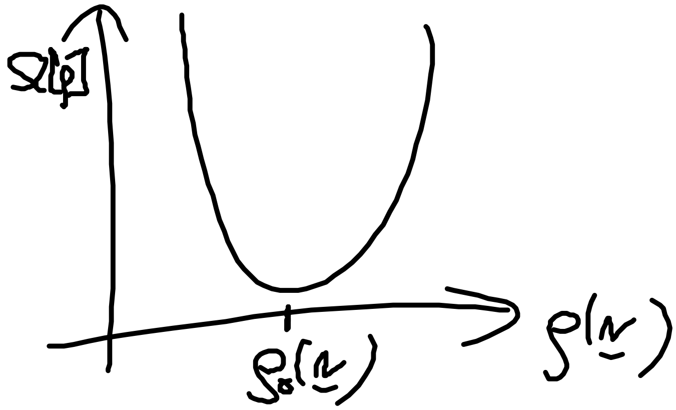
$\Omega[\rho]$

Variationsprinzip

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

schematisch



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

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

ideales Gas:

$$\Omega^{id}[\rho] = \underbrace{F^{id}[\rho]}_{k_B T \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\left(\ln(\Lambda^3 \rho(\underline{r}))-1\right)} + \int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\left(\phi_{ext}(\underline{r})-\mu\right)$$

III.5. Gleichgewichtsdichte (Kohn-Sham-Gleichung)

Allgemeiner Ausdruck für das großkanonische Dichtefunktional

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

$$= \underbrace{F^{id}[\rho]}_{\text{bekannt}} + \underbrace{F^{ww}[\rho]}_{\substack{\text{Wechselwirkungsanteil} \\ \text{i.A. nicht exakt bekannt}}} + \underbrace{\int d\underline{r}\, \rho(\underline{r})\left(\phi_{ext}(\underline{r}) - \mu\right)}_{\text{bekannt}}$$

NB Ising

$$\boxed{H = -\sum_i \sum_{j \neq i} J_{ij} s_i s_j}$$

Variationsprinzip:

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

$\Rightarrow$ benutze dies zur Herleitung einer (Selbstkonsistenz-) gleichung für $\rho_0(\underline{r})$

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

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

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

$$\boxed{\frac{\delta f(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = \frac{\partial f}{\partial\rho}\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

$$\Rightarrow I = k_B T \int d\mathbf{r}\, \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\left(\ln(\lambda^3\rho(\mathbf{r})) - 1\right)$$

$$+ k_B T \int d\mathbf{r}\, \rho(\mathbf{r}) \frac{1}{\lambda^3\rho(\mathbf{r})} \lambda^3 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

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

$$= k_B T\left(\ln(\lambda^3\rho(\mathbf{r}')) - 1\right) + k_B T + \frac{\delta F^{\text{exc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')}$$

$$+ \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}') - \mu$$

$$I = k_B T \ln \lambda^3\rho(\mathbf{r}') + \frac{\delta F^{\text{exc}}}{\delta\rho(\mathbf{r}')}[\rho] + \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}') - \mu$$

es gilt: $I\Big|_{\rho_0(\underline{r})} \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\phi_{ext}(\underline{r}) - \beta \frac{\delta F^{ww}}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho_0}}$$

$$\boxed{\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\phi_{ext}(\underline{r}) - \beta \frac{\delta F^{ww}}{\delta\rho(\underline{r})}\Big|_{\rho_0}}}$$

Äquivalent der Kohn-Sham-Gleichung

<u>Bemerkungen</u>

- keine Wechselwirkungen: $F^{ww}[\rho] = 0$

$$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\phi_{ext}(\underline{r})}$$

außerdem $\phi_{ext} = 0$

$$\rho_0(\underline{r}) = \rho_0 = \frac{1}{\lambda^3} e^{\beta\mu}$$

und richtiger!

bekannter Ausdruck für die Dichte des idealen Gases!

$$\ln \rho_0 \lambda^3 = \beta\mu$$

- $F^{ww}[\rho] \neq 0$

$$\Rightarrow \left.\frac{\delta F^{ww}}{\delta \rho(\underline{r})}\right|_{\rho_0(\underline{r})}$$ hängt auf jeden Fall von $\rho_0(\underline{r})$ ab (da F^{ww} mindestens quadratisch in der Dichte ist)

> Randbemerkung:
> $\rho_0(\underline{r}) = \langle \sum_{i=1}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i) \rangle$
> $\int d\underline{r}\, \rho_0(\underline{r}) = \langle N \rangle$

$\Rightarrow$ Kohn-Sham-Gleichung wird zu einer impliziten Gleichung für $\rho_0(\underline{r})$
„Selbstkonsistenzgleichung"

$\Rightarrow$ meist nur numerisch lösbar!

