3. Dichtefunktionaltheorie

3.1 Formalismus

§1. Zielsetzung: Herleitung eines Formalismus zur direkten Bestimmung des Einteilchendichte $\varrho(\vec{r})$ und des Paarverteilungsfunktion $g(\vec{r},\vec{r}')$ unter Umgehung der technisch schwierigen Berechnung des Zustandsfunktion Z.

§2. Minimumseigenschaft des Boltzmann-Verteilung (Gibbs): Unter allen Verteilungen $\tilde{P}(\mathcal{C})$ auf dem Raum der Mikrozustände $\mathcal{C}$ (Phasenraum) mit Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{p}(\mathcal{C})$ ist die großkanonische Boltzmann-Verteilung $P(\mathcal{C})$ mit Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\mathcal{C})$ in Gl. (2.1.3) die einzige, die das Mermin-Funktional

$$\mathcal{M}[\tilde{p}] := \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}}\left(\tilde{p}(\mathcal{C})\left(\ln \tilde{p}(\mathcal{C}) - \beta\mu N(\mathcal{C}) + \beta H(\mathcal{C})\right)\right) \qquad (1)$$

minimiert. Das Minimum ist gegeben durch $\beta\Omega$ (Gl. (2.1.11)).

Beweis: • Für die Boltzmann-Verteilung $p(\mathcal{C}) = \frac{\exp(\beta\mu N(\mathcal{C}) - \beta H(\mathcal{C}))}{Z}$ gilt

$$\begin{aligned}
\mathcal{M}[p] &= \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}}\left(p(\mathcal{C})\left(\ln p(\mathcal{C}) - \beta\mu N(\mathcal{C}) + \beta H(\mathcal{C})\right)\right) \\
&= \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}}\left(p(\mathcal{C})\left(\beta\mu N(\mathcal{C}) - \beta H(\mathcal{C}) - \ln Z - \beta\mu N(\mathcal{C}) + \beta H(\mathcal{C})\right)\right) \\
&= \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}}\left(p(\mathcal{C})(-\ln Z)\right) \\
&= -\ln Z \underbrace{\operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}} p(\mathcal{C})}_{=1} \\
&= -\ln Z
\end{aligned} \qquad (2)$$

• Für $x \in (0,\infty)$ gilt $x \ln x \geq x - 1$, wobei Gleichheit genau für $x = 1$ gilt (betrachte z.B. $f(x) := x(\ln x - 1)$).

Damit ist für eine beliebige Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{p}(\ell)$

$$\mathcal{M}[\tilde{p}] - \mathcal{M}[p] = \mathop{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell)\left(\ln \tilde{p}(\ell) - \beta\mu N(\ell) + \beta H(\ell)\right)\right) + \ln Z$$

$$\overset{\mathop{Tr}_{\ell}\tilde{p}(\ell)=1}{=} \mathop{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell)\left(\ln\tilde{p}(\ell) \underbrace{- \beta\mu N(\ell) + \beta H(\ell) + \ln Z}_{= -\ln p(\ell)}\right)\right)$$

$$= \mathop{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell) \ln \frac{\tilde{p}(\ell)}{p(\ell)}\right)$$

$$= \mathop{Tr}_{\ell}\left(p(\ell) \underbrace{\frac{\tilde{p}(\ell)}{p(\ell)} \ln \frac{\tilde{p}(\ell)}{p(\ell)}}_{\geq \frac{\tilde{p}(\ell)}{p(\ell)} - 1}\right)$$

$$\geq \mathop{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell) - p(\ell)\right)$$

$$= \mathop{Tr}_{\ell} \tilde{p}(\ell) - \mathop{Tr}_{\ell} p(\ell)$$

$$= 0 \qquad (3)$$

also

$$\mathcal{M}[\tilde{p}] \geq \mathcal{M}[p] = -\ln Z = \beta\Omega \qquad (4)$$

mit Gleichheit genau für $\tilde{p}(\ell) = p(\ell)$ für alle ℓ. $\square$

§3. Gegeben sei eine beliebige <u>Dichte-Funktion</u> $\rho : \mathcal{V} \to (0,\infty)$. Gilt für eine beliebige Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{p}(\ell)$ die Beziehung $\mathop{Tr}_{\ell}(\tilde{p}(\ell)\,\tilde{\rho}^{(1)}(\vec{r},\ell)) = \rho(\vec{r})$ für alle $\vec{r} \in \mathcal{V}$ so soll dies als $\tilde{p}|\rho$ geschrieben werden.

