

# Dichte funktionell

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

geordnete Phase (Kristall)

ungeordnete Phase (Flüssig)

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

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

$$\left. \frac{\delta \Delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} \right|_{\rho_{\text{Kristall}}} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\left. \frac{\delta \Delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\underline{r})} \right|_{\rho_{\text{Flüssig}}} = 0$$

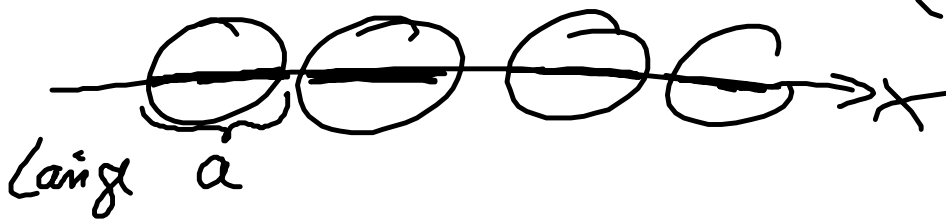
$c^{(2)}$  entweder numerisch  
(OZ-Gleichung)

oder benutze etablierte Ansatz

---

Welche gibt es da?

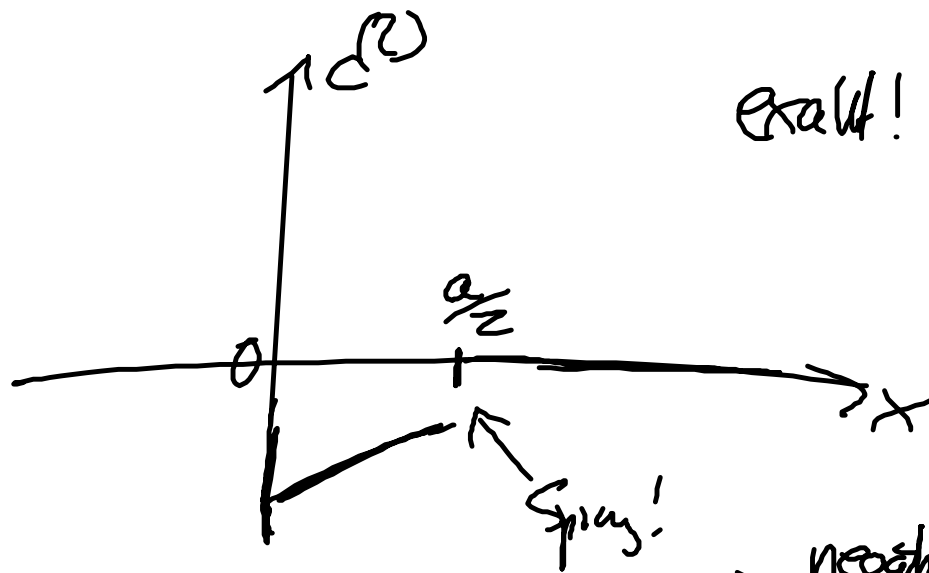
1) Eindimensionales System harte "Kugeln" (Stäbe)



es gilt (hier ohne Beweis)

$$c^{(2)}(x) = \Theta\left(\frac{a}{2} - |x|\right) \left(-\frac{\rho}{S_0}\right) \left(1 + P\left(\frac{a}{2} - |x|\right)\right)$$

Dreh  
Dichte



erhält!

- negativ für  $x < \frac{a}{2}$
- Null für  $x > \frac{a}{2}$

• Harte Kugeln in 3D

Keine exakte Lösung möglich

des vollen Problems (Ansatz der Zustandssumme)

aber es ist möglich, folgenden Ansatz analytisch anzusetzen!

Paarwondahisfehler

$$g(r) = 0, \quad r < b$$

Teil der Arbeit

exakte  
Überlapp-  
Bedingg!

Kugeldimension

Ansatz für  $C^{(2)}$  für  $r > b$

$$C^{(2)}(r) = 0, \quad r > b$$

proportional

Poisson-Gleichung  
(PY)  
Näherung!

