

Diplomarbeit

Erstarrungsverhalten harter Kugeln

ausgeführt am Institut für
Theoretische Physik
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gerhard Kahl
durch
Dieter Gottwald
Johannagasse 3/22, 1050 Wien

15. Mai 2001

Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit wurde das Erstarrungsverhalten harter Kugeln (und ihrer binären Mischungen) unter Verwendung numerischer Methoden der Statistischen Mechanik untersucht. Die dabei verwendeten Konzepte sind die klassische Dichtefunktionaltheorie und die klassische Flüssigkeitstheorie. Mit Hilfe der Flüssigkeitstheorie wird die homogene flüssige Phase beschrieben, im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie werden die Eigenschaften des Festkörpers beschrieben, der in diesem Konzept als stark inhomogene Flüssigkeit betrachtet wird. Für die Dichtefunktionale wurden s.g. *weighted density* Näherungen verschiedener Komplexität verwendet.

Im Einkomponentenfall wurde der Erstarrungsübergang unter Berücksichtigung von Zwei- und Dreiteilchenkorrelationsfunktionen ermittelt; es wurde bestätigt, daß das kubisch-flächenzentrierte Gitter thermodynamisch stabiler ist als das kubisch-raumzentrierte. Das einfach kubische Gitter stellte sich als thermodynamisch instabil heraus. Bei der Untersuchung der Erstarrungsvorgänge binärer Mischungen wurden drei Kristallstrukturen untersucht: das NaCl- und das CsCl-Gitter, sowie das ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter. Neben Stabilitätsuntersuchungen wurde der Einfluß der numerischen Parameter auf das Phasendiagramm eingehend untersucht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Notation	6
2.2	Kristallstrukturen	7
3	Theoretische Konzepte	12
3.1	Grundlagen der Flüssigkeitstheorie	12
3.2	Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	15
3.3	Spezielle Dichtefunktionaltheorien	21
3.3.1	Weighted Density Approximation	21
3.3.2	Modified Weighted Density Approximation	22
3.3.3	Extended Weighted Density Approaches	24
4	Praktische Umsetzung	27
4.1	Einkomponentenfall	28
4.2	Zweikomponentenfall	32
5	Ergebnisse	35
5.1	Einkomponentenfall	35
5.1.1	MWDA	35
5.1.2	Extended MWDA	40
5.2	Zweikomponentenfall	43
5.2.1	NaCl-Struktur	43
5.2.2	CsCl-Struktur	46
5.2.3	Ungeordnetes fcc-Gitter	48

6	Zusammenfassung	56
6.1	Einkomponentenfall	56
6.2	Zweikomponentenfall	57
A	Berechnung von $c_0^{(3)}$	60
B	Strukturelle und thermodynamische Größen für eine Mischung aus harten Kugeln	62

Kapitel 1

Einleitung

Klassische Flüssigkeitstheorie in Verbindung mit klassischer Dichtefunktionaltheorie stellt eine sehr verlässliche Methode zur Beschreibung des Erstarrungsverhaltens von Flüssigkeiten und ihrer Mischungen dar. Dabei werden die thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften der (homogenen) Gas- und Flüssigkeitsphase mit Hilfe geeigneter Flüssigkeitstheorien beschrieben. Der Festkörper wird als spezielle inhomogene Flüssigkeit betrachtet; die thermodynamischen Eigenschaften des Festkörpers werden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet, wobei dieser auf eine Flüssigkeit geeigneter Dichte abgebildet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Erstarrungsverhalten von harten Kugeln und ihrer binären Mischungen untersucht. Harte Kugeln spielen in der klassischen Flüssigkeitsphysik eine zentrale Rolle, sie sind wegen ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften auch heute noch Gegenstand zahlreicher eingehender Untersuchungen. Besonders interessant ist die Tatsache, daß harte Kugeln - trotz der Tatsache, daß ihr Potential rein repulsiv ist (und somit ihre innere Energie null ist) - einen Erstarrungsübergang aufweisen; er ist rein entropisch bedingt.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dichtefunktionaltheorien gehören durchwegs der Gruppe der s.g. *weighted density approximations* an; hier wird die inhomogene Einteilchendichte des Festkörpers, die lokal oft sehr hohe Werte annehmen kann, durch Mittelung mit Hilfe einer Gewichtsfunktion über einen Bereich (lokal oder global) auf eine Flüssigkeit geeigneter Dichte abgebildet. Zur Bestimmung der Gewichtsfunktion (und somit des Funktionals) müssen die Eigenschaften der homogenen Flüssigkeit sehr genau bekannt sein. In dieser Arbeit wurde das flüssige System der harten Kugeln im Rahmen der Percus-Yevick Näherung (und einem darauf aufbauenden, verbesserten Konzept,

der Verlet-Weis Näherung) behandelt. Der Vorteil dieser Parametrisierung der Strukturfunktion und der thermodynamischen Eigenschaften besteht darin, daß diese Größen (weitgehend) analytisch berechnet werden können.

Im Einkomponentenfall konnten die aus der Literatur bekannten Ergebnisse (Koexistenzdichten, Übergang in die kubisch-flächenzentrierte Struktur) verifiziert werden. Neben der Berücksichtigung von Zweiteilchen-Korrelationsfunktionen der flüssigen Phase wurden – unter erheblichem Rechenaufwand – auch Dreiteilchen-Korrelationsfunktionen in das Konzept inkludiert. Der Einfluss dieses erweiterten Konzepts auf die Ergebnisse wurde untersucht. Im binären Fall ist die Situation aufgrund der nunmehr größeren Zahl der konkurrierenden Kristallstrukturen weitaus komplizierter. In dieser Arbeit wurden lediglich das ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Gitter, die NaCl- und die CsCl-Struktur berücksichtigt. Die Stabilität der einzelnen Strukturen wurde untersucht. Folgende Phasendiagramme wurden ermittelt (T ist die Temperatur des Systems, x die Konzentration der Komponente mit dem größeren Durchmesser und α das Verhältnis der Durchmesser der Teilchen der beiden Komponenten): die α - x -Phasendiagramme der NaCl- und der CsCl-Struktur und die T - x -Phasendiagramme für $\alpha = 0.95$, $\alpha = 0.9$ und $\alpha = 0.88$ für die ungeordnete fcc-Struktur, wobei im ersten Fall das Phasendiagramm einer idealen Mischung und in den anderen beiden Fällen ein azeotropes Phasendiagramm gefunden wurde.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In den Kapiteln 2 und 3 werden die wichtigsten Grundlagen der Flüssigkeits- und der Dichtefunktionaltheorie dargelegt, in Kapitel 4 wird auf die Anwendung dieser Theorien auf Hartkugelsysteme und ihre Mischungen eingegangen, und schließlich werden in Kapitel 5 die Resultate vorgestellt; in Kapitel 6 werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert. Im Anhang befinden sich die beiden Näherungen, mit denen die Triplett-Korrelationsfunktion berechnet wurde und die hier verwendeten Formeln für die strukturellen und thermodynamischen Größen einer Mischung harter Kugeln.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Notation

Die thermodynamischen Systeme in dieser Arbeit werden durch folgende Parameter gekennzeichnet: Die Teilchenzahl wird mit N bezeichnet und das Volumen, das das System einnimmt, mit V ; die homogene Teilchendichte ist durch $\rho = N/V$ gegeben. Weitere wichtige Größen sind die Temperatur T bzw. die inverse Temperatur $\beta = 1/k_B T$.

In dieser Arbeit werden nur Systeme betrachtet, die aus harten Kugeln bestehen; deren Durchmesser wird im weiteren immer mit σ bezeichnet. Das Paarpotential $u(r)$ zwischen harten Kugeln ist gegeben durch

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} ;$$

die Packungsdichte η

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

charakterisiert dieses System vollständig.

Bei binären Systemen, die aus zwei Sorten von Teilchen bestehen (Index 1 und 2), kommt ein zusätzlicher Freiheitsgrad - die Konzentration $x_i = N_i/N$, $i = 1, 2$ - hinzu, wobei N_i die Teilchenzahl der i -ten Komponente bezeichnet, in der die Teilchen den Durchmesser σ_i haben. Als Konvention in dieser Arbeit wurde die Teilchenspezies mit dem größeren Durchmesser mit dem Index 2 versehen, die mit dem kleineren mit 1. Das Verhältnis der beiden Kugeldurchmesser ist als $\alpha = \sigma_2/\sigma_1 < 1$ definiert, und um Indizes zu sparen, wurde $x \equiv x_2$, der Konzentration der größeren Kugeln, gesetzt. Die Paarpotentiale

sind in diesem Fall gegeben durch

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma_{ij} \\ 0 & r > \sigma_{ij} \end{cases},$$

ein sogenanntes *additives Hartkugelpotential*, wobei $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$.

Die partielle (η_i) und die totale (η) Packungsdichte sind

$$\begin{aligned} \eta_i &= \frac{\pi}{6} \sigma_i^3 x_i \rho, \quad i = 1, 2 \\ \eta &= \eta_1 + \eta_2 = \frac{\pi}{6} \sigma_2^3 (x_1 \alpha^3 + x_2) \rho. \end{aligned}$$

2.2 Kristallstrukturen

Für Einkomponentensysteme wurden in dieser Arbeit nur Berechnungen für den kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kristall und den kubisch-raumzentrierten (bcc) Kristall durchgeführt. Wenn die Gitterkonstante a ist, dann ist eine mögliche Wahl der Basisvektoren für den fcc-Kristall

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ 0 \\ a/2 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

und für den bcc-Kristall

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Die Gittervektoren des reziproken Gitters sind durch

$$\mathbf{A}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{A}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{A}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3)}$$

definiert, wobei $(\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ das Volumen der Elementarzelle des realen Gitters ist. Für den fcc-Kristall hat das reziproke Gitter eine bcc-Struktur und für den bcc-Kristall eine fcc-Struktur.

Für binäre Systeme wurden drei verschiedene Kristallstrukturen betrachtet:

1. das ungeordnete fcc-Gitter, in dem die Atome der beiden Komponenten statistisch über das Gitter verteilt sind;

2. die CsCl-Struktur, die aus zwei, um eine halbe Raumdiagonale verschobenen, einfach kubischen (sc) Gittern besteht, die jeweils mit einer Teilchensorte besetzt sind. Falls beide Gitter mit den gleichen Teilchen besetzt werden, reduziert sich die CsCl-Struktur zu einem bcc-Kristall;
3. die NaCl-Struktur, die aus zwei, um eine halbe Raumdiagonale verschobenen, fcc-Gittern besteht, die jeweils mit einer Teilchensorte besetzt sind. Bei einer Reduktion auf eine Komponente wird die NaCl-Struktur zu einem sc-Kristall mit halber Kantenlänge.

Bei einem geordneten Gitter ist die Konzentration keine freie Variable mehr ($x \equiv 1/2$), für ein ungeordnetes Gitter ist $0 \leq x \leq 1$.

Die Basisvektoren für das ungeordnete fcc-Gitter entsprechen den Vektoren aus Gleichung 2.1. Die beiden anderen Gitter werden durch drei Basisvektoren \mathbf{a}_i und einen Verschiebungsvektor \mathbf{d}_{ij} beschrieben, der die Ursprünge der beiden Teilgitter verbindet. Eine mögliche Wahl für die Gittervektoren der CsCl-Struktur ist (Gitterkonstante a):

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{d}_{12} = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}$$

und für die NaCl-Struktur

$$\mathbf{a}_1 = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_2 = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{a}_3 = \begin{pmatrix} a/2 \\ 0 \\ a/2 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{d}_{11} = \mathbf{d}_{22} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{d}_{12} = \begin{pmatrix} a/2 \\ a/2 \\ a/2 \end{pmatrix}.$$

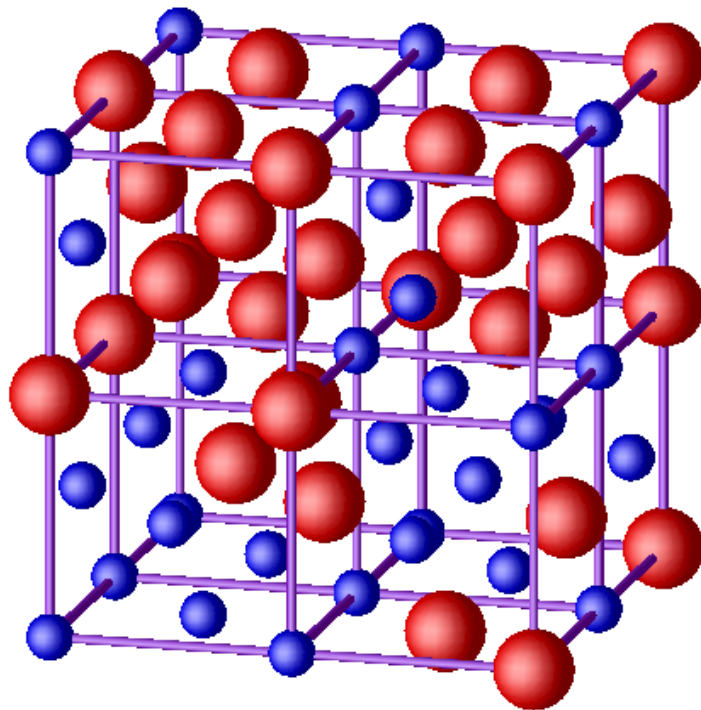


Abbildung 2.1: Ungeordnetes fcc-Gitter mit $x = 0.5$

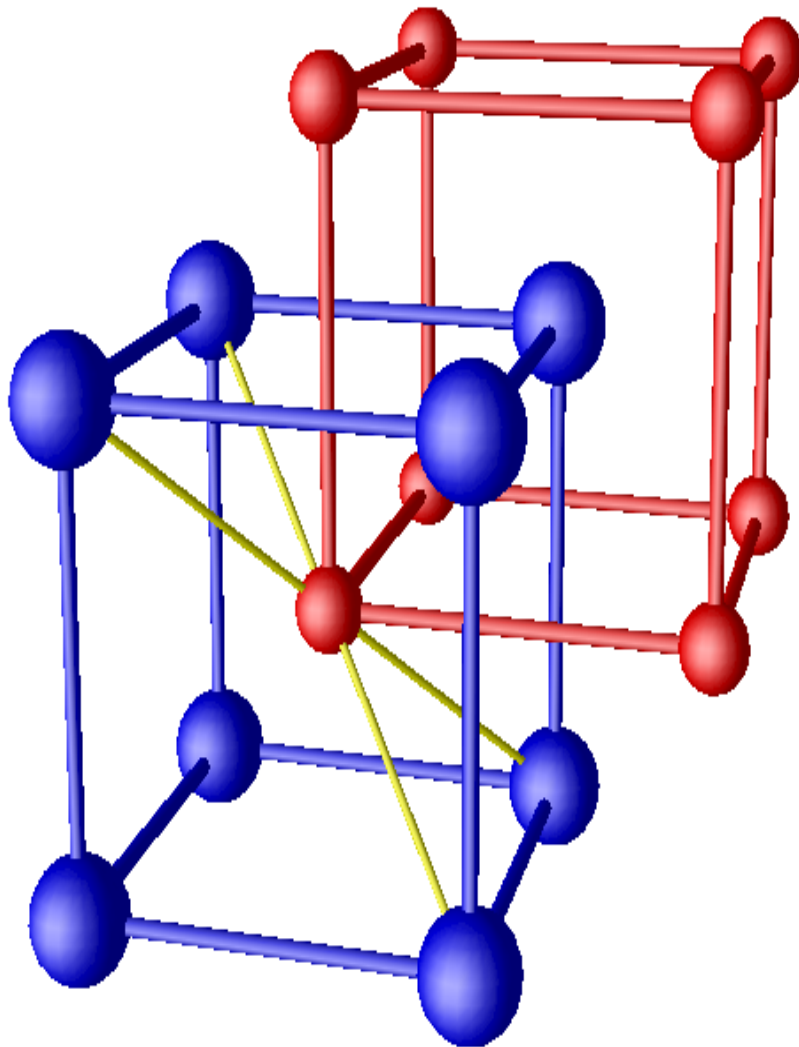


Abbildung 2.2: CsCl-Struktur

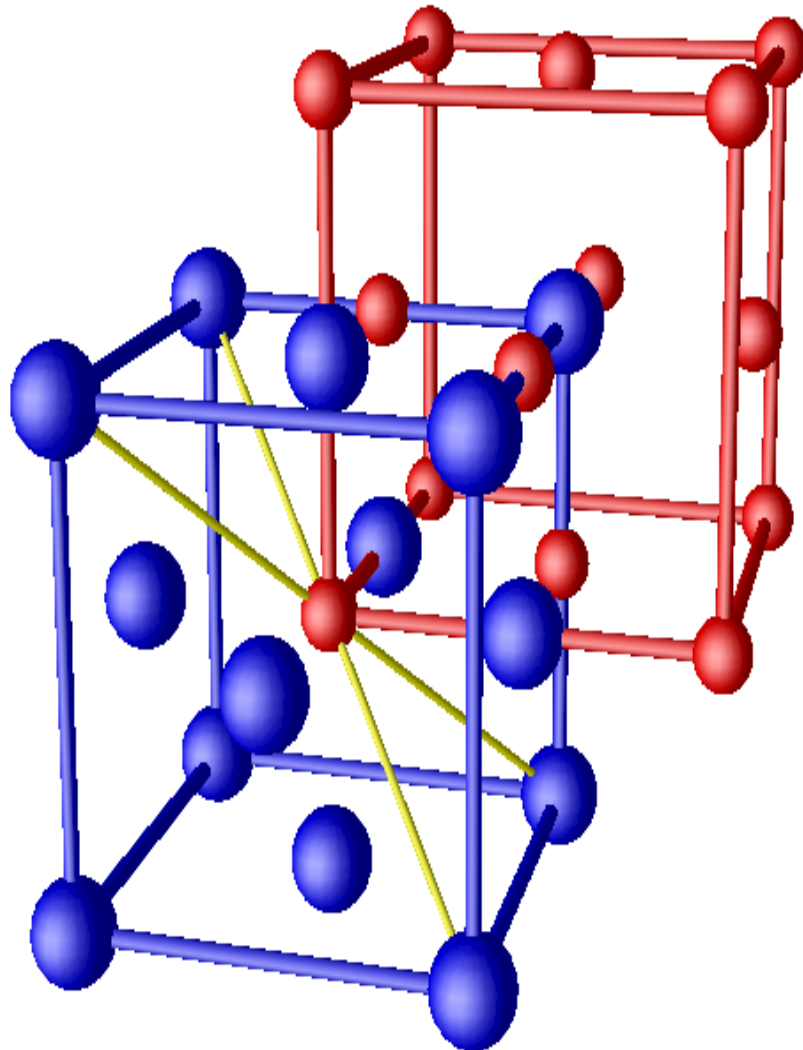


Abbildung 2.3: NaCl-Struktur

Kapitel 3

Theoretische Konzepte

3.1 Grundlagen der Flüssigkeitstheorie

Die mikroskopische Struktur einer Flüssigkeit wird durch die direkte Korrelationsfunktion $c(\mathbf{r})$ und die totale Korrelationsfunktion $h(\mathbf{r})$ beschrieben, wobei angenommen wird, daß die Flüssigkeit homogen und isotrop ist; dann gilt $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, $c(\mathbf{r}) = c(r)$ und $h(\mathbf{r}) = h(r)$. Die totale Korrelationsfunktion $h(r)$ steht mit der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ in einem einfachen Zusammenhang:

$$g(r) = 1 + h(r). \quad (3.1)$$

Die grundlegende Beziehung zwischen den beiden Korrelationsfunktionen $h(r)$ und $c(r)$ ist die Ornstein-Zernike-Gleichung (OZ-Gleichung) [1]

$$h(r) = c(r) + \rho \int dr' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) h(r'), \quad (3.2)$$

die, bei Kenntnis der totalen Korrelationsfunktion $h(r)$, die Definitionsgleichung für die direkte Korrelationsfunktion $c(r)$ darstellt. Die OZ-Gleichung kann formal, durch iteratives Einsetzen, nach $h(r)$ aufgelöst werden:

$$h(r) = c(r) + \rho \int dr' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(r') + \rho^2 \int dr'' \int dr' c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) + \dots$$

Dadurch kann folgende Interpretation für $c(r)$ und $h(r)$ gewonnen werden: Die totale Korrelation zwischen zwei Teilchen ist die Summe der direkten Korrelation dieser Teilchen plus der indirekten Korrelation, vermittelt durch eine steigende Zahl von Zwischenteilchen (3. und nachfolgende Terme der Gleichung). In der Praxis stellt sich heraus, daß $h(r)$ nicht nur wesentlich langreichweitiger ist als $c(r)$, sondern auch einen stärker oszillierenden Verlauf aufweist.

