

Direkte (Zweitkeln-) Korrelationsfunktion

$$c^{(2)}(N_1, N_2) = -\beta \frac{\delta^2 F^{WW}[\rho]}{\delta g(N_1) \delta g(N_2)}$$

Beispiel: $F^{WW}[\rho] \xrightarrow{\text{Meanfield}} F_0[\rho] + \frac{1}{2} \int dN_1 \int dN_2 g(N_1) g(N_2) \Delta U(N_1, N_2)$

(z.B. Hart-Kugel) Prozess Prozess
(z.B. Hart-Kugel) Prozess Prozess
Prozess Prozess
Prozess Prozess

$$\Rightarrow c_{\text{Meanfield}}^{(2)}(N_1, N_2) = c_0^{(2)}(N_1, N_2) - \beta \Delta U(N_1, N_2)$$

Alternativ: Integralgleichungsmethode

i) Percus-Yeick-Näherung: $g(N) = 0, N < 6$
 (Anwendung: Hart-Kugel, Hart-Kugel plus Zusatzpotential) $c^{(2)}(N) = 0, N > 6$

Kombiniere mit der Ornstein-Zernike-Gleichung (mit $h(N) = g(N) - 1$)

$$\tilde{h}(k) - \tilde{c}^{(2)}(k) = \gamma \tilde{h}(k) \tilde{c}^{(2)}(k)$$

(Faltungskern ausgenutzt) Fouriertransform
(langsam, isotropes System)

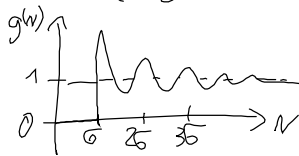
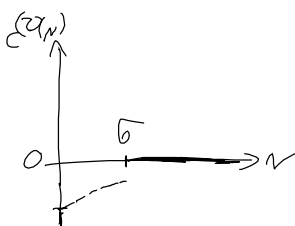
Häufigweise: numerische Lösung durch Iteration!

Ausnahme: Für ein reines Hart-Kugel-System kann man $c^{(2)}(N)$ analytisch bestimmen! (aber nicht $g(N)$)

$$c^{(2)}(N) = C_0 + C_1 \left(\frac{N}{6}\right) + C_3 \left(\frac{N}{6}\right)^3, N < 6$$

mit $C_0 = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}, \eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ "Packungsdichte"

$$C_1 = \frac{6\eta(1+\eta/2)}{(1-\eta)^4}, C_3 = \frac{C_0}{2} \eta$$



Schalenstruktur

(z.B. Hart-Kugel)

Man findet (im Vergleich zu numerischer Simulation des Hart-Kugel-Systems):

Die Percus-Yeick-Näherung funktioniert in einem großen Dichtebereich sehr gut! ^{Klein} Einschränkung bei Dichte kurz vor der Kristallisation

⇒ Daher kann diese Hart-Kugel-Korrelation sehr gut als "Referenz-Korrelation" verwendet werden!

(i) Mean-spherical approximation (MSA)

Anwendung: Hart-Kugel + Zusatzwechselwirkung

(ladungstabilisierte Kolloidsuspension)

z.B. Yukawa-Potential (abgeschwächte Coulombrepulsion)

$$\Delta v(r) = A \frac{e^{-\chi r}}{r}, \quad r > \sigma$$

Konstant χ : inverse Debye-Länge

(Poisson-Gleichung macht hier kein Sinn, da das Repotential Δv hier nicht erfüllt!)

MSA: $g(r) = 0, \quad r < \sigma$ (exakt!)
wie bei Poisson-Gleichung

$$c^{(2)}(r) = -\beta \Delta v(r), \quad r > \sigma$$

linear in Δv (wie bei Mean-field!)

Spezialfall harte Kugel: $\Delta v = 0 \Rightarrow$ MSA reduziert auf Poisson-Gleichung!

MSA funktioniert gut für kleine ^{Kopplungs-}Stärke des Potentials Δv (z.B. kleine Ladungen). Grund: Linearität in Δv

(ii) Hypernetted-Chain-Näherung:

$$g(r) = e^{-\beta v(r) + h(r) - c^{(2)}(r)}$$

$\stackrel{g-1}{\approx}$

(Kombination mit Ornstein-Zernike-Gleichung)

falls $v(r) = v_{\text{Hart-Kugel}}(r) + \Delta v(r)$

$$\Rightarrow g(r) = 0, \quad r < \sigma$$

$$g(r) = e^{-\beta \Delta v(r) + h(r) - c^{(2)}(r)}, \quad r > \sigma$$

Wirklinear in Δv
⇒ geeignet für
Stille-ge-koppelte
Systeme!

Kann nur numerisch gelöst werden (Iterationen notwendig)

Anwendungen, speziell der Berechnung der direkten Korrelationsfunktion.

