Klassische Dichtefunktionaltheorie

Festkörper: typischerweise $\sim 10^{23}$ Teilchen

Wdh.: zentrale Größe: Einteilchendichte
im großkanonischen Ensemble (T, V, μ)

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

III. I. Zur Geschichte der DFT

- 1964 Walter Kohn Phys. Rev. B $\underline{136}$, 864

$\rightarrow$ beweist (zusammen mit P. Hohenberg) ein
<u>Variationsprinzip</u> für die Elektronendichte

$$n(\underline{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\underline{r}) | \Psi \rangle$$

Elektronendichteoperator Vielteilchengrundzust.

- $n(\underline{r})$ ist eindeutig mit dem externen Potential $\phi_{ext}(\underline{r})$ verknüpft
- $\exists$ Funktional $E[n]$, so dass

$$E[n_0] = E_0$$

Grundzust.dichte echte Grundzustandsenergie

• $E[n \neq n_0] > E_0$

$\rightarrow$ $E[n]$ ist minimal für $n(\underline{r}) = n_0(\underline{r})$

„Hohenberg – Kohn – Theorem"

Beachte: alle Grundzustandseigenschaften können von $n_0(\underline{r})$ abgeleitet werden

• 1965: N. D. Mermin Phys. Rev. A **137**, 1441

$\curvearrowright$ Formulierung des Variationsprinzips für Elektronengas bei $T > 0$

• 1965: Kohn und Sham Phys Rev. A, **140**, 1133

$\rightarrow$ Selbstkonsistenzgleichung für die Elektronendichte

• 1976: Saam, Ebner Phys. Rev. A, **14**, 2264

$\rightarrow$ Anwendung der DFT auf klass. Systeme

• 1998: Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn

III.2. Großkanonisches Funktional

Betrachte großkanonische Verteilungsfkt.:

$$f_0 = \frac{1}{Z_{GK}} e^{-\beta(H - \mu N)} = f_0(T, V, \mu, \{\underline{p}\}, \{\underline{r}\})$$

$$Z_{GK} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\underline{p}_1 \dots \int d\underline{p}_N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta(H-\mu N)}$$

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

(ausintegrieren der Impulse $\curvearrowright = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3} \right)^N \int d\underline{r}_1 \dots \int d\underline{r}_N \, e^{-\beta H}$

man sieht: $\mathrm{Tr}_{GK} \, f_0 = 1$

$$\curvearrowright \quad \langle A \rangle_{GK} = \frac{\mathrm{Tr}\, f_0 A}{\mathrm{Tr}\, f_0} = \mathrm{Tr}\, f_0 A$$

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

Eigenschaften:

- für $f = f_0$ gilt $\Omega[f_0] = \Omega$

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

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

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

$$= \mathrm{Tr}\, f_0 \big(-\beta^{-1} \underbrace{\ln Z_{GK}}_{\text{unabhängig von der Konfiguration}}\big)$$

$$= -\beta^{-1} \ln Z_{GK}\, \mathrm{Tr}\, f_0$$

$$= -k_B T \ln Z_{GK} = \Omega \qquad \text{q.e.d.}$$

- Für $f \neq f_0$ gilt $\Omega[f] > \Omega[f_0]$

benutze: $\ln f_0 = -\beta(H-\mu N) - \ln Z_{GK}$
$= -\beta(H-\mu N) - \beta\,\Omega[f_0]$ $\Big\} \; H-\mu N = -\beta^{-1}\ln f_0 + \Omega[f_0]$

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

$$= \mathrm{Tr}\, f\big(\underbrace{\Omega[f_0]}_{\text{unabhäng. von der Konfiguration}} + \beta^{-1}\ln f - \beta^{-1}\ln f_0\big)$$

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

<u>Übung</u>: <u>Gibbsche Ungleichung</u>

$$\mathrm{Tr}\, f_1 (\ln f_1 - \ln f_2) \geq 0$$

$$(\forall f_i \text{ mit } \mathrm{Tr}\, f_i = 1)$$

idee: $x = f_1/f_2$

damit folgt: $\boxed{\Omega[f] > \Omega[f_0]}$, falls $f \neq f_0$