Mit §2 gilt nun für das großkanonische Potential im Gleichgewicht Ω_0

$$\beta\Omega_0 = \min_{\tilde{p}} \mathcal{M}[\tilde{p}] = \min_{\rho} \min_{\substack{\tilde{p} \\ \tilde{p}|\rho}} \mathcal{M}[\tilde{p}], \qquad (5)$$

d.h. man kann die <u>Minimierung bzgl. $\tilde{p}$ zerlegen</u> in eine

Minimierung bzgl. $\tilde{p}$ mit der Nebenbedingung $\tilde{p}|\varrho$ gefolgt von einer Minimierung bzgl. ϱ.

Der Ausdruck

$$\beta\Omega[\varrho] := \min_{\substack{\tilde{p} \\ \tilde{p}|\varrho}} \mathcal{M}[\tilde{p}] \qquad (6)$$

wird Dichtefunktional genannt.

Es hängt im Gegensatz zum Mermin-Funktional nur von einer Dichtefunktion ϱ auf $\mathcal{V}$, $\dim \mathcal{V} = d$, und nicht von einer Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{p}$ auf dem Phasenraum, Dimension $(2d)^N \gg d$, ab.

Gleichung (5) führt zum zentralen Resultat:

§4. Dichtefunktionaltheorie (DFT):

- Die Einteilchendichte im Gleichgewicht $\varrho_0(\vec{r})$ minimiert das Dichtefunktional $\beta\Omega[\varrho]$.
- $\beta\Omega[\varrho_0] = \beta\Omega_0 \qquad (7)$

§5. Beispiel: Nicht-wechselwirkende Teilchen ($U=0$)

- $$H(e) = \sum_{i=1}^{N(e)} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) \qquad (8)$$

$$\Rightarrow \mathcal{M}[\tilde{p}] = \underset{e}{\mathrm{Tr}} \left(\tilde{p}(e) \left(\ln \tilde{p}(e) + \beta \sum_{i=1}^{N(e)} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right) \right) \right) \qquad (9)$$

- Nebenbedingungen: $\underset{e}{\mathrm{Tr}}\, \tilde{p}(e) = 1 \qquad (10)$

$$\underset{e}{\mathrm{Tr}} \left(\tilde{\varrho}^{(1)}(\vec{r}, e)\, \tilde{p}(e) \right) = \varrho(\vec{r}) \quad \text{für } \vec{r} \in \mathcal{V} \qquad (11)$$

$$\Rightarrow \delta\mathcal{M}[\tilde{p}] = \underset{e}{\mathrm{Tr}} \left(\delta\tilde{p}(e) \left(\ln \tilde{p}(e) + 1 + \beta \sum_{i=1}^{N(e)} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right) \right) \right)$$

$$\overset{!}{=} \alpha\, \underset{e}{\mathrm{Tr}}\, \delta\tilde{p}(e) + \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \lambda(\vec{r})\, \underset{e}{\mathrm{Tr}} \left(\tilde{\varrho}^{(1)}(\vec{r}, e)\, \delta\tilde{p}(e) \right) \qquad (12)$$

Lagrange-Multiplikatoren für Gln. (10) und (11)

$$\Rightarrow \ln \tilde{p}(\ell) + 1 + \beta \sum_{i=1}^{N(\ell)} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right) = \alpha + \underbrace{\int_V d^d r\, \lambda(\vec{r})\, \underbrace{\hat{\varrho}^{(1)}(\vec{r},\ell)}_{\overset{\text{Gl.}(2.2.1)}{=} \sum_{i=1}^{N(\ell)} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)}}_{= \sum_{i=1}^{N(\ell)} \lambda(r_i)} \tag{13}$$

$$\Rightarrow \tilde{p}(\ell) = \exp\left(\alpha - 1 + \sum_{i=1}^{N(\ell)} \left(\lambda(r_i) - \beta\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right)\right)\right) \tag{14}$$

$$\mathcal{M}[\tilde{p}] \overset{\text{Gl.}(14)}{=} \operatorname*{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell) \left(\alpha - 1 + \int_V d^d r\, \lambda(\vec{r})\, \hat{\varrho}^{(1)}(\vec{r},\ell) \right)\right)$$

$$= (\alpha - 1) \underbrace{\operatorname*{Tr}_{\ell} \tilde{p}(\ell)}_{=1} + \int_V d^d r\, \lambda(\vec{r}) \underbrace{\operatorname*{Tr}_{\ell}\left(\tilde{p}(\ell)\, \hat{\varrho}^{(1)}(\vec{r},\ell)\right)}_{= \varrho(\vec{r})}$$