- Berechnung des Strukturfaktors \rightarrow Ausdrucksform. (exakt!)

$$S(k) = 1 + \rho \hat{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho \hat{c}^{(2)}(k)}$$

proportional zur Intensität der gestreuten Strahlung in einem Streuexperiment!

interessant für Interpretation der Experimente, Zusammenhang zum Paarpotenzial!

- Einfache Berechnung einiger thermodynamische Größen

z.B. isotherme Kompressibilität:

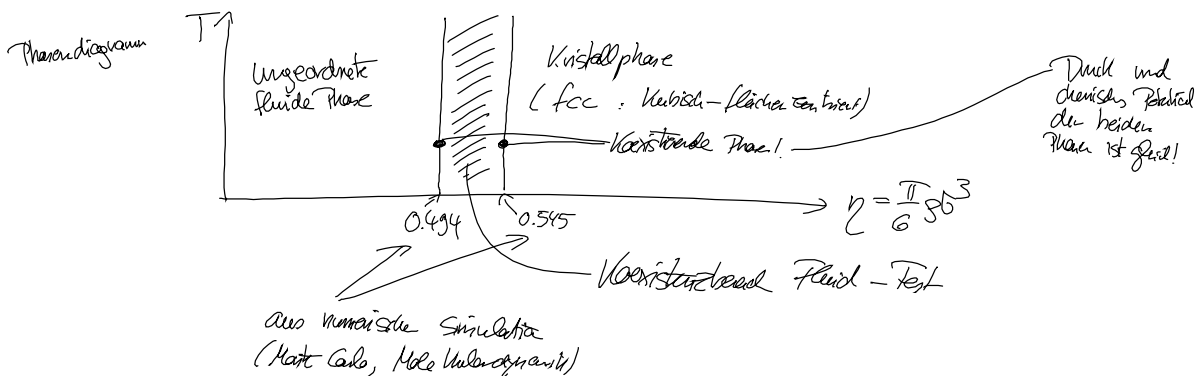
$$\chi_T \sim \frac{1}{1 - \rho \hat{c}^{(2)}(k)}$$

aufßerdem: Druck, ...

- Direkte Korrelationsfunktion als "Input" für Störungstheorien \Rightarrow z.B. Lokalisierung eines Phasenübergangs

III.9. Kristallisation

Betrachte System aus harten Kugeln in 3 Raumdimensionen



Eigenschaften der beiden Phasen

• Fluid: Einheitsdichte ist konstant

(homogen, isotrop, Translationsinvarianz) Zweifeld-Korrelationsfunkt. hängt nur von Abstand \underline{r}_2 ab.

$$\rho_0(\underline{r}) = \rho_0$$

Index für flüssige Phase

$$\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \rho_0^{(2)}\left(\frac{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}{\lambda_2}\right) = \rho_0^2 g(\underline{r}_2)$$

• Kristall: Ortsabhängige Einheitsdichte

$$\rho(\underline{r}) \neq \text{const}$$

allg. Fouriersentwicklung:
$$\rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}_{\underline{k}=0} + \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{\rho}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

dazu später!

Korrelationsfunktion hängt nicht nur von Abstand \underline{r}_2 ab!

⇒ Kristallisation entspricht einer spontanen Symmetriebrechung

(hier: Brechung der Homogenität / Translationsinvarianz)

Theoretische Beschreibung durch eine Störpotentiale (auf Basis der DFT)

(Idee: Ramakrishnan / Yussouf

Phys. Rev. B 19, 2775 (1975))

Betrachte folgendes Funktional

$$\Delta \Omega[\rho] \equiv \Omega[\rho] - \Omega^{\text{eq}}[\rho_0] \quad (\neq)$$

grosskanonisches
Dichtefunktional
im Kristall

grosskanonische Freie Energie
des Fluides

Annahme: Die dazugehörige Dichte ρ_0
minimiert die grosskan. Freie Energie

Annahme:
• keine externen
Potentiale !!
oder $\rho_{\text{Kristall}} = \rho_0$ Fluid

Idee: In der Nähe der Koexistenz gibt es zwei Minima des Grosskanon. Funktional

= eine Konfiguration, die der Fluid-Phase entspricht
= " " " " Kristall-Phase entspricht

Zurück zu $\textcircled{*}$

Benutz $\Omega[\rho] = \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho] - \mu \int_{\text{Kristall}} d\underline{r} \rho(\underline{r})$

und $\Omega^{\text{eq}}[\rho_0] = \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho_0] + \mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho_0] - \mu_0 \int_{\text{Kristall}} d\underline{r} \rho_0(\underline{r})$

ρ_0 ist per definition ein Gleichgewichtszustand
 \rightarrow erfüllt Euler-Lagrange-Gl: mit $\rho_0(\underline{r}) = \rho_0 = \text{const}$
 Fluid!

