

Direkte (Zweitkeln-) Korrelationsfunktion

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

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

*(z.B. Hart-Kugel)* *Praxistheorie ~~ist~~ Zureichend zum Rekonstrukt*

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

Alternativ: Integralgleichungsmethode

i) Percus-Yeovich-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  $h(N) = g(N) - 1$ )

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

(Faltungskernal ausgenutzt)

Fouriertransform  
langsam, isotropes System

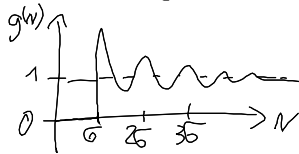
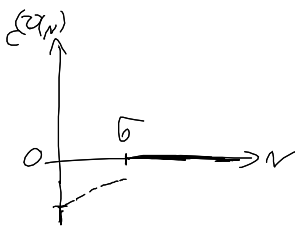
Typischerweise: numerische Lösung durch Iteration!

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"

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



Schleifenstruktur

(z.B. Hart-Kugel)

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

Die Percus-Yeovich-Näherung funktioniert in einem großen Dichtebereich sehr gut!  
 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

Korrespondenz mit Kolloidsuspension

z.B. Yukawa-Potential (abgeschwächte Coulombwechselwirkung)

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

Konstant  $\chi$ : inverse Debye-Länge

(Poisson-Gleichung macht hier kein Sinn, da das Referenzpotential  $\Delta V$  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  $\Delta V$  (wie bei Mean-field!)

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

MSA funktioniert gut für kleine <sup>Kopplungs-</sup>Stärke des Potentials  $\Delta V$  (z.B. kleine Ladungen). Grund: Linearität in  $\Delta V$

(ii) Hypernetted-Chain-Näherung:

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

(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  $\Delta V$   
⇒ geeignet für  
Stärke-gekoppelte  
Systeme!

Kann nur numerisch gelöst werden (Iterationen notwendig)

Anwendungen, speziell der Berechnung der direkten Korrelationsfunktionen.

- Berechnung des Strukturfaktors  $\rightarrow$  Ausdrucksform. (erhältl.)

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

proportional zu Intensität der gestreuten Strahlung in einem Streuexperiment!

interessant für Interpretation der Experimente, Zusammenhang zum Paarpotenzial!

- Einfache Berechnung einiger thermodynamische Größen

z.B. isotherme Kompressibilität:

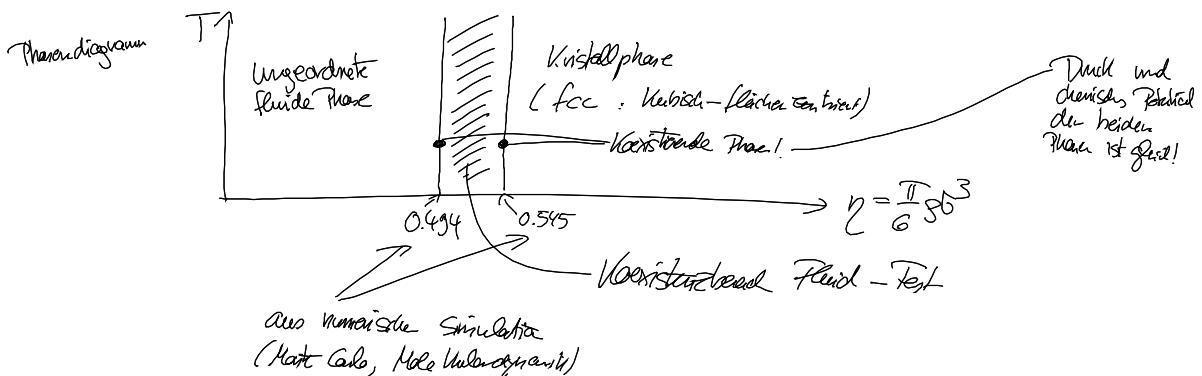
$$\chi_T \sim \frac{1}{1 - \rho \hat{c}^{(2)}(k)}$$

aufgrund: 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) Zweifeldtheorie hängt nur von Abstand  $d_{ij}$ .

Index für flüssige Phase

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

$$\rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \rho_0^{(2)} \left( \frac{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}{\lambda_2} \right) = \rho_0^2 g(\underline{r}_{12})$$

- 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  $d_{ij}$ !

