

Wk:  $\frac{\delta S^{\text{eq}}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')} = \frac{\delta F^{\text{WW}}}{\delta u(\underline{r}, \underline{r}')} = \frac{1}{2} g^{(2)}(\underline{r}, \underline{r}')$

$\nearrow$   
 Punktprodukt  $= \frac{1}{2} g^{\text{eq}}(\underline{r}) g^{\text{eq}}(\underline{r}') g(\underline{r}, \underline{r}')$

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

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

exakt!!

Rechenzsystem

$g(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \lambda) \Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$   
 Punktprodukt

Näherung

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

Molekularfeldnäherung (Mean-field)

Einstufigkeit nur sinnvoll für  
 Potential, die durch starke Kopplung  
 bei  $\lambda_2 = 6$  gekoppelt sind.  
 z.B. Hück Kopplung

Weiche Teilchen z.B.  
lineare Polymerkett.

$$u(r) \sim e^{-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^6}$$

$$g(r) \approx 1 \text{ überall!}$$



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

$$(r_1 > \sigma)$$

"modified mean field"

Ausdruck plausibel: Boltzmannfaktor!

Formel herleitbar aus einer Unidentifizierung  
der Paarkorrelationsfunktion.

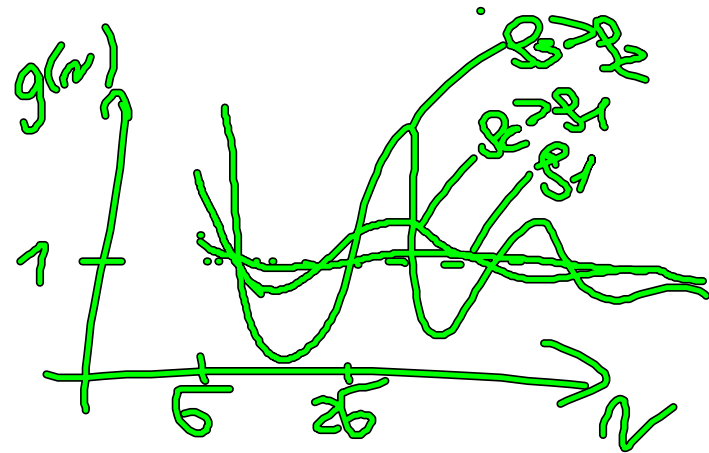
$e^{-\beta \lambda \Delta u} \stackrel{?}{=} \text{erste nichttriviale Term}$   
in der Entwicklung bzgl. der  
Tugazität  $e^{\beta \mu}$  bzw. der  
Dichte  $\rho$

Bemerkung:

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

aber keine Abhängigkeit von der Dichte!

Gegenbeispiel  
Hard Sphere



Einsetzen in den exakten Ausdruck für  $F^{ww}$

$$F^{ww}[\rho] = F_{Ref}^{ww}[\rho]$$

$$+ \frac{1}{2} \int_{\sigma}^{\infty} dr_1 \int_{\sigma}^{\infty} dr_2 g(r_1) g(r_2) e^{-\beta \lambda \Delta u(r_1, r_2)}$$

-  $\beta \lambda \Delta u(r_1, r_2)$   
zu  $g(r)$

Integral über  $\lambda$  läßt sich analytisch ausführen

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

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

Kann man wieder Ausdrücke für

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

'mean field:':  $F^{uw}[\rho] = F_{\text{ref}}^{uw}[\rho]$

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

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

$$= -\beta \frac{\delta F_{\text{ref}}^{uw}}{\delta \rho(\underline{r}_1)\rho(\underline{r}_2)} - \beta \frac{1}{2} \Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

$$= C_{\text{ref}}^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) - \beta \frac{1}{2} \Delta u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$$

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

(nichttriviale Anteil der)

