

Wb: $\frac{\delta S_{eq}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')} = \frac{\delta F_{eq}^{WW}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')} = \frac{1}{2} g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')$

\nearrow
 Paarkorrelationsfkt.
 $= \frac{1}{2} g_{eq}(\underline{r}) g_{eq}(\underline{r}') g(\underline{r}, \underline{r}')$

Ansatz: $u(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \lambda) = u_{ref}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) + \lambda \delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$

$\Rightarrow F_{eq}^{WW} [g] = F_{ref}^{WW} [g] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 g(\underline{r}_1) g(\underline{r}_2)$

exakt!!

Rechenzsystem

$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \lambda) \delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$
 Paarkorrelationsfkt.

Näherung

c1) $g(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \lambda) = 1$ ($|\underline{r}_1 - \underline{r}_2| > 6$)

Molekulare Feldnäherung (Mean-field)

Einschränkung nur sinnvoll für:
 Potential, die durch starke Repulsion
 bei $\lambda_2 = 0$ gekennzeichnet sind.
 z.B. Heke Iijer

Weiche Teilchen z.B.
lineare Polymerkette:

$$u(r) \sim e^{-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^2}$$

$$g(r) \approx 1 \text{ überall!}$$



$$c2) \quad g(r_1, r_2, \lambda) = e^{-\beta \lambda \Delta u(r_1, r_2)}$$

$$(r_{12} > \sigma)$$

"modified mean field"

Ausdruck plausibel: Boltzmannfaktor!

Formel herleitbar aus einer Umdeutung der Paarkorrelationsfunktion.

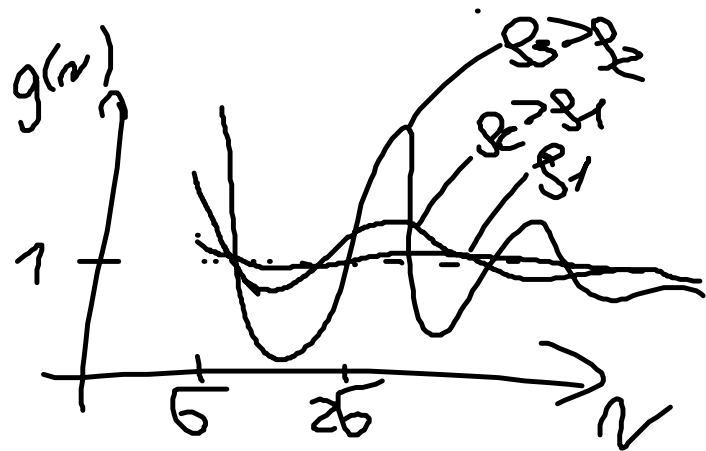
$e^{-\beta \lambda \Delta u} \stackrel{!}{=} \text{erster nichttriviale Term}$
in der Entwicklung bzgl. der
Tugazität $e^{\beta \mu}$ bzw. des
Druck p

Bemerkung:

In dieser Näherung hängt $g(r_1, r_2)$ von der Temperatur ab!

aber keine Abhängigkeit von der Dichte!

Gegenbeispiel
Hark uyl



Einsetzen in den exakten Ausdruck für F^{ww}

$$F^{ww} [g] = F_{Ref}^{ww} [g]$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r}_1 \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r}_2 g(r_1) g(r_2) e^{-\beta \lambda \Delta u(r_1, r_2)}$$

$\Delta u(r_1, r_2)$

Integral über λ läßt sich analytisch ausführen

$$\Rightarrow \overline{F}^{ww}[\rho] = \overline{F}_{\text{Ref}}^{ww}[\rho] - \frac{1}{2\beta} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \left(\frac{\rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)}{e^{-\beta \Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)} - 1} \right)$$

Aus dieser Näherung für $\overline{F}^{ww}[\rho]$

Kann man wieder Ausdrücke für

$C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ gewinnen

"mean field:" $\overline{F}^{ww}[\rho] = \overline{F}_{\text{Ref}}^{ww}[\rho]$

$$+ \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2) \Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

$$C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = -\beta \frac{\delta \overline{F}^{ww}}{\delta \rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)}$$

$$= -\beta \frac{\delta \overline{F}_{\text{Ref}}^{ww}}{\delta \rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)} - \beta \frac{\Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{2}$$

$$= C_{\text{Ref}}^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - \beta \frac{\Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)}{2}$$

Im Rahmen der Molekularfeldtheorie
ist $C^{(2)}$ linear im Paarpotential!!