⇒ Kristallisation entspricht einer spontanen Symmetriebrüche  
(hier: Bruch der Homogenität / Translationsinvarianz)

Theoretische Beschreibung durch eine Störpotentiale (auf Basis der DFT)

(Idee: Ramakrishnan / Yussouf  
Phys. Rev. B 19, 2775 (1975))

Betrachte folgendes Funktional

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

grosskanonisches  
Dichtefunktional  
im Kristall

grosskanonische Freie Energie  
des Fluides

Annahme: Die dazugehörige Dichte  $\rho_0$   
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  $\Omega[\rho] = F^{\text{ideal}}[\rho] + F^{\text{WW}}[\rho] - \mu \int_{dr} \rho(r)$

und  $\Omega^{\text{eq}}[\rho_0] = F^{\text{ideal}}[\rho_0] + F^{\text{WW}}[\rho_0] - \mu_0 \int_{dr} \rho_0(r)$

$\rho_0$  ist per definition ein Gleichgewichtszustand  
 $\rightarrow$  erfüllt Euler-Lagrange-Gl:

mit  $\rho_0(r) = \rho_0 = \text{const}$   
 Fluid!

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

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

Ziel: Störgröße  $F^{\text{WW}}[\rho]$  um  $\rho_0$  herum  
 (fluide Zustand)

also  $F^{\text{WW}}[\rho] \approx F^{\text{WW}}[\rho_0] - \beta^{-1} \int_{dr_1} c^{(1)}(r_1) \Big|_{\rho_0} \Delta \rho(r_1)$   
 $- \frac{1}{2\beta} \int_{dr_1} \int_{dr_2} c^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho_0} \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2)$

mit  $\Delta \rho(r_1) = \rho(r_1) - \rho_0$   
 Kristall Fluid

Damit:

$\beta \Delta \Omega[\rho] = \beta \Omega[\rho] - \beta \Omega^{\text{eq}}[\rho_0]$  Einsetzen Störgröße  
 $= \beta F^{\text{ideal}}[\rho] + \beta F^{\text{WW}}[\rho] - \int_{dr_1} c^{(1)}(r_1) \Big|_{\rho_0} \Delta \rho(r_1)$   
 $- \frac{1}{2} \int_{dr_1} \int_{dr_2} c^{(2)}(r_1, r_2) \Big|_{\rho_0} \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2)$

~~$\beta \mu_{\text{Kristall}} \int_{dr} \rho(r)$~~

~~$\beta F^{\text{ideal}}[\rho_0] - \beta F^{\text{WW}}[\rho_0] + \beta \mu_0 \int_{dr_1} \rho_0$~~

benutz  $\beta F^{\text{ideal}}[\rho] = \int_{dr_1} \rho(r_1) (\ln(\Lambda^3 \rho(r_1)) - 1)$   
 $- \beta F^{\text{ideal}}[\rho_0] = \int_{dr_1} \rho_0 (\ln(\Lambda^3 \rho_0) - 1)$

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

$$\Rightarrow \beta \Delta \Omega [g] = \overbrace{\int d\underline{r}_1 g(r_1) (\ln(\lambda^3 g(r_1)) - 1)}^{\text{Flüssig } [g]} - \overbrace{\int d\underline{r}_1 \rho_0 (\ln(\lambda^3 \rho_0) - 1)}^{\text{Flüssig } [\rho_0]}$$

$$- \int d\underline{r}_1 \frac{(g(r_1) - \rho_0) \ln(\lambda^3 \rho_0)}{\Delta g(r_1)} + \int d\underline{r}_1 \frac{(g(r_1) - \rho_0) \mu}{\Delta g(r_1)} \left. \vphantom{\int d\underline{r}_1} \right\} \text{aus Ersetzung von } c^{(2)}$$

$$- \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2)$$

$$- \int d\underline{r}_1 (\mu g(r_1) - \mu \rho_0)$$

wobei  $\mu = \mu_{\text{Kristall}} = \mu_0 \leftarrow \text{Flüssig}$

Zusammenfassen der Terme:

$$\Rightarrow \beta \Delta \Omega [g] = \int d\underline{r}_1 g(r_1) \ln \frac{g(r_1)}{\rho_0} - \int d\underline{r}_1 \Delta g(r_1)$$

$$\textcircled{*} \quad - \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 c^{(2)}(r_1, r_2) / \rho_0 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2)$$

Wichtiges Konzept:

Wir wissen ja bereits, dass  $\rho_0$  einem Gleichgewichtszustand (Minimum) entspricht.

$\Rightarrow$  Zur Bestimmung der dazugehörige Dichte im Kristall.

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

Bei dieser Dichte gilt:

$$\Delta \Omega [g^{\text{eq}}] = \underbrace{\Omega^{\text{eq}} [g^{\text{eq}}]}_{\text{Kristall}} - \underbrace{\Omega^{\text{eq}} [\rho_0]}_{\text{Flüssig}} = -V(p^{\text{Kristall}} - p_0)$$

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

⇒ Aufgabe: Finde die Zustände  $p_0, \rho^g(r_1)$  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!