$$= \alpha - 1 + \int_V d^d r\, \lambda(\vec{r})\, \varrho(\vec{r}) \tag{15}$$

- Bestimmung der Lagrange-Multiplikatoren:

$$1 \overset{!}{=} \operatorname*{Tr}_{\ell} \tilde{p}(\ell) = \exp(\alpha - 1) \underbrace{\operatorname*{Tr}_{\ell} \underbrace{\underbrace{\exp\left(\sum_{i=1}^{N(\ell)} \left(\lambda(\vec{r}_i) - \beta\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right)\right)\right)}_{= \prod_{i=1}^{N(\ell)} \exp\left(\lambda(\vec{r}_i) - \beta\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right)\right)}}_{= 1 + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{dN} N!} \underbrace{\prod_{i=1}^{N} \left(\int_V d^d r_i \int_{\mathbb{R}^3} d^d p_i \exp\left(\lambda(\vec{r}_i) - \beta\left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) - \mu \right)\right)\right)}_{\overset{\text{Gl.}(2.1.6)}{=} \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{\Lambda^d} \int_V d^d r \exp(\lambda(\vec{r}) - \beta V(\vec{r}) + \beta\mu) \right)^N}}}$$

$$= \exp(\alpha - 1) \underbrace{\exp\left(\frac{1}{\Lambda^d} \int_V d^d r \exp(\lambda(\vec{r}) - \beta V(\vec{r}) + \beta\mu) \right)}_{=: Z[\lambda]} \tag{16}$$

$$\Rightarrow \alpha - 1 = -\ln Z[\lambda] . \tag{17}$$

$$\sum_{i=1}^{N(\ell)} \lambda(\vec r_i) = \int_V d^d r\, \tilde\varrho^{(n)}(\vec r,\ell)\,\lambda(\vec r)$$

$$\varrho(\vec r) \overset{!}{=} \mathop{\mathrm{Tr}}_{\ell}\left(\tilde\varrho^{(n)}(\vec r,\ell)\,\tilde p(\ell)\right) = \frac{1}{Z[\lambda]} \mathop{\mathrm{Tr}}_{\ell}\left(\tilde\varrho^{(n)}(\vec r,\ell) \exp\left(\int_V d^d r'\, \tilde\varrho^{(n)}(\vec r',\ell)\lambda(\vec r') - \beta\left(\frac{\vec p_i^{\,2}}{2m} + V(\vec r_i) - \mu\right)\right)\right)$$

$$= \frac{1}{Z[\lambda]} \frac{\delta}{\delta\lambda(\vec r)} \underbrace{\mathop{\mathrm{Tr}}_{\ell} \exp\left(\int_V d^d r'\, \tilde\varrho^{(n)}(\vec r',\ell)\lambda(\vec r') - \beta\left(\frac{\vec p_i^{\,2}}{2m} + V(\vec r_i) - \mu\right)\right)}_{\overset{\text{Gl. (16)}}{=} Z[\lambda]}$$

$$= \frac{\delta}{\delta\lambda(\vec r)} \ln Z[\lambda]$$

$$= \frac{\delta}{\delta\lambda(\vec r)} \frac{1}{\Lambda^d} \int_V d^d r' \exp\left(\lambda(\vec r') - \beta V(\vec r') + \beta\mu\right)$$

$$= \frac{1}{\Lambda^d} \exp\left(\lambda(\vec r) - \beta V(\vec r) + \beta\mu\right) \qquad (18)$$

$$\Rightarrow \lambda(\vec r) = \ln\left(\varrho(\vec r)\Lambda^d\right) + \beta V(\vec r) - \beta\mu \qquad (19)$$

$$\overset{\text{Gln. (15), (17)-(19)}}{\Longrightarrow}$$

$$\mathcal{M}[\tilde p] = -\int_V d^d r\, \varrho(\vec r) + \int_V d^d r \left(\ln\left(\varrho(\vec r)\Lambda^d\right) + \beta V(\vec r) - \beta\mu\right)\varrho(\vec r) \qquad (20)$$

Das ergibt das folgende wichtige Resultat:

§6. • Das <u>exakte Dichtefunktional</u> nicht-wechselwirkender Teilchen („ideales Gas") lautet

$$\beta\Omega^{id}[\varrho] = \int_V d^d r\, \varrho(\vec r)\left(\ln\left(\varrho(\vec r)\Lambda^d\right) - 1 - \beta\mu + \beta V(\vec r)\right). \qquad (21)$$