Durch Fourier-Transformation der OZ-Gleichung erhält man die algebraische Gleichung

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k). \quad (3.3)$$

Die beiden Funktionen $\tilde{h}(k)$ und $\tilde{c}(k)$ stehen mit dem statischen Strukturfaktor $S(k)$, der experimentell meßbar ist, in folgender Beziehung [1]:

$$S(k) = 1 + \rho \tilde{h}(k) = \frac{1}{1 - \rho \tilde{c}(k)}. \quad (3.4)$$

Im allgemeinen ist $h(r)$ allerdings unbekannt, zur Lösung der OZ-Gleichung wird eine weitere Relation zwischen $h(r)$, $c(r)$ und dem Paarpotential $u(r)$ benötigt; eine solche Beziehung wird *closure relation* genannt und stellt einen funktionalen Zusammenhang zwischen diesen Funktionen dar:

$$F[c, h, u; r] = 0. \quad (3.5)$$

Closure Beziehungen können, unter Annahme vereinfachender Näherungen, aus exakten Ergebnissen der statistischen Mechanik hergeleitet werden (einen Überblick bieten [1] und [2]).

In dieser Arbeit wird für Hartkugelsysteme ausschließlich die Percus-Yevick-Closure Beziehung (PY) verwendet; sie hat folgende Form:

$$c(r) = f(r)y(r), \quad (3.6)$$

mit

$$\begin{aligned} f(r) &= e(r) - 1 \\ e(r) &= e^{-\beta u(r)} \\ y(r) &= \frac{h(r) + 1}{e(r)} = \frac{g(r)}{e(r)}. \end{aligned}$$

Für ein reines Hartkugelpotential ist es im Rahmen der PY-Näherung möglich, analytische Ausdrücke für $c(r)$ zu erhalten ([3] und [4]):

$$c^{PY}(r; \eta) = \begin{cases} a + b\frac{r}{\sigma} + \frac{1}{2}\eta a \left(\frac{r}{\sigma}\right)^2 & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (3.7)$$

bzw. für die Fourier-Transformierte:

$$\begin{aligned}\tilde{c}^{PY}(k; \eta) &= \frac{4\pi}{k^3} [a(y \cos y - \sin y) \\ &\quad + 6\eta \frac{b}{y} (y^2 \cos y - 2y \sin y - 2 \cos y + 2) \\ &\quad + \frac{1}{2} \eta \frac{a}{y^3} (y^4 \cos y - 4y^3 \sin y - 12y^2 \cos y \\ &\quad + 24y \sin y + 24 \cos y - 24)],\end{aligned}\quad (3.8)$$

wobei $a = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4$, $b = -(1 + \eta/2) / (1 - \eta^4)$ und $y = k\sigma$. Für den Druck erhält man aus der Druckgleichung

$$\frac{\beta}{\rho} p = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \int_0^\infty dr r^3 \frac{d\epsilon(r)}{dr} y(r) = 1 + \frac{2\pi}{3} \rho \sigma^3 g(\sigma)$$

und aus der Kompressibilitätsgleichung

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial \rho}{\partial p} = 1 + \rho \tilde{h}(0)$$

verschiedene Ergebnisse:

$$\frac{\beta}{\rho} p_p^{PY}(\eta) = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (3.9)$$

$$\frac{\beta}{\rho} p_c^{PY}(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^2}, \quad (3.10)$$

wobei der Index p für das Ergebnis aus der Druckgleichung und der Index c für das Ergebnis aus der Kompressibilitätsgleichung steht. Die PY-Näherung ist also thermodynamisch inkonsistent. Über die Maxwell-Relation

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$$

läßt sich durch thermodynamische Integration die freie Energie F und im weiteren die freie Energie pro Teilchen $f = F/N$ berechnen, die im folgenden als Energiedichte bezeichnet wird. Die Ergebnisse für die freie Energiedichte lauten:

$$f_p^{PY}(\eta) = 6 \left(\frac{1}{1 - \eta} - 1 \right) + 2 \ln(1 - \eta) \quad (3.11)$$

$$f_c^{PY}(\eta) = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{(1 - \eta)^2} - 1 \right) - \ln(1 - \eta). \quad (3.12)$$

Neben der thermodynamischen Inkonsistenz hat die PY-Lösung für harte Kugeln den Nachteil, daß sie vor allem für höhere Dichten ungenau wird (der Kontaktwert von $g(r)$

ist zu niedrig, was sich in den Werten für den Druck auswirkt, die stark von den Simulationsdaten abweichen), deshalb wurde von Verlet und Weis [5] eine semiempirische Parametrisierung vorgeschlagen, die auf der heuristischen Zustandsgleichung von Carnahan und Starling (CS) [6] basiert:

$$\frac{\beta}{\rho} p^{CS}(\eta) = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}. \quad (3.13)$$

Mit dieser Zustandsgleichung lassen sich Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen sehr genau annähern. Überraschenderweise besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen p^{CS} , p_p und p_c :

$$p^{CS} = \frac{1}{3}p_p + \frac{2}{3}p_c. \quad (3.14)$$

Das Ergebnis für die freie Energiedichte ist dann

$$f^{CS}(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}. \quad (3.15)$$

Die Paarverteilungsfunktion, die von Verlet und Weis vorgeschlagen wurde, sieht folgendermaßen aus:

$$g\left(\frac{r}{\sigma}; \eta\right) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ g_0\left(\frac{r}{\sigma_0}; \eta_0\right) + \frac{C}{r} e^{-m(r-\sigma)} \cos(m(r-\sigma)) & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (3.16)$$

Sie besteht also aus einem Hartkugelreferenzteil $g_0\left(\frac{r}{\sigma_0}; \eta_0\right)$ mit leicht reduziertem Durchmesser $\sigma_0 = \sigma \sqrt[3]{1 - \frac{\eta}{16}}$ und einem Term, der einer gedämpften Schwingung entspricht. Die beiden Parameter C und m müssen nun so angepaßt werden, daß die Resultate für den Druck (aus Druck- bzw. Kompressibilitätsgleichung) konsistent sind und Gleichung 3.13 entsprechen.

3.2 Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie

In der klassischen Dichtefunktionaltheorie ([7] und [8]) wird die freie Energie eines räumlich inhomogenen Systems als Funktional der Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ dargestellt. Der Formalismus gewährleistet, daß aus diesem Funktional dann alle thermodynamischen Größen und alle Korrelationsfunktionen abgeleitet werden können, die die mikroskopische Struktur des Systems beschreiben. Die Bestimmung des exakten Funktionals ist für allgemeine Systeme praktisch unmöglich, da das einer exakten Lösung der statistischen Mechanik der Flüssigkeit entsprechen würde.

Wir beschränken uns auf Hamiltonfunktionen der Form

$$H_N = T + U + V, \quad (3.17)$$

wobei

$$\begin{aligned} T &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \\ U &\equiv U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \\ V &= \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i). \end{aligned}$$

U ist das Potential zwischen den Teilchen, das nicht als Summe von Paarpotentialen darstellbar sein muß, $V_{ext}(\mathbf{r})$ ist ein beliebiges externes Einteilchen-Potential und m die Masse eines Teilchens, sowie \mathbf{r}_i die Position und \mathbf{p}_i der Impuls des i -ten Teilchens.

Für die klassische Spurbildung verwenden wir Tr_{cl} , d.h.

$$\text{Tr}_{\text{cl}} \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N. \quad (3.18)$$

Die Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ ist dann durch

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \quad (3.19)$$

gegeben, wobei $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ der Dichteoperator ist und der Mittelwert eines beliebigen Operators \hat{O} über

$$\langle \hat{O} \rangle \equiv \text{Tr}_{\text{cl}} f_0 \hat{O} \quad (3.20)$$

gebildet wird.

Das System wird im großkanonischen Ensemble beschrieben; die Wahrscheinlichkeitsdichte $f_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ ist im Gleichgewicht für N Teilchen und die Temperatur T im N -Teilchen-Phasenraum Π_N definiert als

$$f_0 = \Xi^{-1} e^{-\beta(H_N - \mu N)}, \quad (3.21)$$

wobei μ das chemische Potential und $\beta = 1/k_B T$ die reduzierte Temperatur ist. Die Zustandssumme Ξ ist durch

$$\Xi = \text{Tr}_{\text{cl}} e^{-\beta(H_N - \mu N)} \quad (3.22)$$

gegeben. Sei f eine beliebige, auf Π_N definierte, normierte Wahrscheinlichkeitsdichte ($\text{Tr}_{\text{cl}} f = 1$), dann kann man mit Hilfe des Funktionals

$$\Omega[f] = \text{Tr}_{\text{cl}} f (H_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f) \quad (3.23)$$

zeigen, daß das externe Potential V_{ext} eindeutig die Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ bestimmt und umgekehrt. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte im Gleichgewicht gilt

$$\Omega[f_0] = -\beta^{-1} \ln \Xi \equiv \Omega, \quad (3.24)$$

das Funktional reduziert sich also auf das Große Potential und erfüllt die Ungleichung

$$\Omega[f] > \Omega[f_0], \quad f \neq f_0 \quad (3.25)$$

für alle Wahrscheinlichkeitsdichten f , denn aus den Gleichungen 3.21, 3.23 und 3.24 folgt

$$\Omega[f] = \Omega[f_0] + \beta^{-1} (\text{Tr}_{\text{cl}} f \ln f - \text{Tr}_{\text{cl}} f \ln f_0). \quad (3.26)$$

Aus der Gibbs-Ungleichung folgt [1], daß der Term in der Klammer positiv ist, wenn $f \neq f_0$.

Nun zu dem zuvor angesprochenen Beweis, daß die Gleichgewichtsdichte ρ_0 eindeutig durch das externe Potential festgelegt ist. Angenommen, es gäbe ein Potential $V'_{ext}(\mathbf{r})$ (mit Hamiltonfunktion $H'_N = T + U + V'$), das zur gleichen Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ wie das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ führt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte im Gleichgewicht zu $V'_{ext}(\mathbf{r})$ sei $f'(\neq f_0)$ und das entsprechende Große Potential Ω' . Aus Ungleichung 3.25 folgt

$$\begin{aligned} \Omega' &= \text{Tr}_{\text{cl}} f' (H'_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f') \\ &< \text{Tr}_{\text{cl}} f_0 (H'_N - \mu N + \beta^{-1} \ln f_0). \end{aligned}$$

Die rechte Seite der Ungleichung entspricht $\Omega + \text{Tr}_{\text{cl}} f_0 (V' - V)$, also

$$\Omega' < \Omega + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})). \quad (3.27)$$

Eine analoge Rechnung bei Vertauschung von gestrichenen und ungestrichenen Größen liefert

$$\Omega < \Omega' + \text{Tr}_{\text{cl}} f' (V - V')$$

und, da f' auch zur Dichte $\rho_0(\mathbf{r})$ führt,

$$\Omega < \Omega' + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) (V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})). \quad (3.28)$$

Die Addition von 3.27 und 3.28 führt zu dem Widerspruch

$$\Omega + \Omega' < \Omega' + \Omega. \quad (3.29)$$

Somit führt die Annahme, daß es zwei verschiedene externe Potentiale V_{ext} und V'_{ext} gibt, die zur gleichen Gleichgewichtsdichte ρ_0 führen, zu einem Widerspruch, womit bewiesen ist, daß das externe Potential eindeutig die Gleichgewichtsdichte $\rho_0(\mathbf{r})$ bestimmt. Somit ist auch

$$\mathcal{F}[\rho] = \text{Tr}_{\text{cl}} f(T + U + \beta^{-1} \ln f) \quad (3.30)$$

ein eindeutiges Funktional der Dichte $\rho(\mathbf{r})$.

Ein zweites wichtiges Funktional ist

$$\Omega_V[\rho] = \mathcal{F}[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (3.31)$$

Für die Gleichgewichtsdichte ρ_0 wird $\Omega_V[\rho]$ das Große Potential, also

$$\Omega_V[\rho_0] = \Omega, \quad (3.32)$$

weilers minimiert ρ_0 das Funktional

$$\left. \frac{\delta \Omega_V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0. \quad (3.33)$$

Der Wert des Funktionals $\mathcal{F}[\rho_0]$ entspricht der inneren freien Energie des Systems, die gesamte freie Energie ist

$$F = \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + \mathcal{F}[\rho_0]. \quad (3.34)$$

Aus Gleichung 3.33 folgt die Euler-Lagrange-Gleichung

$$V_{ext}(\mathbf{r}) + \left. \frac{\delta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = \mu, \quad (3.35)$$

die bei bekanntem Funktional $\mathcal{F}[\rho]$ die Bestimmungsgleichung für die Gleichgewichtsdichte ρ_0 ist. Oft wird

$$\mu_{in}(\mathbf{r}; [\rho]) \equiv \left. \frac{\delta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (3.36)$$

als das intrinsische chemische Potential bezeichnet. Für das ideale Gas reduziert sich $\mathcal{F}[\rho]$ auf

$$\mathcal{F}_{ideal}[\rho] = \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1], \quad (3.37)$$

wobei $\lambda = \sqrt{h^2 \beta / 2m\pi}$ für die thermische de Broglie-Wellenlänge steht.

Die zuvor eingeführten Funktionale \mathcal{F} und Ω_V stehen nicht nur in engem Zusammenhang mit den thermodynamischen Eigenschaften des Systems, sie enthalten auch Informationen über die mikroskopische Struktur, denn sie sind erzeugende Funktionale

der direkten Korrelationsfunktion und der Paarkorrelationsfunktion. Das Funktional $\mathcal{F}[\rho]$ wird zweckmäßigerweise in einen idealen Teil und einen Exzeß-Teil aufgespalten:

$$\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}_{id}[\rho] + \mathcal{F}_{ex}[\rho]. \quad (3.38)$$

\mathcal{F}_{ex} ist ebenfalls ein eindeutiges Funktional von $\rho(\mathbf{r})$. Mit dieser Definition und 3.37 ist

$$\beta\mu_{in}(\mathbf{r}; [\rho_0]) = \ln(\lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - c^{(1)}(\mathbf{r}; [\rho]), \quad (3.39)$$

wobei $c^{(1)}$, die direkte Einteilchen-Korrelationsfunktion, als

$$c^{(1)}(\mathbf{r}; [\rho]) \equiv -\beta \frac{\delta \mathcal{F}_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.40)$$

definiert ist. Durch Einsetzen in Gleichung 3.35 erhält man folgende Beziehung für die Gleichgewichtsdichte:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = z e^{-\beta V_{ext}(\mathbf{r}) + c^{(1)}[\mathbf{r}; \rho_0]} \quad (3.41)$$

mit der Fugazität $z = \lambda^{-3} e^{\beta\mu}$. Die Größe $-\beta^{-1} c^{(1)}[\mathbf{r}; \rho_0]$ stellt also ein zusätzliches, effektives Einteilchenpotential dar, das zur Gleichgewichtsdichte ρ_0 beiträgt. Weitere Ableitungen von \mathcal{F}_{ex} liefern direkte Korrelationsfunktionen höherer Ordnung:

$$\begin{aligned} c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho]) &= \frac{\delta c^{(1)}(\mathbf{r}_1; [\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r}_2)} \\ &= -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_2) \delta \rho(\mathbf{r}_1)} \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$c^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; [\rho]) = -\beta \frac{\delta^3 \mathcal{F}_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2) \delta \rho(\mathbf{r}_3)} \quad (3.43)$$

$$c^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; [\rho]) = -\beta \frac{\delta^n \mathcal{F}_{ex}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \cdots \delta \rho(\mathbf{r}_n)}. \quad (3.44)$$

Diese Gleichungen werden auch *Summenregel* genannt. Man kann zeigen, daß die Funktion $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho])$ der von Ornstein und Zernike eingeführten direkten Korrelationsfunktion entspricht.

Das Funktional Ω_V kann mit Hilfe der Funktion

$$u(\mathbf{r}) \equiv \mu - V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

zu

$$\Omega_V[\rho] = - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) + \mathcal{F}[\rho] \quad (3.46)$$

umgeschrieben werden. Die Funktionalableitung von $\Omega_V[\rho]$ nach $u(\mathbf{r})$ liefert

$$\frac{\delta\Omega_V[\rho]}{\delta u(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r})} \left(\frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} - u(\mathbf{r}') \right). \quad (3.47)$$

Wertet man diese Ableitung für $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ aus, so verschwindet der Term in der Klammer als Folge von Gleichung 3.35, und man erhält

$$\left. \frac{\delta\Omega_V[\rho]}{\delta u(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = -\rho_0(\mathbf{r}). \quad (3.48)$$

Die zweite Ableitung von Ω_V nach u liefert die Dichtekorrelationsfunktion

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv -\beta^{-1} \left. \frac{\delta^2\Omega_V[\rho]}{\delta u(\mathbf{r}_1)\delta u(\mathbf{r}_2)} \right|_{\rho=\rho_0} = \beta^{-1} \frac{\delta\rho_0(\mathbf{r}_1)}{\delta u(\mathbf{r}_2)} = \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}_1) - \rho_0(\mathbf{r}_1))(\hat{\rho}(\mathbf{r}_2) - \rho_0(\mathbf{r}_2)) \rangle, \quad (3.49)$$

die mit der Paarverteilungsfunktion $\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \rangle$ folgendermaßen verknüpft ist [7]:

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_0(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2). \quad (3.50)$$

Die beiden Größen $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho])$ und $\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sind über eine Beziehung verknüpft, die sich als Äquivalent der Ornstein-Zernike-Gleichung herausstellt: Umschreiben von Gleichung 3.41 führt zu

$$c^{(1)}(\mathbf{r}_1; [\rho]) = \ln [\lambda^3 \rho_0(\mathbf{r}_1)] - \beta u(\mathbf{r}_1) \quad (3.51)$$

und Differenzieren nach $\rho_0(\mathbf{r}_2)$ liefert

$$c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; [\rho_0]) = \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho_0(\mathbf{r}_2)} - \left. \frac{\beta\delta u(\mathbf{r}_1)}{\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right|_{\rho=\rho_0}. \quad (3.52)$$

Der zweite Term der rechten Seite entspricht der Inversen zu $-\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, $-\mathcal{G}^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, wobei die Inverse als

$$\int d\mathbf{r}_3 \mathcal{G}^{-1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \mathcal{G}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (3.53)$$

definiert ist. Einsetzen von Gleichung 3.50 und 3.52 in 3.53 führt zu einer Integralgleichung, der *inhomogenen OZ-Gleichung*:

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2) &= \\ &= \rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_0(\mathbf{r}_2) \int d\mathbf{r}_3 \left(\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - \rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_3) \right) c^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (3.54)$$

Für eine homogene, isotrope Flüssigkeit mit Dichte ρ_0 ist $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv c^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ und $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_0^2 g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, wobei $g(r)$ die radiale Verteilungsfunktion ist; damit vereinfacht sich Gleichung 3.54 zur bekannten Ornstein-Zernike-Gleichung (3.2)

$$g(r) - 1 = c^{(2)}(r) + \rho_0 \int d\mathbf{r}' (g(r') - 1) c^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (3.55)$$

3.3 Spezielle Dichtefunktionaltheorien

Die Bestimmung des exakten Funktionals der freien Energie ist nur für einige wenige Spezialfälle möglich (zum Beispiel für harte Teilchen in einer Dimension), jedoch nicht für dreidimensionale Modellsysteme. Deshalb müssen für das Funktional Näherungen angenommen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Näherungen sind die *Modified Weighted Density Approximation* von Denton und Ashcroft [9] und deren Erweiterung von Khein und Ashcroft [10] [11], die beide auf der *Weighted Density Approximation* von Curtin und Ashcroft [12] basieren.