(Überlegung:  $u(r) = 0$  für  $r > b$  für feste Kugel!

man weiß: in linearer Ordnung ist  $C^{(2)}$  proportional zu  $u$

$$\Rightarrow \text{setze } C^{(2)} = u = 0, \quad r > b$$

man kann nun  $C^{(2)}(r)$  für  $r < b$

analytisch bestimmen über die

OZ-Gleichung (exakt) für homogenes System

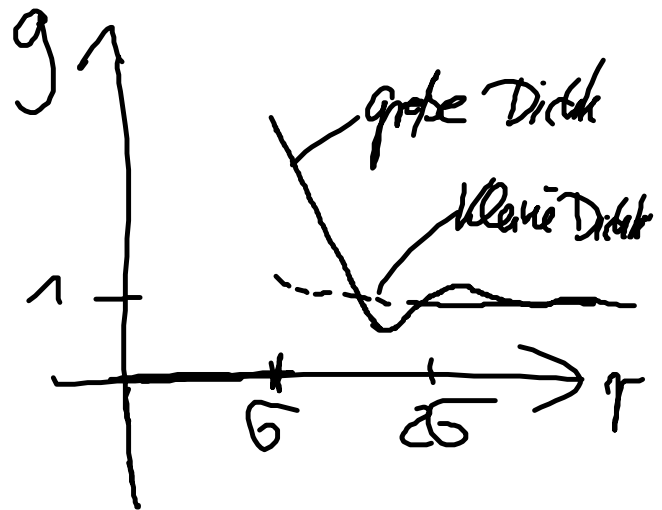
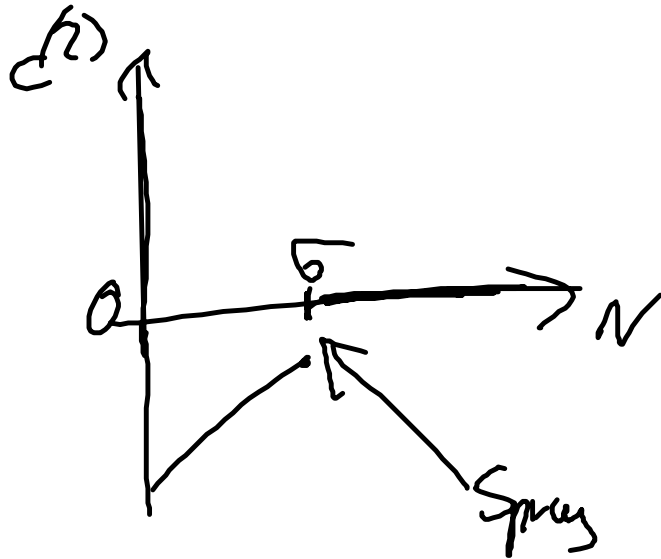
$$h(r_{12}) - C(r_{12}) = \int_{\mathcal{S}_3} h(r_{13}) C(r_{13}) dr_{13}$$
$$(g(r_{12}) - 1)$$

man findet

$$c^{(2)}(n) = C_0(\eta) + C_1(\eta) \frac{n}{\sigma} + C_3(\eta) \left(\frac{n}{\sigma}\right)^3, n \leq \sigma$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$$

$C_0, C_1, C_3$ : dichteabhängige Koeffizienten



3D

- Hartk-Kugel-System mit Zustandswechselwert  
z.B. abgeschnittenes Coulombpotential

$$u(n) = u_{HK}(n) + W \frac{e^{-\alpha n}}{n}$$

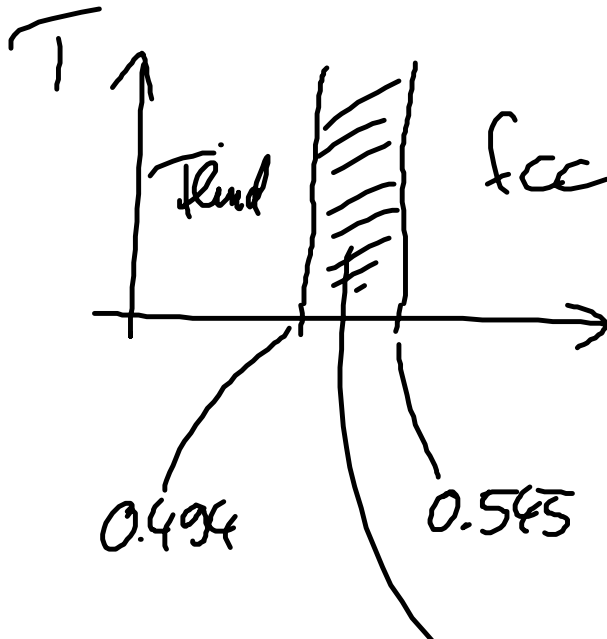
Löse folgendes Gleichungssystem

$$\begin{cases} g(r) = 0, & r < \sigma & \text{exakt} \\ c^{(2)}(r) = -\beta \Delta u(r), & r > \sigma \end{cases}$$

$$u(r) - u_{HK}(r) = W \frac{e^{-\beta u(r)}}{r}$$

„mean-spherical approximation“

### III.9. Kristallisation



$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$$

Flüssigkeit

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$

Koexistenzbereich

Translations-  
matrix

Dichte im Fluid (langsam)

$$\rho_0(\underline{r}) = \rho_0 = \text{const}, \quad C^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = C^{(2)}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$$