$\textcircled{**}$ $\beta^{-1} \ln(\Lambda^3 \rho_0) = \beta^{-1} c^{(1)}(\underline{r})|_{\rho_0} + \mu_0$

Bis hierhin ~~keine~~ nur Definitionen, keine Näherung!

Ziel: Störgröße $\mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho]$ um ρ_0 herum
 (fluide Zustand)

also $\mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho] \approx \mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho_0] - \beta^{-1} \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 c^{(1)}(\underline{r}_1)|_{\rho_0} \Delta \rho(\underline{r}_1)$
 $- \frac{1}{2\beta} \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 \int_{\text{Fluid}} d\underline{r}_2 c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)|_{\rho_0} \Delta \rho(\underline{r}_1) \Delta \rho(\underline{r}_2)$

mit $\Delta \rho(\underline{r}_1) = \rho(\underline{r}_1) - \rho_0$

Damit:

$\beta \Delta \Omega[\rho] = \beta \Omega[\rho] - \beta \Omega^{\text{eq}}[\rho_0]$ Einsetzen Störgröße
 $= \beta \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho] + \beta \mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho] - \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 c^{(1)}(\underline{r}_1)|_{\rho_0} \Delta \rho(\underline{r}_1)$
 $- \frac{1}{2} \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 \int_{\text{Fluid}} d\underline{r}_2 c^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)|_{\rho_0} \Delta \rho(\underline{r}_1) \Delta \rho(\underline{r}_2)$

~~$\beta \mu \int_{\text{Kristall}} d\underline{r} \rho(\underline{r})$~~

~~$\beta \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho_0] - \beta \mathcal{F}^{\text{fl}}[\rho_0] + \beta \mu_0 \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 \rho_0$~~

benutz $\beta \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho] = \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 \rho(\underline{r}_1) (\ln(\Lambda^3 \rho(\underline{r}_1)) - 1)$
 $- \beta \mathcal{F}^{\text{ideal}}[\rho_0] = \int_{\text{Kristall}} d\underline{r}_1 \rho_0 (\ln(\Lambda^3 \rho_0) - 1)$

- und $\textcircled{**}$ zur Ersetzung von $c^{(2)}(r_1)/\rho_0$

$$\Rightarrow \beta \Delta \Omega [g] = \overbrace{\int dr_1 g(r_1) (\ln(\lambda^3 g(r_1)) - 1)}^{\text{Ideal } [g]} - \overbrace{\int dr_1 \rho_0 (\ln(\lambda^3 \rho_0) - 1)}^{\text{Ideal } [\rho_0]}$$

$$- \int dr_1 \frac{(g(r_1) - \rho_0) \ln(\lambda^3 \rho_0)}{\Delta g(r_1)} + \int dr_1 \frac{(g(r_1) - \rho_0) \mu}{\Delta g(r_1)} \left. \vphantom{\int dr_1} \right\} \text{aus Ersetzung von } c^{(2)}$$

$$- \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2)$$

$$- \int dr_1 (\mu g(r_1) - \mu \rho_0)$$

wobei $\mu = \mu^{\text{Kristall}} = \mu_0^{\text{Fluid}}$

Zusammenfassen da Terme:

$$\Rightarrow \beta \Delta \Omega [g] = \int dr_1 g(r_1) \ln \frac{g(r_1)}{\rho_0} - \int dr_1 \Delta g(r_1)$$

$$\textcircled{*} \quad - \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2)$$

Wichtiges Konzept:

Wir wissen ja bereits, dass ρ_0 einem Gleichgewichtszustand (Minimum) entspricht.

\Rightarrow Zur Bestimmung der dazugehörige Dichte im Kristall.

$$\frac{\delta \Delta \Omega [g]}{\delta g(r)} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad g^{\text{eq}}(r_1) \quad \text{gleichgew.}$$

Bei dieser Dichte gilt:

$$\Delta \Omega [g^{\text{eq}}] = \underbrace{\Omega^{\text{eq}} [g^{\text{eq}}]}_{\text{Kristall}} - \underbrace{\Omega^{\text{eq}} [\rho_0]}_{\text{Fluid}} = -V(\rho^{\text{Kristall}} - \rho_0)$$

Dabei benutzt:	$\Omega^g = -pV$
Gibbs-Duham	Druck

⇒ Aufgabe: Finde die Zustände $p_0, \rho^g(r)$ so,
dass $\sum \Omega[\rho^g] = 0$

⇒ Gleichheit der Drücke!

Die chemische Potentiale werden
somit gleich gesetzt

Koexistenz !

In der Praxis benötigt man:

- Ansatz für die Dichte $\rho(r)$ im Kristall
- Ausdruck für $C^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0$, z.B. aus Percus-Yevick!
Korrekturen!