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 136, 864

→ beweist (zusammen mit P. Hohenberg) ein Variationsprinzip für die Elektronendichte

$$n(\underline{r}) = \langle \Psi | \underset{\text{Elektronendichteoperator}}{\hat{n}(\underline{r})} | \underset{\text{Vielteilchengrundzust.}}{\Psi} \rangle$$

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

$$E[\underset{\text{Grundzust.dichte}}{n_0}] = \underset{\text{echte Grundzustandsenergie}}{E_0}$$

- $E[n \neq n_0] > E_0$

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

„Hohenberg-Kohn-Theorem"

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

- 1965: N.D. Mermin Phys. Rev. A $\underline{137}$, 1441

  ↪ Formulierung des Variationsprinzips für Elektronengas bei $T > 0$

- 1965: Kohn und Sham Phys Rev. A, $\underline{140}$, 1133

  → Selbstkonsistenzgleichung für die Elektronendichte

- 1976: Saam, Ebner Phys. Rev. A, $\underline{14}$, 2264

  → Anwendung der DFT auf klass. Systeme

- 1998: Nobelpreis für Chemie an Walter Kohn

III.2. Großkanonisches Funktional

Betrachte großkanonische Verteilungsfkt.:

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

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

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

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

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

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

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

Eigenschaften:

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

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

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

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

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

unabhängig von der Konfiguration.

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

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

q. e. d.

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

benutze:
$$\left.\begin{aligned} \ln f_0 &= -\beta(H-\mu N) - \ln Z_{GK} \\ &= -\beta(H-\mu N) - \beta\,\Omega[f_0] \end{aligned}\right\} H-\mu N = -\beta^{-1}\ln f_0 + \Omega[f_0]$$

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

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

unabhäng. von der Konfiguration

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

Übung: Gibbsche Ungleichung

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

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

Idee: $x = f_1/f_2$

damit folgt:

$$\boxed{\Omega[f] > \Omega[f_0]}, \quad \text{falls } f \neq f_0$$