

Korrelationen und Ordnungskinetik an planaren Oberflächen von Legierungsmodellen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz
Fakultät für Physik

vorgelegt von

Johannes Reinhard

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2000
Referent: Prof. Dr. W. Dieterich
Referent: Prof. Dr. P. Nielaba

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Dichtefunktionaltheorie für Gittergase	7
2.1	Variationsprinzip und Dichtefunktional	8
2.2	Lineare Dichtefunktionaltheorie	13
2.3	Weighted Density Approximation (WDA)	16
2.4	Symmetrische WDA	18
3	Anwendung der WDA auf Cu_3Au	23
3.1	Experimenteller Hintergrund	23
3.2	DFT des Bulksystems	26
3.3	Segregation an der (001)-Oberfläche des fcc-Gitters	31
4	Semilineare DFT und Korrelationen an Wänden	34
4.1	Das Semilineare Dichtefunktional	35
4.2	Rechnungen in zwei Dimensionen	37
4.3	Schmale Streifen – der eindimensionale Grenzfall	47
5	Kinetik der Ordnungsbildung an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$	52
5.1	Experimenteller Hintergrund	54
5.2	Zeitabhängige Ginzburg-Landau-Theorie	58
6	Zusammenfassung	69
A	Symmetrische DFT der Ordnungsbildung	71
B	Kikuchis Cluster-Variationsmethode	78
B.1	Berechnung der Entropie	79
B.2	Bethe-Näherung	85
B.3	Kramers-Wannier-Näherung	87
B.4	Tetraeder-Näherung	91
	Literaturverzeichnis	96

Kapitel 1

Einleitung

Das Verhalten kondensierter Materie, insbesondere ihr Phasenverhalten, wird von der äußeren Geometrie, der sie unterworfen ist, in mehrfacher Weise beeinflusst. Die Untersuchung der sich daraus ergebenden Phänomene führt nicht nur zu einem verbesserten Verständnis kleiner Systeme, das zunehmende technologische Relevanz besitzt, sie eröffnet unter Umständen auch neue Möglichkeiten, Materie im "Bulk" zu verstehen. So hat sich das Verhalten eines Systems, das nur einem einzigen Teilchen Platz bietet, als wesentlich zur quantitativen Beschreibung der Kristallisation harter Kugeln im unendlich ausgedehnten System erwiesen [108].

Der einfachste Fall eingeschränkter Geometrie besteht aus einem von planaren Wänden begrenzten System. Es kann sich dabei um freie Grenzflächen handeln, etwa Kristalloberflächen, oder auch um feste Substrate, wie sie die Wände eines Behälters darstellen. Im Fall der Koexistenz zweier Phasen an einer Oberfläche wird oft eine der Phasen bevorzugt an der Oberfläche angelagert; in Abhängigkeit von der Temperatur kann ein Phasenübergang von teilweiser zu vollständiger Benetzung der Grenzfläche stattfinden. Existiert in einem System nur eine Phase, so machen sich Wandeffekte in der Regel nur in einer dünnen Oberflächenschicht bemerkbar, solange der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Wänden wesentlich größer ist als die Korrelationslänge des Systems. Nähern sich solche parallelen Grenzflächen einander bis auf einige Korrelationslängen an, so wirkt sich schließlich die endliche Ausdehnung des Systems auf dessen Eigenschaften aus.

Wie verändert nun eine planare Grenzfläche ihre unmittelbare Umgebung? An Oberflächen können zum Beispiel molekulare Wechselwirkungen modifiziert sein oder äußere Felder auf das System wirken. Neben solche eher energetische Oberflächeneffekte treten geometrische, etwa der Effekt abgeschnittener Bindungen an der Oberfläche eines Kristalls; der Ausschluß von Teilchen aus dem Raum außerhalb der Systemgrenzen kann dagegen als Grenzfall eines lokal stark abstoßenden äußeren Feldes aufgefaßt werden. Alle an Oberflächen veränderten Bedingungen wirken sich auf die Struktur des Systems in ihrer Nähe aus: Sowohl die Einteilchendichte als auch Zweiteilchen-Korrelationsfunktionen (und Mehrteilchenkorrelationen) sind in der Nähe einer Wand anders als im Systeminneren bzw. in Bulk-Systemen, insbesondere wenn

Symmetrien des unendlich ausgedehnten Systems von einer Oberfläche gebrochen werden. In Nichtgleichgewichts-Situationen wird auch die Dynamik des Systems an Oberflächen modifiziert, was wiederum die entstehende Struktur verändern kann.

Typische Oberflächenwirkungen auf die Einteilchendichte sind, abgesehen von Rekonstruktionen an Kristalloberflächen [26], die Anreicherung einer Komponente von Mischungen an Oberflächen oder Wänden. Beispielsweise reichert sich an der Oberfläche mancher Einkristalle aus binären Legierungen eine der Komponenten an, zum Beispiel Gold an $\text{Au}_3\text{Pd}(001)$ [3]. Auch in binären Fluiden findet oft an einer freien Oberfläche Segregation einer Komponente statt, wie experimentell gut an binären Polymermischungen im Einphasengebiet feststellbar [45, 15]. Im Zweiphasengebiet einer zweikomponentigen Flüssigkeit treten dagegen sowohl an freien Oberflächen als auch an Behälterwänden (d.h. an Glas bzw. Quarz) Benetzungssphänomene auf [77, 110, 28]. Um Benetzung handelt es sich auch bei der Kondensation einer Flüssigkeit in einer Kapillare [33], die empfindlich von der Wechselwirkung der eingeschlossenen Flüssigkeit mit den Wänden der Kapillare abhängt [106]. Oberflächeninduzierte Unordnung ("Surface Induced Disorder", SID) tritt als kritisches Phänomen bei einem Bulk-Phasenübergang erster Ordnung an einer Oberfläche auf [68, 29]. In diesem Fall ändert sich an der Oberfläche die Ordnung des Phasenübergangs, und die ungeordnete Phase "benetzt" die Oberfläche.

An der Oberfläche eines im Bulk ungeordneten Systems kann sich auch Ordnung bilden; insbesondere kann durch sie die Symmetrie des Systems parallel zur Oberfläche gebrochen werden. Beispielsweise mindern die abgeschnittenen Bindungen an der (001)-Oberfläche eines Ising-Antiferromagneten auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter die im Systeminneren vorhandenen Frustrationseffekte. Dadurch wird die Bildung einer zweifach entarteten antiferromagnetischen Phase in der äußersten Gitterebene ausgelöst, und zwar bei einer Temperatur weit oberhalb derjenigen, bei der im Systeminneren Ordnungsbildung einsetzt [114]. Experimentell wurde ein ferromagnetischer Oberflächen-Phasenübergang an der (0001)-Oberfläche von Gadolinium gefunden, und zwar ebenfalls deutlich oberhalb der Curie-Temperatur des Bulk-Systems [125].

Paarkorrelationen an Wänden können mikroskopische Details des Dichteprofiles beeinflussen. So ist etwa die oszillierende Dichte von harten Kugeln an einer harten Wand der Bulk-Paarverteilungsfunktion harter Kugeln eng verwandt [35, 36]. Ähnlich dem Dichteprofil harter Kugeln an einer Wand bildet sich an bestimmten Oberflächen ungeordneter einkristalliner Legierungen ein oszillierendes Segregationsprofil aus, etwa an der (001)-Oberfläche der bcc-Legierung FeCo [62].

Auch Nichtgleichgewichts-Phasenübergänge im Bulk können von Oberflächen beeinflusst werden. Typischerweise handelt es sich dabei um den Zerfall einer instabilen Phase in zwei oder mehr stabile Endzustände. An Wänden und freien Oberflächen können dabei Strukturen auftreten, die sich sowohl bezüglich ihrer Längenskalen von den im Bulk gebildeten unterscheiden als auch bezüglich der Zeitdauer, die zu ihrer Bildung nötig ist. Die Oberflächenkinetik eines erhaltenen Ordnungsparameters läßt sich wegen der vergleichsweise langsamen spinodalen Entmischung

einer Polymerschmelze gut an der freien Oberfläche solcher Systeme untersuchen. Dabei wird eine spinodale Welle ("surface directed spinodal wave", SDW) beobachtet, die sich als Abfolge lateral homogener entmischter Bereiche senkrecht zur Oberfläche ins Systeminnere ausbreitet [61]. Je nach den Eigenschaften der Oberfläche bzw. der Polymermischung kann dies aber auch unterbleiben und das System sich stattdessen in lateraler Richtung entmischen [14, 40]. Für die Oberflächenkinetik eines nicht erhaltenen Ordnungsparameters sind die Ordnungsprozesse an Kristalloberflächen von Legierungen ein Beispiel. In diesem Fall können die verschiedenen Endzustände des Nichtgleichgewichts-Phasenübergangs entartete Antiphasen eines geordneten Zustandes sein. Bricht die Orientierung der Oberfläche die Symmetrie des Kristalls bezüglich der verschiedenen Antiphasen, so werden sich an der Oberfläche bestimmte Domärentypen bevorzugt bilden und von dort ins Systeminnere ausbreiten. Solche Vorgänge sind für die (001)-Oberfläche der Kupfer-Gold-Legierung Cu_3Au zu erwarten [30, 96, 98].

Diese Arbeit greift bei der Untersuchung kondensierter Materie in eingeschränkten Geometrien von den obengenannten Aspekten vor allem den der Paarkorrelationen an Oberflächen auf, und zwar sowohl die von ihnen induzierten mikroskopischen Oberflächenstrukturen als auch ihre explizite Berechnung. Dabei werden Oberflächeneffekte im thermodynamischen Gleichgewicht im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase behandelt [102]. Desweiteren wird die Kinetik eines Phasenübergangs mit nicht erhaltenem Ordnungsparameter in Gegenwart einer Oberfläche untersucht. Der Einfluß der Oberfläche wird dabei phänomenologisch mit Hilfe einer zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorie behandelt [41]. Besonders die Untersuchungen dieser Arbeit zur mikroskopischen Dichte an Oberflächen von Gittergasen und zur Oberflächenkinetik sind durch neuere Experimente an der (001)-Oberfläche von Cu_3Au motiviert worden [96, 98].