Dichte im Festkörper

$$\rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}_{\text{fcc}} + \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{\rho}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

$\underline{k}$ : Wellenvektoren des reziproken Gitters

Relation zum reellen (fcc) Gitter

$$e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}} = 1$$

Gittervektor im  
Realkraum

$$\tilde{\rho}_{\underline{k}} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \rho(\underline{r})$$

$$\Rightarrow \tilde{g}_{\underline{k}=0} = \frac{1}{V} \underbrace{\int d\underline{r} g(\underline{r})}_N = \frac{N}{V} = \tilde{\rho}_{\text{fcc}}$$

mittlere Dichte

(fluide)

homogene Phase:

$$\tilde{g}_{\underline{k}} = 0 \quad \text{für } \underline{k} \neq 0$$

Kristalline Phase

$$\tilde{g}_{\underline{k}} \neq 0 \quad \text{für } \underline{k} \neq 0$$

Die Entwicklungskoeffizient  $\tilde{g}_{\underline{k}}$  mit  $\underline{k} \neq 0$

können als Ordnungsparameter des

Kristallisationsübergangs aufgefasst werden!

In der Praxis ist der Ansatz nicht gut geeignet, da die Fourierreihe im Nenner so viele Terme enthält!

→ In den Rechnungen 'unhandlich'

(z.B. wird der entropische Term  
 (oder  $g(\underline{n})$  oder  $g(\underline{r})$ ) zum Problem,  
 da  $g(\underline{n})$  negativ sein kann, wenn  
 man nicht genügend Fermi-Komponenten mitnimmt!)

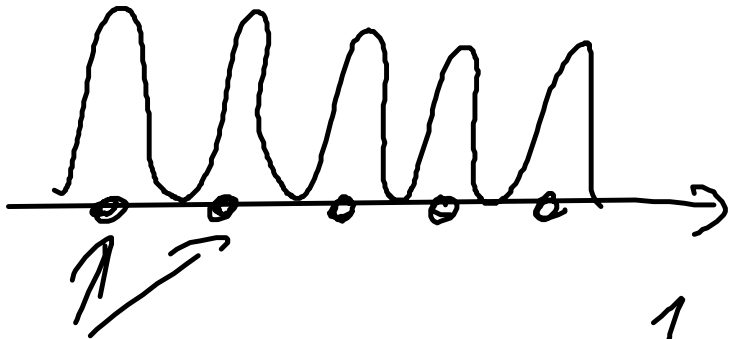
In der Praxis benutzt man häufig:

$$g(\underline{n}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{R}} e^{-\alpha(\underline{n}-\underline{R})^2} \quad (*)$$

Idee:

„Lokalisierung“ der Dichte am Gitterplatz!

$\alpha > 0$



Gitterplatz

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

ist die Lokalisierungslänge.



Vorfaktor  $\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}$  gewählt, dass

$$\int d\underline{r} \rho(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{R}} \int d\underline{r} e^{-\alpha(\underline{r}-\underline{R})^2} \\ = \sum_{\underline{R}} 1 = N \quad \underbrace{\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}}_V$$

Fourierzerlegung

$$\rho(\underline{r}) \stackrel{!}{=} \sum_{\underline{k}} \tilde{\rho}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

$$\tilde{\rho}_{\underline{k}} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \rho(\underline{r}) \stackrel{\text{Gaussintegral}}{=} \tilde{\rho}_{\text{fcc}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}$$

$$\text{mit } \tilde{\rho}_{\text{fcc}} = \frac{N}{V}$$

es gilt

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}_{\text{fcc}} = \frac{N}{V}$$

Folgerung:

Wir können  $\alpha$  als Ordnungsparameter auffassen!

$\alpha = 0$  : Fluid

$\alpha \neq 0$  : Kristall

Relation zum sogenannten "Lindemannparameter"  
(mittlere Auslenkung der Teilchen um ihre Ruhelage)  
(französisch bedingt)

$$\alpha = \frac{1}{d_{nn}} \left[ \int_{\text{ein Gitterplatz}} dr \, r^2 g(r) \right]^{\frac{1}{2}}$$

(Abstand  
nächster Nachbar)

mit unserem Ansatz für  $g(r)$  ergibt sich

$$\alpha = \frac{1}{d_{nn}} \left( \frac{3}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Lindemann-Kriterium des Schmelzpunkts

Ein Kristall schmilzt, wenn  $Q \geq 10\%$