• Die <u>Gleichgewichtsdichte</u> $\varrho_0(\vec r)$ genügt der Euler-Lagrange-Gleichung

$$0 = \left.\frac{\delta\beta\Omega^{id}}{\delta\varrho(\vec r)}\right|_{\varrho_0} = \ln\left(\varrho_0(\vec r)\Lambda^d\right) - \beta\mu + \beta V(\vec r)$$

$$\Leftrightarrow \varrho_0(\vec r) = \frac{1}{\Lambda^d}\exp\left(\beta\mu - \beta V(\vec r)\right) \overset{\text{Gl. (2.1.19)}}{=} J \exp\left(-\beta V(\vec r)\right). \qquad (22)$$

(barometrische Höhenformel)

• Für das <u>großkanonische Potential</u> ist

$$\beta\Omega_0^{id} = \beta\Omega[\varrho_0] = -\int_V d^d r\, \varrho_0(\vec r) = -J\int_V d^d r \exp\left(-\beta V(\vec r)\right). \qquad (23)$$

§7. Für wechselwirkende Teilchen ($U \neq 0$) ist das Dichtefunktional $\beta\Omega[\varrho]$ im Allgemeinen nicht bekannt.

Daher sind Näherungsmethoden wichtig, um Approximationen für $\beta\Omega$ zu gewinnen.

Im Gegensatz zum allgemeinen Zugang der statistischen Physik kann man sich in der DFT stärker auf die physikalische Intuition stützen.

§8. Die Abweichung des Dichtefunktionals $\beta\Omega[\varrho]$ vom Dichtefunktional nicht-wechselwirkender Teilchen $\beta\Omega^{id}[\varrho]$ definiert das Excessfunktional

$$\beta F^{ex}[\varrho] := \beta\Omega[\varrho] - \beta\Omega^{id}[\varrho]. \qquad (24)$$

Für Anwendungen der DFT ist entweder die genaue Form von $F^{ex}[\varrho]$ ohne Belang (dieses Kapitel) oder es werden Näherungen für $F^{ex}[\varrho]$ benutzt (nächstes Kapitel).

3.2 Direkte Korrelationsfunktionen und Ornstein-Zernike-Gleichung

§1. Die direkte n-Teilchen-Korrelationsfunktion $c^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, [\varrho])$ ist definiert durch

$$c^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, [\varrho]) := -\frac{\delta^n}{\delta\varrho(\vec{r}_1)\cdots\delta\varrho(\vec{r}_n)} \beta F^{ex}[\varrho]. \qquad (1)$$

Die direkte 2-Teilchen-Korrelationsfunktion $c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho])$ wird häufig als „die direkte Korrelationsfunktion $c(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho])$" bezeichnet.

§2. Nach Gl. (3.1.24) ist kann das <u>Dichtefunktional</u> in der Form

$$\beta\Omega[\rho] = \beta\Omega^{id}[\rho] + \beta F^{ex}[\rho]$$

$$= \int_V d^d r\, \rho(\vec{r})\left(\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^d) - 1 - \beta\mu + \beta V(\vec{r})\right) + \beta F^{ex}[\rho] \qquad (2)$$

geschrieben werden.

Dann lautet die zugehörige <u>Euler-Lagrange-Gleichung</u> (ELG)

$$0 = \frac{\delta\beta\Omega}{\delta\rho(\vec{r})} = \ln(\rho(\vec{r})\Lambda^d) - \beta\mu + \beta V(\vec{r}) + \underbrace{\frac{\delta\,\beta F^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})}}_{= -c^{(1)}(\vec{r},[\rho])} \qquad (3)$$

$$\Leftrightarrow \quad \rho(\vec{r}) = \frac{1}{\Lambda^d}\exp\left(\beta\mu - \beta V(\vec{r}) + c^{(1)}(\vec{r},[\rho])\right)$$

$$= \mathfrak{z}\exp\left(-\beta V(\vec{r}) + c^{(1)}(\vec{r},[\rho])\right) \qquad (4)$$

Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsteilchen ($c^{(1)} \neq 0$) führen also zu Abweichungen von der Barometrischen Höhenformel Gl. (3.1.22).