Mit Gittergasmodellen läßt sich das Phasenverhalten von Legierungen ebenso modellieren wie räumliche Korrelationen inhomogener Systeme im Allgemeinen. Gittergasmodelle von Legierungen beschränken sich von vornherein auf die substitutionellen Freiheitsgrade eines Kristalls aus zwei Atomsorten. Besetzung eines Gitterplatzes durch ein Teilchen im Gittergasmodell wird dabei mit Besetzung durch genau eine der beiden Atomsorten im Kristall identifiziert. Als Methode zur Untersuchung von inhomogenen Gittergasen verwenden wir die Dichtefunktionaltheorie klassischer Flüssigkeiten [32, 36, 86] in einer für Gittergase geeigneten modifizierten Form [82]. Die Dichtefunktionaltheorie hat sich (neben Simulationstechniken) in der Theorie mikroskopischer Gleichgewichtsstrukturen klassischer inhomogener Flüssigkeiten bewährt [35, 36, 85]. Ihr liegt das Theorem von Mermin [75] zugrunde, das die Eindeutigkeit eines großkanonischen Funktionals der mikroskopischen Teilchendichte $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ garantiert. Außerdem gehorcht dieses Funktional dem Variationsprinzip der statistischen Mechanik, es ist minimal mit der Gleichgewichtsdichte $\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r})$ als Argument und dann gleich dem großkanonischen thermodynamischen Potential. Die Teilchendichte eines Systems im Gleichgewicht kann also durch Minimieren des Dichtefunktional in einem beliebigen äußeren Potential und in beliebiger Geometrie bestimmt werden. Zu

einem äußeren Potential $\epsilon(\mathbf{r})$ läßt sich $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ folgendermaßen darstellen:

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = k_{\text{B}}T \int_V d^3r \rho(\mathbf{r})(\ln \Lambda^3 \rho(\mathbf{r}) - 1) + F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r})] + \int_V d^3r \rho(\mathbf{r})(\epsilon(\mathbf{r}) - \mu)$$

Dabei ist der erste Summand die freie Energie eines idealen inhomogenen Gases, während das Funktional $F_{\text{ex}}[\rho]$ den Beitrag der Wechselwirkungen enthält. Die exakte Form von $F_{\text{ex}}[\rho]$ ist außer für einige eindimensionale [88, 89] Modelle nicht explizit bekannt. Bei seiner Approximierung wird eine Gleichung verwendet, die F_{ex} mit der direkten Korrelationsfunktion $c(\bar{\rho}, |\mathbf{r}|)$ einer homogenen Flüssigkeit der Dichte $\bar{\rho}$ in Beziehung setzt:

$$k_{\text{B}}T c(\bar{\rho}, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) = \left. \frac{\delta^2 F_{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')} \right|_{\rho(\mathbf{r}) \equiv \bar{\rho}}$$

Von dieser Gleichung macht die einfache lineare Dichtefunktionaltheorie in einer Taylorentwicklung von F_{ex} um eine homogene Referenzdichte direkten Gebrauch [95]. Effektivere Näherungen für Dichtefunktionale dreidimensionaler Flüssigkeiten sind die "weighted density approximation" (WDA) [22] und ihre Varianten. Für Fluide aus harten Kugeln lassen sich aus geometrischen Überlegungen weitere sehr gute Näherungen für Dichtefunktionale ableiten [108].

Ein wesentlicher Vorteil der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase gegenüber den von Kikuchi entwickelten Clustermethoden [64, 58, 42, 79] liegt darin, daß ihre Anwendung auf inhomogene Systeme einfach ist, während bereits die Anpassung der Clustermethoden an bestimmte Gitteroberflächen problematisch ist. Auch läßt sich die Dichtefunktionaltheorie viel leichter auf eine zeitabhängige Formulierung verallgemeinern [39, 100]. Der Formalismus der Dichtefunktionaltheorie läßt sich direkt auf Gittergase übertragen [82], indem man von der kontinuierlichen Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ zu den diskreten mittleren Besetzungszahlen $\{p_i\}$ übergeht, deren Ortsabhängigkeit durch den Index i des jeweiligen Gitterplatzes gegeben ist. Bisherigen Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase lag stets eine Taylorentwicklung von F_{ex} zugrunde [50, 99, 100, 116, 117]. Im Fall des Gittergasmodells mit abstoßender Wechselwirkung auf dem fcc-Gitter ist es mit dieser Methode aber ebensowenig wie mit der Mean-Field-Theorie möglich, das Bulk-Phasendiagramm des Modells zu reproduzieren. Weil zur Untersuchung von Strukturbildung an Oberflächen ein realistisches Bulkverhalten vorausgesetzt werden muß, ist es notwendig, in der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase Approximationen von F_{ex} weiterzuentwickeln. Wir werden das in der Weise tun, die von der Kontinuumstheorie mit den WDA-Näherungen vorgezeichnet wurde. Damit kann die Dichtefunktionaltheorie für Gittergase dann auf das Phasenverhalten und die (001)-Oberfläche eines fcc-Gittergases angewendet werden. Insbesondere werden wir damit ein an dieser Oberfläche auftretendes oszillierendes Dichteprofil untersuchen, das in gleicher Weise bei der fcc-Legierung Cu_3Au auftritt.

Korrelationen in inhomogenen Systemen sind gemäß Percus' Testteilchenmethode [87] als diejenige Dichteverteilung gegeben, die durch den geometrischen und energetischen Einfluß eines an einem Punkt festgehaltenen Teilchens hervorgerufen wird,

zusätzlich zur Wirkung der Systemgrenzen oder äußerer Felder. Auch zu ihrer Berechnung kann also die Dichtefunktionaltheorie verwendet werden. Obwohl die Meßergebnisse von Streuexperimenten an Oberflächen im Wesentlichen durch Paarkorrelationen gegeben sind [27], existieren zu Korrelationen in inhomogenen Systemen im Gleichgewicht bisher wenige theoretische Untersuchungen [8, 46, 47, 90]. Gittergase mit attraktiver Wechselwirkung bieten sich hier als einfache Modelle zur Untersuchung von Korrelationen an Oberflächen an. Paarkorrelationen in inhomogenen Gittergasen sind bereits im Rahmen von Simulationen untersucht worden [8]; dabei wurden die Paarkorrelationen allerdings über zwei verschieden dichte Phasen gemittelt. Wir werden den Einfluß planarer Wände und an ihnen wirkender Randfelder auf laterale Paarkorrelationen in Gittergasen systematisch untersuchen, indem wir nur eine Phase zulassen und so die spezifische Wirkung der Wand zur Geltung bringen. Zur Behandlung attraktiv wechselwirkender Gittergase führen wir dabei die "Semilineare Dichtefunktionaltheorie" ein, die in vereinfachter Form Methoden aufgreift, die bereits in der Dichtefunktionaltheorie harter Kugeln verwendet wurden [46].

Wird ein System in einen thermodynamisch instabilen Zustand gebracht, beispielsweise durch einen Temperaturquench unterhalb die Spinodale in ein Zweiphasengebiet, so kann der dann ablaufende Prozeß der Phasenneubildung erheblich von Oberflächen beeinflusst werden. Bevorzugt die Oberfläche eine von zwei entmischenden Phasen, so treibt das an der Oberfläche die Phasenseparation in der Richtung senkrecht zur Oberfläche voran - es entsteht eine gerichtete spinodale Welle [61]. Ist die Oberfläche energetisch eher neutral bezüglich der beiden Phasen, dann können sich von ihr modifizierte Wechselwirkungen oder Korrelationen dadurch bemerkbar machen, daß die Entmischung parallel zur Oberfläche auf anderen Längenskalen stattfindet als im Systeminneren [40]. Ein Beispiel für die Ausbreitung eines nicht erhaltenen Ordnungsparameters senkrecht zur Oberfläche ist die kinetische Anisotropie der Ordnungsbildung an der (001)-Oberfläche der Legierung Cu_3Au [98]. Dabei setzt sich eine für die (001)-Oberfläche spezifische anisotrope Domänenstruktur auf Kosten der im Mittel kubischen Symmetrie der geordneten Phase weit in den Kristall hinein durch. In diesem Fall wird der Einfluß der Oberfläche im Nichtgleichgewicht gegenüber der Gleichgewichtssituation noch stärker. Wir werden dieses Experiment mit Hilfe einer zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorie geeigneter Symmetrie [65] halbquantitativ beschreiben und einen Mechanismus zu seiner Erklärung vorschlagen, der für nicht erhaltene Ordnungsparameter das Analogon zur Spinodalen Oberflächenwelle ("surface directed spinodal wave") darstellt [41].

Diese Arbeit ist aufgebaut wie folgt. Im zweiten Kapitel wird zunächst die Dichtefunktionaltheorie in ihrer Form für Gittergase eingeführt und ihre bisherigen Anwendungen diskutiert. Dann wird die "weighted density approximation" für Gittergase entwickelt, ebenso die einfacheren Näherungen "modified weighted density approximation" (MWDA) und "hybrid weighted density approximation" (HWDA). Die direkte Übertragung der Kontinuumsformen dieser Methoden auf Gittergase bricht allerdings die Teilchen-Loch-Symmetrie, der Gittergase mit reinen Paarwechselwirkungen prinzipiell genügen müssen. Deshalb werden WDA-Näherungen entwickelt, die die-

se Symmetrie respektieren. Im dritten Kapitel wird die HWDA für Gittergase auf das Phasendiagramm und die Oberflächensegregation des fcc-Gittergases mit abstoßender Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn angewendet und mit den experimentellen Ergebnissen zur Segregation an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ verglichen. Im vierten Kapitel werden Korrelationen eines zweidimensionalen Gittergases untersucht, das von zwei parallelen Grenzlinien ("Wänden") begrenzt wird. Dazu wird zunächst die Semilineare Dichtefunktionaltheorie (SLDFT) eingeführt, die dann auf das Problem inhomogener Korrelationen an den Wänden angewendet wird; die Ergebnisse werden mit Simulationsergebnissen verglichen. Abschließend werden Vorhersagen der SLDFT zum Phasenverhalten schmaler Streifen diskutiert, insbesondere die Frage nach der Existenz eines Phasenübergangs bei kleinen Systembreiten, also einem effektiv eindimensionalen System. Das letzte, fünfte Kapitel behandelt die kinetischen Auswirkungen der (001)-Oberfläche auf die Ordnungsbildung in Cu_3Au . Zunächst werden alle relevanten experimentellen Ergebnisse zu $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ vorgestellt und die zur Beschreibung der Kupfer-Gold-Legierung geeigneten Ordnungsparameter eingeführt. Dann wird das experimentell beobachtete Kurzzeitverhalten an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ [98] mit einer zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorie erklärt, die bereits auf das Langzeitverhalten von Cu_3Au im Bulk angewendet worden ist [65]. Die kinetischen Gleichungen dieser Theorie müssen dazu um geeignete Randbedingungen ergänzt werden. Auch die Auswirkungen der Oberflächenkinetik auf die Struktur der Ordnung im Kupfer-Gold-Kristall wird bei dieser Untersuchung diskutiert.

