

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

$\Rightarrow \Phi_{ext}$ 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:

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

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

$= \rho(r)$

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

definiere nun noch:

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

Funktional der Helmholtzsche Freie Energie

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

Großkanonische Funktional der Dichte