§3. Funktionalableitung der ELG Gl. (3) nach $V(\vec{r}\,')$ ergibt

$$0 = \frac{1}{\rho(\vec{r})}\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta V(\vec{r}\,')} + \beta\delta(\vec{r}-\vec{r}\,') - \int_V d^d r''\, \underbrace{\frac{\delta c^{(1)}(\vec{r},[\rho])}{\delta\rho(\vec{r}\,'')}}_{\substack{= c^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,'',[\rho]) \\ = c(\vec{r},\vec{r}\,'',[\rho])}} \frac{\delta\rho(\vec{r}\,'')}{\delta V(\vec{r}\,')} . \qquad (5)$$

Nach Gln. (2.3.17) und (2.3.18) ist

$$\frac{\delta\rho(\vec{r})}{\delta V(\vec{r}\,')} = -\beta G(\vec{r},\vec{r}\,') = -\beta\left(\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}\,')h(\vec{r},\vec{r}\,',[\rho]) + \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\rho(\vec{r})\right) \qquad (6)$$

und somit

$$0 = \frac{1}{\rho(\vec{r})}(-\beta)\Big(\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')h(\vec{r},\vec{r}',[\rho]) + \delta\cancel{(\vec{r}-\vec{r}')\rho(\vec{r})}\Big) + \beta\cancel{\delta(\vec{r}-\vec{r}')}$$

$$- \int_V d^d r''\, c(\vec{r},\vec{r}'',[\rho])(-\beta)\Big(\rho(\vec{r}'')\rho(\vec{r}')h(\vec{r}'',\vec{r}',[\rho]) + \delta(\vec{r}''-\vec{r}')\rho(\vec{r}'')\Big)$$

$$= -\beta\rho(\vec{r}')\Big(h(\vec{r},\vec{r}',[\rho]) - \int_V d^d r''\, c(\vec{r},\vec{r}'',[\rho])\,\rho(\vec{r}'')h(\vec{r}'',\vec{r}',[\rho]) - c(\vec{r},\vec{r}',[\rho])\Big) \qquad (7)$$

Dies ergibt die Ornstein-Zernike-Gleichung (OZG)

$$h(\vec{r},\vec{r}',[\rho]) = c(\vec{r},\vec{r}',[\rho]) + \int_V d^d r''\, c(\vec{r},\vec{r}'',[\rho])\,\rho(\vec{r}'')h(\vec{r}'',\vec{r}',[\rho]). \qquad (8)$$

Mit ihrer Hilfe kann für ein gegebenes Dichtefunktional $\beta\Omega[\rho]$, d.h. Exzessfunktional $\beta F^{ex}[\rho]$, mit $c(\vec{r},\vec{r}',[\rho]) = -\frac{\delta^2 \beta F^{ex}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})\delta\rho(\vec{r}')}$ die Paarkorrelationsfunktion $h(\vec{r},\vec{r}',[\rho])$ bestimmt werden.

§4. Für den Fall einer homogenen Flüssigkeit ($\rho(\vec{r}) = \text{const}$) lautet die OZG

$$h(\vec{r}-\vec{r}',\rho) = c(\vec{r}-\vec{r}',\rho) + \rho\int_V d^d r''\, c(\vec{r}-\vec{r}'',\rho)\,h(\vec{r}''-\vec{r}',\rho). \qquad (9)$$

Mit den Fourier-Darstellungen

$$h(\vec{r}-\vec{r}',\rho) = \frac{1}{(2\pi)^d}\int d^d q\, \hat{h}(\vec{q},\rho)\exp(i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')) \qquad (10)$$

$$c(\vec{r}-\vec{r}',\rho) = \frac{1}{(2\pi)^d}\int d^d q\, \hat{c}(\vec{q},\rho)\exp(i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')) \qquad (11)$$

ergibt sich aus dem Faltungssatz

$$\hat{h}(\vec{q},\rho) = \hat{c}(\vec{q},\rho) + \rho\,\hat{c}(\vec{q},\rho)\hat{h}(\vec{q},\rho) \qquad (12)$$

$$\Rightarrow \quad \hat{h}(\vec{q},\rho) = \frac{\hat{c}(\vec{q},\rho)}{1-\rho\,\hat{c}(\vec{q},\rho)} \qquad (13)$$

3.3 Summenregeln

§1. Für eine bestimmte Referenzdichte $\varrho_{ref}(\vec{r})$ sei der Wert des Exzessfunktionals $\beta F^{ex}[\varrho_{ref}]$ bekannt.
Gesucht ist der Wert $\beta F^{ex}[\varrho]$ einer beliebigen Dichte $\varrho(\vec{r})$.