Kapitel 2

Dichtefunktionaltheorie für Gittergase

Unser methodischer Zugang zu inhomogenen Gittergasen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT), wie sie von Nieswand et al. [82] formuliert wurde. In der Theorie der Flüssigkeiten wird die Dichtefunktionaltheorie auf zwei verschiedene Arten genutzt ([35], S. 85):

- (i) Exakte Relationen zwischen thermodynamischen Funktionen und Korrelationsfunktionen, z.B. die Kompressibilitätsgleichung, können mit dem Formalismus der DFT einfacher und eleganter hergeleitet werden als mit anderen Methoden.
- (ii) Mit Hilfe der DFT kann das Variationsprinzip der statistischen Mechanik *unter Einbeziehung von Paarkorrelationen* in einer Weise implementiert werden, die besonders geeignet ist für die näherungsweise Behandlung *inhomogener* Systeme.

In der Anwendung auf Gittergase verstehen wir unter "Dichtefunktionaltheorie" Methoden, mit denen wir Gleichgewichtszustände inhomogener Gittergase untersuchen werden. Die Dichtefunktionaltheorie in diesem Sinne erlaubt über die Anwendung von Percus' Testteilchenmethode [87] auch die Berechnung von Paarkorrelationen in inhomogenen Systemen.

In diesem Kapitel werden wir im ersten Abschnitt das allgemeine Variationsprinzip der statistischen Mechanik ableiten und die DFT für Gittergase im Sinne von Punkt (ii) zu ihm und seiner Realisierung für Gittermodelle in Beziehung setzen. Wir folgen dabei weitgehend den Darstellungen in [32, 36, 86] und [18]; obwohl wir alle Argumente auf Gittergase spezialisieren, sind sie in Teilen fast wörtlich auf beliebige klassische fluide Systeme übertragbar.

Im zweiten Abschnitt stellen wir kurz die bisherigen Anwendungen der DFT auf Gittergase und die dabei gewonnenen Ergebnisse vor, die alle auf einer Taylorentwicklung des Dichtefunktionals beruhen. Der Rest des Kapitels ist einer anspruchsvolleren Klasse von Dichtefunktionalen gewidmet, die in der Flüssigkeitstheorie aus der sogenannten "Weighted Density Approximation" entwickelt wurden. Im dritten Abschnitt

übertragen wir die für kontinuierliche Flüssigkeiten schon länger eingeführte "Weighted Density Approximation" (WDA) [122, 22] und verwandte Näherungen auf Gittergase, ohne die Teilchen-Loch-Symmetrie der Gittergas-Hamiltonfunktion zu berücksichtigen. Die mit der "naiven" Anwendung der Kontinuumsmethoden verbundenen Probleme und ihre Lösung diskutieren wir im darauffolgenden, letzten Abschnitt dieses Kapitels.

2.1 Variationsprinzip und Dichtefunktional

Wir betrachten ein Gittergas, dessen K Gitterpunkte $\{i, j, \dots\}$ mit höchstens einem Teilchen besetzt sein können; für die Besetzungszahlen $\mathbf{n} \equiv \{n_i\}$ gilt also $n_i \in \{0, 1\}$ bzw. $n_i^2 = n_i$. Als Wechselwirkung zwischen den Teilchen nehmen wir ein Paarpotential V_{ij} zwischen Teilchen auf den Gitterplätzen i und j an. Das chemische Potential μ addieren wir der Einfachheit halber in der Hamiltonfunktion des Gittergases zum äußeren Potential ϵ_i am Gitterplatz i :

$$\mathcal{H}(\mathbf{n}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} n_i n_j + \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu) \quad (2.1)$$

Wir beweisen jetzt das Variationsprinzip der Statistischen Mechanik in Anlehnung an [18] für Gittergase. Zu jeder Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\mathbf{n})$ auf dem Raum der Konfigurationen \mathbf{n} definieren wir den Mittelwert einer Funktion $A(\mathbf{n})$:

$$\langle A \rangle_P := \sum_{\mathbf{n}} P(\mathbf{n}) A(\mathbf{n})$$

Die großkanonische Zustandssumme läßt sich durch eine *beliebige* Wahrscheinlichkeitsverteilung als Funktion von chemischem Potential μ und inverser Temperatur $\beta = (k_B T)^{-1}$ ausdrücken:

$$e^{-\beta\Omega} = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{n})} = \langle e^{-\beta\mathcal{H} - \ln P} \rangle_P$$

Weil jede reelle Zahl x die Ungleichung $e^x \geq 1 + x$ erfüllt, gilt für alle $A(\mathbf{n})$

$$\langle e^A \rangle_P = \langle e^{\langle A \rangle_P} e^{A - \langle A \rangle_P} \rangle_P \geq e^{\langle A \rangle_P} \langle 1 + A - \langle A \rangle_P \rangle_P = e^{\langle A \rangle_P}$$

Wir setzen $A = -\beta\mathcal{H} - \ln P$ und bekommen eine Ungleichung für die Zustandssumme:

$$e^{-\beta\Omega} \geq e^{-\beta\langle \mathcal{H} - \ln P \rangle_P}$$

Daraus folgt für die großkanonische freie Energie sofort die Gibbs-Bogoljubov-Ungleichung:

$$\Omega \leq \langle \mathcal{H} + k_B T \ln P \rangle_P$$

Die rechte Seite dieser Ungleichung ergibt gerade die großkanonische freie Energie Ω , wenn sie mit der Boltzmannverteilung des thermodynamischen Gleichgewichts $P_{\text{eq}} = e^{\beta\Omega} e^{-\beta\mathcal{H}}$ ausgewertet wird. Das rechtfertigt die Definition eines großkanonischen Freie-Energie-Funktional¹ der Wahrscheinlichkeitsverteilung P :

$$\Omega[P] := \langle \mathcal{H} + k_B T \ln P \rangle_P$$

Mit der Gleichgewichtsverteilung als Argument ist das Funktional minimal und dann gleich dem Wert des großkanonischen thermodynamischen Potentials.

Die Minimaleigenschaft des Funktionals $\Omega[P]$ wird umgesetzt in ein Variationsverfahren zur näherungsweise Berechnung von Ω und Gleichgewichtsgrößen wie Dichte, Magnetisierung, Korrelationen etc. Man parametrisiert dazu die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\mathbf{n})$, sucht das Minimum von $\Omega[P]$ als Funktion der Parameter und nimmt den Minimalwert von $\Omega[P]$ als Näherung für Ω . Thermodynamische Mittelwerte werden mit der Verteilung $P(\mathbf{n})$ ausgerechnet, die $\Omega[P]$ minimiert.

Eine verbreitete Implementation des Variationsverfahrens ist die Cluster-Variationsmethode (CVM) [64, 58, 42, 54, 79] für Bulkeigenschaften von Gittermodellen, bei der $P(\mathbf{n})$ durch die Teilchendichte² p und Paarkorrelationen bzw. Mehrteilchenkorrelationen parametrisiert wird. Bei der Minimierung von $\Omega[P]$ müssen dabei Nebenbedingungen in Form linearer Beziehungen zwischen n -Teilchen-Korrelationen und $(n-1)$ -Teilchen-Korrelationen beachtet werden. Wir werden einige bekannte Cluster-Näherungen benutzen (siehe Anhang B). Mit den erhaltenen Korrelationsfunktionen läßt sich die innere Energie $\langle \mathcal{H}(\mathbf{n}) \rangle_P$ einfach ausdrücken. Um die Entropie als Funktion der Einteilchen- und Mehrteilchendichten (Korrelationen) \mathbf{X} zu approximieren, wird bei gegebenen Werten von \mathbf{X} nur den Konfigurationen eine nichtverschwindende Wahrscheinlichkeit zugeordnet, in denen Teilchen, Teilchenpaare usw. mit den relativen Häufigkeiten \mathbf{X} vorkommen. Wenn die Anzahl dieser Konfigurationen mit $W(\mathbf{X})$ bezeichnet wird, folgt sofort

$$P(\mathbf{X}; \mathbf{n}) = \begin{cases} [W(\mathbf{X})]^{-1} & \Leftrightarrow \text{Konfiguration } \mathbf{n} \text{ besitzt Clusterhäufigkeiten } \mathbf{X} \\ 0 & \Leftrightarrow \text{sonst} \end{cases}$$

Einige Beispiele für die Berechnung der Zahl $W(\mathbf{X})$ werden in Anhang B gegeben. Diese Wahl für $P(\mathbf{X}; \mathbf{n})$ approximiert die Entropie mit

$$S = k_B \langle \ln P_{\text{eq}} \rangle_{P_{\text{eq}}} \simeq k_B \ln W(\mathbf{X}_{\text{min}})$$

wobei \mathbf{X}_{min} die Parameterwerte sind, bei denen $\Omega[P]$ minimal wird. Im thermodynamischen Limes beschreibt obige Form $P(\mathbf{X}; \mathbf{n})$ deswegen gut, weil in diesem Fall die

¹Das Wort "Funktional" wird üblicherweise für Abbildungen von Funktionen auf reelle oder komplexe Zahlen verwendet. Wir rechtfertigen seinen Gebrauch im Folgenden damit, daß in den von uns betrachteten Fällen die Anzahl der Variablen in aller Regel unendlich ist.

²oder mehrere Dichten auf verschiedenen Teilgittern im Fall antiferromagnetischer Ordnung.

Wahrscheinlichkeit für die Parameter \mathbf{X} ein sehr scharfes Maximum bei ihren Gleichgewichtswerten besitzt. Die explizite Vernachlässigung von Fluktuationen schließt allerdings die Behandlung von kritischen Exponenten, Kapillarwellen an Phasengrenzflächen und allen anderen von Fluktuationen dominierten Phänomenen aus.

Außer dieser Einschränkung wird die Güte der Approximation an $P(\mathbf{n})$ durch die Anzahl und Art der Parameter \mathbf{X} bestimmt. In der Regel kann $P(\mathbf{n})$ mit einer endlichen Anzahl Parameter nur unvollständig beschrieben und somit in $\Omega[P]$ nur ein eingeschränktes Minimum gefunden werden. Physikalisch betrachtet, wird durch die endliche räumliche Ausdehnung der Cluster aus Gitterpunkten die Korrelation zwischen Teilchen unzulässigerweise bereits bei endlichem Teilchenabstand "abgeschnitten".

Die Dichtefunktionaltheorie nutzt außer der Minimaleigenschaft von $\Omega[P]$ das Theorem von Mermin [75] aus (siehe auch [32]). Es garantiert, daß die Gleichgewichtsverteilung $P_{\text{eq}}(\mathbf{n})$ vollständig durch die (möglicherweise inhomogene) Teilchendichte $\mathbf{p}_{\text{eq}} = \langle \mathbf{n} \rangle_{P_{\text{eq}}}$ parametrisiert werden kann.

