Wh:

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

Verteilungsfunktion

speziell

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

funktional abhängig von $\phi_{ext}(\underline{r}_i)$

Grund: Eindeutige Zusammenhang zwischen externem Potential und der Dichte!

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

chemisches Potential

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

Funktional der Helmholtz'schen freien Energie

Nun zum Variationsprinzip:

Wir hatten gerade $\Omega[f] \geq \Omega[f_0]$ mit ">": $f \neq f_0$, "=": $f = f_0$

Wegen der eindeutigen Relation zwischen f bzw. ϕ_{ext} und ρ können wir schließen:

$$\Omega[\rho] \geq \Omega[\rho_0] = \Omega[f_0]$$
$$= \Omega_{eq} = -k_B T \ln Z_{GK}$$

Diese Ungleichung kann auch durch ein Variationsprinzip ausgedrückt werden

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

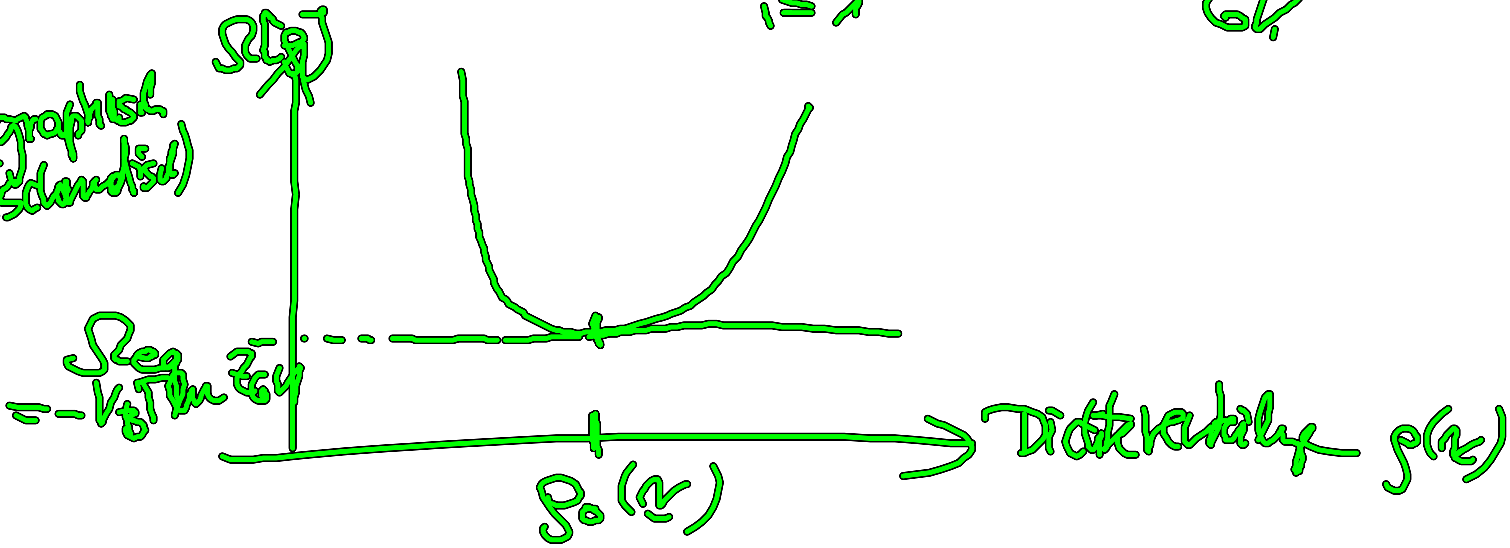
Das Funktional ist ~~extremal~~

(und eigentlich sogar minimal)

bei Auswertung mit der Gleichgewichtsdichte

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

graphisch (schematisch)



Nun: Konkreter Ausdruck für $\Omega[\rho]$ bzw. $F[\rho]$

Betrachte $F[\rho]$ für Spezialfall eines idealen (nicht wechselwirkenden) Systems ohne äußeres Potential ($\Phi_{ext}=0$)

$$H = H_{kin} = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \, .$$

Frage: Was ist $F[\rho]$??