3.3.1 Weighted Density Approximation

Die *Weighted Density Approximation* (WDA) versucht, ein räumlich inhomogenes System lokal auf ein räumlich homogenes System mit der Dichte $\bar{\rho}$ abzubilden. Für den Exzeßanteil der freien Energie (im weiteren immer \mathcal{F}_{ex}) wird folgender Ansatz verwendet:

$$\mathcal{F}_{ex}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}; [\rho]), \quad (3.56)$$

wobei $f(\mathbf{r}; [\rho])$ die lokale freie Energie pro Teilchen darstellt. In der WDA nimmt dieser Term die Form

$$\mathcal{F}_{ex}^{WDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_0(\bar{\rho}(\mathbf{r})) \quad (3.57)$$

an, wobei f_0 die freie Energie pro Teilchen einer räumlich homogenen Flüssigkeit und $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ die gewichtete Dichte ist, die mit Hilfe der Gewichtsfunktion w als

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) \equiv \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}(\mathbf{r})) \quad (3.58)$$

definiert ist. Die Selbstkonsistenz bezüglich $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ der WDA gewährleistet, daß die Summenregel (vgl. 3.61) im k -Raum,

$$\tilde{c}^{(n)}(k, 0, \dots, 0; \rho_0) = \frac{\delta^{n-2}}{\delta^{n-2} \rho_0} \tilde{c}^{(2)}(k; \rho_0), \quad (3.59)$$

erfüllt ist. Da die WDA auch für eine räumlich homogene Flüssigkeit ($\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_0$) angewendet werden kann, muß die Gewichtsfunktion auf 1 normiert sein:

$$\int d\mathbf{r}' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \bar{\rho}(\mathbf{r})) = 1. \quad (3.60)$$

Um die Gewichtsfunktion w eindeutig zu bestimmen, fordert man, daß die Beziehung zwischen der direkten Zweiteilchen-Korrelationsfunktion und der Funktionalableitung von

\mathcal{F}_{ex} nach der Dichte erfüllt ist (Summenregel):

$$c_0^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_0) = -\beta \left(\frac{\delta^2 \mathcal{F}_{ex}^{WDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right) \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0}. \quad (3.61)$$

Einsetzen von 3.57 in 3.61 liefert den Ausdruck

$$\begin{aligned} -\beta^{-1} c_0^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_0) &= f_0'(\rho_0) w(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_0) \\ &\quad + \rho_0 f_0''(\rho_0) \int d\mathbf{r}'' w(\mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho_0) w(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; \rho_0) \\ &\quad + \rho_0 f_0'(\rho_0) \int d\mathbf{r}'' [w'(\mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho_0) w(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; \rho_0) \\ &\quad + w(\mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho_0) w'(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; \rho_0)], \end{aligned} \quad (3.62)$$

wobei ein Strich für die Ableitung nach der Dichte steht. Die Gleichungen 3.57, 3.58, 3.60 und 3.62 definieren die WDA. Durch Fourier-Transformation wird aus Gleichung 3.62 die Differentialgleichung

$$\begin{aligned} -\beta^{-1} \tilde{c}_0^{(2)}(k; \rho_0) &= 2f_0' \tilde{w}(k; \rho_0) + \rho_0 f_0''(\rho_0) \tilde{w}(k; \rho_0)^2 \\ &\quad + 2\rho_0 f_0'(\rho_0) \tilde{w}'(k; \rho_0) \tilde{w}(k; \rho_0). \end{aligned} \quad (3.63)$$

Sind nun $\tilde{c}_0^{(2)}(k; \rho_0)$ und f_0 bekannt (vgl. voriger Abschnitt für harte Kugeln), kann die Gewichtsfunktion $\tilde{w}(k; \rho)$ aus Gleichung 3.63 numerisch ermittelt werden.

3.3.2 Modified Weighted Density Approximation

Einkomponentenfall

Die *Modified Weighted Density Approximation* (MWDA) stellt eine vereinfachte Variante der WDA dar, jedoch wird hier der Exzeßanteil der freien Energie $\mathcal{F}_{ex}[\rho]/N$ global approximiert. Da $\mathcal{F}_{ex}[\rho]/N$ positionsunabhängig ist, muß auch die neue gewichtete Dichte $\hat{\rho}$ positionsunabhängig sein. Die Näherung für $\mathcal{F}_{ex}[\rho]/N$ sieht folgendermaßen aus:

$$\mathcal{F}_{ex}^{MWDA}[\rho]/N \equiv f_0(\hat{\rho}), \quad (3.64)$$

wobei $\hat{\rho}$ definiert ist als:

$$\hat{\rho} \equiv \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \bar{w}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \hat{\rho}). \quad (3.65)$$

Die Gewichtsfunktion \bar{w} in der obigen Gleichung entspricht nicht der Gewichtsfunktion w aus der WDA, weshalb das neue Symbol eingeführt wurde. Wie in der WDA sind die

Selbstkonsistenzbedingungen wichtige Randbedingungen. Damit die Näherung für eine räumlich homogene Flüssigkeit exakt wird, muß die Gewichtsfunktion auf 1 normiert sein:

$$\int d\mathbf{r}' \bar{w}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \hat{\rho}) = 1. \quad (3.66)$$

Um die Eindeutigkeit von \bar{w} zu garantieren, fordert man wieder, daß \mathcal{F}_{ex}^{MWDA} die Summenregel 3.61 erfüllt. Das führt zu folgendem Ausdruck für \bar{w} :

$$\bar{w}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_0) = \frac{-1}{2f'_0(\rho_0)} \left[\beta^{-1} c_0^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho_0) + \frac{1}{V} \rho_0 f''_0(\rho_0) \right], \quad (3.67)$$

wobei V das Volumen des Systems ist. Durch Fourier-Transformation erhält man

$$\tilde{w}(k; \rho_0) = \frac{-1}{2f'_0(\rho_0)} \left[\beta^{-1} \tilde{c}_0^{(2)}(k; \rho_0) + \delta(k) \rho_0 f''_0(\rho_0) \right]. \quad (3.68)$$

Für $k \neq 0$ ist die Gewichtsfunktion \tilde{w} proportional zu der Fourier-transformierten direkten Korrelationsfunktion $c_0^{(2)}(k; \rho)$. Die vier Gleichungen 3.64, 3.65, 3.66 und 3.68 definieren die MWDA.

Die MWDA ist wesentlich leichter zu implementieren als die WDA, da einerseits die Gewichtsfunktion nicht durch eine Differentialgleichung bestimmt werden muß, sondern proportional der direkten Korrelationsfunktion ist, und andererseits zur Berechnung von \mathcal{F}_{ex} kein Volumsintegral berechnet werden muß.

Zweikomponentenfall

Bei Anwendung der MWDA auf eine binäre Mischung [13] ändern sich die entsprechenden Formeln nur folgendermaßen: Der Exzeßanteil der freien Energie ist durch

$$\mathcal{F}_{ex}^{MWDA}[\rho_1, \rho_2] \equiv N_1 f_0(\hat{\rho}^{(1)}, x) + N_2 f_0(\hat{\rho}^{(2)}, x) \quad (3.69)$$

gegeben, wobei N_i die Teilchenzahlen der entsprechenden Komponente und $\hat{\rho}^{(i)}$ die neuen gemittelten Dichten darstellen, die folgendermaßen definiert sind:

$$\hat{\rho}^{(i)} \equiv \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') \bar{w}_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \hat{\rho}^{(i)}). \quad (3.70)$$

Wieder müssen die Gewichtsfunktionen \bar{w}_{ij} auf 1 normiert sein, um im Limes der räumlich homogenen Flüssigkeit exakte Resultate zu reproduzieren, weiters gelten für die direkten Korrelationsfunktionen $c_{ij}^{(2)}$ die Summenregel:

$$-\beta \left(\frac{\delta^2 \mathcal{F}_{ex}[\rho_1, \rho_2]}{\delta \rho_i(\mathbf{r}) \delta \rho_j(\mathbf{r}')} \right) \Big|_{\rho_i(\mathbf{r})=\rho_{i,0}} = c_{ij}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (3.71)$$

Einsetzen von Gleichung 3.69 und 3.70 in 3.71 liefert Bedingungen für die drei Gewichtsfunktionen:

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}c_{11}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\bar{w}_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&+ \frac{1}{V}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} - 2x\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} + \frac{x^2}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right)
\end{aligned} \tag{3.72}$$

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}c_{12}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\bar{w}_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&+ \frac{1}{V}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} + (1-2x)\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} - \frac{x(1-x)}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right)
\end{aligned} \tag{3.73}$$

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}c_{22}^{(2)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\bar{w}_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
&+ \frac{1}{V}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} + 2(1-x)\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} + \frac{(1-x)^2}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right).
\end{aligned} \tag{3.74}$$

In ihrer Fourier-transformierten Form lauten sie:

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}\tilde{c}_{11}^{(2)}(k) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\tilde{w}_{11}(k) \\
&+ \delta_{k,0}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} - 2x\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} + \frac{x^2}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right)
\end{aligned} \tag{3.75}$$

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}\tilde{c}_{12}^{(2)}(k) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\tilde{w}_{12}(k) \\
&+ \delta_{k,0}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} + (1-2x)\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} - \frac{x(1-x)}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right)
\end{aligned} \tag{3.76}$$

$$\begin{aligned}
-\beta^{-1}\tilde{c}_{22}^{(2)}(k) &= 2\frac{\partial f_0}{\partial \rho_0}\tilde{w}_{22}(k) \\
&+ \delta_{k,0}\left(\rho_0\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0^2} + 2(1-x)\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho_0 \partial x} + \frac{(x-x)^2}{\rho_0}\frac{\partial^2 f_0}{\partial x^2}\right).
\end{aligned} \tag{3.77}$$

3.3.3 Extended Weighted Density Approaches

Der Ansatz der *Extended Weighted Density Approaches* inkludiert nicht nur die direkte Zweiteilchen-Korrelationsfunktion $c_0^{(2)}$, sondern auch die Dreiteilchen-Korrelationsfunktion $c_0^{(3)}$. Der allgemeine Ansatz für den Exzeßanteil der freien Energie ist

$$\mathcal{F}_{ex}[\rho]/N = f(\rho)\phi(x, y), \tag{3.78}$$

wobei ρ für die Teilchendichte steht, sowie $x \equiv \hat{\rho}/\rho$ und $y \equiv f(\hat{\rho})/f(\rho)$. Die Skalierungsfunktion $\phi(x, y)$ ist an sich beliebig, muß jedoch im homogenen Limes die Bedingung

$\phi(1, 1) = 1$ erfüllen. Wird $\phi = y$ gewählt, so entspricht die obige Definition dem MWDA-Funktional. Die gewichtete Dichte $\hat{\rho}$ ist folgendermaßen definiert:

$$\rho^2 \theta(x, y) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \int d\mathbf{r}'' \rho(\mathbf{r}'') M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}''; \hat{\rho}), \quad (3.79)$$

wobei $M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}''; \hat{\rho})$ die neue Gewichtsfunktion darstellt und $\theta(x, y)$ eine zweite Skalierungsfunktion, die die Bedingung $\theta(1, 1) = 1$ erfüllen muß. Wird $\theta = x$ gewählt, so wird die Definition aus der MWDA reproduziert. Um die Gewichtsfunktion eindeutig festzulegen, verlangt man, daß die Summenregel 3.44 für $n = 2$ und $n = 3$ erfüllt wird. Diese Forderung führt zu der Gleichung

$$\begin{aligned} -\beta^{-1} c_0^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho) &= \frac{6f(\rho)}{\rho^2} \frac{K_1(\phi; \rho)}{K_1(\theta; \rho)} \left(M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho) + \frac{\rho}{V} \mathcal{P}[W'] - \frac{1}{V^2} \right) \\ &+ \frac{6}{V} H(K_1, K_2; \rho) \mathcal{P}[W - 1/V] \\ &+ \frac{1}{V^2} (\rho f(\rho))''', \end{aligned} \quad (3.80)$$

wobei \mathcal{P} für Permutationen von \mathbf{r}, \mathbf{r}' und \mathbf{r}'' steht, also

$$\mathcal{P}[W] \equiv W(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho) + W(\mathbf{r} - \mathbf{r}''; \rho) + W(\mathbf{r}' - \mathbf{r}''; \rho). \quad (3.81)$$

Weiters verwenden wir

$$\begin{aligned} H(K_1, K_2; \rho) &\equiv \left(K_1(\phi; \rho) [(\rho f(\rho))' - f(\rho)(3 + K_2(\theta; \rho)/K_1(\theta; \rho))] \right. \\ &\left. + f(\rho) K_2(\phi, \rho) \right) / (\rho^2 K_1(\theta; \rho)) \end{aligned} \quad (3.82)$$

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho) &\equiv \int d\mathbf{r}'' M(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \mathbf{r}''; \rho) \\ &= \frac{K_1(\theta; \rho)}{K_1(\phi; \rho)} \frac{(c_0^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; \rho) - c_0^{(2)}(\rho)/V)/\beta}{6f(\rho)/\rho} + \frac{1}{V} \end{aligned} \quad (3.83)$$

$$K_1(\theta; \rho) = \theta_x + \theta_y \rho f'(\rho)/f(\rho) \quad (3.84)$$

$$K_2(\theta; \rho) = -\theta_x + \theta_y \rho^2 (f'(\rho)/f(\rho))'. \quad (3.85)$$

Dabei steht ein Strich für die Ableitung nach der Dichte, die Indizes der Skalierungsfunktionen ϕ und θ stehen für die Ableitung nach der entsprechenden Variable und Auswertung an $x = y = 1$. Die vom Volumen abhängigen Terme stellen sicher, daß die Gewichtsfunktion auf 1 normiert ist und die Bedingungen

$$c_0^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}' = \mathbf{0}; \rho) = c_0^{(3)}(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; \rho) = \frac{\partial c_0^{(2)}(\mathbf{q}; \rho)}{\partial \rho} \quad (3.86)$$

$$M(\mathbf{q}, \mathbf{q}' = \mathbf{0}; \rho) = W(\mathbf{q}; \rho) \quad (3.87)$$

erfüllt sind. Die Fourier-Transformation der Gewichtsfunktionen liefert relativ kompakte Ausdrücke:

$$\tilde{M}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \rho) = \begin{cases} -\frac{1}{6f(\rho)} \frac{K_1(\theta; \rho)}{K_1(\phi; \rho)} \rho^2 \tilde{c}_0^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \rho) & \mathbf{q}, \mathbf{q}' \neq \mathbf{0}, \mathbf{q} \neq -\mathbf{q}' \\ \tilde{W}(\mathbf{q}; \rho) & \mathbf{q}' = \mathbf{0}, -\mathbf{q} \\ \tilde{W}(\mathbf{q}'; \rho) & \mathbf{q} = \mathbf{0}, -\mathbf{q}' \\ 1 & \mathbf{q} = \mathbf{q}' = \mathbf{0} \end{cases} \quad (3.88)$$

und

$$\tilde{W}(\mathbf{q}; \rho) = \begin{cases} -\frac{1}{6f(\rho)} \frac{K_1(\theta; \rho)}{K_1(\phi; \rho)} \rho \tilde{c}_0^{(2)}(\mathbf{q}; \rho) & \mathbf{q} \neq \mathbf{0} \\ 1 & \mathbf{q} = \mathbf{0}. \end{cases} \quad (3.89)$$

Die Bestimmungsgleichung für $\hat{\rho}$ im Fourier-Raum ist durch

$$\theta(x, y) = 1 - \frac{K_1(\theta; \hat{\rho})}{K_1(\phi; \hat{\rho})} \frac{1}{\beta f(\hat{\rho})} \Phi(\hat{\rho}) \quad (3.90)$$

gegeben, wobei die Struktur des betrachteten Systems die Funktion Φ festlegt (siehe auch Kapitel 4).

Kapitel 4

Praktische Umsetzung

Zur Berechnung der fest-flüssig-Phasenübergänge eines Hartkugelsystems muß die freie Energie der festen und der flüssigen Phase bestimmt werden (Einkomponentenfall, geordnete Gitter) bzw. die freie Enthalpie der beiden Phasen (ungeordnete Gitter). Das Phasengleichgewicht (festgelegt durch die Koexistenzdichten ρ_s und ρ_f) ist im Einkomponentenfall durch Gleichheit des Druckes p und des chemischen Potentials μ festgelegt (im weiteren steht der Index s für die feste Phase und der Index f für die flüssige Phase):

$$\begin{aligned} p_s(\rho_s) &= p_f(\rho_f) \\ \mu_s(\rho_s) &= \mu_f(\rho_f). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Für ein System aus zwei Komponenten mit einem geordneten Gitter wird die Koexistenz durch Gleichheit des Druckes und des gemittelten chemischen Potentials (die Konzentrationen x_s und x_f sind fixiert) festgelegt:

$$\begin{aligned} p_s(\rho_s) &= p_f(\rho_f) \\ (1 - x_f)\mu_{1f} + x_f\mu_{2f} &= (1 - x_s)\mu_{1s} + x_s\mu_{2s}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

was in beiden Fällen gleichbedeutend mit

$$\frac{\partial(\mathcal{F}/V)_s}{\partial\rho_s} = \frac{\partial(\mathcal{F}/V)_f}{\partial\rho_f} \quad (4.3)$$

$$(\mathcal{F}/V)_s - \rho_s \frac{\partial(\mathcal{F}/V)_s}{\partial\rho_s} = (\mathcal{F}/V)_f - \rho_f \frac{\partial(\mathcal{F}/V)_f}{\partial\rho_f} \quad (4.4)$$

ist. Geometrisch entsprechen die Gleichungen 4.3 und 4.4 einer gemeinsamen Tangente der beiden Kurven $(\mathcal{F}/V)_s$ und $(\mathcal{F}/V)_f$, aufgetragen über ρ (Maxwellsche Doppeltangentenkonstruktion).

Für ein binäres System mit einem ungeordneten Gitter wird der Druck der koexistierenden Phasen gleichgesetzt und auf einen bestimmten Wert festgelegt; somit ist das Phasengleichgewicht (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durch die Koexistenzkonzentrationen x_s und x_f gegeben) durch Gleichheit der chemischen Potentiale der beiden koexistierenden Phasen bestimmt:

$$\begin{aligned}\mu_{1f}(\rho_{1f}) &= \mu_{1s}(\rho_{1s}) \\ \mu_{2f}(\rho_{2f}) &= \mu_{2s}(\rho_{2s}),\end{aligned}\tag{4.5}$$

bzw. nach Einführung von $g = G/N$, der freien Enthalpie pro Teilchen,

$$\frac{\partial g_f}{\partial x_f} = \frac{\partial g_s}{\partial x_s}\tag{4.6}$$

$$g_f - x_f \frac{\partial g_f}{\partial x_f} = g_s - x_s \frac{\partial g_s}{\partial x_s}.\tag{4.7}$$

Das entspricht geometrisch wieder der Konstruktion einer Doppeltangente an $g_f(x)$ und $g_s(x)$ als Funktion von x .

4.1 Einkomponentenfall

Die Berechnung der freien Energie für die Flüssigkeit erfolgt je nach verwendeter Näherung für die Struktur und Thermodynamik (PY oder CS) 3.11, 3.12 oder 3.15.

Der erste Schritt in der Berechnung der freien Energie für den Festkörper ist die Modellierung der Teilchendichte, die durch eine Summe von normierten Gaußkurven dargestellt wird, die auf den Gitterplätzen des jeweiligen Gitters zentriert sind:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = (\alpha/\pi)^{3/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2},\tag{4.8}$$

wobei die Summe über alle realen Gittervektoren \mathbf{R} läuft und der Lokalisationsparameter α die Breite der Gaußkurven bestimmt und somit ein Maß für die Homogenität darstellt (im Limes $\alpha \rightarrow 0$ wird der Festkörper zu einer räumlich homogenen Flüssigkeit). Die Fourier-Komponente der Dichte zum reziproken Gittervektor \mathbf{G} ergibt:

$$\rho_{\mathbf{G}} = \frac{1}{v} \int_C d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) = \rho_s e^{-G^2/4\alpha},\tag{4.9}$$

wobei das Integral über eine Elementarzelle läuft, v das Volumen einer Elementarzelle ist und ρ_s für die gemittelte Dichte des Festkörpers steht. Zur Berechnung von $\hat{\rho}$ wird das

Volumsintegral in Gleichung 3.65 in eine Summe über das reziproke Gitter transformiert:

$$\hat{\rho} = \rho_s + \frac{1}{\rho_s} \sum_{G \neq 0} \rho_G^2 \tilde{w}_G(\hat{\rho}). \quad (4.10)$$

Einsetzen von ρ_G aus Gleichung 4.9 und \tilde{w} aus Gleichung 3.68 liefert den Ausdruck

$$\hat{\rho}(\rho_s, \alpha) = \rho_s \left(1 - \frac{1}{2f_0'(\hat{\rho})} \sum_{G \neq 0} e^{-G^2/2\alpha} \tilde{c}_0^{(2)}(G; \hat{\rho}) \right). \quad (4.11)$$

Da die Summanden nur vom Betrag des reziproken Gittervektors abhängen, kann die Summation stark vereinfacht werden, indem über Schalen, also reziproke Gittervektoren mit gleichem Betrag, summiert wird und die Summanden mit der Vielfachheit der Schalen multipliziert werden. Angenehmerweise werden die Summanden mit steigendem G exponentiell gedämpft, weshalb der Fehler beim Abbrechen nach einer endlichen Anzahl von Schalen sehr schnell vernachlässigbar wird. Diese implizite Gleichung für $\hat{\rho}$ wurde mit Hilfe des Newton-Algorithmus gelöst. Die rechte Seite der Gleichung ist meistens parabelförmig, und für einige Parametersätze gibt es zwei Lösungen. In diesem Fall wurde immer die mit dem kleineren Wert für die weitere Rechnung herangezogen, da nur diese Lösung für $\alpha \rightarrow 0$ gegen ρ_s konvergiert (vgl. Abbildung 4.1).

Sobald also die Festkörperdichte ρ_s und der Lokalisationsparameter α festgelegt sind, kann $\hat{\rho}$ bestimmt werden. Der nächste Schritt besteht darin, die totale freie Energie zu bestimmen. \mathcal{F}_{ex} erhält man aus Gleichung 3.64, dazu muß noch der ideale Beitrag

$$\mathcal{F}_{id}[\rho_s] = \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho_s(\mathbf{r}) (\ln(\rho_s(\mathbf{r}) \lambda^3) - 1) \quad (4.12)$$

addiert werden, wobei $\lambda = h/(\sqrt{2\pi m k_B T})$ für die thermische de Broglie-Wellenlänge steht. Für den Fall, daß die Gaußkurven kaum überlappen (in guter Näherung für $\alpha\sigma^2 > 50$ erfüllt), kann \mathcal{F}_{id} durch

$$\beta \mathcal{F}_{id}(\rho_s, \alpha)/N = \frac{3}{2} \ln(\alpha/\pi) + 3 \ln(\lambda) - \frac{5}{2} \quad (4.13)$$

sehr gut angenähert werden. \mathcal{F}_{ex} ist monoton fallend bezüglich α , während \mathcal{F}_{id} monoton steigend ist. Für genügend große Werte von α hat die totale freie Energie für einen nichtverschwindenden Lokalisationsparameter ein lokales Minimum, das unterhalb der freien Energie der flüssigen Phase liegt; die thermodynamisch stabile Phase ist also der Festkörper (vgl. Abbildung 4.2).