Genauer besagt das Theorem von Mermin, daß eine gegebene Dichte \mathbf{p}' eindeutig das äußere Potential $\{\epsilon'_i\}$ bestimmt, zu dem \mathbf{p}' die Gleichgewichtsdichte ist. (Umgekehrt sind zu gegebenem äußerem Potential insbesondere bei Phasenkoexistenz mehrere Gleichgewichtsdichten möglich.) Weil aber bei gegebener Wechselwirkung das äußere Potential die Gleichgewichtsverteilung festlegt, kann die großkanonische Gleichgewichtsverteilung zu $\{\epsilon'_i[\mathbf{p}']\}$ als ein Funktional $P([\mathbf{p}']; \mathbf{n})$ der Dichte \mathbf{p}' definiert werden. Dieses Funktional $P([\mathbf{p}']; \mathbf{n})$ wird in einem *anderen* äußeren Potential $\{\epsilon_i\}$ genau dann zur großkanonischen Gleichgewichtsverteilung, wenn \mathbf{p}' die zu diesem äußeren Potential gehörige Gleichgewichtsdichte \mathbf{p}_{eq} ist.

In Verbindung mit Existenz und Minimaleigenschaft des Funktionals $\Omega[P]$ kann so das Dichtefunktional und seine Minimaleigenschaft eingeführt werden: Bei gegebenen Werten von Temperatur T und chemischem Potential μ existiert ein Funktional der Dichte, das mit der Gleichgewichtsdichte \mathbf{p}_{eq} als Argument minimal wird und dann gleich dem Wert der großkanonischen freien Energie $\Omega(T, \mu)$ ist:

$$\Omega[\mathbf{p}] := \Omega[P[\mathbf{p}]] \quad \text{mit} \quad \Omega[\mathbf{p}] \geq \Omega[\mathbf{p}_{\text{eq}}] = \Omega(T, \mu)$$

Es ist also hiermit grundsätzlich möglich, die Gleichgewichtseigenschaften eines Gittergases allein durch Minimieren nach der Einteilchendichte zu berechnen. Weil aber das Theorem von Mermin eine reine Eindeutigkeitsaussage ist, wissen wir nichts über die *Form* des Dichtefunktional $\Omega[\mathbf{p}]$. Aus dem Wissen um die Eindeutigkeit des Dichtefunktional lassen sich aber Informationen gewinnen, mit deren Hilfe es approximiert werden kann.

Wir definieren zunächst den Überschuß der freien Energie über die freie Energie des idealen Gittergases. Wir identifizieren ihn als den Wechselwirkungsanteil der freien Energie und ziehen den Einteilchenanteil des großkanonischen Potentials aus dem Dichtefunktional heraus:

$$\beta\Omega_\epsilon[\mathbf{p}] = \sum_i \left[p_i \ln p_i + (1 - p_i) \ln(1 - p_i) + \beta(\epsilon_i - \mu)p_i \right] + \beta F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$$

Der Index ϵ steht hier für das äußere Potential $\{\epsilon_i\}$, um zu verdeutlichen, daß es sich bei den $\{\epsilon_i\}$ um Parameter des Dichtefunktionals handelt, nicht um Funktionale der Dichte. Im Folgenden werden wir diesen Index weglassen und das Dichtefunktional mit $\Omega[\mathbf{p}]$ bezeichnen. Im Gleichgewicht verschwinden wegen der Minimaleigenschaft von $\Omega[\mathbf{p}]$ seine partiellen Ableitungen nach den Dichten $\{p_i\}$. Damit können wir das äußere Potential formal durch die Dichte ausdrücken:

$$-\beta\epsilon_i = \ln \frac{p_i}{1-p_i} + \beta \frac{\partial F_{\text{ex}}}{\partial p_i} - \beta\mu$$

Diese sogenannte "Strukturgleichung" definiert die Funktionale $\{\epsilon_i[\mathbf{p}]\}$. Umgekehrt ist die Dichte p_i als statistischer Mittelwert ein Funktional des äußeren Potentials, nämlich die Ableitung der Zustandssumme nach ϵ_i :

$$p_i[\{\epsilon_j\}] = e^{\beta\Omega} \sum_{\mathbf{n}} n_i e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{n})} = \frac{\partial}{\partial(-\beta\epsilon_i)} \ln \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{n})}$$

Wenn beide Relationen in die Identität

$$\sum_k \frac{\partial(-\beta\epsilon_i)}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial(-\beta\epsilon_j)} = \delta_{ij}$$

eingesetzt werden, führt das auf die Ornstein-Zernike-Gleichung für inhomogene Gittergase, die sich in folgender Form darstellen läßt:

$$\langle n_i n_j \rangle - p_i p_j = p_i (1 - p_i) \left[\delta_{ij} + \sum_k c_{ik}[\mathbf{p}] \left(\langle n_k n_j \rangle - p_k p_j \right) \right] \quad (2.2)$$

Dabei haben wir die direkte Korrelationsfunktion des Gittergases als zweite Ableitung von F_{ex} nach der Dichte definiert:

$$c_{ij}[\mathbf{p}] \equiv -\beta \frac{\partial^2 F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]}{\partial p_i \partial p_j} \quad (2.3)$$

Aus der Kenntnis der zweiten Ableitung des unbekanntes Funktionals $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ als direkter Korrelationsfunktion könnten wir im Prinzip $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ durch Integration bestimmen. Das ist allerdings nicht praktisch durchführbar,³ denn die direkte Korrelationsfunktion ist normalerweise nur für homogene, ungeordnete Gittergase bekannt oder einfach zu berechnen; wäre sie für das inhomogene System bekannt, könnte man daraus dessen Eigenschaften bestimmen und bräuchte kein Dichtefunktional mehr.

Trotzdem können für das Dichtefunktional $\Omega[\mathbf{p}]$ mit Hilfe der Beziehung (2.3) Näherungen konstruiert werden, die über eine Mean-Field-Theorie hinausgehen. Dabei geht man von den Eigenschaften eines homogenen, ungeordneten Gittergases aus

³In [101] wurde dieses Programm für den einfachen Fall eines geordneten Gittergases durchgeführt, dessen Dichte durch zwei Teilgitterdichten bestimmt ist.

und wählt eine Form für $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$, die Gleichung (2.3) im Grenzfall eines homogenen ungeordneten Systems respektiert. Die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ des homogenen Gittergases wird dabei als bekannt vorausgesetzt. Sie kann mit Hilfe einer Abschlußbedingung zur OZ-Gleichung berechnet werden, die c_{ij} als Funktion von H_{ij} approximiert (etwa der HNC-Gleichung). Für Gittergasmodelle bietet sich außerdem an, mit der CVM berechnete Werte von $H_{ij}(p)$ in die OZ-Gleichung einzusetzen, wie es in Kapitel 3 und Kapitel 4 durchgeführt wird.

Exakte Funktionale sind für Systeme in einer Dimension mit hard-core-Wechselwirkung bekannt: Aus dem Dichtefunktional des hard-core-Gittergases [104, 16] ergibt sich im Kontinuumslimit das Funktional von Percus [88] für die Hard-Rod-Flüssigkeit.

Ein wichtiger Unterschied zwischen exaktem und approximativem Dichtefunktional liegt in der Behandlung der Fluktuationen. Im exakten Funktional ist die Dichte p durchaus als statistischer Mittelwert zu verstehen, sämtliche Fluktuationen sind also in der Behandlung enthalten. Näherungen für das Dichtefunktional haben dagegen in der Regel Mean-Field-Charakter ([35] p.98) und enthalten nur einen Teil der Fluktuationen. Auf die Dichtefunktionale in der vorliegenden Arbeit trifft dies schon deswegen zu, weil die bei ihrer Konstruktion verwendeten direkten Korrelationsfunktionen des homogenen ungeordneten Gittergases mit den bereits diskutierten Clustermethoden berechnet werden.

Wir stellen nun einige Eigenschaften des homogenen Gittergases zusammen, die bei der Konstruktion eines Dichtefunctionals und der Untersuchung seiner Eigenschaften nützlich sind. Im Grenzfall eines homogen ungeordneten Gittergases mit Dichte p ist die Paarkorrelationsfunktion

$$H_{ij}(p) \equiv \langle n_i n_j \rangle_{p_k=p} - p^2$$

mit der direkten Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ gemäß der Ornstein–Zernike–Gleichung (2.2) verbunden:

$$H_{ij}(p) = p(1-p) \left[\delta_{ij} + \sum_k c_{ik}(p) H_{kj}(p) \right] \quad (2.4)$$

Aufgrund der Teilchen-Loch-Symmetrie des Gittergases sind Paarkorrelationsfunktion und direkte Korrelationsfunktion symmetrisch bezüglich der Dichte $p = \frac{1}{2}$:

$$H_{ij}(p) = H_{ij}(1-p) \quad \text{und} \quad c_{ij}(p) = c_{ij}(1-p)$$

Wenn man die Ornstein-Zernike-Gleichung (2.4) fouriertransformiert, bekommt man eine Beziehung zwischen Strukturfaktor $\tilde{H}_{\mathbf{q}}(p)$ und der Fouriertransformierten $\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)$ der direkten Korrelationsfunktion; die Rücktransformation löst die OZ-Gleichung nach $H_{ij}(p)$ auf:

$$\tilde{H}_{\mathbf{q}}(p) = \frac{p(1-p)}{1-p(1-p)\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)} \iff H_{ij} = \int_{\text{BZ}} \frac{d^D q}{V_{\text{BZ}}} \frac{p(1-p) \cos(\mathbf{q}\mathbf{l}_{ij})}{1-p(1-p)\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)} \quad (2.5)$$

Dabei erstreckt sich das Integral über das D -dimensionale Volumen V_{BZ} der 1. Brillouinzone des dazugehörigen reziproken Gitters; \mathbf{l}_{ij} ist der Vektor zwischen den Gitterpunkten i und j .