Ausgangspunkt

$$F^{ideal} = -k_BT \ln Z_{kan}^{ideal} = -k_BT \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \int dp_1 \ldots \int dp_N \times \int dr_1 \ldots \int dr_N \, e^{-\beta H_{kin}}$$

$$\rightarrow F^{ideal} = -k_BT \ln\left(\frac{1}{\lambda^{3N} N!} V^N\right)$$

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

$$= -k_BT N\left(\ln \frac{V}{N} + \ln \lambda^3\right) - k_BT N$$

$$F^{ideal} = +k_BT N\left(\ln(\lambda^3 \rho_0^{hom}) - 1\right) \qquad \rho_0^{hom} = \rho_0^{homogen} = \frac{N}{V}$$

Verallgemeinerung für ideale Systeme mit einer inhomogenen Dichte

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

und benutze $\quad N = \int d\underline{r}\, \frac{N}{V} = \int d\underline{r}\, \rho_0^{hom}$

v $= \int d\underline{r}\; \rho(\underline{r})$

Definiere das Funktional des idealen Systems

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

Test: $\rho(\underline{r}) = \rho_0^{hom}$: $F^{id}[\rho] \rightarrow F^{ideal}$

Entsprechendes großkanonisches Funktional für dieses ideale System mit $\Phi_{ext} = 0$

$$\Omega^{id}[\rho] = F^{id}[\rho] - \int d\underline{r}\; \rho(\underline{r})\, \mu$$

mit $\Phi_{ext} \neq 0$

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

allgemeines System mit Wechselwirkung

$$F[\rho] = F^{id}[\rho] + F^{ww}[\rho]$$

Ansatz mit dem häufig gearbeitet wird

III.5. Euler-Lagrange-Gleichung

Ausgangspunkt: Großkan. Funktional für wechselwirkendes System

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

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

Daraus Herleitung einer Gleichung für $\rho_0(\underline{r})$

betrachte

$$I = \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}')}$$

$$= \frac{\delta}{\delta \rho(\underline{r}')} k_B T \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\ln(\Lambda^3 \rho(\underline{r})) - 1 \right)$$

$$+ \frac{\delta}{\delta \rho(\underline{r}')} F^{exc}[\rho]$$

$$+ \frac{\delta}{\delta \rho(\underline{r}')} \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \left(\Phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right)$$

benutze: für die Integrande!

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

$$\Rightarrow I = k_B T \int d\underline{r}\, \frac{\overbrace{\delta \rho(\underline{r})}^{\delta(\underline{r}-\underline{r}')}}{\delta \rho(\underline{r}')} \left(\ln(\Lambda^3 \rho(\underline{r})) - 1 \right)$$ Produkt-Regel

$$+ k_B T \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r}) \frac{1}{\cancel{\Lambda^3} \rho(\underline{r})} \underbrace{\frac{\delta \rho(\underline{r})}{\delta \rho(\underline{r}')}}_{\delta(\underline{r}-\underline{r}')} \cancel{\Lambda^3}$$

$$+ \frac{\delta F^{exc}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}')} + \int d\underline{r}\, \delta(\underline{r} - \underline{r}') \left(\Phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right)$$

$$\Rightarrow I = k_B T \left(\ln\left(\lambda^3 \rho(\underline{r}')\right) - 1 \right. \\ \left. + k_B T + \frac{\delta F^{ww}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}')} + \phi_{ext}(\underline{r}') - \mu \right)$$

es gilt: $\left. I \right|_{\rho = \rho_0(\underline{r})} \overset{!}{=} 0$

auflösen

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

Euler-Lagrange-Gleichung für das Dichteprofil <u>im Gleichgewicht</u>

Bemerkungen

- (*) bildet eine Selbstkonsistenzgleichung, da $\rho_0(\underline{r})$ nicht nur auf der linken Seite, sondern implizit auch im Exponenten über $\frac{\delta F^{int}}{\delta\rho}$ auftaucht!