Zusammenfassend die Schritte, um die freie Energie des Festkörpers zu bestimmen:

1. Es wird ein fixer Wert für ρ_s gewählt.

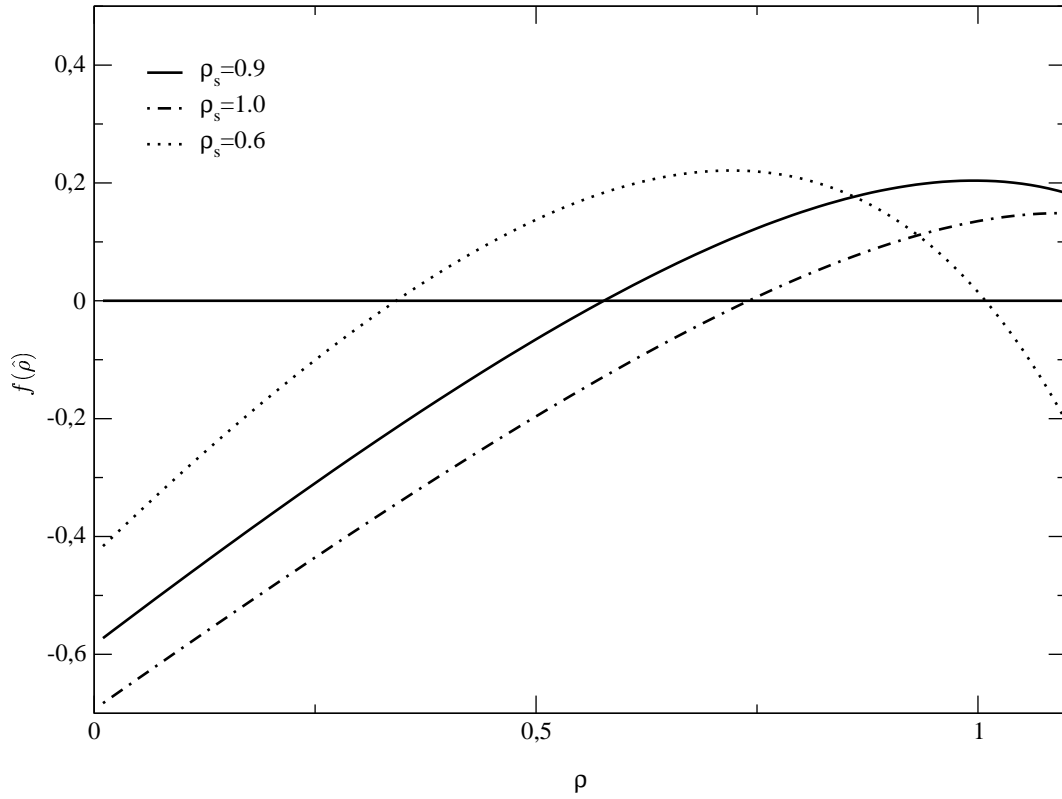


Abbildung 4.1: Verlauf von $f(\hat{\rho}) = \hat{\rho} - \rho_s \left(1 - \frac{1}{2f_0'(\hat{\rho})} \sum_{G \neq 0} e^{-G^2/2\alpha} c_0^{(2)}(G; \hat{\rho})\right)$ für einen fcc-Kristall mit $\sigma = 1$ und $\alpha = 50$ (PY-Näherung für c_0)

2. Variation von α zur Suche des Minimums von $\mathcal{F}(\rho_s, \alpha)$:

- (a) Für gegebenes ρ_s und α wird $\hat{\rho}$ durch iterative Lösung von Gleichung 4.11 bestimmt und
- (b) die gesamte freie Energie wird als Summe von \mathcal{F}_{ex} und \mathcal{F}_{id} für dieses α , ρ_s und $\hat{\rho}$ bestimmt.

3. Der Wert von α , für den die freie Energie ein Minimum annimmt, bestimmt die Gleichgewichtsdichte und der Wert der freien Energie des Festkörpers ist der Wert an diesem Minimum.

Für den Fall, daß die Dreiteilchen-Korrelationsfunktion miteinbezogen wird, ist die Vorgangsweise ganz analog, nur die Gleichungen für \mathcal{F}_{ex} und $\hat{\rho}$ nehmen eine andere Gestalt an. In dem hier betrachteten Fall nimmt die Funktion $\Phi(\hat{\rho})$ in der Bestimmungsglei-

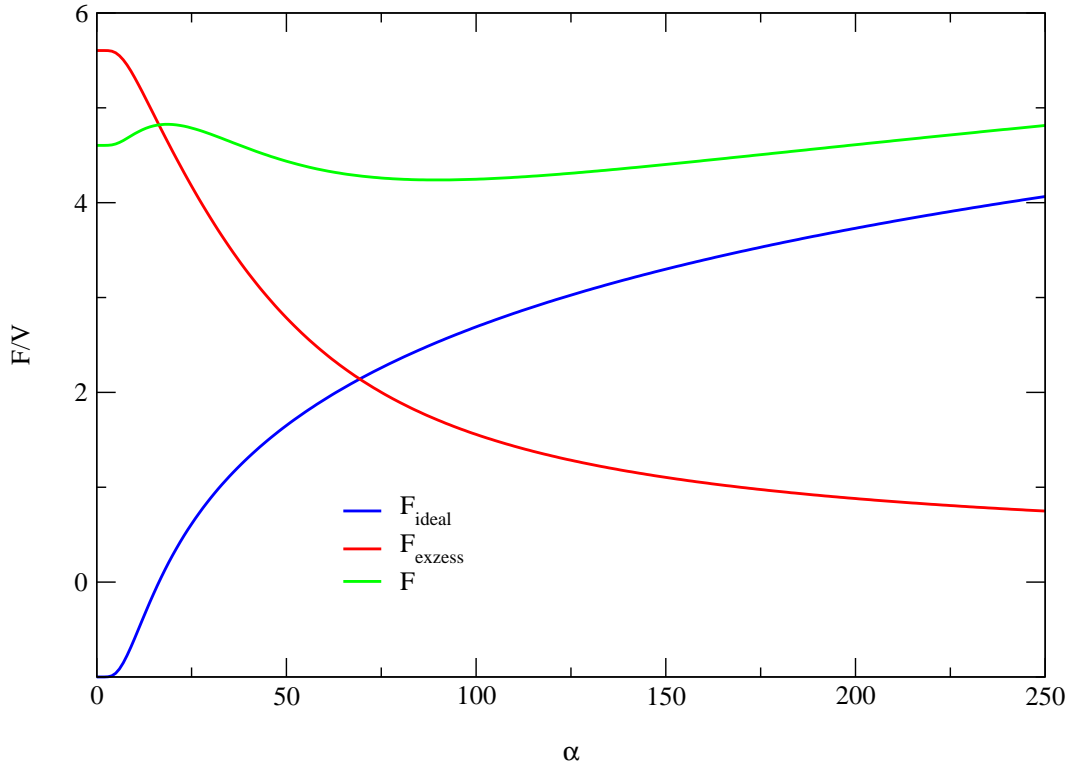


Abbildung 4.2: Ideale, Exzess- und gesamte freie Energie eines Festkörpers für ein fcc-Kristallgitter, berechnet mit der MWDA, $\rho_s = 1.0$, Verlet-Weis-Parametrisierung für die Korrelationsfunktion, Carnahan-Starling-Zustandsgleichung.

chung 3.90 für $\hat{\rho}$ die folgende Form an:

$$\begin{aligned} \Phi(\hat{\rho}, [\mu(\mathbf{G})]) &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \mu(\mathbf{G})^2 \hat{\rho} \tilde{c}_0^{(2)}(\mathbf{G}; \hat{\rho}) \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{\mathbf{G} \neq 0 \\ \mathbf{G} \neq -\mathbf{G}'}} \mu(\mathbf{q}) \mu(\mathbf{q}') \mu(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \hat{\rho}^2 \tilde{c}_0^{(3)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'; \hat{\rho}). \end{aligned} \quad (4.14)$$

$\mu(\mathbf{G})$ nimmt für den Fall, daß die Dichte durch eine Summe über Gaußkurven gegeben ist, die Form

$$\mu(\mathbf{G}) = e^{-G^2/4\alpha} \quad (4.15)$$

an (vgl. Gleichungen 4.8 und 4.9).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde immer $\phi(x, y) = y$ und $\theta(x, y) = x$ gewählt, was im Falle der Vernachlässigung der Dreiteilchen-Korrelationsfunktion den Formalismus der MWDA reproduziert.

4.2 Zweikomponentenfall

Eine binäre Mischung aus harten Kugeln wird durch drei Parameter charakterisiert: die Dichte ρ oder die Packungsdichte η , die Konzentration x und das Verhältnis der beiden Hartkugel-Durchmesser $\alpha = \sigma_1/\sigma_2$. Im weiteren werden immer die Konventionen $\sigma_1 < \sigma_2$ ($\alpha < 1$) und $x \equiv x_2$ verwendet.

Wie im Einkomponentenfall muß auch hier für die Berechnung der freien Energie eine Kristallstruktur vorgegeben werden, was eine wesentlich stärkere Einschränkung als zuvor darstellt, da binäre Mischungen in eine weitaus größere Anzahl von Kristallstrukturen erstarren können. Wie im Fall des Einkomponentensystems wird die Dichte des Festkörpers durch eine Summe von Gaußkurven angesetzt, wobei die Breiten der beiden Gaußkurven mit γ_1 bzw. γ_2 bezeichnet werden. Im nichtgeordneten Fall wird die Dichte durch

$$\rho_i(\mathbf{r}) = x_i \left(\frac{\gamma_i}{\pi} \right)^{(3/2)} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\gamma_i |\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2} \quad (4.16)$$

ansetzt, im geordneten Fall durch

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \left(\frac{\gamma_i}{\pi} \right)^{(3/2)} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\gamma_i |\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2}. \quad (4.17)$$

Um die gewichtete Dichte berechnen zu können, wird zunächst Gleichung 3.70 in eine Summe über das reziproke Gitter transformiert:

$$\hat{\rho}^{(i)} = \rho_s + \frac{1}{\rho_{is}} \sum_{j=1}^2 \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \rho_i(\mathbf{G}) \rho_j(\mathbf{G}) \tilde{w}_{ij}(\mathbf{G}; \hat{\rho}^{(i)}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{ij}}. \quad (4.18)$$

Hier steht ρ_s für die mittlere Dichte des Festkörpers, $\rho_{is} \equiv x_i \rho_s$ für die mittlere Dichte der i -ten Komponente im Festkörper, und \mathbf{d}_{ij} ist der Verschiebungsvektor zwischen dem i -ten und dem j -ten Untergitter (für ungeordnete Gitter ist $\mathbf{d}_{ij} \equiv 0$). Wie zuvor ist die Bestimmungsgleichung für $\hat{\rho}$ implizit, sie muß also durch numerische Methoden gelöst werden. Die Fourier-Transformation der Dichte liefert:

$$\rho_i(\mathbf{G}) = \rho_{is} e^{-G^2/4\gamma_i}. \quad (4.19)$$

Einsetzen von $\rho_i(\mathbf{G})$ und $\tilde{w}_{ij}(\mathbf{G})$ in Gleichung 3.70 ergibt dann die zu Gleichung 4.11 analoge Gleichung für den Zweikomponentenfall:

$$\hat{\rho}^{(i)}(\rho_s, x, \alpha) = \rho_s \left(1 - \frac{1}{2f'_0(\hat{\rho}^{(i)}, x, \alpha)} \sum_{j=1}^2 x_j \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} e^{-\frac{G^2}{4} \left(\frac{1}{\gamma_i} + \frac{1}{\gamma_j} \right)} \tilde{c}_{ij}^{(2)}(G; \hat{\rho}^{(i)}, x, \alpha) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{ij}} \right). \quad (4.20)$$

Unter der Voraussetzung, daß f_0 und $c_{ij}^{(2)}$ bekannt sind, läßt sich Gleichung 4.20 für gegebenes ρ_s , x und α sehr effizient mit einem Newton-Verfahren nach $\hat{\rho}$ auflösen. Für f_0 und $c_{ij}^{(2)}$ wurde jeweils die PY-Näherung verwendet [14].

Nachdem die gewichteten Dichten berechnet sind, muß, wie im Einkomponentenfall, die gesamte freie Energie berechnet werden, die sich wieder aus dem idealen Anteil und dem Exzeßanteil zusammensetzt. Der exakte Ausdruck für den idealen Teil

$$\beta\mathcal{F}_{id}[\rho_1, \rho_2] = \sum_{i=1}^2 \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) \{\ln[\rho_i(\mathbf{r})\lambda_i^3] - 1\} \quad (4.21)$$

kann für den Fall, daß der Überlappungsbereich zwischen den einzelnen Gaußkurven vernachlässigbar ist, für ungeordnete Strukturen durch

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{F}_{id}(x, \gamma_1, \gamma_2)/N &= \frac{3}{2}(1-x) \ln(\gamma_1/\pi) + \frac{3}{2}x \ln(\gamma_2/\pi) - \frac{5}{2} \\ &+ (1-x) \ln(1-x) + x \ln(x) \\ &+ 3(1-x) \ln(\lambda_1) + 3x \ln(\lambda_2) \end{aligned} \quad (4.22)$$

approximiert werden. Für geordnete Strukturen ist das Ergebnis sehr ähnlich, nur der Term $[(1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)]$ fehlt. Die gesamte freie Energie wird dann bezüglich der beiden Lokalisationsparameter γ_1 und γ_2 minimiert, was durch die zusätzliche Dimension wesentlich komplizierter und zeitaufwendiger als im Einkomponentenfall ist.

Für geordnete Strukturen kann somit die freie Energie des Festkörpers durch Minimierung bezüglich der beiden Lokalisationsparameter bestimmt werden, zur Berechnung der freien Energie der Flüssigkeit wurde in dieser Arbeit Gleichung B.11 verwendet.

Die Bestimmung der koexistierenden Phasen ist für ungeordnete Strukturen ungleich aufwendiger, da die Konzentration x nunmehr eine freie Variable ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden Phasendiagramme für konstanten Druck erstellt, der auf

$$P_0 = 1(k_B/\sigma_2^3)K \quad (4.23)$$

gesetzt wurde. Das relevante thermodynamische Potential ist in diesem Fall die freie Enthalpie pro Teilchen g , die mit der freien Energie \mathcal{F} folgendermaßen zusammenhängt:

$$g = \frac{\mathcal{F}}{N} + \frac{P}{\rho} \quad (4.24)$$

$$P = \rho^2 \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \rho N}. \quad (4.25)$$

Im allgemeinen ist g eine Funktion von T , P und x , für die Berechnung der freien Energie muß jedoch die Teilchendichte bekannt sein. Bei vorgegebener Temperatur T_0 und

vorgegebener Konzentration x_0 wird ρ aus der Gleichung

$$P_0 = P(\rho, T_0, x_0) \quad (4.26)$$

bestimmt. Für die flüssige Phase sieht das folgendermaßen aus:

$$\beta P_0 = \rho Z(\rho) \quad (4.27)$$

$$= \frac{1}{\sigma_2^3} \frac{6}{\pi} \eta \frac{1}{x_1 \alpha^3 + x_2} Z(\rho), \quad (4.28)$$

also

$$\frac{P_0 \sigma_2^3}{k_B T} = \frac{6\eta}{\pi(x_1 \alpha^3 + x_2)} Z(\rho), \quad (4.29)$$

und mit Gleichung 4.23 erhält man

$$\frac{1}{(T/K)} = \frac{6\eta}{\pi(x_1 \alpha^3 + x_2)} Z(\rho). \quad (4.30)$$

$Z(\rho)$ steht für die Kompressibilität der Flüssigkeit, wofür in dieser Arbeit Gleichung B.8 verwendet wurde. Gleichung 4.30 kann sehr leicht mit numerischen Methoden gelöst werden; nachdem ρ bestimmt ist, kann die freie Enthalpie der Flüssigkeit aus Gleichung B.10 berechnet werden. Für die feste Phase wird, nachdem die Parameter T_0 und x_0 festgelegt sind, die Ableitung auf der rechten Seite von Gleichung 4.25 durch Differenzenquotienten bestimmt und die Gleichung

$$P_0 = \rho^2 \frac{\partial(\mathcal{F}/N)}{\partial \rho} \simeq \rho^2 \frac{\Delta(\mathcal{F}/N)}{\Delta \rho} \quad (4.31)$$

numerisch gelöst. Die freie Enthalpie kann nun einfach durch Einsetzen in Gleichung 4.24 berechnet werden.

Kapitel 5

Ergebnisse

5.1 Einkomponentenfall

Da in einem Einkomponentensystem harter Kugeln die Temperatur keine Rolle spielt, ist das Phasendiagramm sehr einfach: Es erfolgt lediglich ein durch die Entropie verursachter Erstarrungsphasenübergang, der bereits in Computersimulationen [15] vorausgesagt wurde.

5.1.1 MWDA

Die freie Energie \mathcal{F} für den Festkörper und die Flüssigkeit wurde über ein Intervall für ρ berechnet, wobei die jeweils in Tabelle 5.2 angegebenen Schrittweiten gewählt wurden. Anschließend wurde ein kubischer Spline an die berechneten Punkte gelegt und mit dessen Hilfe der Phasenübergang mittels Doppeltangentenkonstruktion (Gleichung 4.3 und 4.4) ermittelt. Die Rechenzeit für eine Dichte hängt linear von der Anzahl der Schalen des reziproken Gitters ab, die in der Summe in Gleichung 4.11 berücksichtigt werden.

Ab einer Schalenzahl von 30 waren die Werte für die Koexistenzdichten bis auf vier Nachkommastellen genau bestimmt.

Für das fcc- und das bcc-Gitter wurden jeweils drei Rechnungen durchgeführt, einmal wurde die Verlet-Weis-Parametrisierung für die Korrelationsfunktionen verwendet und die Zustandsgleichung von Carnahan und Starling zur Berechnung der freien Energie der homogenen Flüssigkeit, einmal die mit der PY-Closure berechneten Korrelationsfunktionen und zur Berechnung der freien Energie der homogenen Flüssigkeit wurde die Kompressibilitäts-Zustandsgleichung verwendet, und einmal wurden wieder die PY-

Korrelationsfunktionen benutzt, jedoch die Druckgleichung zur Berechnung der freien Energie herangezogen.

Wie man an den Kurven in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 sehen kann, liegt der Wert der freien Energie des bcc-Kristalls oberhalb des Wertes des fcc-Kristalls, was bedeutet, daß die thermodynamisch stabile Kristallstruktur das fcc- und nicht das bcc-Gitter ist. Die nachfolgenden Phasenübergänge und freien Energiekurven wurden jeweils für 36 Schalen im reziproken Gitter für das fcc-Gitter und das bcc-Gitter berechnet.

Schalen	Rechenzeit [s]	ρ_l	ρ_s
85	401	0.881	1.004
50	273	0.881	1.004
30	206	0.881	1.004
20	154	0.881	1.000

Tabelle 5.1: Vergleich von Rechenzeiten (Alpha-Rechner mit 600MHz) und berechneten Koexistenzdichten für unterschiedliche Schalenanzahl im reziproken Gitter (VW+CS für die Flüssigkeit, fcc-Gitter für den Festkörper)

Parametrisierung	Gitter	Intervall	ρ_l	ρ_s
Percus-Yevick, Druckgleichung	fcc	0.01	0.973	1.051
Percus-Yevick, Kompressibilitätsgleichung	fcc	0.01	0.876	0.988
Verlet-Weis + Carnahan-Starling	fcc	0.01	0.881	1.004
Percus-Yevick, Druckgleichung	bcc	0.01	1.004	1.043
Percus-Yevick, Kompressibilitätsgleichung	bcc	0.01	0.920	0.980
Verlet-Weis + Carnahan-Starling	bcc	0.01	0.950	1.015
Computersimulation [9]	fcc		0.94	1.04

Tabelle 5.2: Koexistenzdichten beim Erstarrungsübergang harter Kugeln; Vergleich verschiedener Parametrisierungen der flüssigen Struktur und verschiedener Kristallgitter (MWDA-Funktional für den Festkörper). 'Intervall' gibt die Abstände der ρ -Werte an, für die die freie Energie berechnet wurde.