Aus Gleichung (2.3) bekommt man durch Integration eine Darstellung für den Überschuß $f_{\text{ex}}(p)$ der freien Energie pro Gitterplatz eines homogenen Gittergases:

$$\beta f_{\text{ex}}(p) = - \int_0^p dp' \int_0^{p'} dp'' \tilde{c}_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}(p'') \quad (2.6)$$

Daraus folgt durch Differentiation die Kompressibilitätsgleichung:

$$\beta \frac{d^2}{dp^2} f_{\text{ex}}(p) = - \tilde{c}_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}(p) \quad (2.7)$$

Weil $f_{\text{ex}}(p)$ den Wechselwirkungsanteil der inneren Energie vollständig enthält, muß $f_{\text{ex}}(0) = 0$ und $f_{\text{ex}}(1) = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij}$ gelten. Aus der Symmetrie von (2.7) können wir somit eine freie Energie pro Gitterplatz ableiten, die symmetrisch bezüglich $p = \frac{1}{2}$ ist:

$$f_{\text{ex}}^{(\text{S})}(p) := f_{\text{ex}}(p) - p \cdot \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} = f_{\text{ex}}(1-p) - (1-p) \cdot \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} \quad (2.8)$$

Differentiation dieser Gleichung und Einsetzen der Darstellung (2.6) für $f_{\text{ex}}(p)$ liefert eine Summenregel für die direkte Korrelationsfunktion:

$$\int_0^1 dp \tilde{c}_{\mathbf{q}=\mathbf{0}}(p) = -\beta \sum_j V_{ij} \quad (2.9)$$

Mit der Identität $H_{ii}(p) = p(1-p)$ bekommt man eine weitere Summenregel für $\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)$ aus der Fourierdarstellung (2.5) von H_{ii} :

$$\int_{\text{BZ}} \frac{d^D q}{V_{\text{BZ}}} \frac{1}{1-p(1-p)\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)} = 1$$

Aus dieser Summenregel kann man ablesen, daß $\tilde{c}_{\mathbf{q}}$ innerhalb der Brillouinzone das Vorzeichen wechselt. Insbesondere für Gittergase mit Wechselwirkung ausschließlich zwischen nächsten Nachbarn gilt in der Regel für Wellenvektoren \mathbf{m} auf dem Rand der Brillouinzone:

$$\tilde{c}_0(p) \cdot \tilde{c}_{\mathbf{m}}(p) < 0 \quad (2.10)$$

2.2 Lineare Dichtefunktionaltheorie

Ausgangspunkt bei der Konstruktion jedes approximativen Dichtefunktionalen ist die Beziehung (2.3) für ein homogenes ungeordnetes Gittergas mit der ortsunabhängigen

Dichte p :

$$-\beta \left[\frac{\partial^2 F_{\text{ex}}}{\partial p_i \partial p_j} \right]_{p_k \equiv p} = c_{ij}(p)$$

Die einfachste Möglichkeit, diese Gleichung zu nutzen, um $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ zu approximieren, besteht in einer Entwicklung von F_{ex} bis zur zweiten Ordnung in der inhomogenen Dichte \mathbf{p} um einen Referenzzustand mit homogener Dichte \bar{p} :

$$\beta F_{\text{ex}}[\mathbf{p}] \simeq \beta F_{\text{ex}}(\bar{p}) + \sum_i \beta \left[\frac{\partial F_{\text{ex}}}{\partial p_i} \right]_{\bar{p}} (p_i - \bar{p}) - \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}(\bar{p})(p_i - \bar{p})(p_j - \bar{p})$$

Der erste Term auf der rechten Seite dieses Ausdrucks ist konstant, kann also weggelassen werden. Der zweite Term auf der rechten Seite ist linear in \mathbf{p} ; auch er erscheint nicht explizit in $\Omega[\mathbf{p}]$, wenn man μ durch das effektive chemische Potential $\mu_{\text{eff}} = \mu - [\partial F_{\text{ex}} / \partial p_i]_{\bar{p}}$ ersetzt. Im großkanonischen Dichtefunktional ist damit der Wechselwirkungsanteil in quadratischer Näherung bis auf konstante Terme bekannt:

$$\begin{aligned} \beta \Omega[\mathbf{p}] - \beta \Omega(\bar{p}) &\simeq \sum_i \left[p_i \ln p_i + (1 - p_i) \ln(1 - p_i) + \beta(\epsilon_i - \mu_{\text{eff}})(p_i - \bar{p}) \right] \\ &- \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij}(\bar{p})(p_i - \bar{p})(p_j - \bar{p}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Ein derartiges quadratisches Dichtefunktional wurde erstmals in [95] auf den Gefrierübergang klassischer Flüssigkeiten angewandt. Die Bedingung $\partial \Omega / \partial p_i = 0$ führt auf eine Selbstkonsistenzgleichung für die Gleichgewichtsdichte, in der das selbstkonsistente Einteilchenpotential *linear* in der inhomogenen Dichte \mathbf{p} ist:

$$p_i = \frac{1}{1 + \exp[\beta(\epsilon_i - \mu_{\text{eff}})(p_i - \bar{p}) - \sum_j c_{ij}(\bar{p})(p_j - \bar{p})]}$$

In diesem Sinne spricht man hier von "linearer Dichtefunktionaltheorie". Die Selbstkonsistenzgleichung hat die Form einer Fermiverteilung, weil die hard-core-Bedingung, daß jeder Gitterplatz nur von einem Teilchen besetzt werden kann, bereits im Ausdruck für die Entropie des idealen Systems berücksichtigt ist.

Als homogenen Referenzzustand wählt man im Allgemeinen denjenigen, der bei gegebenem chemischem Potential mit dem zu untersuchenden inhomogenen Zustand koexistiert, also ebenfalls einen Gleichgewichtszustand. Das effektive chemische Potential läßt sich dann mit der Selbstkonsistenzgleichung für die Referenzdichte durch \bar{p} ausdrücken:

$$\beta \mu_{\text{eff}}(\bar{p}) = \ln \frac{\bar{p}}{1 - \bar{p}}$$

Bei allen bisherigen Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie auf Gittergase wurde ausschließlich die lineare Näherung verwendet. Sie reduziert sich auf die Mean-Field-Näherung, wenn man die direkte Korrelationsfunktion durch die Wechselwirkung ersetzt, d.h. $c_{ij} \equiv -\beta V_{ij}$ und $c_{ii} \equiv 0$.

In einer frühen Anwendung wurde die lineare DFT für Gittergase lediglich dazu verwendet, die Krivoglaz-Clapp-Moss-Formel für die Nahordnung in einer homogen ungeordneten Legierung unter der Annahme elektronischer Wechselwirkungen zwischen den Ionenrümpfen des Kristalls zu begründen [50].

Unabhängig davon wurde die DFT für Gittergase in [82] hergeleitet und in linearer Näherung verwendet, um Koexistenz und Grenzflächen zwischen geordneter und ungeordneter Phase in Gittergasen zu untersuchen. Weitergehende Untersuchungen zeigten, daß die lineare DFT bei der Beschreibung des Phasenübergangs und der Eigenschaften der Phasengrenzflächen (unter anderem des Rauigkeitsübergangs) Simulationsergebnisse teilweise quantitativ reproduzieren kann, insbesondere konsistent besser als die einfache Mean-Field-Näherung [99]. Auch eine approximative Integration der Gleichung (2.3) für homogen geordnete Zustände erbrachte gegenüber der linearen DFT nur geringe quantitative Verbesserungen [101].

Auf dem in diesen Arbeiten entwickelten und erprobten Formalismus der linearen DFT bauen einige Studien zu intermetallischen Legierungen auf. Ein klassisches Beispiel für Überstrukturbildung, Cu_3Au , zeigt oberhalb der Ordnungstemperatur T_0 starke Oberflächensegregation an der (001)-Oberfläche [96]. Neben Statik und Nukleationsbarrieren dieser Oberflächenphasenübergänge wird in [117, 116] auch Nukleation im Bulk behandelt. Die in [117] zur Beschreibung der Cu_3Au -Legierung eingeführte Dreiteilchen-Wechselwirkung wird in Mean-Field-Näherung berücksichtigt, während der Anteil der Paarwechselwirkung an Ω durch den quadratischen Term in der Entwicklung von F_{ex} approximiert wird. Die gleichen Autoren wenden die lineare DFT in einer Studie des Superionenleiters AgI auf Ordnungsphänomene an [115].

In [84] schließlich wird gezeigt, wie das Dichtefunktional einer Legierung, in dem die kontinuierlichen translatorischen Freiheitsgrade der Ionen vollständig berücksichtigt sind, durch das diskrete lineare Dichtefunktional ihrer substitutionellen Freiheitsgrade und zusätzliche Beiträge von Drucktensor und Entropie der Gitterschwingungen approximiert wird.

Trotz der mit ihr gewonnenen physikalischen Ergebnisse ist die lineare DFT in methodischer Hinsicht unbefriedigend. Es ist nicht sicher, ob die Reihenentwicklung des Dichtefunktional nach Potenzen der Dichte ρ konvergiert, ob die Terme höherer als quadratischer Ordnung wirklich vernachlässigbar sind oder die Erfolge der linearen Theorie auf einer zufälligen gegenseitigen Aufhebung der nicht berücksichtigten Terme beruhen [21, 120]. Vorteilhaft an der Beschränkung auf die quadratische Ordnung ist andererseits, daß sie die Teilchen-Loch-Symmetrie der Hamiltonfunktion (2.1) respektiert.

Auch für die Wahl der Referenzdichte $\bar{\rho}$ gibt es kein allgemeingültiges Rezept; es ist zum Beispiel nicht klar wie sie zu wählen ist, wenn die Koexistenz zweier geordneter Phasen untersucht werden soll, z.B. zur Berechnung des Phasendiagramms von

Modellen für fcc-Legierungen mit Ordnungsbildung. Modelle der fcc-Legierung aus Kupfer und Gold sind aber wegen der zu erwartenden Oberflächeneffekte von großem Interesse.

Gittergase mit attraktiver Wechselwirkung bieten sich als Modelle zur Untersuchung von Korrelationen an Wänden an. In solchen Modellen koexistieren bei tiefen Temperaturen zwei ungeordnete Phasen; es ist also auch hier unklar, welche Referenzdichte gewählt werden sollte.

Aus diesen Gründen übertragen wir im folgenden Abschnitt eine anspruchsvolle Version der DFT kontinuierlicher Flüssigkeiten auf Gittergase.

2.3 Weighted Density Approximation (WDA)

In diesem Abschnitt werden wir drei verschiedene Versionen der ursprünglich für kontinuierliche Flüssigkeiten entwickelten "Weighted Density Approximation" unmittelbar auf Gittergase übertragen, und zwar die als erstes von Curtin und Ashcroft formulierte eigentliche "Weighted Density Approximation" (WDA) [22], die "Modified Weighted Density Approximation" (MWDA) [25] und die "Hybrid Weighted Density Approximation" (HWDA) [67].