Dazu wird ein Weg im Funktionenraum der Dichten

$$\varrho^{(\lambda)}(\vec{r}) := \varrho_{ref}(\vec{r}) + \lambda\left(\varrho(\vec{r}) - \varrho_{ref}(\vec{r})\right), \quad \lambda \in [0,1] \qquad (1)$$

definiert.
Für die Ableitung von $\beta F^{ex}[\varrho^{(\lambda)}]$ nach λ gilt dann

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\beta F^{ex}[\varrho^{(\lambda)}] = \int_V d^d r \underbrace{\left.\frac{\delta \beta F^{ex}}{\delta \varrho(\vec{r})}\right|_{\varrho^{(\lambda)}}}_{=-c^{(1)}(\vec{r},[\varrho^{(\lambda)}])} \underbrace{\frac{\partial \varrho^{(\lambda)}(\vec{r})}{\partial\lambda}}_{=\varrho(\vec{r})-\varrho_{ref}(\vec{r})}$$

$$= -\int_V d^d r\, c^{(1)}(\vec{r},[\varrho^{(\lambda)}])\left(\varrho(\vec{r}) - \varrho_{ref}(\vec{r})\right) \qquad (2)$$

und Integration liefert

$$\beta F^{ex}[\varrho] - \beta F^{ex}[\varrho_{ref}] = \beta F^{ex}[\varrho^{(1)}] - \beta F^{ex}[\varrho^{(0)}]$$

$$= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial\lambda}\beta F^{ex}[\varrho^{(\lambda)}]$$

$$= -\int_V d^d r\left(\int_0^1 d\lambda\, c^{(1)}(\vec{r},[\varrho^{(\lambda)}])\right)\left(\varrho(\vec{r}) - \varrho_{ref}(\vec{r})\right) \qquad (3)$$

Falls die direkte 1-Teilchen-Korrelationsfunktion bekannt ist, kann daraus das Exzessfunktional bestimmt werden.

§2. Ein Spezialfall von §1 liegt für $\varrho_{ref}(\vec{r}) = 0$ vor.
Da im Grenzfall des hochverdünnten Fluids ideales Gas-Verhalten vorliegt, ist also $\beta F^{ex}[\varrho_{ref}] = 0$

Aus Gl. (3) erhält man dann

$$\beta F^{ex}[\varrho] = - \int_V d^d r \int_0^1 d\lambda\, c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(\lambda)}])\, \varrho(r) \tag{4}$$

Nun gilt

$$\frac{\partial}{\partial \lambda'} c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(\lambda')}]) = \int_V d^d r' \underbrace{\left.\frac{\delta c^{(1)}(\vec{r})}{\delta \varrho(\vec{r}')}\right|_{\varrho^{(\lambda')}}}_{= c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho^{(\lambda')}])} \underbrace{\frac{\partial \varrho^{(\lambda')}(\vec{r}')}{\partial \lambda'}}_{= \varrho(\vec{r}')}$$

$$= \int_V d^d r'\, c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho^{(\lambda')}])\, \varrho(\vec{r}') \tag{5}$$

also

$$c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(\lambda)}]) - c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(0)}]) = \int_0^\lambda d\lambda' \frac{\partial}{\partial \lambda'} c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(\lambda')}])$$

$$= \int_V d^d r' \int_0^\lambda d\lambda'\, c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho^{(\lambda')}])\, \varrho(\vec{r}'). \tag{6}$$

Für $\varrho^{(0)}(\vec{r}) = \varrho_{ref}(\vec{r}) = 0$ (ideales Gas) gilt die barometrische Höhenformel Gl. (3.1.22), also ist nach der ELG Gl. (3.2.4) $c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(0)}]) = 0$:

$$c^{(1)}(\vec{r}, [\varrho^{(\lambda)}]) = \int_V d^d r' \int_0^\lambda d\lambda'\, c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\varrho^{(\lambda')}])\, \varrho(\vec{r}') \tag{7}$$

und aus Gl. (4) folgt

$$\beta F^{ex}[\varrho] = - \int_V d^d r \int_V d^d r' \underbrace{\int_0^1 d\lambda \int_0^\lambda d\lambda'}_{= \int_0^1 d\lambda' \int_{\lambda'}^1 d\lambda \ldots = \int_0^1 d\lambda' (1-\lambda') \ldots} c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\lambda' \varrho])\, \varrho(\vec{r})\, \varrho(\vec{r}')$$

$$= - \int_V d^d r \int_V d^d r' \int_0^1 d\lambda\, (1-\lambda)\, c^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}', [\lambda \varrho])\, \varrho(\vec{r})\, \varrho(\vec{r}'), \tag{8}$$

d.h. aus bekannter direkter (2-Teilchen-)Korrelationsfunktion $c^{(2)} = c$ lässt sich das Exzessfunktional rekonstruieren.

§3. Behauptung: Das Excessfunktional $\beta F^{ex}[\rho]$ ist (auch) ein Funktional des Wechselwirkungspotentials $U(\vec{r},\vec{r}')$, aber nicht des externen Potentials $V(\vec{r})$ oder des chemischen Potentials μ.