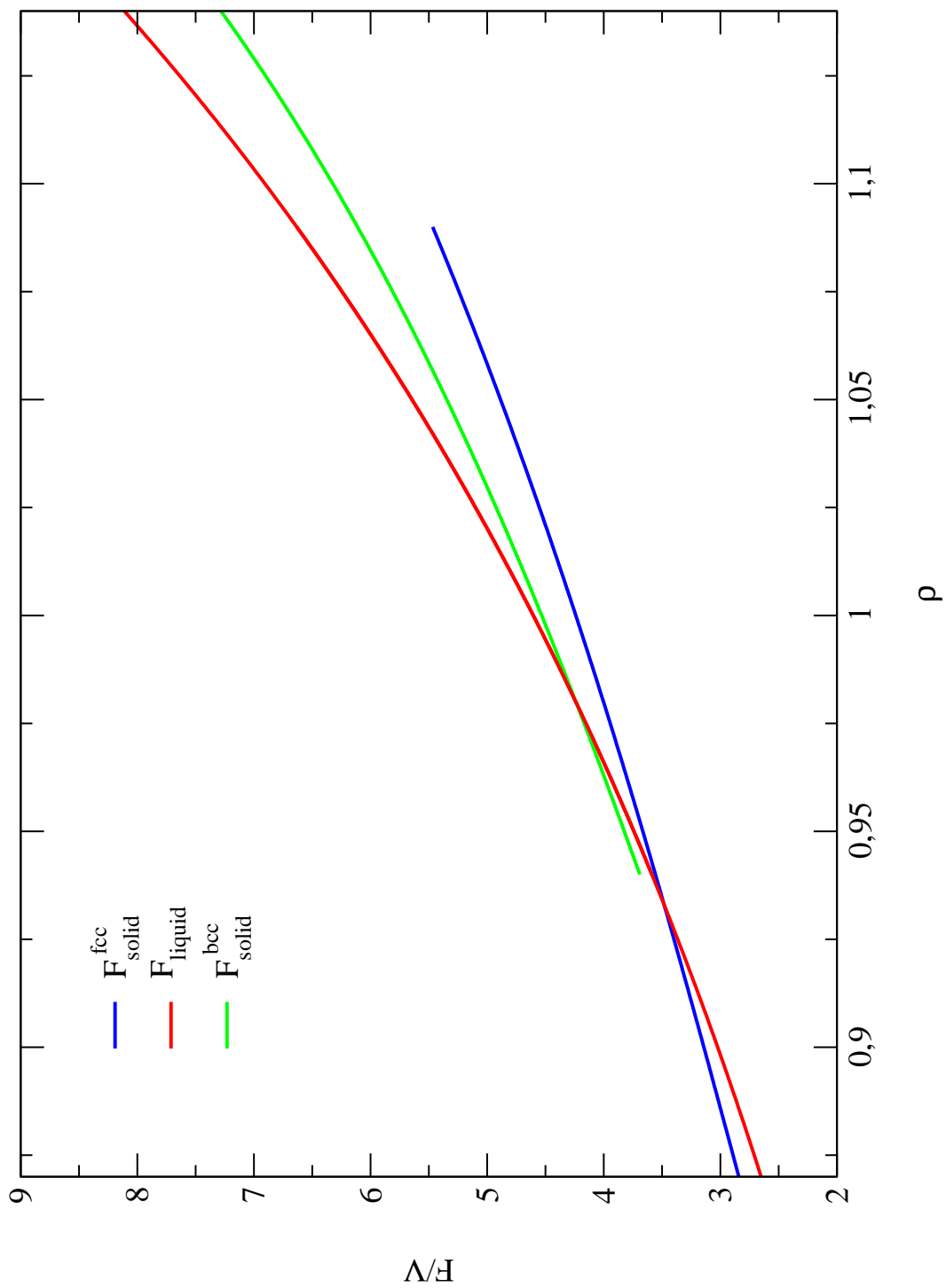


Abbildung 5.1: Freie Energie pro Volumen für die Flüssigkeit und für den Festkörper mit fcc- und bcc-Struktur, Verlet-Weis-Parametrisierung für $c_0^{(2)}$ und Carnahan-Starling-Zustandsgleichung für f

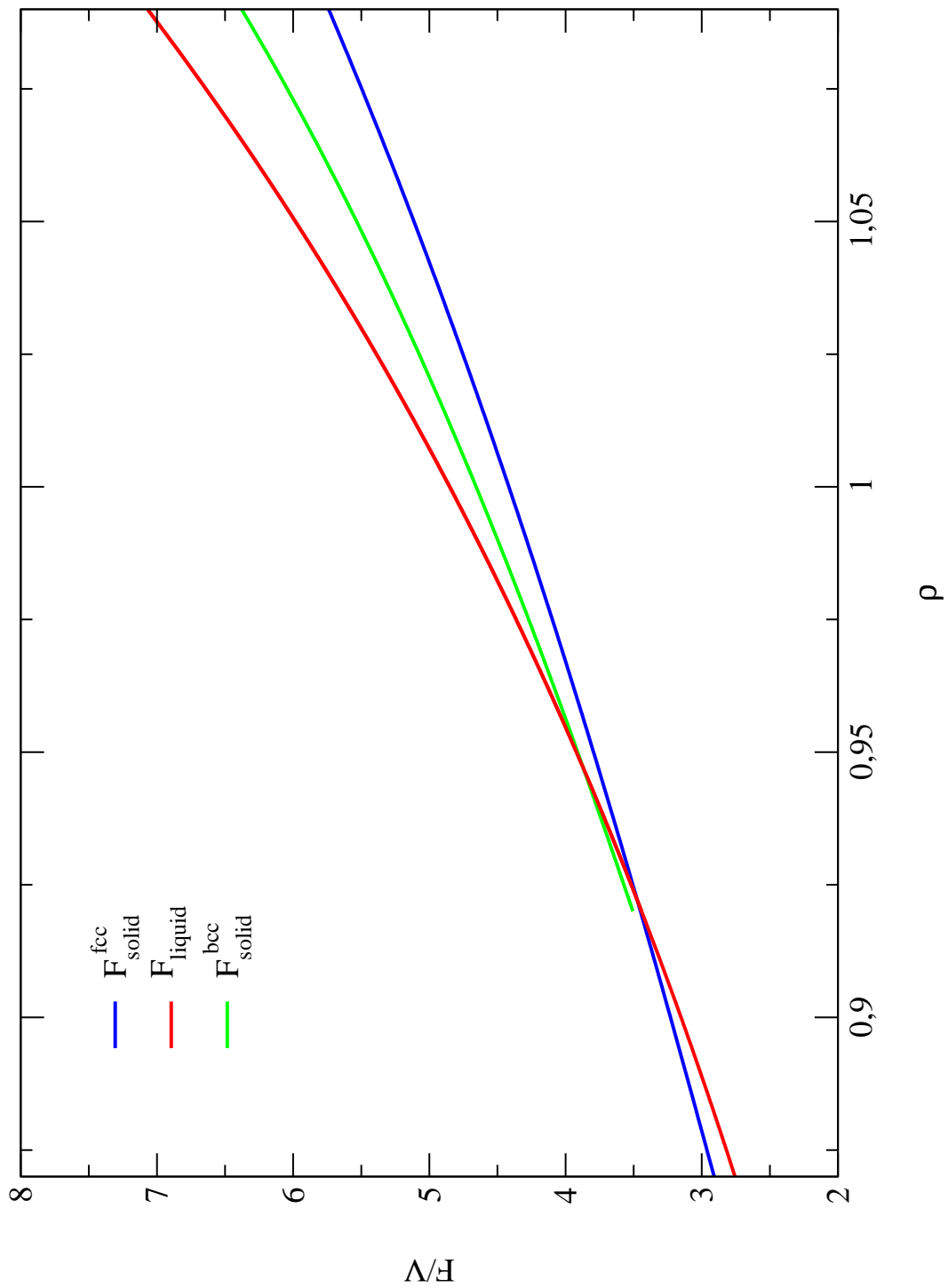


Abbildung 5.2: Freie Energie pro Volumen für die Flüssigkeit und für den Festkörper mit fcc- und bcc-Struktur, Percus-Yevick-Parametrisierung für $c_0^{(2)}$ und Kompressibilitätsgleichung für f

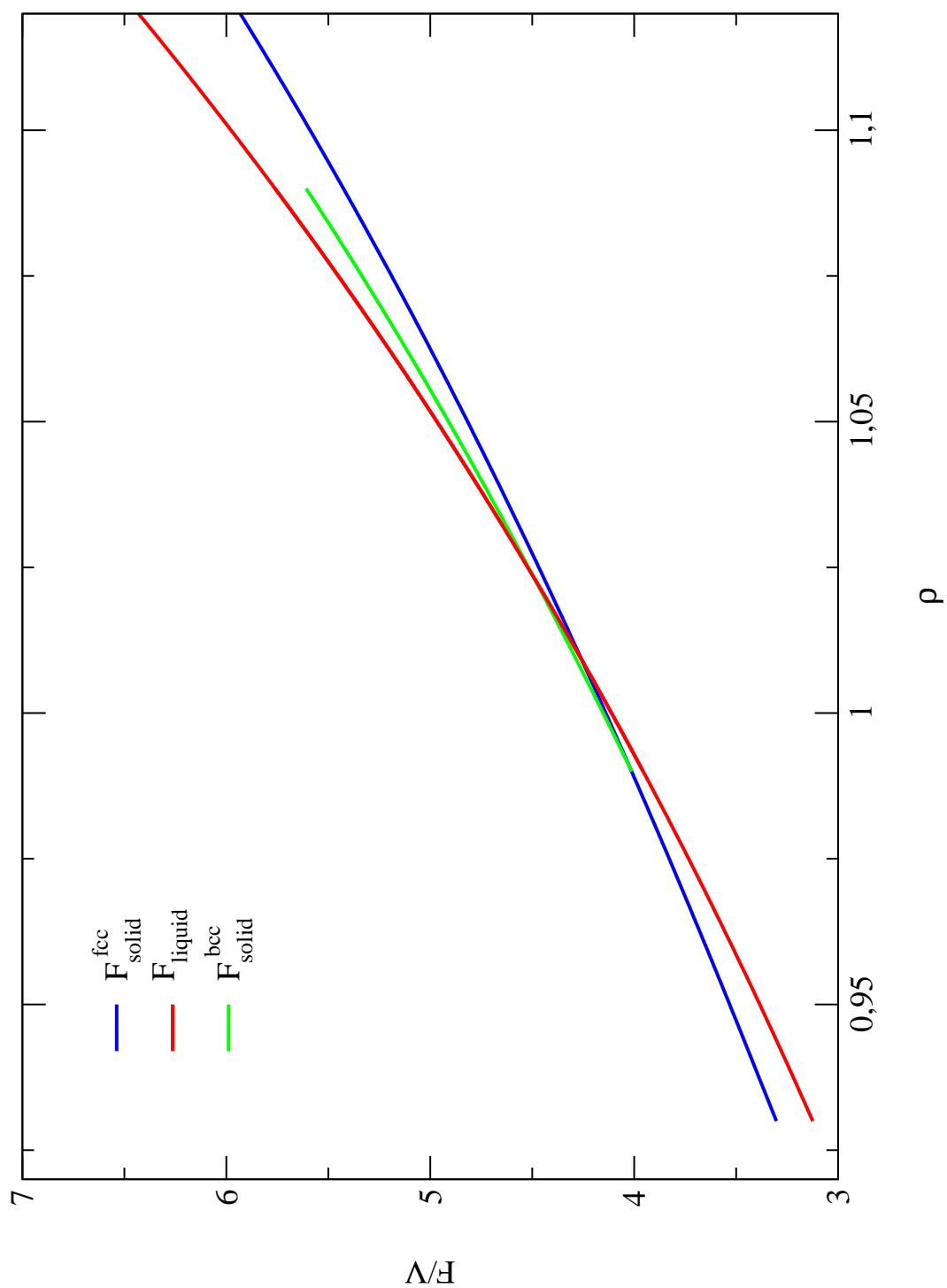


Abbildung 5.3: Freie Energie pro Volumen für die Flüssigkeit und für den Festkörper mit fcc- und bcc-Struktur, Percus-Yevick-Parametrisierung für $c_0^{(2)}$ und Druckgleichung für f

5.1.2 Extended MWDA

Die hier durchgeführten Rechnungen entsprechen der MWDA, wobei die Triplett-Korrelationsfunktion $c_0^{(3)}$ auch berücksichtigt wird. Für $c_0^{(2)}$ wurde nur die VW-Parametrisierung gewählt; $c_0^{(3)}$ wurde mit Hilfe der sog. AT1- und AT2-Näherung aus $c_0^{(2)}$ berechnet (siehe Anhang A). Für die beiden Skalierungsfunktionen $\phi(x, y)$ und $\theta(x, y)$ wurde $\phi = y$ und $\theta = x$ gewählt. Der zeitliche Aufwand der Rechnungen ist hier wesentlich höher als bei der einfachen MWDA: Berücksichtigt man im reziproken Gitter eines fcc-Kristalls 36 Schalen, so ist in Gleichung 3.90 über 9153 verschiedene Triplets zu summieren.

Auch hier liegt die freie Energie des bcc-Kristalls stets höher als die des fcc-Kristalls, wie auch in den Abbildungen 5.4 und 5.5 ersichtlich ist. Die folgenden Koexistenzdichten und freien Energiekurven wurden für 36 Schalen und 9153 Triplets für das fcc-Gitter und für 36 Schalen und 13777 Triplets für das bcc-Gitter berechnet.

Parametrisierung	Näherung	Gitter	ρ_l	ρ_s
Verlet-Weis	AT1	fcc	0.925	1.010
Verlet-Weis	AT2	fcc	0.920	1.008
Verlet-Weis	AT1	bcc	0.969	1.020
Verlet-Weis	AT2	bcc	0.967	1.020

Tabelle 5.3: Koexistenzdichten beim Erstarrungsübergang harter Kugeln unter Berücksichtigung der direkten Triplett-Korrelationsfunktion [11]; Vergleich verschiedener Parametrisierungen der flüssigen Struktur und verschiedener Kristallgitter (Extended MWDA-Funktional für den Festkörper).

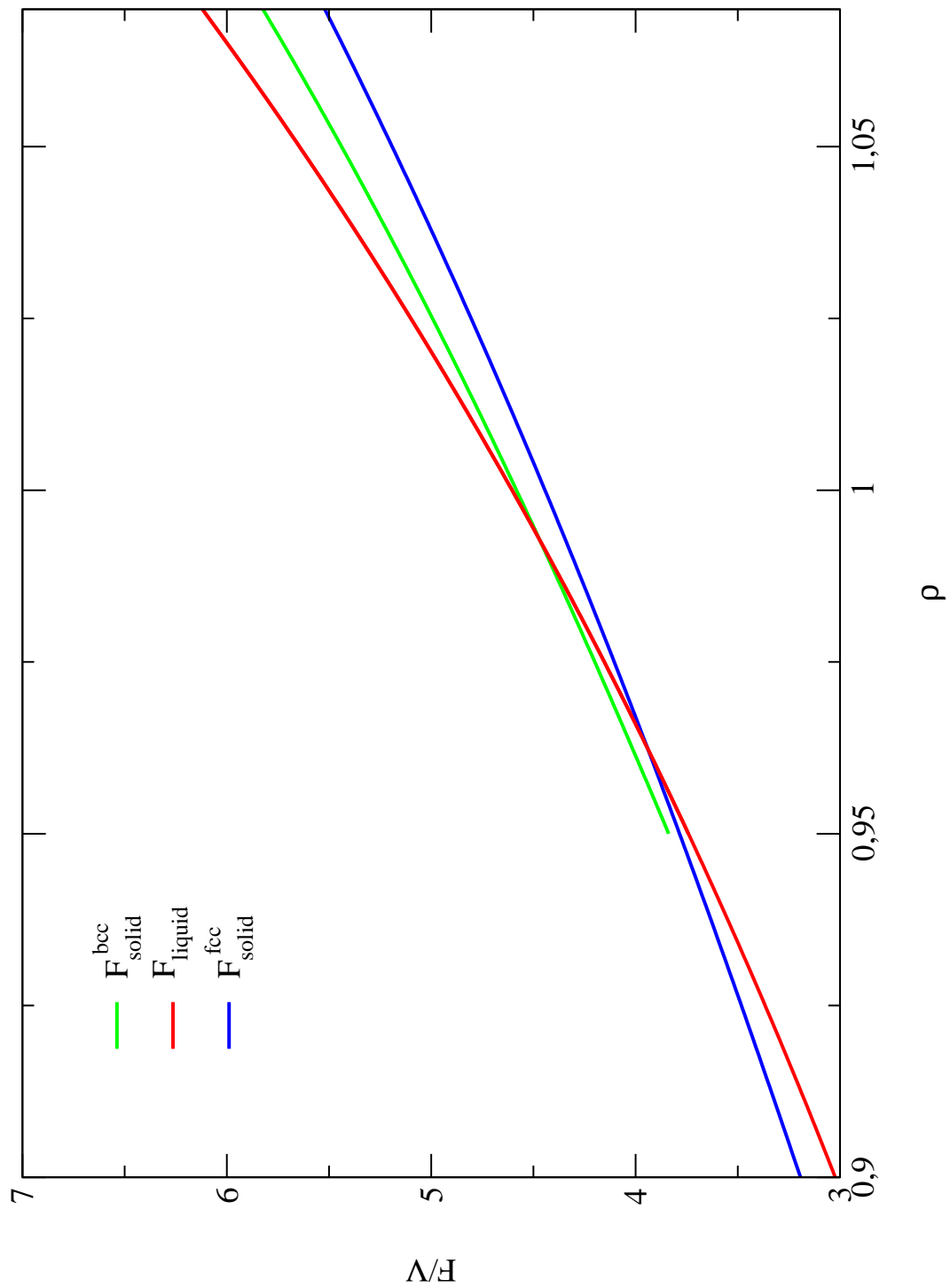


Abbildung 5.4: Freie Energie pro Volumen für die Flüssigkeit und den Festkörper, Verlet-Weis-Parametrisierung für $c_0^{(2)}$, AT1-Näherung für $c_0^{(3)}$, Carnahan-Starling-Zustandsgleichung für f

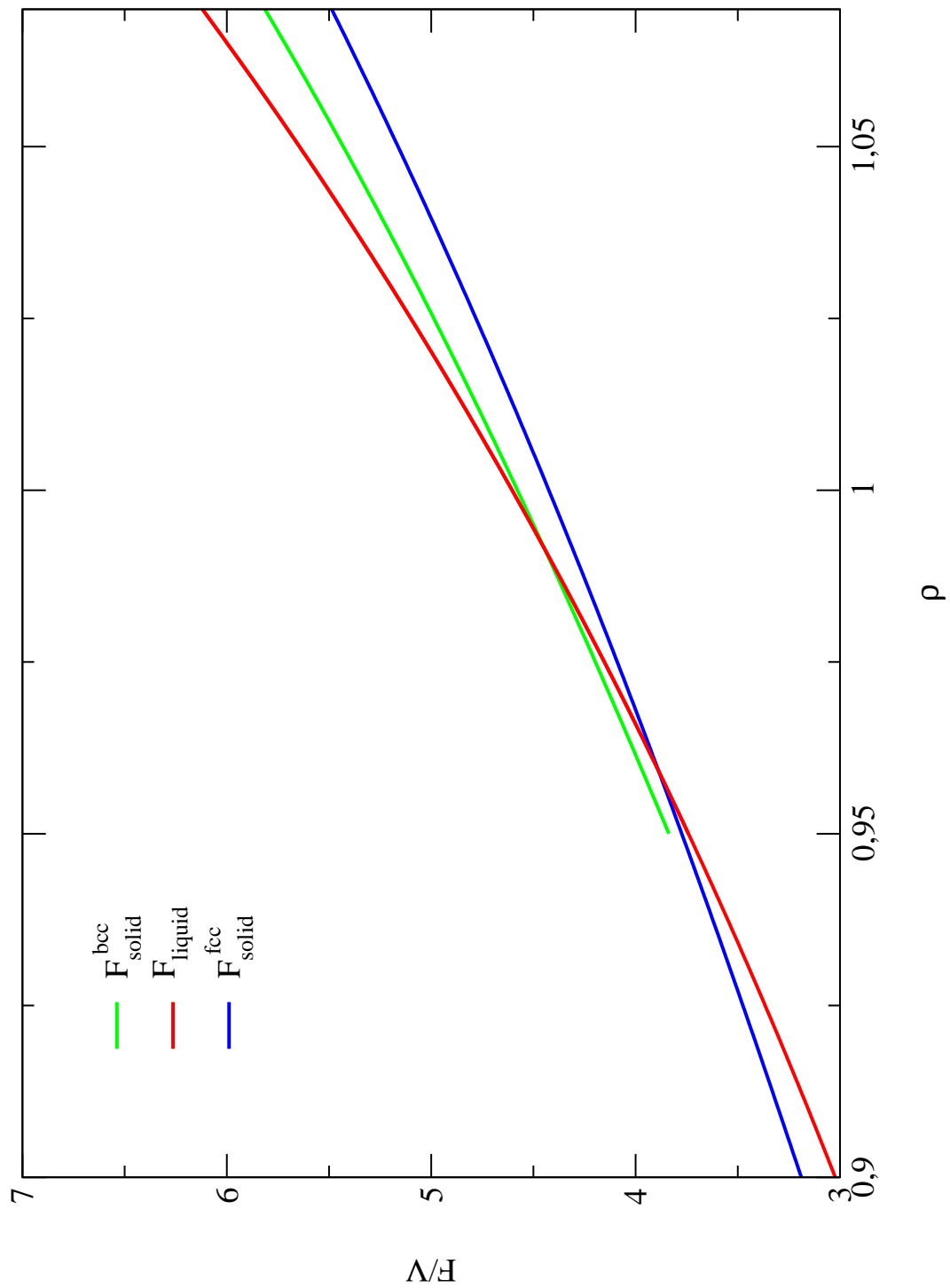


Abbildung 5.5: Freie Energie pro Volumen für die Flüssigkeit und den Festkörper, Verlet-Weis-Parametrisierung für $c_0^{(2)}$, AT2-Näherung für $c_0^{(3)}$, Carnahan-Starling-Zustandsgleichung für f

5.2 Zweikomponentenfall

Eine binäre Mischung kann in eine Vielzahl von Kristallstrukturen erstarren, in dieser Arbeit wurden nur drei Strukturen betrachtet: das ungeordnete fcc-Gitter sowie zwei geordnete Kristallgitter, die NaCl- und die CsCl-Struktur. Die Parameter einer binären Mischung aus harten Kugeln sind die Dichte ρ und das Verhältnis der beiden Kugeldurchmesser α . Für ungeordnete Gitter kommt die Konzentration der größeren Kugeln x und die Temperatur T hinzu.