Die WDA geht von der Annahme aus, daß die freie Energie eines inhomogenen Systems aus Beiträgen aller Plätze i additiv zusammengesetzt ist, wobei Wechselwirkungseffekten durch eine lokale Mittelung des Dichtearguments der freien Energie Rechnung getragen wird. Dabei werden der Wechselwirkungsanteil der Freien Energie pro Teilchen $f_{\text{ex}}(p)$ und die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ eines homogenen Systems als bekannt vorausgesetzt, um daraus die lokalen Beiträge zu $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ zu konstruieren. Zunächst wird die Funktion $\psi(p)$ definiert:

$$p\psi(p) := \beta f_{\text{ex}}(p)$$

Für $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ macht man den additiven Ansatz

$$\beta F_{\text{ex}}[\mathbf{p}] = \sum_i p_i \psi(\bar{p}_i)$$

wobei \bar{p}_i eine lokal gewichtete Dichte ist:

$$\bar{p}_i = \sum_j p_j w_{ij}(\bar{p}_i) \quad \text{mit} \quad \sum_i w_{ij}(p) \equiv 1$$

Die normierte Gewichtsfunktion $w_{ij}(p)$ hängt dabei nur vom Abstand der Punkte i und j ab; ihr Argument ist in der WDA die gemittelte Dichte \bar{p}_i . Um mit diesem Ansatz das wahre Dichtefunktional möglichst gut zu approximieren, fordert man, daß F_{ex} der exakten Relation

$$-\beta \left[\frac{\partial^2 F_{\text{ex}}}{\partial p_i \partial p_j} \right]_{p_i \equiv p} = c_{ij}(p) \quad (2.12)$$

für *alle* homogenen Dichten p genügen soll. Diese Bedingung an das Dichtefunktional liefert einen Satz gekoppelter Differentialgleichungen als Bestimmungsgleichungen für die Gewichtsfunktionen:

$$c_{kl} + 2\psi' w_{kl} + p\psi'' \sum_i w_{ki} w_{li} + p\psi' \sum_i [w'_{ki} w_{li} + w_{ki} w'_{li}] = 0$$

Das Argument aller Funktionen ist die Dichte p , gestrichene Größen zeigen Differentiation nach p an. Die Gleichungen lassen sich mit einer Fouriertransformation entkoppeln; man erhält dadurch eine Differentialgleichung 1. Ordnung für jede Fourierkomponente $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p)$ der Gewichtsfunktion:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p) + 2\psi'(p)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p) + p\psi''(p)[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p)]^2 + 2p\psi'(p)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p)\tilde{w}'_{\mathbf{q}}(p) = 0 \quad (2.13)$$

Diese Differentialgleichung tritt in gleicher Form als Bestimmungsgleichung für die Gewichtsfunktion der Kontinuums-WDA auf. Weil die Gewichtsfunktion normiert ist und somit $\tilde{w}_{\mathbf{q}=0} \equiv 1$ gilt, reproduziert sie für $\mathbf{q} = 0$ die Kompressibilitätsgleichung (2.7). Mit dieser ursprünglichen Version der WDA wurden unter anderem Phasendiagramme [22] und Phasengrenzflächen [20] von klassischen Systemen aus harten Kugeln und Teilchen mit Lennard-Jones-Wechselwirkung untersucht; in einer neueren Arbeit wird sie auf Polymere an einer begrenzenden Wand angewendet [127].

Zur Anwendung auf Bulk-Phasenübergänge genügt eine einfachere Theorie, die "Modified Weighted Density Approximation" (MWDA) [25], die nur von einer einzigen, global gemittelten Dichte Gebrauch macht:

$$\beta F_{\text{ex}}[\mathbf{p}] = \psi(\hat{p}) \sum_i p_i \quad \text{mit} \quad \hat{p} = \frac{\sum_{ij} p_i p_j w_{ij}(\hat{p})}{\sum_i p_i} \quad (2.14)$$

Die Forderung (2.12) führt mit diesem Ansatz auf eine lineare *algebraische* Gleichung für die normierte Gewichtsfunktion der MWDA, die mit der Kompressibilitätsgleichung (2.7)

$$\beta f''_{\text{ex}}(p) = -\tilde{c}_{\mathbf{q}=0}(p) = 2\psi'(p) + p\psi''(p) \quad (2.15)$$

weiter vereinfacht werden kann:

$$w_{ij}(p) = \frac{1}{K} + \frac{1}{2\psi'(p)} \left[\frac{\tilde{c}_0(p)}{K} - c_{ij}(p) \right]$$

Mit der über alle K Gitterplätze gemittelten Dichte $\langle p \rangle$ bekommt man aus Gleichung (2.14) eine implizite Gleichung für die global gemittelte Dichte:

$$\hat{p} = \langle p \rangle + \frac{1}{2\langle p \rangle \psi'(\hat{p})} \left[\langle p \rangle^2 \tilde{c}_0(\hat{p}) - \frac{\sum_{ij} p_i p_j c_{ij}(\hat{p})}{K} \right] \quad (2.16)$$

Aus der MWDA wurden Funktionale abgeleitet, mit denen das Oberflächenschmelzen von klassischen Lennard-Jones-Kristallen [83] und die bcc-Struktur der Grenzfläche

zwischen einem fcc-Kristall und seiner Schmelze [119] untersucht werden konnten. In einer Studie des Phasenverhaltens von Kolloidmodellen [24] wurde der Anteil des Wechselwirkungspotentials, der das Eigenvolumen der Kolloidteilchen modelliert, mit einem MWDA-Funktional beschrieben.

Weil das Dichteargument in der freien Energie im Fall der MWDA eine global gemittelte Größe ist, kann sie nur auf Gittergase angewendet werden, deren ortsabhängige Dichte \mathbf{p} translationsinvariant ist, also außer auf homogen ungeordnete Systeme auf geordnete Phasen im Bulk. Zur Untersuchung lokaler Abweichungen der Dichte vom thermodynamisch stabilen Bulk-Wert muß das Argument der freien Energie aber eine *lokal* gemittelte Dichte sein. Die "Hybrid Weighted Density Approximation" (HWDA) [67] macht deshalb den gleichen Ansatz für $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ wie die WDA, setzt aber als Argument der Gewichtsfunktion, mit der die lokal gemittelte Dichte \bar{p}_i berechnet wird, wie die MWDA eine global gemittelte Dichte \hat{p} ein:

$$\bar{p}_i = \sum_j p_j w_{ij}(\hat{p}) \quad \text{mit} \quad \hat{p} = \frac{\sum_{ij} p_i p_j w_{ij}(\hat{p})}{\sum_i p_i} \quad (2.17)$$

Aus der Bedingung (2.12) erhält man damit bis auf den Summanden $2p\psi'\tilde{w}_q\tilde{w}'_q$ dieselbe Gleichung für $\tilde{w}_q(p)$ wie in der WDA:

$$\tilde{c}_q(p) + 2\psi'(p)\tilde{w}_q(p) + p\psi''(p)[\tilde{w}_q(p)]^2 = 0$$

Mit dieser quadratischen Gleichung läßt sich die Gewichtsfunktion explizit angeben, wenn man die physikalische der beiden Lösungen mit der Normierungsbedingung $\tilde{w}_{q=0} = 1$ und der Kompressibilitätsgleichung (2.15) bestimmt:

$$\tilde{w}_q(p) = \frac{\psi'(p)}{\tilde{c}_0(p) + 2\psi'(p)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{\tilde{c}_q(p)[\tilde{c}_0(p) + 2\psi'(p)]}{[\psi'(p)]^2}} \right] \quad (2.18)$$

Mit der HWDA wurde das klassische Problem des Dichteprofiles harter Kugeln an einer harten Wand untersucht sowie weitere Eigenschaften von Systemen harter Kugeln, wie direkte Korrelationen zwischen drei Teilchen und die Oberflächensegregation binärer Mischungen an einer harten Wand. Dabei wurde gute Übereinstimmung mit Simulationsergebnissen erzielt [67].

Weder MWDA noch HWDA eignen sich allerdings im Allgemeinen dazu, Situationen mit zwei koexistierenden Phasen zu beschreiben, denn die Verwendung *einer* global gewichteten Dichte \hat{p} ist nicht sinnvoll, wenn beide Phasen unterschiedliche Dichten oder Strukturen besitzen. Die HWDA ist aber zum Beispiel durchaus geeignet, Oberflächeneffekte zu untersuchen, sofern deren Wirkung auf eine Oberflächenschicht mikroskopischer Tiefe beschränkt ist.

2.4 Symmetrische WDA

In diesem Abschnitt werden wir symmetrische Ansätze für WDA-Dichtefunktionale und die entsprechenden HWDA-Funktionale untersuchen. Es wird sich aber zeigen,

daß die Möglichkeiten, ein konsistentes, Teilchen-Loch-symmetrisches Dichtefunktional in WDA-Näherung mit nur einer Gewichtsfunktion zu konstruieren, sehr eingeschränkt sind, insbesondere bei attraktiver Wechselwirkung.

Wir definieren zunächst analog Gleichung (2.8) ein bezüglich Vertauschung aller Dichten p_i mit $1 - p_i$ symmetrisches Dichtefunktional, indem wir einen in \mathbf{p} linearen Term subtrahieren:

$$F_{\text{ex}}^{(s)}[\mathbf{p}] := F_{\text{ex}}[\mathbf{p}] - \left(\frac{1}{2} \sum_j V_{ij} \right) \left(\sum_i p_i \right)$$

Für einen der Kontinuumstheorie analogen Teilchen-Loch-symmetrischen WDA-Ansatz verwenden wir die Spindichten $\mathbf{s} \equiv \{s_i\} = \{p_i - \frac{1}{2}\}$ anstelle der Teilchendichten als Variablen:

$$\beta F_{\text{ex}}^{(s)}[\mathbf{s}] - \beta F_{\text{ex}}^{(s)}[\mathbf{0}] = \sum_i s_i \Psi(\bar{s}_i) \quad (2.19)$$

Die lokal gemittelte Spindichte \bar{s}_i wird in der WDA mit einer normierten Gewichtsfunktion berechnet. Das Dichteargument der Gewichtsfunktion ist \bar{s}_i selbst:

$$\bar{s}_i = \sum_j s_j w_{ij}(\bar{s}_i) \quad \text{mit} \quad \sum_j w_{ij}(s) = 1$$

Das führt auf eine Differentialgleichung für die Fourierkomponenten $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s)$ der Gewichtsfunktion, die der Kontinuumsform (2.13) formal vollkommen entspricht:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s) + 2\Psi'(s)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s) + s \frac{d}{ds} \left[\Psi'(s)[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s)]^2 \right] = 0 \quad (2.20)$$

Sie unterscheidet sich aber in der Bedeutung der Variablen; der verdünnte Limes etwa ist durch $s \rightarrow -\frac{1}{2}$ gegeben. Weil $\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s) = \tilde{c}_{\mathbf{q}}(-s)$ und $\Psi(s) = -\Psi(-s)$ gilt, erlaubt Gleichung (2.20) symmetrische Lösungen $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s) = \tilde{w}_{\mathbf{q}}(-s)$, die die Normierungsbedingung $\tilde{w}_{\mathbf{q}=0}(s) = 1$ erfüllen müssen. Im Fall eines zur Hälfte mit Teilchen gefüllten Gitters, $s = 0$, bekommen wir für die symmetrische Lösung aus der Differentialgleichung den Wert von $\tilde{w}_{\mathbf{q}}$ bei $s = 0$, der als Anfangswert bei der Integration von (2.20) dient, wobei wir Differenzierbarkeit von $\Psi'\tilde{w}^2$ bei $s = 0$ voraussetzen:

$$\tilde{w}_{\mathbf{q}}(0) = \frac{\tilde{c}_{\mathbf{q}}(0)}{2\Psi'(0)} \quad (2.21)$$