(einfachster Ansatz: Molekularfeldnäherung

$$F_{MF}^{int}[\rho] = \int d\underline{r} \int d\underline{r}' \, \rho(\underline{r})\rho(\underline{r}') \, u(\underline{r},\underline{r}')$$ Wechselwirkungspotential)

$$\left.\frac{\delta F_{MF}^{int}}{\delta\rho(\underline{r}')}\right|_{\rho_0} = \int d\underline{r} \, \rho_0(\underline{r}) \, u(\underline{r},\underline{r}')$$

dichteabhängig

- (*) ist das klassische Analogon zur entsprechenden Gleichung in der Quanten-DFT (Kohn-Sham-Gleichung)

III.6. Dichtefunktional als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

definiere zunächst

$u(\underline{r}) = \mu - \Phi_{ext}(\underline{r})$

~~Zeige~~ ~~zunächst~~:

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

mit $\Omega[\rho_0] = \Omega_{eq} = -k_B T \ln Z_{GK}$

~~Betrachte~~ nun die 2. Ableitung

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r}) \delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta \rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')}$$

beachte: $\rho_0(\underline{r})$

$= \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$

$= \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \rangle_{GK}$

$$= -\frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')} \left(\frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N \, \hat{\rho}(\underline{r}) e^{-\beta(H - \mu N)} \right)$$

benutze

$$H_{pot} - \mu N = H^{int} + \sum_{i=1}^{N} \Phi_{ext}(\underline{r}_i) - \mu N$$

$$= H^{int} + \int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r}) \left(\Phi_{ext}(\underline{r}) - \mu \right)$$

$$= H^{int} - \int d\underline{r}\, \hat{\rho}(\underline{r})\, u(\underline{r})$$

Produktregel!

$$\frac{\delta^2 \Omega}{\delta u(\underline{r})\, \delta u(\underline{r}')} = \frac{1}{Z_{GK}^2} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N\, \hat{\rho}\, e^{-\beta \ldots}$$

$$- \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N\, \hat{\rho}(\underline{r}) \frac{\delta}{\delta u(\underline{r}')} e^{-\beta \ldots}$$

$$= \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')}}_{\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N\, \hat{\rho}(\underline{r})\, e^{-\beta(H_{pot} \ldots)}}_{\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}$$

$$\underbrace{- \frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d\underline{r}_1 \ldots \int d\underline{r}_N\, \hat{\rho}(\underline{r})\, \beta \hat{\rho}(\underline{r}')\, e^{-\beta \ldots}}_{\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle}$$

$$= +\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$$

$$-\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\, \delta u(\underline{r}')} = \beta \Big(\rho_0(\underline{r}) \rho_0(\underline{r}') - \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle \Big)$$

Benutze Def. der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion:

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \Big\langle \overbrace{\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \delta(\underline{r} - \underline{r}_i)\, \delta(\underline{r}' - \underline{r}_j)}^{\hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}')} \Big\rangle$$

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

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})\,\delta u(\underline{r}')} = -\beta\, S(\underline{r},\underline{r}')$$

$$= -\frac{\delta \rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')}$$

Zusammenhang zw. S und der sogenannten Zweiteilchendichte:

$$\rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = \Big\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j\neq i} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\,\delta(\underline{r}'-\underline{r}_j) \Big\rangle$$

man kann zeigen:

$$S(\underline{r}_1,\underline{r}_2) = \rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') - \rho_0(\underline{r})\rho_0(\underline{r}') + \rho_0(\underline{r})\,\delta(\underline{r}-\underline{r}')$$

man kann natürlich noch höhere Ableitungen bilden!

Ergebnis: höhere Dichte-Korrelationsfunktionen!

$$\langle \hat\rho(\underline{r})\,\hat\rho(\underline{r}')\,\hat\rho(\underline{r}'') \rangle \;\ldots$$

man sagt:

$\Omega[\rho_0]$ ist "Erzeugende" von Dichte-Korrelationsfkt.

Andererseits kann man auch $F^{WW}[\rho]$ als erzeugendes Funktional auffassen

Definiere:

$$\frac{\delta\left(\beta F^{WW}[\rho]\right)}{\delta\rho(\underline{r})} = -\underbrace{c^{(1)}(\underline{r})}_{\text{Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion}}$$

Zweiteilchen-direkte Korrelationsfunktion:

$$c^{(2)}(\underline{r},\underline{r}') = \frac{\delta c^{(1)}(\underline{r})}{\delta\rho(\underline{r}')} = -\frac{\delta^2\left(\beta F^{WW}[\rho]\right)}{\delta\rho(\underline{r})\,\delta\rho(\underline{r}')}$$

$$\vdots$$

$$c^{(n)}(\underline{r}_1,\dots,\underline{r}_n) = \dots$$