5.2.1 NaCl-Struktur

Zur Berechnung des Phasendiagrammes wurde die freie Energie des Festkörpers auf einem regelmäßigen Intervall für ρ_s berechnet (typische Werte bei hohe Dichten $1.5 \leq \rho_s \leq 2.2$ und bei niedrigen Dichten $1.8 \leq \rho_s \leq 2.6$ mit jeweils einer Schrittweite von $\Delta\rho_s = 0.05$) und anschließend ein kubischer Spline durch diese Punkte gelegt. Danach wurde die freie Energie der flüssigen Phase mit $x = 1/2$ auf dem gleichen Intervall berechnet (da $x_{solid} \equiv 1/2$) und wieder ein kubischer Spline interpoliert. Mit Hilfe dieser beiden Splines wurden die Gleichungen 4.3 und 4.4 numerisch gelöst. Diese Prozedur wurde für jeden Wert von α wiederholt, um so ein α - ρ Phasendiagramm zu erhalten.

Der Festkörper mit NaCl-Struktur war im Bereich $0.07 \leq \alpha \leq 0.61$ stabil, für andere Werte von α wurde kein Minimum der freien Energie gefunden.

Für die folgenden Ergebnisse wurden 8467 Schalen in der Summe in Gleichung 3.70 berücksichtigt. Da es sich herausstellte, daß die Lokalisationsparameter für das NaCl-Gitter sehr klein werden, ist die Näherung 4.22 nicht mehr gerechtfertigt: die Gaußkurven, die die Dichte des Festkörpers beschreiben, überlappen stark. Für die Berechnung des idealen Anteils der freien Energie des Festkörpers wurde daher Gleichung 4.21 numerisch integriert.

α	γ_1	γ_2
0.07	11.1	146.0
0.10	11.3	115.9
0.15	11.4	95.7
0.20	11.0	86.9
0.25	10.3	82.7
0.30	9.5	80.8
0.35	8.8	80.2
0.40	8.2	80.8
0.45	7.7	82.7
0.50	7.4	86.8
0.60	7.4	117.6
0.61	7.5	126.8

Tabelle 5.4: Lokalisationsparameter für die NaCl-Struktur für die Koexistenzdichte des Festkörpers

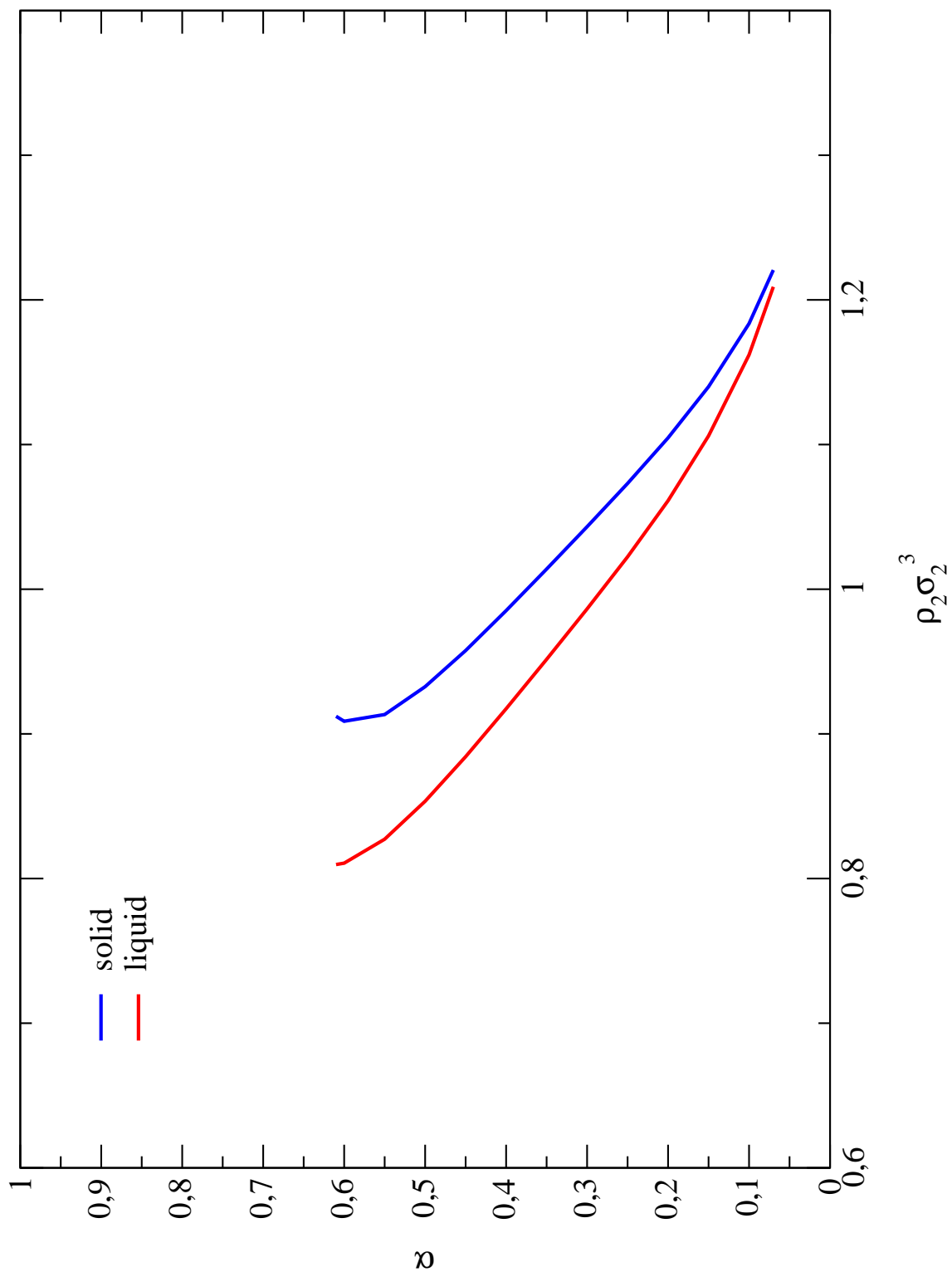


Abbildung 5.6: Phasendiagramm für die NaCl-Struktur einer binären Mischung harter Kugeln

5.2.2 CsCl-Struktur

Zur Berechnung des Phasendiagramms wurde die freie Energie des Festkörpers auf einem regelmäßigen Intervall für ρ_s berechnet ($1.3 \leq \rho_s \leq 2.0$, $\Delta\rho_s = 0.05$) und anschließend ein kubischer Spline durch diese Punkte gelegt. Danach wurde die freie Energie der flüssigen Phase mit $x = 1/2$ auf dem gleichen Intervall berechnet und wieder ein kubischer Spline interpoliert. Mit Hilfe dieser beiden Splines wurden die Gleichungen 4.3 und 4.4 numerisch gelöst. Diese Prozedur wurde für jeden Wert von α wiederholt, um so ein α - ρ Phasendiagramm zu erhalten.

Der Festkörper mit CsCl-Struktur war im Bereich $0.64 \leq \alpha \leq 0.86$ stabil, außerhalb dieses Intervalles wurde kein Minimum der freien Energie gefunden.

Für die folgenden Ergebnisse wurden in der Summe in Gleichung 3.70 11238 Schalen berücksichtigt.

α	γ_1	γ_2
0.64	371.7	850.0
0.65	337.5	855.9
0.70	82.6	491.3
0.75	68.5	367.7
0.80	74.9	298.2
0.85	92.2	272.0
0.86	100.4	289.1

Tabelle 5.5: Lokalisationsparameter für die CsCl-Struktur für die Koexistenzdichte des Festkörpers

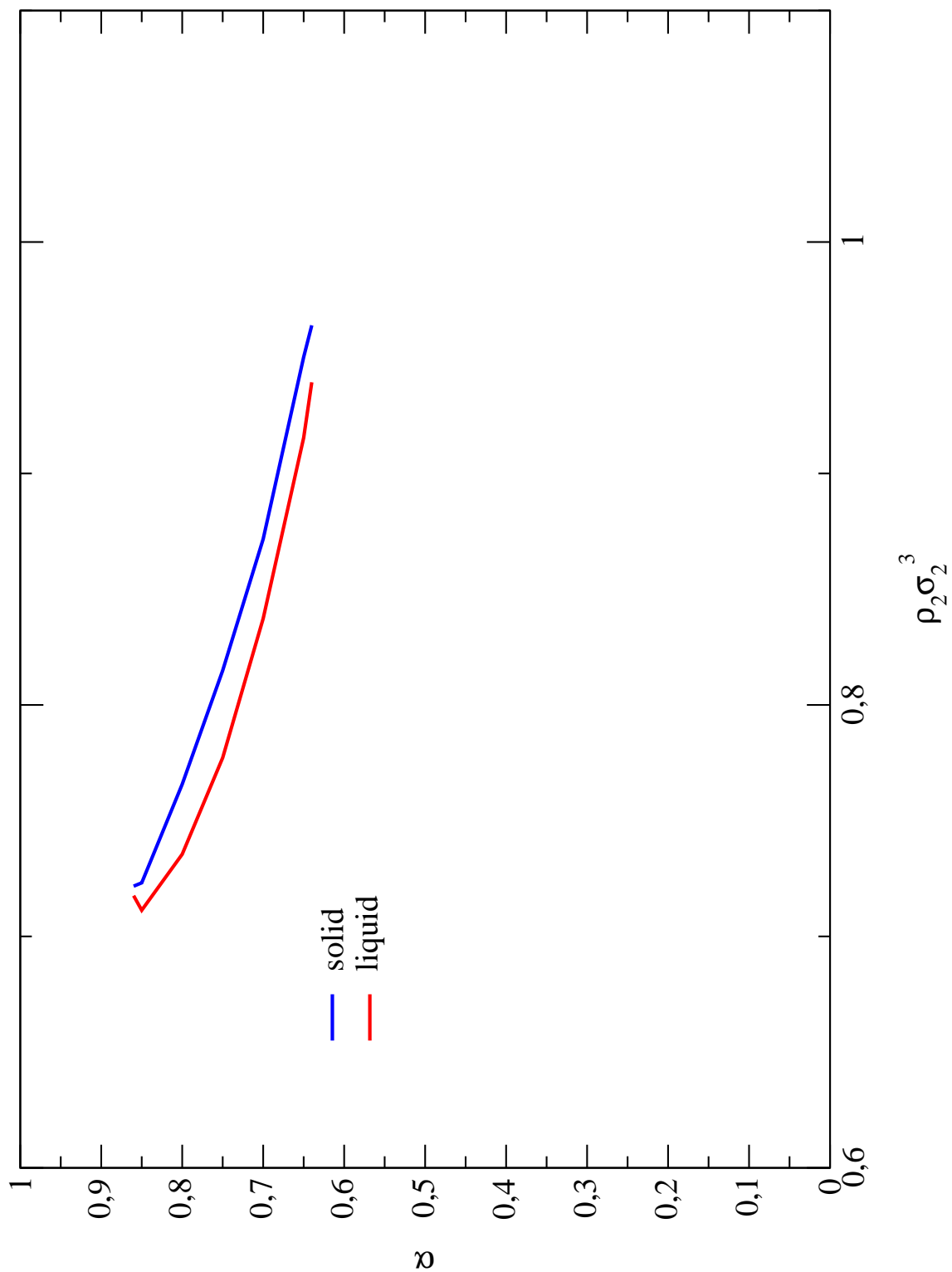


Abbildung 5.7: Phasendiagramm für die CsCl-Struktur einer binären Mischung harter Kugeln

5.2.3 Ungeordnetes fcc-Gitter

Um das Phasengleichgewicht für das ungeordnete fcc-Gitter berechnen zu können, wurde die freie Enthalpie pro Teilchen g für den Festkörper und die Flüssigkeit im Bereich $0 \leq x \leq 1$ berechnet und, wie in den vorigen Fällen, je ein Spline durch die berechneten Punkte gelegt, um die Gleichungen 4.6 und 4.7 numerisch lösen zu können und so die Koexistenzkonzentrationen zu berechnen. Durch Variation der Temperatur wurde somit ein T - x -Phasendiagramm für konstanten Druck P_0 erstellt. Alle folgenden Phasendiagramme wurden für den Druck $P_0 = 1(k_B/\sigma_2^3)K$ erstellt, in der Summe in 3.70 wurden 80 Schalen berücksichtigt, und für die Splines wurden jeweils 26 Punkte als Stützpunkte herangezogen. Der Einfluß der Zahl der verwendeten Stützpunkte zur Berechnung der Splines war überraschend groß (vgl. Abbildung 5.8).

Für $\alpha = 0.95$ erhält man ein Phasendiagramm einer idealen Mischung, für $\alpha = 0.9$ und $\alpha = 0.88$ bilden sich jeweils Azeotrope aus. Der Festkörper ist bis zu einem Bereich von $\alpha = 0.76$ stabil [13].

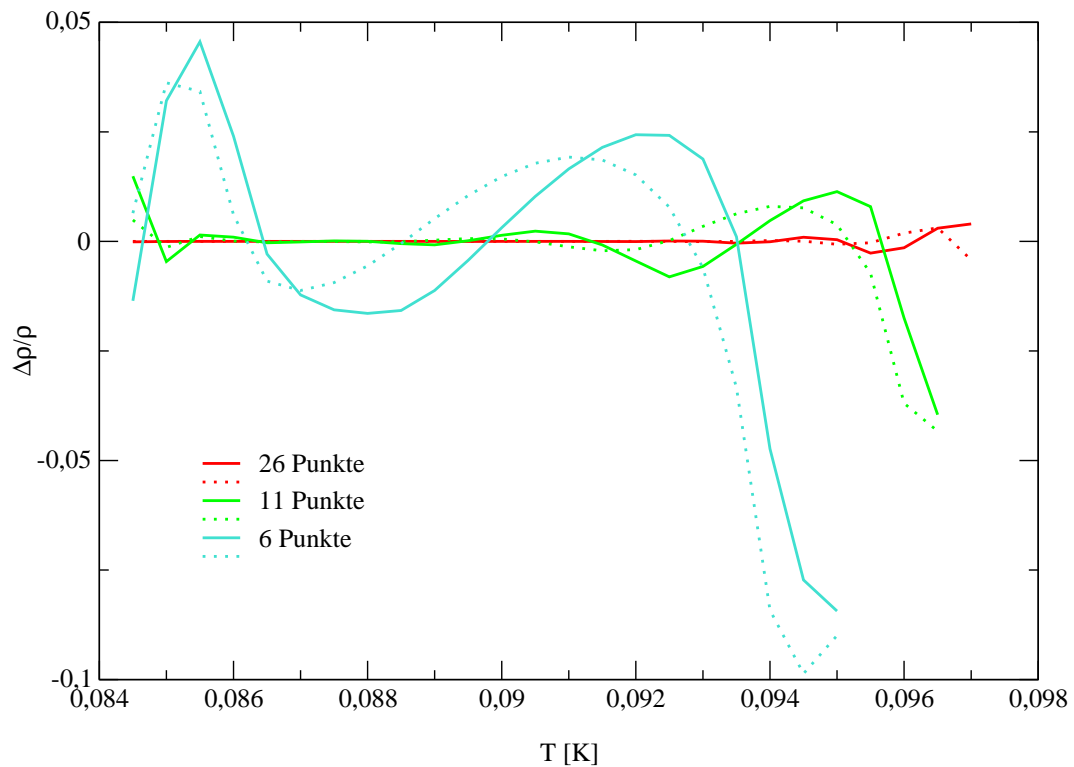


Abbildung 5.8: Relativer Fehler der berechneten Koexistenzkonzentrationen für verschiedene Anzahl von Stützpunkten für den Spline zur Beschreibung der freien Enthalpie g (durchgezogene Linien für ρ_s , punktierte Linien für ρ_f). Das Verhältnis der beiden Kugeldurchmesser ist $\alpha = 0.95$, der Referenzspline wurde mit 51 Punkten berechnet, es wurden 169 Schalen im reziproken Gitter berücksichtigt.

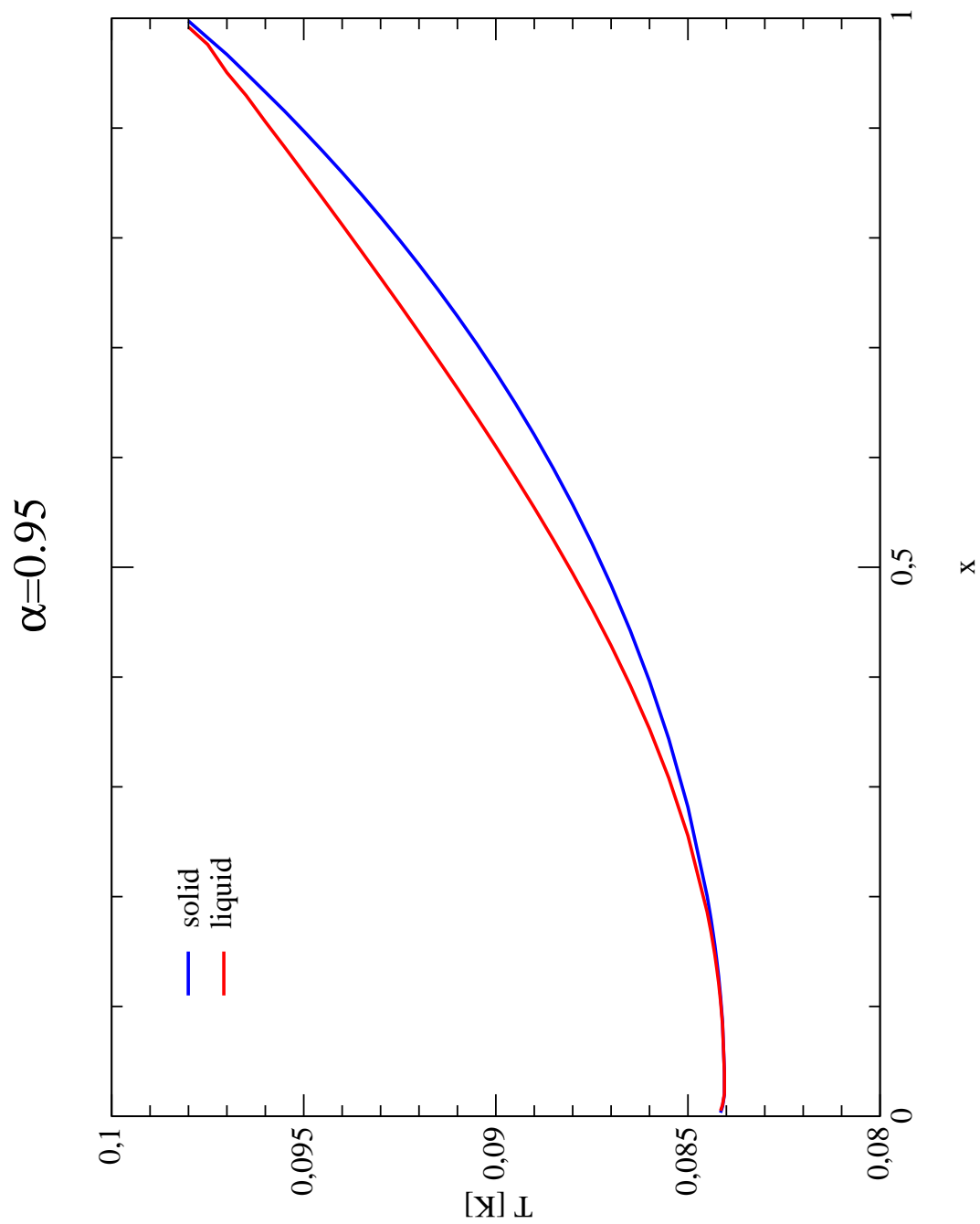


Abbildung 5.9: T - x Phasendiagramm für ein ungeordnetes fcc-Gitter mit $\alpha = 0.95$ ('ideale Mischung')