Die entsprechende symmetrische Form der HWDA setzt in den Ansatz (2.19) gewichtete Spindichten mit einem global gemittelten Argument von $w_{ij}(s)$ ein:

$$\bar{s}_i = \sum_j s_j w_{ij}(\hat{s}) \quad \text{mit} \quad \hat{s} = \frac{\sum_i s_i^2 \bar{s}_i}{\sum_i s_i^2} \quad (2.22)$$

Damit bekommt man eine quadratische Gleichung für die HWDA-Gewichtsfunktion:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s) + 2\Psi'(s)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s) + s\Psi''(s)[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s)]^2 = 0 \quad (2.23)$$

Numerische Untersuchungen zeigen, daß im Fall von attraktiver Wechselwirkung $V < 0$ zwischen nächsten Nachbarn diese Gleichung im Allgemeinen nicht bei allen Temperaturen und Dichten reelle Lösungen hat. Zur Illustration betrachten wir den verdünnten Limes beziehungsweise das fast voll besetzte Gitter $s = \pm\frac{1}{2}$ bei tiefen Temperaturen für den Fall einer Wechselwirkung V nur zwischen nächsten Nachbarn. Mit der Kompressibilitätsgleichung

$$-\tilde{c}_0(s) = 2\Psi'(s) + s\Psi''(s)$$

schreiben wir die HWDA-Gleichung (2.23) um:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}} + 2\Psi' [\tilde{w}_{\mathbf{q}} - \tilde{w}_{\mathbf{q}}^2] - \tilde{c}_{\mathbf{q}=0}\tilde{w}_{\mathbf{q}}^2 = 0 \quad (2.24)$$

Im verdünnten Limes kennen wir die Werte der direkten Korrelationsfunktion. Bezüglich nächster Nachbarn haben wir dann $c_1(s = \pm\frac{1}{2}) = \exp(-\beta V) - 1$, alle anderen Werte $c_{ij}(s = \pm\frac{1}{2})$ sind Null. Wir bekommen also für tiefe Temperaturen (große β) die Abschätzung

$$|\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s = \pm\frac{1}{2})| \propto \exp(-\beta V) - 1 \simeq \exp(\beta|V|)$$

Dieser Ausdruck wird bei tiefen Temperaturen sehr groß. Um $\Psi'(\pm\frac{1}{2})$ abzuschätzen, verwenden wir die von den Gleichungen (2.19) und (2.6) herrührende Beziehung

$$s\Psi(s) = \beta f_{\text{ex}}^{(s)}(p) - \beta f_{\text{ex}}^{(s)}(p = \frac{1}{2})$$

Wenn man nach $\Psi(s)$ auflöst, differenziert und mit $p = 0$ auswertet, bekommt man

$$\Psi'(s = \pm\frac{1}{2}) = 4\beta f_{\text{ex}}(p = \frac{1}{2})$$

Weil für attraktive Wechselwirkung $\beta f_{\text{ex}}'' = -\tilde{c}_0 < 0$ (siehe Gleichung 2.7) und $f_{\text{ex}}(1) = \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} < 0$ gilt, folgen aus der Integraldarstellung (2.6) von $f_{\text{ex}}(p)$ die Grenzen $\frac{p}{2} \sum_j V_{ij} \leq f_{\text{ex}}(p) \leq 0$. Damit haben wir eine Obergrenze für den Betrag von $\Psi'(s = \pm\frac{1}{2})$:

$$|\Psi'(s = \pm\frac{1}{2})| \leq \beta \left| \sum_j V_{ij} \right|$$

Wir erhalten so eine Kette von Abschätzungen für tiefe Temperaturen:

$$|\Psi'(s = \pm\frac{1}{2})| \leq \beta \left| \sum_j V_{ij} \right| \ll \exp(\beta|V|) \propto |\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s = \pm\frac{1}{2})|$$

Bei tiefen Temperaturen ist $\Psi'(s = \pm\frac{1}{2})$ in Gleichung (2.24) also vernachlässigbar und wir erhalten

$$[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s = \pm\frac{1}{2})]^2 \simeq \frac{\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s = \pm\frac{1}{2})}{\tilde{c}_0(s = \pm\frac{1}{2})} \quad (2.25)$$

was für \mathbf{q} auf dem Rand der Brillouinzone negativ ist (vgl. 2.10). Folglich gibt es im verdünnten Limes bei tiefen Temperaturen nicht für alle \mathbf{q} reelle Lösungen der Gleichung (2.23). Ein ähnliches Problem existiert auch für die Differentialgleichung (2.20).

Dieses Problem gibt es bei repulsiver Wechselwirkung nicht, da bei positivem V und tiefen Temperaturen $\exp(-\beta V) - 1 \simeq 1$ ist und somit $\Psi'(s = \pm\frac{1}{2})$ in Gleichung (2.24) gegenüber $\tilde{c}_{\mathbf{q}}(s = \pm\frac{1}{2})$ *nicht* vernachlässigt werden darf. In Anhang A werden mit dieser symmetrischen Form der HWDA Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge in Gittergasen mit repulsiver Wechselwirkung untersucht.

Man beachte, daß die Gleichungen (2.20) und (2.23), wie sie in der Theorie kontinuierlicher Flüssigkeiten verwendet werden, sich im verdünnten Limes auf Gleichung (2.21), *nicht* auf Gleichung (2.25) reduzieren. Das liegt daran, daß in der entsprechenden Theorie für kontinuierliche Flüssigkeiten, die ja *keine* Teilchen-Loch-Symmetrie aufweisen, die Spindichte s in den Gleichungen (2.20) und (2.23) durch die Teilchendichte p ersetzt werden muß.

Ein alternativer Ansatz für ein Dichtefunktional mit Teilchen-Loch-Symmetrie ist

$$\beta F_{\text{ex}}^{(S)}[\mathbf{p}] = \sum_i p_i(1 - p_i)\Phi(\bar{p}_i) \quad (2.26)$$

Die Funktion Φ ist symmetrisch: $\Phi(p) = \Phi(1 - p)$. Für die WDA wählt man $\bar{p}_i = \sum_j p_j w_{ij}(\bar{p}_i)$, wiederum mit der *lokal* gewichteten Dichte als Argument der normierten Gewichtsfunktion $w_{ij}(p)$. Dann führt die Konsistenzbedingung (2.3) auf folgende Differentialgleichung für die Fouriertransformierte der Gewichtsfunktion:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p) - 2\Phi(p) + 2(1 - 2p)\Phi'(p)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p) + p(1 - p)\frac{d}{dp}\left[\Phi'(p)[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p)]^2\right] = 0 \quad (2.27)$$

In der HWDA setzt man eine symmetrische *global* gewichtete Dichte als Argument der Gewichtsfunktion ein:

$$\bar{p}_i = \sum_j p_j w_{ij}(\hat{p}) \quad \text{mit} \quad \hat{p} = \frac{\sum_i p_i(1 - p_i)\bar{p}_i}{\sum_i p_i(1 - p_i)}$$

Das liefert eine quadratische Gleichung für die HWDA-Gewichtsfunktion:

$$\tilde{c}_{\mathbf{q}}(p) - 2\Phi(p) + 2(1 - 2p)\Phi'(p)\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p) + p(1 - p)\Phi''(p)[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(p)]^2 = 0 \quad (2.28)$$

Im verdünnten Limes sollte dieser Ansatz ähnliche Eigenschaften für Gittergase vorhersagen wie die Kontinuumsform der HWDA, die ja für $p \lesssim 0.3$ Phasendiagramm und Oberflächeneigenschaften des fcc-Gittergases gut reproduziert.

Weil aus Symmetriegründen $\Phi'(\frac{1}{2}) = 0$ ist, führen WDA und HWDA nicht nur im verdünnten Grenzfall $p = 0$, sondern auch bei $p = \frac{1}{2}$ auf dieselbe Gleichung für die jeweilige Gewichtsfunktion:

$$\tilde{w}_{\mathbf{q}}(0) = \frac{2\Phi(0) - \tilde{c}_{\mathbf{q}}(0)}{2\Phi'(0)} \quad \text{und} \quad [\tilde{w}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})]^2 = \frac{2\Phi(\frac{1}{2}) - \tilde{c}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})}{2\Phi(\frac{1}{2}) - \tilde{c}_0(\frac{1}{2})} \quad (2.29)$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung für $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})$ wird durch die Normierungsbedingung $\lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \tilde{w}_{\mathbf{q}=0} = 1$ festgelegt. Integriert man im Fall attraktiver Wechselwirkung mit der korrekt normierten Anfangsbedingung $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})$ die WDA-Differentialgleichung, so konvergiert die Lösung nicht gegen den (ebenfalls korrekt normierten) Wert $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(0)$, sondern divergiert. Ein damit zusammenhängendes Problem der HWDA-Gleichung (2.28) ist, daß die korrekt normierte Lösung für alle $\mathbf{q} \neq 0$ bei einer endlichen Dichte unstetig ist.

Im Fall repulsiver Wechselwirkung ist der Ausdruck für $[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})]^2$ in der Regel negativ, wenn \mathbf{q} auf oder nahe der Brillouinzonengrenze liegt, das heißt es gibt dann keine reelle Lösung der Gleichungen für alle p . Bei repulsiver Wechselwirkung $V > 0$ zwischen nächsten Nachbarn etwa ist $\tilde{c}_0(p) < 0$ und somit wegen Gleichung (2.10) für \mathbf{m} auf dem Brillouinzonrand $\tilde{c}_{\mathbf{m}}(p) > 0$. Aus der Integraldarstellung (2.6) von $f_{\text{ex}}(p)$ folgt die Darstellung

$$p(1-p)\Phi(p) = \int_{\frac{1}{2}}^1 dp \int_{\frac{1}{2}}^p dp' \tilde{c}_0(p') - \int_{\frac{1}{2}}^p dp' \int_{\frac{1}{2}}^{p'} dp'' \tilde{c}_0(p'')$$

für Φ und somit die Ungleichung $\Phi(p) \leq 0$, so daß $2\Phi - \tilde{c}_{\mathbf{m}} < 0$ ist. Im Allgemeinen gilt $\tilde{c}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2}) < \tilde{c}_{\mathbf{q}}(p)$, so daß die Darstellung für Φ die Ungleichung $\frac{1}{4}\Phi(\frac{1}{2}) > \frac{1}{8}\tilde{c}_0(\frac{1}{2})$ liefert. In Gleichung (2.29) für $[\tilde{w}_{\mathbf{q}}(\frac{1}{2})]^2$ haben Zähler und Nenner also verschiedenes Vorzeichen.