Beweis: Nach Gl. (3.1.6) gilt

$$\beta\Omega[\rho] = \min_{\substack{\tilde{p} \\ \tilde{p}|\rho}} \mathcal{M}[\tilde{p}]$$

$$= \min_{\substack{\tilde{p} \\ \tilde{p}|\rho}} \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}} \left(\tilde{p}(\mathcal{C}) \left(\ln \tilde{p}(\mathcal{C}) + \beta \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N(\mathcal{C})} U(\vec{r}_i,\vec{r}_j) + \beta \underbrace{\sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} (V(\vec{r}_i)-\mu)}_{=\int_{\mathcal{V}} d^d r\, \tilde{\rho}^{(1)}(\vec{r},\mathcal{C})(V(\vec{r})-\mu)} \right)\right)$$

$$= \min_{\substack{\tilde{p} \\ \tilde{p}|\rho}} \left(\operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}} \left(\tilde{p}(\mathcal{C}) \left(\ln \tilde{p}(\mathcal{C}) + \beta \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N(\mathcal{C})} U(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \right)\right) + \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r})(V(\vec{r})-\mu) \right)$$

$$= \underbrace{\min_{\tilde{p}|\rho} \operatorname*{Tr}_{\mathcal{C}} \left(\tilde{p}(\mathcal{C}) \left(\ln \tilde{p}(\mathcal{C}) + \beta \sum_{i=1}^{N(\mathcal{C})} \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + \beta \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N(\mathcal{C})} U(\vec{r}_i,\vec{r}_j) \right)\right)}_{=:\, \beta F_{int}[\rho, U] \quad (\text{„internes" freies Energiefunktional})} + \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r})(V(\vec{r})-\mu)$$

$$= \beta F_{int}[\rho, U] + \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r})(V(\vec{r})-\mu) \qquad (9)$$

und nach Gl. (3.1.21) ist

$$\beta\Omega^{id}[\rho] = \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r}) \left(\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^d) - 1 \right) + \beta \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r})(V(\vec{r})-\mu) \qquad (10)$$

also gemäß Gl. (3.1.24)

$$\beta F^{ex}[\rho] = \beta\Omega[\rho] - \beta\Omega^{id}[\rho] = \beta F_{int}[\rho, U] - \int_{\mathcal{V}} d^d r\, \rho(\vec{r}) \left(\ln(\rho(\vec{r})\Lambda^d) - 1 \right) \qquad (11)$$

□

§4. Behauptung: Es gilt

$$\frac{\delta \beta F^{ex}[\varrho,U]}{\delta \beta U(\vec{r},\vec{r}\,')} = \frac{1}{2}\varrho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,',[\varrho,U]) = \frac{1}{2}\varrho(\vec{r})\varrho(\vec{r}\,')g(\vec{r},\vec{r}\,',[\varrho,U]) \qquad (12)$$

Beweis: • Für beliebiges aber festes $\varrho(\vec{r})$ sei ein externes Potential $V(\vec{r},[\varrho,U])$ so definiert, dass $\varrho(\vec{r})$ die ELG (3.2.3) erfüllt:

$$0 = \ln\left(\varrho(\vec{r})\Lambda^d\right) - \beta\mu + \beta V(\vec{r},[\varrho,U]) - c^{(1)}(\vec{r},[\varrho,U]) \qquad (13)$$

$$\Leftrightarrow \quad \beta V(\vec{r},[\varrho,U]) = -\ln\left(\varrho(\vec{r})\Lambda^d\right) + \beta\mu + c^{(1)}(\vec{r},[\varrho,U]) \qquad (14)$$

• Das entsprechende großkanonische Potential ist

$$\beta\Omega_0[U] = \beta\Omega[\varrho,U] = \int_V d^d r''\, \varrho(\vec{r}\,'')\left(-1 + c^{(1)}(\vec{r}\,'',[\varrho,U])\right) + \beta F^{ex}[\varrho,U] \qquad (15)$$

sodass

$$\frac{\delta\beta\Omega_0[U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} = \int_V d^d r''\, \varrho(\vec{r}\,'')\frac{\delta c^{(1)}(\vec{r}\,'',[\varrho,U])}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} + \frac{\delta\beta F^{ex}[\varrho,U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} \qquad (16)$$

