

# Dichte funktional

$$\delta \Omega[\rho] = \int_{\Omega} \rho(r_1) \ln \frac{\rho(r_1)}{\rho_0(r_1)}$$

produkt  
Punkt  
(Kristall)

(ungradute Phase (Fluid

$$- \int_{\Omega} \overbrace{(\rho(r_1) - \rho_0(r_1))}^{\Delta \rho}$$

$$- \frac{1}{2} \int_{\Omega} \int_{\Omega} \Delta \rho(r_1) \Delta \rho(r_2) C(r_1, r_2) \Big|_{\rho_0}$$

$$\frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho_{\text{Kristall}}} = 0$$

$$\text{dann } \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(r)} = 0$$

(Fluid - Kristall) ✓

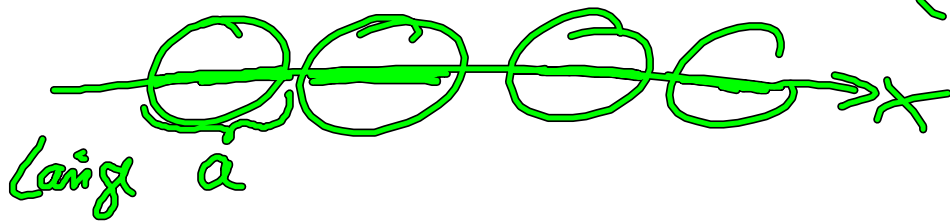
$C(r)$  entweder numerisch  
(OZ-Gleichung)

oder benutze etablierte Ansatz

---

Welche gibt es da?

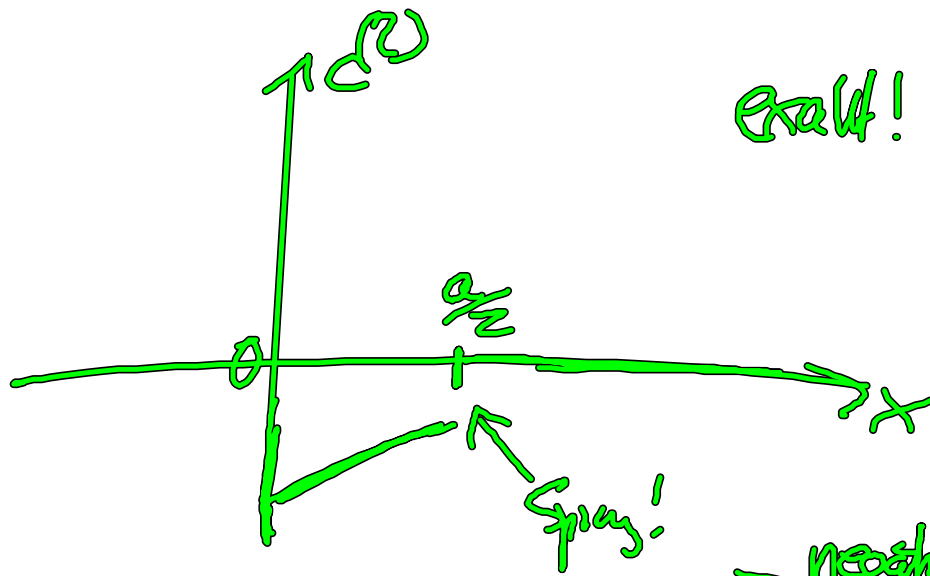
1) Eindimensionales System harte "Kugeln" (Stäbe)



es gilt (hier ohne Beweis)

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

Dicht
Dicht



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 Festwertsumme)

aber es ist möglich, folgenden Ansatz analytisch anzusetzen!

# Pan-Konditionalkriter

$$g(n) = 0, \quad n < 6$$

Teilbereich

exakte  
Übergang-  
Beding.

Kugelhendern

Ansatz für  $C^{(2)}$  für  $n > 6$

$$C^{(2)}(n) = 0, \quad n > 6$$

proportional

Proben-Yield  
(PY)  
Näherung!

(Übergang:  $u(n) = 0$  für  $n > 6$  für Markt  
Kugel!

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

$$\Rightarrow \text{setze } C^{(2)} = u = 0, \quad n > 6$$

man kann nun  $C^{(2)}(n)$  für  $n < 6$

analytisch bestimmen über die

OZ-Gleichung (exakt) für homogenes System

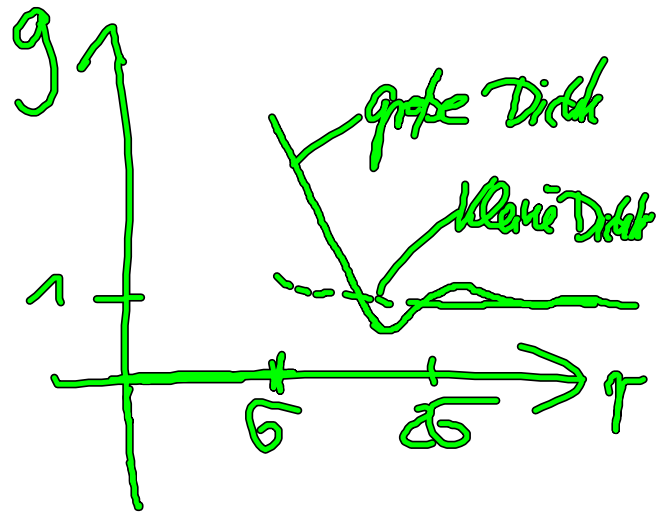
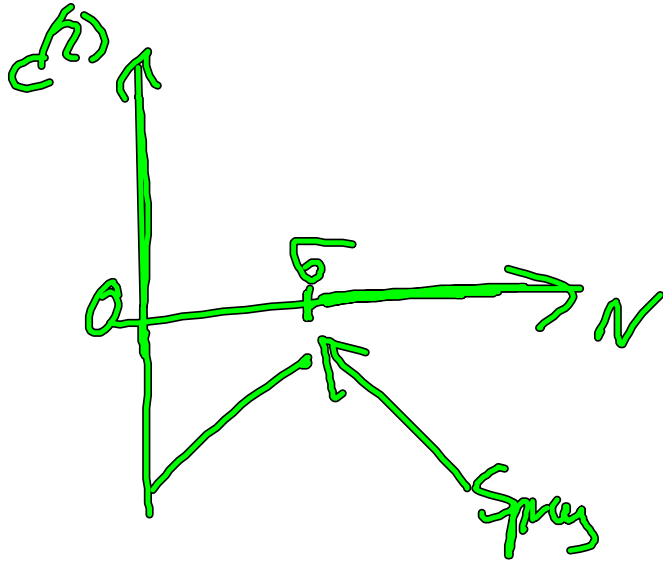
$$h(n_{t2}) - C(n_{t2}) = \int_{n_3}^{n_2} h(n_3) \frac{dC(n_3)}{dn_3} \\ (g(n_2) - 1)$$