## III.8. Störperturbation für Phasenübergänge erste Ordnung

Motivation: Kristallisationsübergang

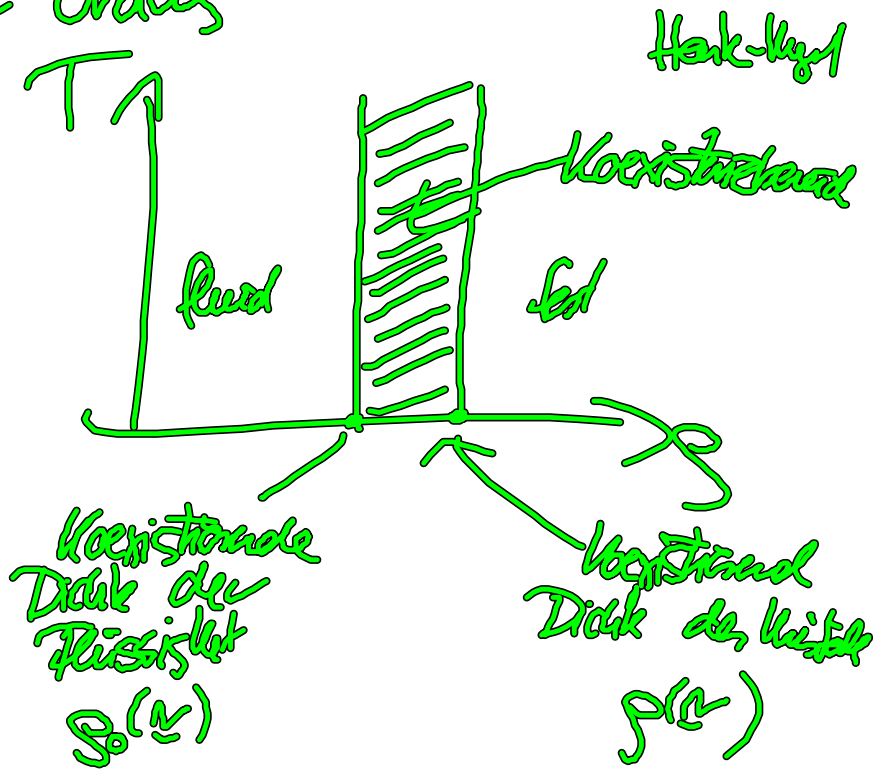
(DFT - Studie Romankishina und Youssef  
Phys. Rev. B. 19, 2775  
(1979))

gefordert.

Koexistenz Dichte für zwei

# Phasenübergang erste Ordnung

Dickenunterschied  
 $\Delta p(x) = p(x) - p_0(x)$   
 Endzustand  $\nearrow$  Ausgangszustand



## Idee von Ramakrishnan / Yousof (RY)

betr. auf  $\Omega$   $\nearrow$  größtmögl. Funktion des Kristalls  $\nearrow$  größtmögl. Funktion der Flüssigkeit im Gleichgewicht

$$\Delta \Omega = \Omega [p] - \Omega^{\text{eq}} [p_0]$$

bei gleichem chemischen Potential

Idee: approximiere den Wasserstoffanteil in  $[p]$  durch Scharfkeant in  $\Delta p$  bis zu 2. Ordnung

d.h.

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

Entwickeln  
"um die  
Koordinaten  
Flüssigkeit"

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

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

$$\beta^{-1} \ln(g_0(\underline{r})/\lambda^3) = \beta^{-1} C^{\text{int}}(\underline{r}; \rho_0) + \mu$$

Euler-Lagrange!

$$\Rightarrow \Omega[g] = F^{id}[g] + F^{uv}[g]$$

$$- \beta^{-1} \int d\mathbf{x}_1 \Delta g(\mathbf{x}_1) \left[ \ln g(\mathbf{x}) \lambda^3 + \beta \mu \right]$$

①

$$- \frac{1}{2\beta} \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 C^{(2)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \beta) \Delta g(\mathbf{x}_1) \Delta g(\mathbf{x}_2)$$

$\int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2$

Flüssigkeit

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

$$+ F^{uv}[g_0]$$

②

$$- \mu \int d\mathbf{x}_1 g_0(\mathbf{x}_1)$$



Bilde nun (1) - (2)

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \Delta S [p]$$

$$= \int d\underline{r}_1 \rho(\underline{r}_1) \ln \frac{\rho(\underline{r}_1)}{\rho_0(\underline{r}_1)}$$

Zugabe  
Lichtstrahl

$$- \int d\underline{r}_1 (\rho(\underline{r}_1) - \rho_0(\underline{r}_1))$$

Unterschied  
in der mittleren  
Dichte

$$- \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 C^2(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \rho_0) \Delta \rho(\underline{r}_1) \Delta \rho(\underline{r}_2)$$

↖ Wechselwirkungsstich

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

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

(Kristall)

Bei dieser Druck gilt

$$\Delta \Omega [p_{\text{Kristall}}] = \Omega_{\text{Kristall}} [p] - \Omega [p_0]$$

benutzt

$$\Omega_{\text{Kristall}} [p] = -k_B T \ln Z_{\text{Kristall}}^{\text{Gib}}$$

$$= -P_{\text{Kristall}} V$$

Gibbs-Duhem

$$\Omega^G = -pV$$

↑  
Druck

Nach Umformung gilt also

$$\Delta \Omega [p_{\text{Kristall}}] = -P_{\text{Kristall}} V + P_{\text{Flüssig}} V$$

$$= -(P_{\text{Kristall}} - P_{\text{Flüssig}}) V$$

Wirkliche Phasenkonstante gilt also erst,

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

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

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 - direkte Korrelationsfunktion  $C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \rho_0)$

Zu  $C^{(2)}$ :  
- Berechnung <sup>direkt</sup> aus dem Strukturfaktor  
⇒ Ornstein-Zernike-Gl.

- Benutze eine der definierten Ansätze für  $C^{(2)}$   
(falls System hinreichend einfach)