(nichttriviale Anteil der)

III. 8. Störperturbation für Phasenübergänge erste Ordnung

Motivation: Kristallisationsübergang

(DFT - Studie Ramakrishna und Youssef
Phys. Rev. B - 19, 2775
(1979))

gesucht:

Koexistierende Dichte für eine

Phasenübergang erster Ordnung

Hark-Byrd

Dickenschichten

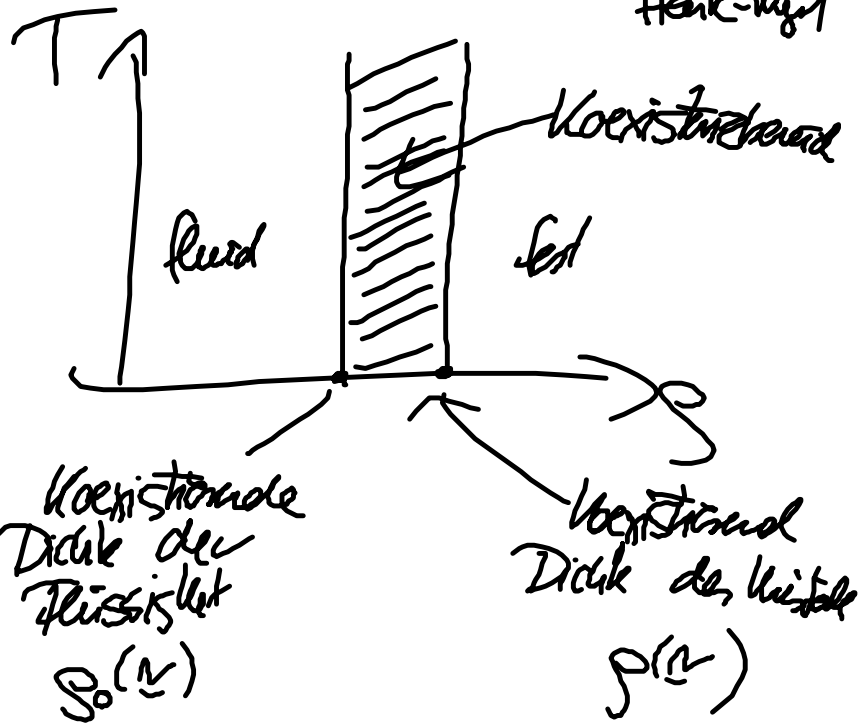
$$\Delta \rho(z) = \rho(z) - \rho_0(z)$$

Endzustand

Ausgangszustand

Koexistierende
Dicke der
Flüssigkeit
 $\rho_0(z)$

Koexistierende
Dicke des Kristalls
 $\rho(z)$



Idee von Ramakrishnan / Yousef (RY)

betrachte

großskaliges Potential
des Kristalls

großskaliges Potential der Flüssigkeit
im Gleichgewicht

$$\Delta \Omega = \Omega[\rho] - \Omega^{\text{eq}}[\rho_0]$$

bei gleichem chemischen
Potential

Idee: approximiere den Wechselwirkungsanteil in $\Omega[\rho]$
 $F_{\text{int}}[\rho]$, durch 'Schrödinger' in $\Delta \rho$
 bis zur 2. Ordnung

d.h.

$$\Omega[g] = \mathbb{F}^{\text{id}} [g]$$

Entwickeln
"um die
Koordinaten
Flüssigkeit"

$$\left\{ \begin{array}{l} + \mathbb{F}^{\text{id}} [g_0] \\ - \beta^{-1} \int d\underline{r}_1 C^{(1)}(\underline{r}_1; \rho_0) \Delta g(\underline{r}_1) \\ - \frac{1}{2\beta} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \rho_0) \Delta g(\underline{r}_1) \Delta g(\underline{r}_2) \\ - \mu \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) \end{array} \right.$$

①

$$- \mu \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1)$$

$$\boxed{\text{Setze } \Phi_{\text{ext}}(\underline{r}_1) = 0}$$

benutze, dass Ausgangszustand ein
Gleichgewichtszustand ist

$$\beta^{-1} \ln(\rho_0(\underline{r}) \Lambda^3) = \beta^{-1} C^{(1)}(\underline{r}; \rho_0) + \mu$$

Euler-Lagrange!