man findet

$$c^{(2)}(r) = C_0(\eta) + C_1(\eta) \frac{r}{\delta} + C_3(\eta) \left(\frac{r}{\delta}\right)^3, \quad r < \delta$$

$$\eta = \frac{T}{\delta} \rho \delta^3$$

$C_0, C_1, C_3$ : dichteabhängige Koeffizienten



3D

- Hart-Kugel-System mit Zustandswechsel  
z.B. abgeschnittenes Colloidalpotential

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

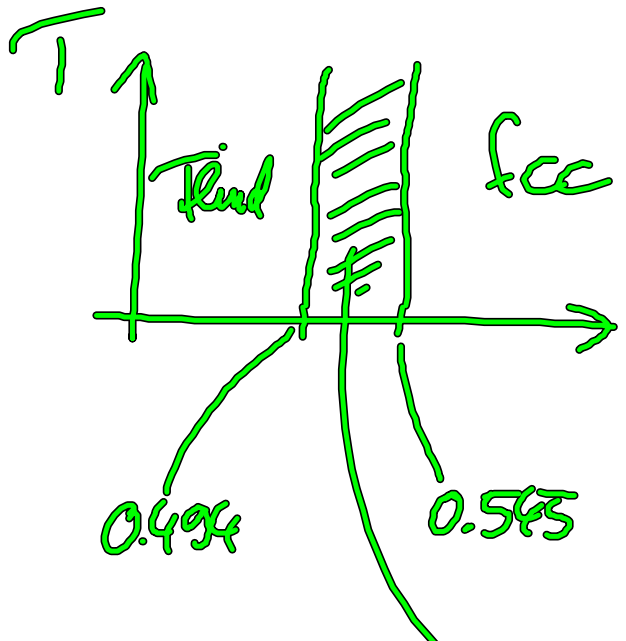
Löse folgendes Gleichungssystem

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

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

„mean-spherical approximation“

## III.9. Kristallisation



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

Kristallebene

Translationsvektor

Dichte im Fluid (lange)

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

Dichte im Festkörper

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

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

Relation zum realen (fcc) Gitter

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

Gittervektor als  
Reelles

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

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

mittlere Dichte

(flüssig)

homogene Phase:

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

Kristalline Phase

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

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

können als Ordnungsparameter des

Kristallisationsübergangs aufgefasst werden!

In der Praxis ist der Ansatz nicht so ganz genau, da die Temperaturkurve im Übergang so viele Terme enthält!

→ In den Rechnungen 'unhandlich'

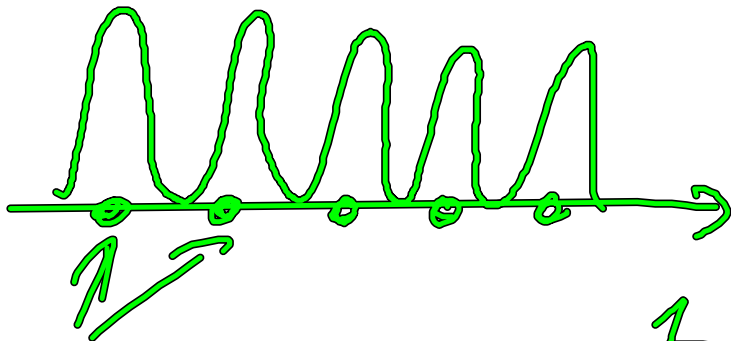
(z.B. wird der entropische Term  
 $(\det g(x)) \ln g(x)$  zum Problem,  
 da  $g(x)$  negativ sein kann, wenn  
 man nicht genügend Trainingskomponenten verwendet!)

In der Praxis benutzt man häufig:

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

Idee:

„Lokalisierung“ der Dichte um Gitterplätze!  $\alpha > 0$



Gitterplätze

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

ist die Lokalisierungslänge.



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

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{r} e^{-\alpha(\underline{r}-\underline{R})^2} = \frac{\pi^3}{\alpha^3} \cdot \alpha^3 = \pi^3$$

Fourieranalyse:

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

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

$$\text{mit } \tilde{g}_{\text{Gauss}} = \frac{1}{V}$$

es gilt

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} g(\underline{r}) = \tilde{g}_{\text{Gauss}} = \frac{1}{V}$$

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: *bedeigt*)

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

( Abstand  
nächster Nachbarn

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 Schmelzens:

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