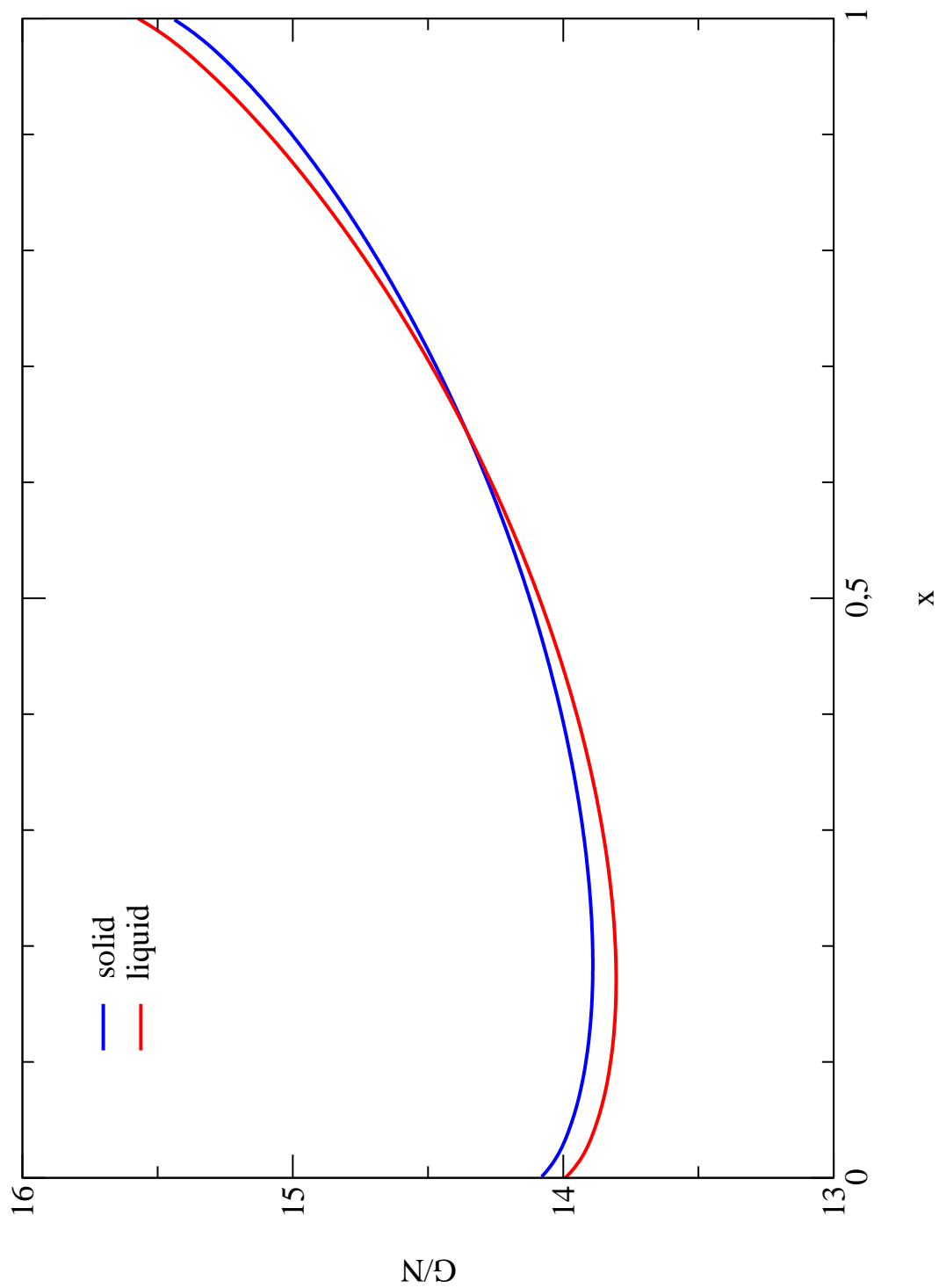


Abbildung 5.10: Typische freie Enthalpie pro Teilchen als Funktion der Konzentration x für ein ungeordnetes fcc-Gitter, $\alpha = 0.95$, $T = 0.09K$ ('ideale Mischung')

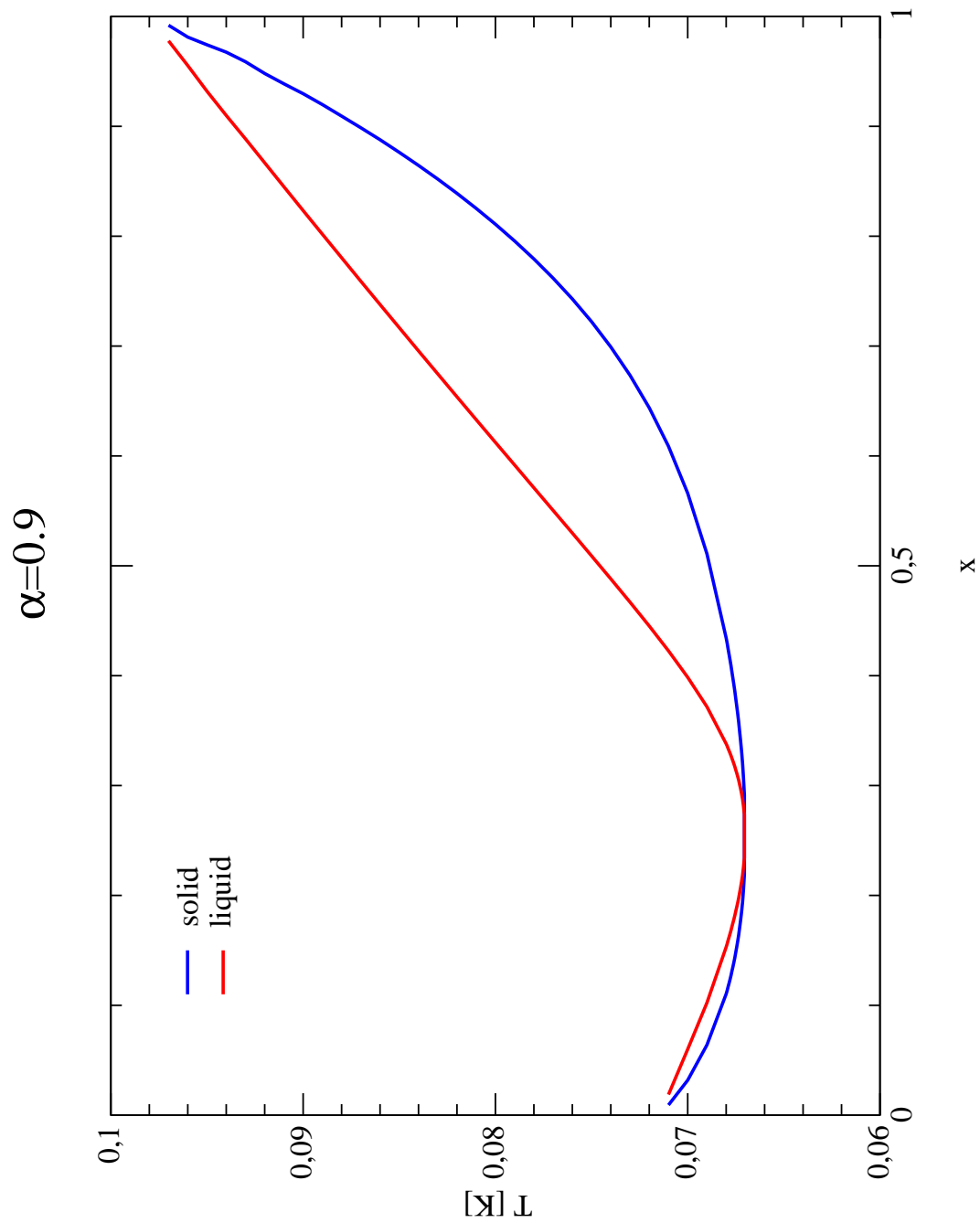


Abbildung 5.11: T - x Phasendiagramm für ein ungeordnetes fcc-Gitter mit $\alpha = 0,9$ (Azeotrop)

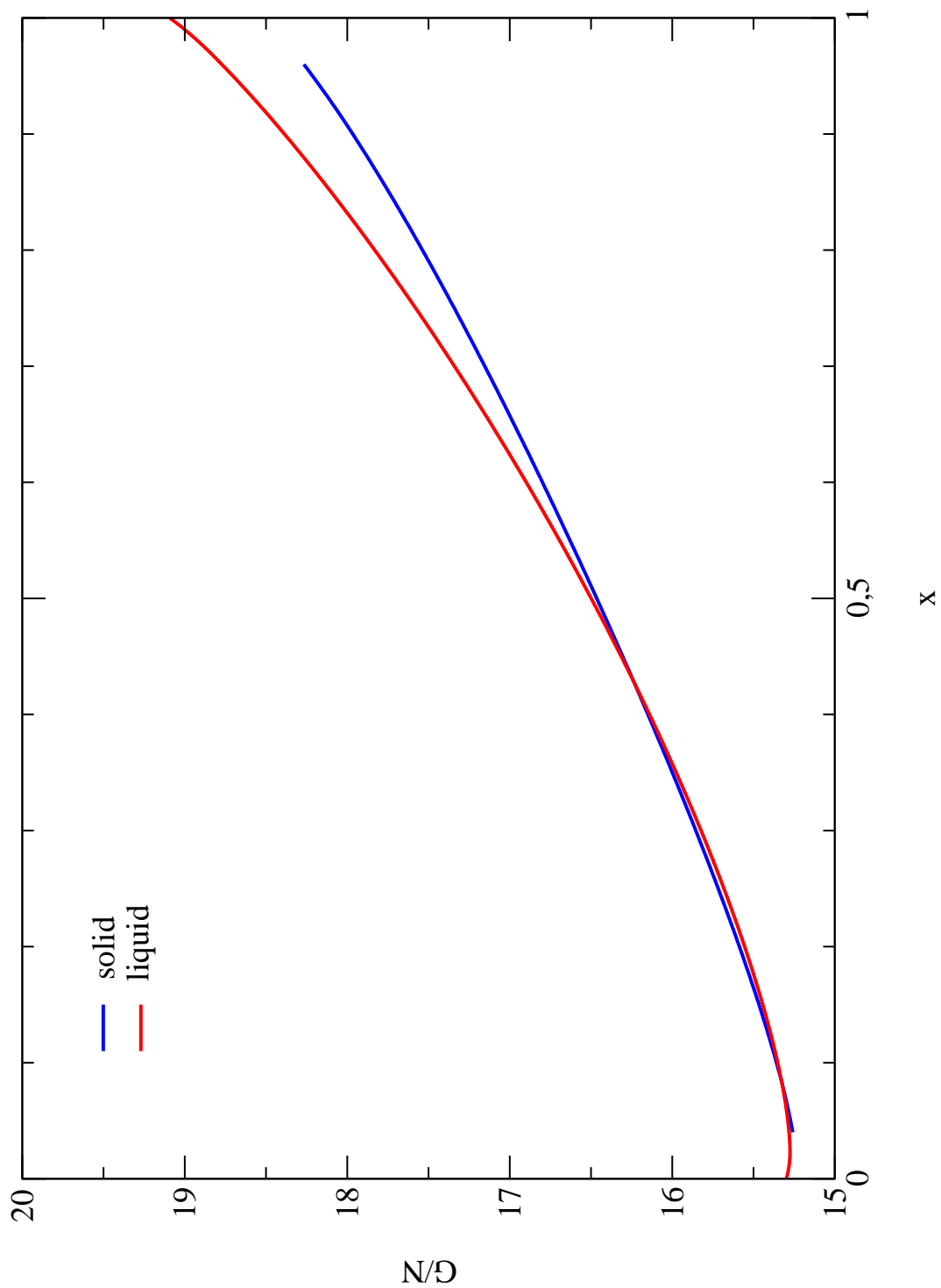


Abbildung 5.12: Typische freie Enthalpie pro Teilchen als Funktion der Konzentration x für ein ungeordnetes fcc-Gitter, $\alpha = 0.9$, $T = 0.069K$ (Azeotrop)

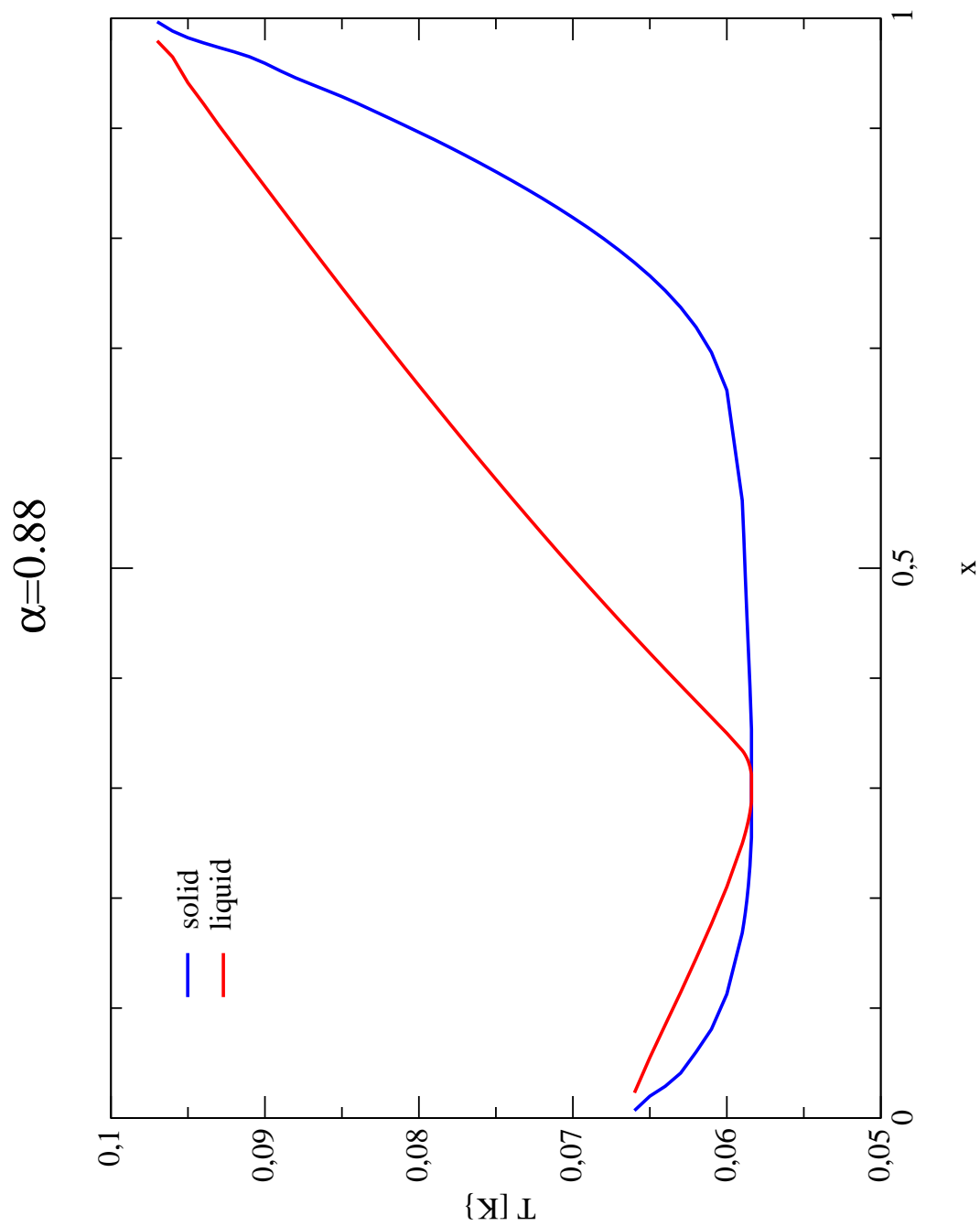


Abbildung 5.13: T - x Phasendiagramm für ein ungeordnetes fcc-Gitter mit $\alpha = 0.88$ (Azeotrop)

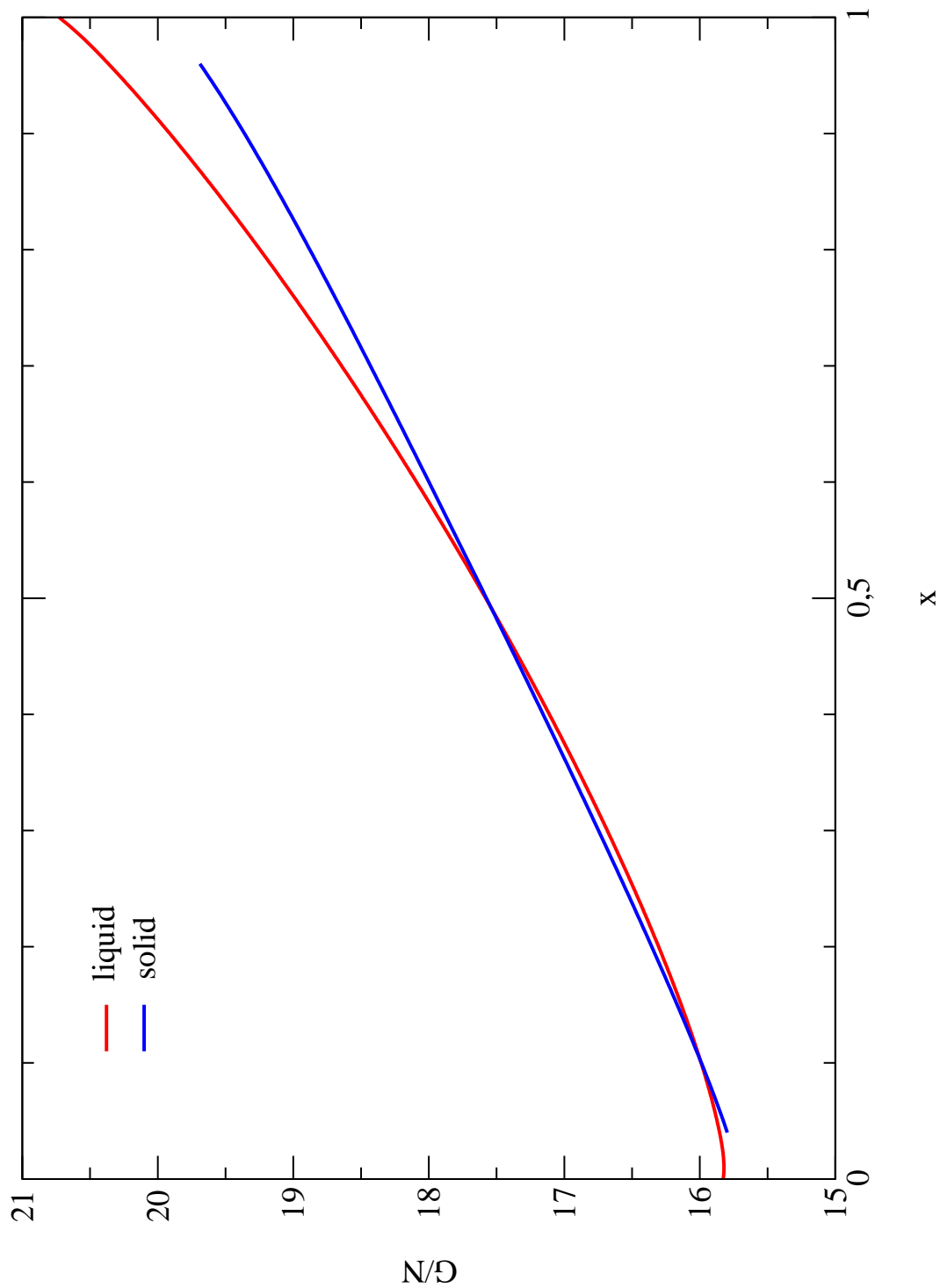


Abbildung 5.14: Typische freie Enthalpie pro Teilchen als Funktion der Konzentration x für ein ungeordnetes fcc-Gitter, $\alpha = 0.88$, $T = 0.062K$ (Azeotrop)

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Erstarrungsverhalten harter Kugeln und ihrer binären Mischungen studiert, die zugrundeliegenden Konzepte der Statistischen Mechanik sind die klassische Flüssigkeitstheorie und die klassische Dichtefunktionaltheorie. Zur Beschreibung der homogenen flüssigen Phase wurde die Percus-Yevick- und die Verlet-Weis-Näherung (Korrelationsfunktionen und Thermodynamik) verwendet. Die Dichtefunktionalmethoden sind *weighted density approximations* und darauf aufbauende Konzepte (modified weighted density approximation – MWDA, extended weighted density approximation). Die Einteilchendichte des Festkörpers wurde durch Gaußkurven parametrisiert, die auf den Gitterplätzen des Kristallgitters lokalisiert sind.