III.6. Dichtefunktionale als Erzeugende von Korrelationsfunktionen

definiere dafür zunächst: $u(\underline{r}) = \mu - \Phi_{ext}(\underline{r})$

Zeige zunächst:

(1) $$\frac{\delta \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r})} = -\rho_0(\underline{r}) = -\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle$$

Ausgangspunkt

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

Wechselwirkung

$$V + \sum_{i=1}^{N} \phi_{ext}(\underline{r}_i)$$

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

$$H_{pot} - \mu N \longrightarrow V - \int d\underline{r} \, \hat{\rho}(\underline{r}) \, u(\underline{r})$$

Betrachte die 2. Variationsableitung

$$\frac{\delta^2 \Omega[\rho_0]}{\delta u(\underline{r}) \delta u(\underline{r}')} \overset{(1)}{=} -\frac{\delta \rho_0(\underline{r})}{\delta u(\underline{r}')} = -\frac{\delta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}{\delta u(\underline{r}')}$$

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

Quotientenregel

$$= \frac{1}{Z_{GK}^2} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')} \cdot \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \cdots\cdots\cdots \hat{\rho}(\underline{r})$$

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

$$= \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \frac{\delta Z_{GK}}{\delta u(\underline{r}')}}_{\beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle} \cdot \underbrace{\frac{1}{Z_{GK}} \sum_{N=0}^{\infty} \cdots\cdots \hat{\rho}(\underline{r})}_{\langle \hat{\rho}(\underline{r}) \rangle}$$

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

also:

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

$$= \beta \rho_0(\underline{r}) \rho_0(\underline{r}') - \beta \langle \hat{\rho}(\underline{r}) \hat{\rho}(\underline{r}') \rangle$$

~~Benut~~ Benutze die Definition der ~~Dirke~~ Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion

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

statist. Definition

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

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

dann folgt:

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

$\boxed{G(\underline{r},\underline{r}')=0 \Leftrightarrow \text{unkorreliertes (langweiliges!) System}}$

wie ~~se~~ kann man das ausrechnen

man kann zeigen:

Der Strukturfaktor $S(\underline{q})$, der in einem Streuexperiment gemessen werden kann, ist die Fouriertransformierte von $G(\underline{r},\underline{r}')$

~~Mann~~ Man kann natürlich auch noch höhere Dichte-Korrelationen erzeugen, in dem man höhere Ableitung von $\Omega[\rho_0]$ bezgl. $u(\underline{r})$ bildet $\Longrightarrow$ Hierarchie von Dichte-Korrelation

$\Longleftrightarrow$ $\Omega[\rho_0]$ ist eine "Erzeugende"

Andersrseits:

Neben $\Omega[\rho_0]$ ist auch $\mathcal{F}^{ww}[\rho]$ ein sogenanntes erzeugendes Funktional

definiere:

$$c^{(1)}(\underline{r}) = -\beta \frac{\delta \mathcal{F}^{ww}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})}$$

Einteilchen-direkte Korrelationsfunktion

~~Selbs~~ Erinnerung: "Kohn-Sham-Gleichung"

$$\rho_0(\underline{r}) = \frac{1}{\Lambda^3} e^{\beta\mu - \beta\Phi_{ext}(\underline{r}) + c^{(1)}(\underline{r})\big|_{\rho_0}}$$

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

(Zweiteilchen-) direkte Korrelationsfunktion

$$c^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n) = -\beta \frac{\delta^n \mathcal{F}^{ww}[\rho]}{\delta \rho(\underline{r}_1) \dots \delta \rho(\underline{r}_n)}$$

$\Rightarrow$ $F^{WW}[g]$ erzeugt Hierarchie von direkten Korrelationsfunktionen!