• Andererseits gilt

$$\beta\Omega_0[U] = -\ln Z(V,U) = -\ln \operatorname*{Tr}_{e} \exp\Big(\beta\mu N(e) - \beta\sum_{i=1}^{N(e)}\frac{p_i^2}{2m} - \beta\underbrace{\sum_{i=1}^{N(e)} V(\vec{r}_i)}_{\int_V d^d r''\, \tilde{\varrho}^{(1)}(\vec{r}\,'',e)\, V(\vec{r}\,'')} - \frac{\beta}{2}\underbrace{\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N(e)} U(\vec{r}_i,\vec{r}_j)}_{\int_V d^d r \int_V d^d r'\, \tilde{\varrho}^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,')\, U(\vec{r},\vec{r}\,')}\Big) \qquad (17)$$

sodass

$$\frac{\delta\beta\Omega_0[U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} = -\int d^d r'' \underbrace{\frac{\delta \ln Z[V,U]}{\delta V(\vec{r}\,'')}}_{\overset{Gl.(17)}{=} -\beta\varrho(\vec{r}\,'')} \underbrace{\frac{\delta V(\vec{r}\,'',[\varrho,U])}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')}}_{\overset{Gl.(14)}{=} \frac{\delta c^{(1)}(\vec{r}\,'',[\varrho,U])}{\beta\,\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')}} - \underbrace{\frac{\delta \ln Z[V,U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')}}_{\overset{Gl.(17)}{=} -\frac{\beta}{2}\varrho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,',[\varrho,U])}$$

$$= \int d^d r''\, \varrho(\vec{r}\,'')\frac{\delta c^{(1)}(\vec{r}\,'',[\varrho,U])}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} + \frac{\beta}{2}\varrho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,',[\varrho,U]) \qquad (18)$$

$$\overset{Gl.(16)}{\Rightarrow} \quad \frac{\delta\beta F^{ex}[\varrho,U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}\,')} = \frac{\beta}{2}\varrho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}\,',[\varrho,U]) \qquad (19)$$

□

§5. Für eine bestimmte Referenzwechselwirkung $U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')$ sei der Wert des Exzessfunktionals $\beta F^{ex}[\rho, U_{ref}]$ bekannt.

Gesucht ist der Wert $\beta F^{ex}(\rho, U)$ für eine andere Wechselwirkung $U(\vec{r},\vec{r}')$.

Dazu wird ein Weg im Funktionenraum der Wechselwirkungen

$$U^{(\lambda)}(\vec{r},\vec{r}') := U_{ref}(\vec{r},\vec{r}') + \lambda\left(U(\vec{r},\vec{r}') - U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')\right), \quad \lambda \in [0,1] \qquad (20)$$

definiert.

Für die Ableitung von $\beta F^{ex}[\rho, U^{(\lambda)}]$ nach λ gilt dann

$$\frac{\partial}{\partial\lambda}\beta F^{ex}[\rho, U^{(\lambda)}] = \int_V d^d r \int_V d^d r' \underbrace{\left.\frac{\delta \beta F^{ex}[\rho, U]}{\delta U(\vec{r},\vec{r}')}\right|_{U^{(\lambda)}}}_{\overset{Gl.(12)}{=} \frac{\beta}{2}\rho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',[\rho, U^{(\lambda)}])} \underbrace{\frac{\partial U^{(\lambda)}(\vec{r},\vec{r}')}{\partial\lambda}}_{\overset{Gl.(20)}{=} U(\vec{r},\vec{r}') - U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')}$$

$$= \frac{\beta}{2}\int_V d^d r \int_V d^d r' \, \rho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',[\rho, U^{(\lambda)}])\left(U(\vec{r},\vec{r}') - U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')\right) \qquad (21)$$

und Integration liefert

$$\beta F^{ex}[\rho, U] - \beta F^{ex}[\rho, U_{ref}] = \beta F^{ex}[\rho, U^{(1)}] - \beta F^{ex}[\rho, U^{(0)}]$$

$$= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial\lambda}\beta F^{ex}[\rho, U^{(\lambda)}]$$

$$= \frac{\beta}{2}\int_V d^d r \int_V d^d r' \left(U(\vec{r},\vec{r}') - U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')\right)\int_0^1 d\lambda\, \rho^{(2)}(\vec{r},\vec{r}',[\rho, U^{(\lambda)}])$$

$$= \frac{\beta}{2}\int_V d^d r \int_V d^d r' \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')\left(U(\vec{r},\vec{r}') - U_{ref}(\vec{r},\vec{r}')\right) \int_0^1 d\lambda\, g(\vec{r},\vec{r}',[\rho, U^{(\lambda)}]) \qquad (22)$$

Falls die Paarverteilungsfunktion als Funktional der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung bekannt ist, kann daraus das Exzessfunktional bestimmt werden.