6.1 Einkomponentenfall

Im Einkomponentenfall wurden drei Kristallstrukturen verglichen, das sc-Gitter, das bcc-Gitter, und das fcc-Gitter. Während sie sc-Struktur thermodynamisch instabil ist (die freie Energie hat kein Minimum bezüglich der hier verwendeten Parametrisierung für die Einteilchendichte), sind das bcc- und das fcc-Gitter stabile Strukturen. Die genaue Analyse zeigt, daß, aufgrund der niedrigeren freien Energie, die fcc-Struktur stabiler ist als die bcc-Struktur. Die Koexistenzdichten wurden mit Ergebnissen aus Computersimulationen verglichen; die Berücksichtigung von Triplett-Korrelationsfunktionen führt zum gleichen qualitativen Verhalten, die Übereinstimmungen mit den Computersimulationen sind jedoch besser.

6.2 Zweikomponentenfall

Das Erstarrungsverhalten einer binären Mischung harter Kugeln (Größenverhältnis der Kugeln $\alpha = \sigma_1/\sigma_2 \leq 1$) ist wesentlich vielfältiger. In dieser Arbeit wurden lediglich das ungeordnete fcc-Gitter sowie die NaCl- und die CsCl-Struktur (zwei geordnete Kristallgitter) berücksichtigt. Die Struktur der homogenen Flüssigkeit wurde mit Hilfe der Percus-Yevick-Closure berechnet und das Funktional der freien Energie wurde im Rahmen der MWDA berechnet.

Die ungeordnete fcc-Struktur ist im Bereich $0.76 < \alpha < 1$ mechanisch stabil, die CsCl-Struktur im Bereich $0.64 < \alpha < 0.86$ und die NaCl-Struktur für $0.07 < \alpha < 0.61$. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der maximalen Packungsdichte für die betrachtete Kristallstruktur in Abhängigkeit von α für die drei Strukturen qualitativ erklärt werden:

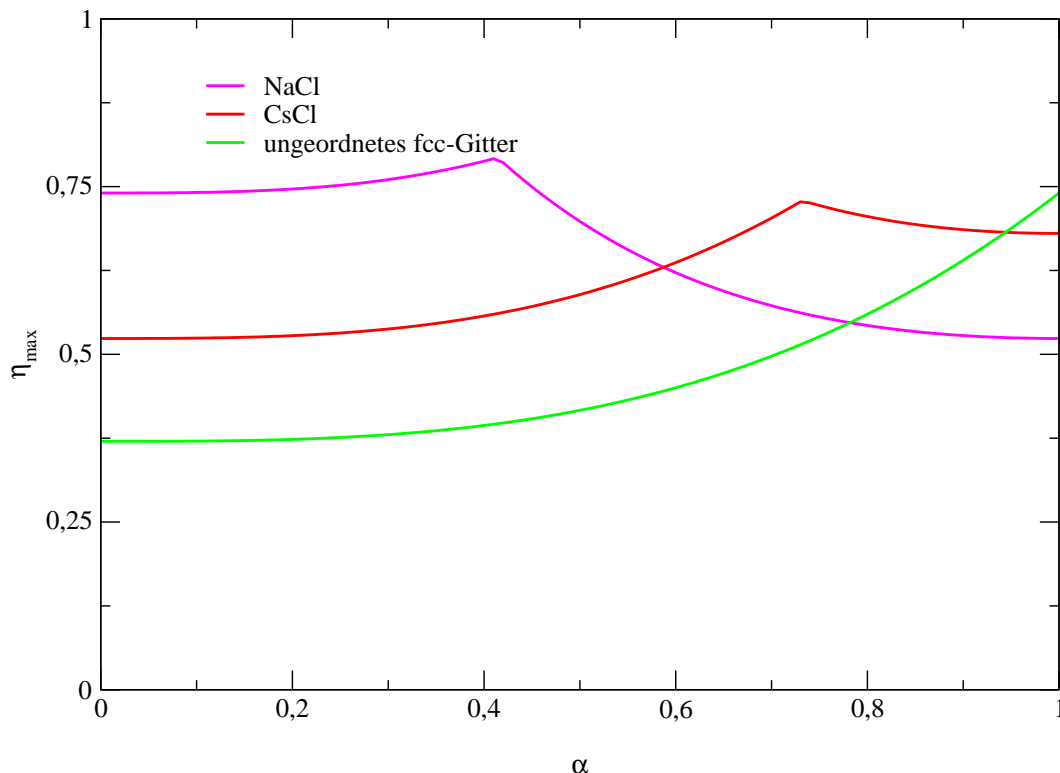


Abbildung 6.1: Maximale Packungsdichten für die NaCl-Struktur, die CsCl-Struktur und das ungeordnete fcc-Gitter ($x = 1/2$) als Funktionen des Größenverhältnisses α .

Es ist nicht überraschend, daß ein Festkörper in der NaCl-Struktur für $\alpha \rightarrow 1$ nicht stabil sein kann, da das Gitter dann zu einem sc-Gitter wird, das mechanisch instabil ist. Die Instabilität der CsCl-Struktur für $\alpha \rightarrow 1$ ist allerdings auf den ersten Blick

erstaunlich, da das Gitter in diesem Grenzwert zu einem fcc-Gitter wird, das im reinen Einkomponentenfall stabil ist. Diese Instabilität kann durch den Beitrag $[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$ zur freien Energie der Flüssigkeit erklärt werden, der für den geordneten Kristall fehlt und für $x = 1/2$ negativ ist. Dieser Effekt wird für kleinere Werte von α , von der höheren möglichen Packungsdichte neutralisiert.

Für die Phasendiagramme des ungeordneten fcc-Gitters sind zwei Effekte maßgeblich für den Verlauf der Koexistenzkurven verantwortlich: der *Packungseffekt* und der *size disparity effect*.

Der *Packungseffekt* hängt mit der Änderung der Packungsdichte bei Variation der Konzentration zusammen: Wird x , beginnend von 0 weg, erhöht, so steigt die Packungsdichte, da größere durch kleinere Kugeln ersetzt werden, was die thermodynamische Stabilität des Festkörpers erhöht. Wenn andererseits die Konzentration von 1 beginnend erniedrigt wird, sinkt die Packungsdichte, was die Flüssigkeit stabilisiert. Das führt zu der Tendenz, daß die Konzentration der größeren Kugeln im Festkörper stets größer ist, als die in der Flüssigkeit und die Konzentrations-Koexistenzkurven im $T - x$ -Diagramm somit eine positive Steigung aufweisen.

Der *size disparity effect* rührt von dem Beitrag $[x(1 - x)(\sigma_1 - \sigma_2)^2]$ zur Entropie der Flüssigkeit her [13], der die Flüssigkeit je nach Größenunterschied der beiden Kugeln stabilisiert und zu negativen Steigungen der Konzentrations-Koexistenzkurven im $T - x$ -Diagramm führt.

Wenn der Größenunterschied zwischen den beiden Kugeln klein ist, dominiert der Packungseffekt und führt zu einem Phasendiagramm einer idealen Mischung (vgl. Abbildung 5.9), wenn der Unterschied größer wird, führt der *size disparity effect* zu einer negativen Steigung der Koexistenzkurven bei $x = 0$, was zu azeotropen Phasendiagrammen führt (vgl. Abbildungen 5.11 und 5.13).

Danksagung

Während meiner Diplomarbeit wurde ich von vielen Leuten unterstützt, denen ich an dieser Stelle danken möchte: meinem Betreuer Gerhard Kahl, der mir stets mit seinem Fachwissen zur Seite stand; meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben; meiner Schwester Irene; Andreas Lang, von dem ich viele wichtige Programmteile übernommen habe; Sabine Leroch, Elisabeth Schöll-Paschinger und Hans Renezeder für die fruchtbaren Diskussionen; Alexander Khein und Alan Denton für die Beantwortung meiner Fragen und ganz besonders meiner Freundin Iris für Verständnis und Aufmunterung während dieses Jahres.

Anhang A

Berechnung von $c_0^{(3)}$

Da die direkte Dreiteilchen-Korrelationsfunktion nicht unmittelbar aus der PY- oder der VW-Näherung folgt, muß auch diese durch eine separate Näherung bestimmt werden. Die Grundlage der hier verwendeten Approximation ist ein symmetrischer Ansatz für $c_0^{(3)}$ ([16]):

$$c_0^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \rho) = t(\mathbf{r}_1)t(\mathbf{r}_2)t(\mathbf{r}_3), \quad (\text{A.1})$$

wobei $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 = \mathbf{0}$. Die Näherung für $c_0^{(3)}$ muß folgende Bedingung (Summenregel) erfüllen:

$$\int d\mathbf{r}_3 c_0^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \rho) = \frac{\partial}{\partial \rho} c_0^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \rho), \quad (\text{A.2})$$

was im Fourier-Raum

$$c_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{0}; \rho) = \frac{\partial}{\partial \rho} c_0^{(2)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; 0) \quad (\text{A.3})$$

entspricht. Ein einfacher Ansatz für die Fourier-Transformation von $c_0^{(3)}$ ist

$$3c_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = A(\rho) [W(\mathbf{q}_1)W(\mathbf{q}_2) + W(\mathbf{q}_2)W(\mathbf{q}_3) + W(\mathbf{q}_3)W(\mathbf{q}_1)]. \quad (\text{A.4})$$

Gleichung A.3 liefert dann

$$A(\rho) = c_0^{(2)}(\mathbf{q} = \mathbf{0}) \quad (\text{A.5})$$

$$W(\mathbf{q}; \rho) = -1 + \sqrt{1 + 3C'(\mathbf{q}; \rho)} \quad (\text{A.6})$$

$$C'(\mathbf{q}; \rho) = \frac{c_0^{(2)'}(\mathbf{q}; \rho)}{c_0^{(2)'}(\mathbf{0}; \rho)}, \quad (\text{A.7})$$

wobei der Strich für die Ableitung nach ρ steht. Diese Näherung wurde in der Arbeit mit *AT1* bezeichnet.

Ein anderer möglicher Ansatz ist

$$6c_0^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \rho) = W(\mathbf{q}_1) \left(c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_2) + c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_3) \right) + W(\mathbf{q}_2) \left(c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_3) + c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_1) \right) + W(\mathbf{q}_3) \left(c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_1) + c_0^{(2)'}(\mathbf{q}_2) \right). \quad (\text{A.8})$$

Aus Gleichung A.3 folgt in diesem Fall

$$W(\mathbf{q}; \rho) = \frac{2c_0^{(2)'}(\mathbf{q}; \rho)}{c_0^{(2)'}(\mathbf{q}; \rho) + c_0^{(2)'}(\mathbf{q} = \mathbf{0}; \rho)}. \quad (\text{A.9})$$

Diese Näherung wurde in der Arbeit mit *AT2* gekennzeichnet.

Anhang B

Strukturelle und thermodynamische Größen für eine Mischung aus harten Kugeln

Für eine Mischung aus harten Kugeln mit m Komponenten (Durchmesser $\sigma_i, i = 1 \dots m$) erhält man unter Verwendung der PY-Closure für die Fourier-Transformierte der direkten Korrelationsfunktion, $\tilde{c}_{ij}(k)$, [17] [18]

$$-\tilde{c}_{ij}(k) = f_1 + f_2, \quad (\text{B.1})$$

wobei

$$f_1 = \frac{\pi}{12k^3(\eta-1)^4} \left\{ [k(\sigma_i - \sigma_j) \cos(k\nu_{ij}) + 2 \sin(k\sigma_{ij})] \left\{ 12(\eta-1)^2 \pi \sigma_i \xi_2 \right. \right. \\ \left. \left. + 6(\eta-1) \sigma_i^2 \pi (2\xi_1(\eta-1) - \pi \xi_2^2) + \pi \sigma_i^3 [4\rho(\eta-1)^2 - 4\pi \xi_1 \xi_2(\eta-1) + \pi^2 \xi_2^3] \right\} \right. \\ \left. + 24(\eta-1)^3 [k(\sigma_i + \sigma_j) \cos(k\nu_{ij}) - \sin(k\sigma_{ij})] \right\}$$

$$f_2 = \frac{4\pi}{k} \left\{ a_{ij} \left[\nu_{ij} \cos(k\nu_{ij}) - \sigma_{ij} \cos(k\sigma_{ij}) - \frac{\sin(k\nu_{ij}) - \sin(k\sigma_{ij})}{k} \right] \right. \\ \left. + b_{ij} \left[\nu_{ij}^2 \cos(k\nu_{ij}) - \sigma_{ij}^2 \cos(k\sigma_{ij}) - \frac{2\nu_{ij} \sin(k\nu_{ij}) - 2\sigma_{ij} \sin(k\sigma_{ij})}{k} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2 \cos(k\nu_{ij}) - 2 \cos(k\sigma_{ij})}{k^2} \right] + d_{ij} \left[\nu_{ij}^3 \cos(k\nu_{ij}) - \sigma_{ij}^3 \cos(k\sigma_{ij}) \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{3\nu_{ij}^2 \sin(k\nu_{ij}) - 3\sigma_{ij}^2 \sin(k\sigma_{ij})}{k} - \frac{6\nu_{ij} \cos(k\nu_{ij}) - 6\sigma_{ij} \cos(k\sigma_{ij})}{k^2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{6 \sin(k\nu_{ij}) - 6 \sin(k\sigma_{ij})}{k^3} \right] + f_{ij} \left[\nu_{ij}^5 \cos(k\nu_{ij}) - \sigma_{ij}^5 \cos(k\sigma_{ij}) \right. \right.$$

$$\left. \begin{aligned} & - \frac{5\nu_{ij}^4 \sin(k\nu_{ij}) - 5\sigma_{ij}^4 \sin(k\sigma_{ij})}{k} - \frac{5\nu_{ij}^3 \cos(k\nu_{ij})}{16k^2} \\ & + \frac{5\sigma_{ij}^3 \cos(k\sigma_{ij})}{16k^2} + \frac{60\nu_{ij}^2 \sin(k\nu_{ij}) - 60\sigma_{ij}^2 \sin(k\sigma_{ij})}{k^3} \\ & + \frac{120\nu_{ij} \cos(k\nu_{ij}) - 120\sigma_{ij} \cos(k\sigma_{ij})}{k^4} - \frac{120 \sin(k\nu_{ij}) - 120 \sin(k\sigma_{ij})}{k^5} \end{aligned} \right\}$$

und

$$\begin{aligned} a_{ij} &= -\frac{\pi}{16} (\sigma_i - \sigma_j)^2 \left[(\sigma_i + \sigma_j)^2 \frac{a}{4} + (\sigma_i + \sigma_j)b + \frac{\xi_2}{(1-\eta)^2} \right] \\ b_{ij} &= \frac{\pi}{4} \left[\frac{\sigma_j^3 + \sigma_i^3}{3} a + (\sigma_i^2 + \sigma_j^2)^2 b + (\sigma_i + \sigma_j) \frac{\xi_2}{(1-\eta)^2} \right] \\ d_{ij} &= -\frac{\pi}{4} \left[\frac{1}{2} (\sigma_j^2 + \sigma_i^2) a + (\sigma_i + \sigma_j)b + \frac{\xi_2}{(1-\eta)^2} \right] \\ f_{ij} &= \frac{\pi}{12} a, \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{\rho}{(1-\eta)^2} + \frac{\pi^2 \xi_2^3}{4(1-\eta)^4} + \frac{\xi_1 \xi_2 \pi}{(1-\eta)^3} \right) \\ b &= \left(\frac{\xi_1}{(1-\eta)^2} + \frac{\xi_2^2 \pi}{2(1-\eta)^3} \right) \\ \sigma_{ij} &= (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ \nu_{ij} &= (\sigma_j - \sigma_i)/2 \\ \xi_1 &= \sum_{i=1}^m \rho_i \sigma_i \\ \xi_2 &= \sum_{i=1}^m \rho_i \sigma_i^2 \end{aligned}$$

und für die Kompressibilität Z [19]

$$Z^c = \frac{(1 + \eta + \eta^2) - 3\eta(y_1 + y_2\eta)}{(1-\eta)^3} \quad (\text{B.2})$$

$$Z^p = Z^c - \frac{3\eta^2 y_3}{(1-\eta)^3}, \quad (\text{B.3})$$

wobei y_1 , y_2 und y_3 als

$$y_1 = \sum_{j>i=1}^m \Delta_{ij} (\sigma_i + \sigma_j) (\sigma_i \sigma_j)^{-1/2} \quad (\text{B.4})$$

$$y_2 = \sum_{j<i=1}^m \Delta_{ij} \sum_{k=1}^m \left(\frac{\eta_k}{\eta} \right) \frac{(\sigma_i \sigma_j)^{1/2}}{\sigma_k} \quad (\text{B.5})$$

$$y_3 = \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{\eta_i}{\eta} \right)^{2/3} x_i^{1/3} \right]^3 \quad (\text{B.6})$$

definiert sind und Δ_{ij} als

$$\Delta_{ij} = \frac{(\eta_i \eta_j)^{1/2} (\sigma_i - \sigma_j)^2}{\eta \sigma_i \sigma_j} (x_i x_j)^{1/2}. \quad (\text{B.7})$$

Analog zum Einkomponentenfall läßt sich eine semiempirische Zustandsgleichung herleiten [20], die Ergebnisse aus Computersimulationen sehr gut zu reproduzieren vermag:

$$\begin{aligned} Z^{cp} &= \frac{2}{3} Z^c + \frac{1}{3} Z^p \\ &= \frac{(1 + \eta + \eta^2) - 3\eta(y_1 + \eta y_2) - \eta^3 y_3}{(1 - \eta)^3}. \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Die daraus resultierenden Ergebnisse für die Exzeß-Entropie S^E , die Exzeß-Enthalpie G^E und die freie Exzeß-Energie F^E sind [20]:

$$-S^E/Nk_B = \beta F^E/N - \ln Z \quad (\text{B.9})$$

$$\beta G^E/N = Z - 1 - S^E/Nk_B \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} \beta F^E/N &= -\frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + \frac{3y_2 + 2y_3}{1 - \eta} \\ &\quad + \frac{3(1 - y_1 - y_2 - \frac{1}{3}y_3)}{2(1 - \eta)^2} + (y_3 - 1) \ln(1 - \eta). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Tabellenverzeichnis

5.1	<i>Vergleich von Rechenzeiten (Alpha-Rechner mit 600MHz) und berechneten Koexistenzdichten für unterschiedliche Schalenanzahl im reziproken Gitter (VW+CS für die Flüssigkeit, fcc-Gitter für den Festkörper)</i>	36
5.2	<i>Koexistenzdichten beim Erstarrungsübergang harter Kugeln; Vergleich verschiedener Parametrisierungen der flüssigen Struktur und verschiedener Kristallgitter (MWDA-Funktional für den Festkörper). 'Intervall' gibt die Abstände der ρ-Werte an, für die die freie Energie berechnet wurde.</i>	36
5.3	<i>Koexistenzdichten beim Erstarrungsübergang harter Kugeln unter Berücksichtigung der direkten Triplett-Korrelationsfunktion [11]; Vergleich verschiedener Parametrisierungen der flüssigen Struktur und verschiedener Kristallgitter (Extended MWDA-Funktional für den Festkörper).</i>	40
5.4	<i>Lokalisationsparameter für die NaCl-Struktur für die Koexistenzdichte des Festkörpers</i>	44
5.5	<i>Lokalisationsparameter für die CsCl-Struktur für die Koexistenzdichte des Festkörpers</i>	46

Literaturverzeichnis

- [1] J.P. Hansen and I.R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic Press, London, 1986), 2nd edition.
- [2] C. Caccamo, Phys. Rev. **274**, 1-105 (1996).
- [3] M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10** 321 (1963).
- [4] E. Thiele, J. Chem. Phys., **30**, 474 (1963).
- [5] L. Verlet and J.J. Weis, Phys. Rev. A **5**, 939 (1972).
- [6] N.F. Carnahan and K.E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969).
- [7] R. Evans, Advances in Physics **28**, 144 (1979).
- [8] R. Evans, Chapter 3, in: *Fundamentals of Inhomogeneous Fluid* (ed. D. Henderson), (Dekker, New York 1992).
- [9] A.R. Denton and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **39**, 4701 (1989).
- [10] A. Khein and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. Lett. **78** (1997).
- [11] A. Khein and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. E, **60**, 2875 (1999).
- [12] W.A. Curtin and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **32**, 2909 (1985).
- [13] A.R. Denton and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **42**, 7312 (1990).
- [14] J.L. Lebowitz, Phys. Rev. **133**, A895 (1964).
- [15] B.J. Alder and T.E. Wainwright, J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [16] A. Khein and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. E **59**, 1803 (1999).

- [17] L. Blum and G. Stell, J. Chem. Phys. **71**, 42-46 (1979).
- [18] L. Blum and G. Stell, J. Chem. Phys. **72**, 2212 (1980).
- [19] J.L. Lebowitz and J.S. Rowlinson, J. Chem. Phys. **41**, 133 (1964).
- [20] G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling and T.W. Leland, Jr., J. Chem. Phys. **54**, 1523 (1971).
-