$$\Rightarrow \Omega[g] = \overline{F}^{\text{id}} [g] + \overline{F}^{\text{uw}} [g_0] - \beta^{-1} \int d\mathbf{r}_1 \Delta \rho(\mathbf{r}_1) \left[\ln \rho_0(\mathbf{r}_1) + \beta \mu \right] - \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \rho) \Delta \rho(\mathbf{r}_1) \Delta \rho(\mathbf{r}_2)$$

(1)

$-\mu \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1)$

Flüssigkeit:

$$\Omega^{\text{eq}} [g_0] = \overline{F}^{\text{id}} [g_0]$$

$$\textcircled{2} \quad + \overline{F}^{\text{uw}} [g_0]$$

$$- \mu \int d\mathbf{r}_1 \rho_0(\mathbf{r}_1)$$

Bilde nun (1) - (2)

$$\Delta \Omega [g] = \Omega [g] - \Omega^{eq} [g_0]$$

$$\Rightarrow \beta \Delta \Omega [g]$$

$$= \int d\underline{r}_1 \left(g(\underline{r}_1) \ln(\lambda^3 g(\underline{r}_1)) - g(\underline{r}_1) \right)$$

$$- \int d\underline{r}_1 \left(g_0(\underline{r}_1) \ln(\lambda^3 g_0(\underline{r}_1)) - g_0(\underline{r}_1) \right)$$

$$- \int d\underline{r}_1 \ln(\lambda^3 g_0(\underline{r}_1)) \underbrace{g(\underline{r}_1) - g_0(\underline{r}_1)}_{\Delta g(\underline{r}_1)}$$

$$+ \cancel{F^{int}[g]} - \cancel{F^{int}[g_0]}$$

$$- \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \underbrace{C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2; g_0)}_{\Delta g} \Delta g(\underline{r}_1) \Delta g(\underline{r}_2)$$

$$+ \int d\underline{r}_1 (g(\underline{r}_1) - g_0(\underline{r}_1)) \mu - \mu \int d\underline{r}_1 g(\underline{r}_1) + \mu \int d\underline{r}_1 g_0(\underline{r}_1)$$

$$\Rightarrow \beta \Delta S [\rho]$$

$$= \int dr_1 \rho(r_1) \ln \frac{\rho(r_1)}{\rho_0(r_1)}$$

Entropie
Unterschied

$$- \int dr_1 (\rho(r_1) - \rho_0(r_1))$$

Unterschied
in der mittleren
Dichte

$$- \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 C^{(2)}(r_1, r_2; \rho_0) \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2)$$

↖ Wechselwirkungseffekt

Idee: Wir bestimmen nun die Dichteverteilung des Endzustands (links) aus der Bedingung:

$$\frac{d \Delta \Omega [g]}{d p(n_1)} \stackrel{!}{=} 0$$

$\overset{eq}{\text{Skizze}} (+)$

Bei dieser Dicke gilt

$$\Delta \Omega [g_{\text{Kristall}}^{eq}] = \Omega_{\text{Kristall}}^{eq} [g] - \Omega^{eq} [g_0]$$

benutze

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{Kristall}}^{eq} [g] &= -k_B T \ln Z_{\text{Kristall}}^{eq} \\ &= -P_{\text{Kristall}} V \end{aligned}$$

Gibbs-Duhamen
 $\Omega^{eq} = -pV$
↑
 Druck

Nach Minimierung gilt also

$$\begin{aligned} \Delta \Omega [g_{\text{Kristall}}^{eq}] &= -P_{\text{Kristall}} V + P_{\text{flüssig}} V \\ &= -(P_{\text{Kristall}} - P_{\text{flüssig}}) V \end{aligned}$$

Wirkliche Phasen Koexistenz gilt also erst,

Wenn nicht nur $\frac{d\Delta\Omega[\rho]}{d\rho(r)} = 0$,

Sondern auch $\Delta\Omega[\rho] = 0$!!
 $\Delta\Omega[\rho_{\text{Kristall}}]$

In der Praxis benötigt für die Anwendung der Theorie folgende 'Input'

• Ansatz für die Dichte des Endzustands $\rho(r)$

⇒ Physikalische Idee dazu!

(Dichte des Anfangszustand $\rho_0(r)$ wird meist als homogen und isotrop angenommen
also $\rho_0(r_1) = \rho_0$)

- Ansatz / Ausdruck für die Zweifeld-
Korrelationsfunktion $C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \rho_0)$

Zu c2:

— Berechnung ^{direkt} aus dem Strukturfaktor
 \Rightarrow Ornstein-Zernike-Gl.

— Benutze einen der definierten Ansätze für ρ_0
 (falls System hinreichend einfach)