Nur im Fall repulsiver Wechselwirkung erhalten wir also eine Möglichkeit, ein symmetrisches WDA- bzw. HWDA-Dichtefunktional zu konstruieren, nämlich Gleichung (2.19). Die oben beschriebenen Schwierigkeiten treten möglicherweise nicht auf, wenn Funktionale aus mehreren gewichteten Dichten konstruiert werden, bei denen die Gewichtsfunktionen dichteunabhängig sind [108, 57, 107, 46]. In einer Dimension sind im Kontinuum und für Gittergase *exakte* Dichtefunktionale dieser Form bekannt [104, 88, 16]; für kontinuierliche Flüssigkeiten mit reinen Hard-Core-Wechselwirkungen liefern solche Funktionale sehr gute Ergebnisse [108].

Wir wenden zunächst die in Abschnitt 2.3 behandelte nichtsymmetrische MWDA und HWDA auf ein Gittergasmodell für Kupfer-Gold-Legierungen an. Im Anhang A wird dann Ordnungsbildung in Gittergasen mit abstoßender Wechselwirkung mit der symmetrischen HWDA (2.19, 2.22) behandelt.

Kapitel 3

Anwendung der WDA auf Cu_3Au

Legierungen aus Kupfer und Gold sind klassische Systeme zur Untersuchung von Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergängen [76], Oberflächeneffekten [29] und Kinetik der Ordnungsbildung [65, 118]. Insbesondere das Verhalten von Cu_3Au ist gut untersucht und auch in neuester Zeit immer wieder Gegenstand von experimentellen und theoretischen Arbeiten, siehe etwa die Diskussion der Cu_3Au -(001)-Oberfläche in [53]. Wir wollen mit der WDA für Gittergase die experimentell beobachtete Oberflächensegregation an der (001)-Oberfläche [96] des Cu_3Au -Einkristalls untersuchen, die bereits Gegenstand theoretischer Studien mit anderen Methoden war [94, 117, 63]. Um aussagekräftige Ergebnisse zu Oberflächeneigenschaften zu erhalten, sollte die in einer solchen Untersuchung verwendete Methode ein realistisches Phasendiagramm liefern.

3.1 Experimenteller Hintergrund

Das kubisch flächenzentrierte Gitter setzt sich aus vier einfach kubischen Teilgittern zusammen. Jeder Gitterpunkt eines Teilgitters besitzt zwölf nächste Nachbarpunkte, von denen je vier zu einem der drei anderen Teilgitter gehören. Der geordnete Zustand der Kupfer-Gold-Legierung bei der Zusammensetzung Cu_3Au und nur wenig davon abweichender Stöchiometrie besteht in einer Überstruktur, in der Goldatome eines der vier einfach kubischen Teilgitter bevorzugt besetzen, so daß die Kupferatome sich auf die anderen drei Teilgitter verteilen (siehe etwa [51]). Im geordneten Cu_3Au -Kristall existieren also im Allgemeinen vier gleichwertige geordnete Domänen. Der Phasenübergang von ungeordneter Verteilung der Atomsorten zu Anreicherung von Gold auf einem Teilgitter findet in Cu_3Au bei einer Temperatur von $T_0 = 663\text{K}$ statt [51]; er ist stark erster Ordnung, das heißt die zur Überstruktur korrespondierenden Streuintensitäten steigen bei Abkühlung auf T_0 sprunghaft an. Bei Stöchiometrien, die vom idealen Verhältnis $\text{Cu} : \text{Au} = 3 : 1$ abweichen, findet der Phasenübergang bei niedrigerer Temperatur statt; am Übergangspunkt koexistiert eine ungeordnete Phase mit einer geordneten, deren Au-Anteil näher an der idealen Stöchiometrie liegt (siehe

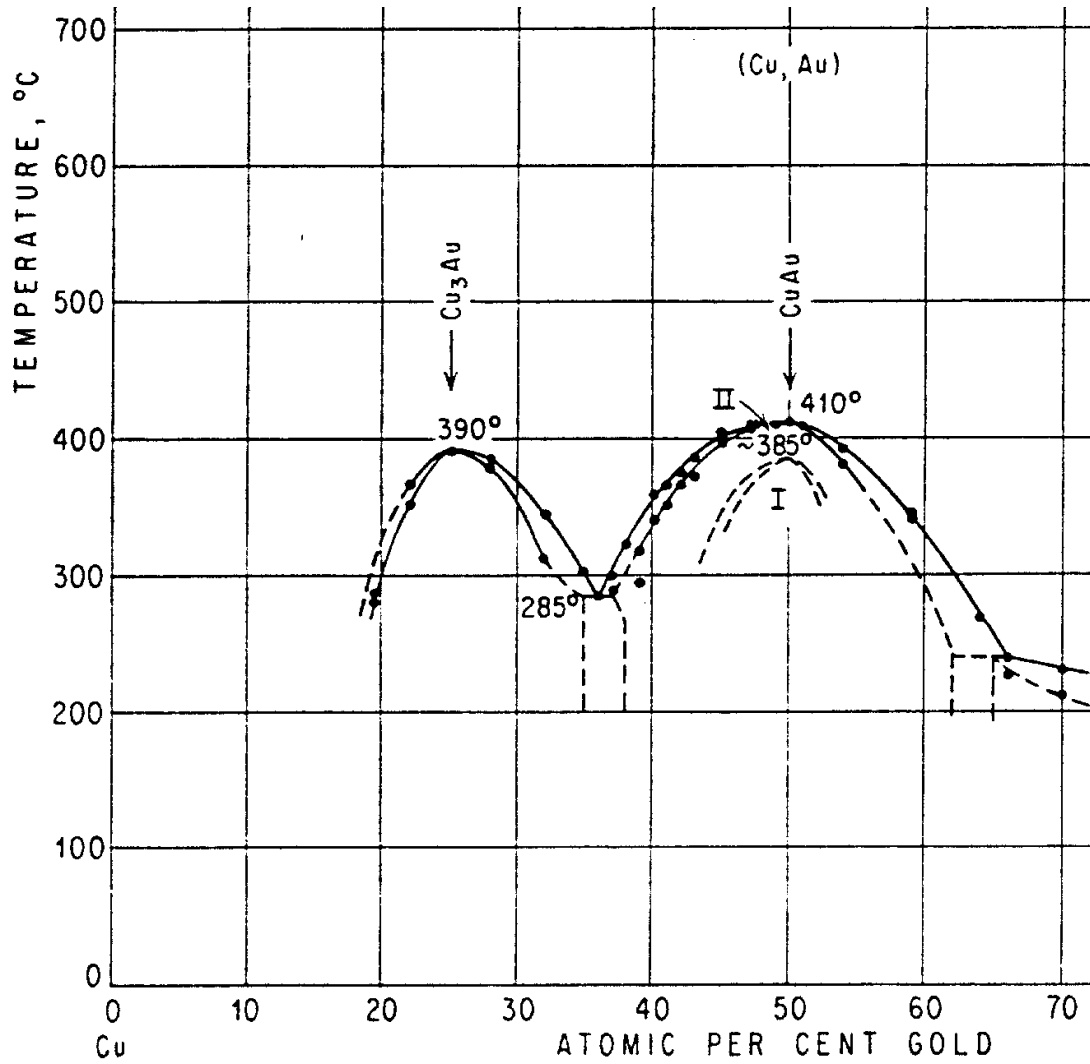


Abbildung 3.1: Experimentell bestimmtes Phasendiagramm des Kupfer-Gold-Systems unterhalb des Schmelzpunktes (aus [51]).

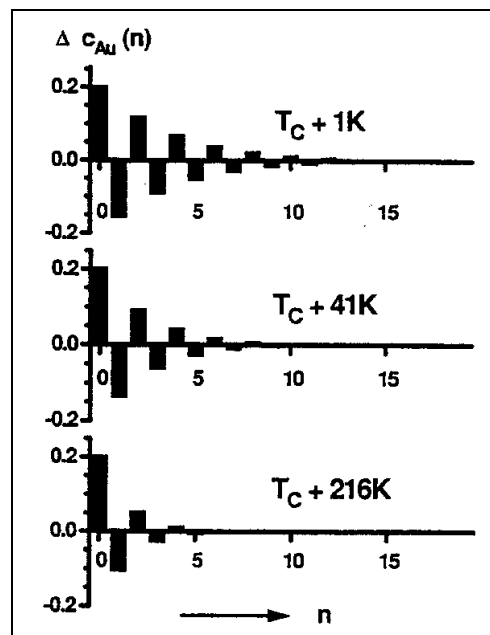


Abbildung 3.2: Meßergebnisse zur Oberflächensegregation an $Cu_3Au(001)$ aus [96]. Zu sehen ist der Überschuß der Goldkonzentration über den Bulk-Wert von 0.25 in den Gitterebenen parallel zu (001) bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der Bulk-Ordnungstemperatur $T_0 \equiv T_c$. Die Oberfläche entspricht der Ebene $n = 0$.

Abbildung 3.1).

In der Nähe der Stöchiometrie Cu_3Au wird *oberhalb* der Ordnungstemperatur T_0 an der (001)-Oberfläche eines im Volumen *ungeordneten* Einkristalls eine Anreicherung von Goldatomen beobachtet [96]. Die (001)-Oberfläche ist parallel zur xy -Oberfläche der kubischen Einheitszelle, es liegen also Punkte von je zwei der vier einfach kubischen Teilgitter in jeder zur (001)-Oberfläche parallelen Gitterebene. Bei der Oberflächensegregation in $Cu_3Au(001)$ handelt es sich *nicht* einfach um eine Anreicherung von Gold in den oberflächennahen Gitterebenen. Vielmehr zeigt sich bei evaneszenter Röntgenstreuung an $Cu_3Au(001)$ ein oszillierendes Profil in der Goldkonzentration [96], in dem von der Oberfläche an jede zweite Gitterebene einen Überschuß an Goldatomen aufweist, während in den dazwischenliegenden Ebenen Kupfer angereichert ist, wie es in der [96] entnommenen Abbildung 3.2 dargestellt ist. Dort ist der experimentell ermittelte Goldüberschuß für die Gitterebenen in der Nähe der (001)-Oberfläche zu sehen. Zum Kristallinneren hin nimmt die Amplitude des Profils schnell ab; innerhalb der etwa zur Hälfte mit Goldatomen besetzten Kristalloberfläche ist keine Ordnung festzustellen [30]. Diese mikroskopische Oberflächenstruktur verschwindet auch weit oberhalb der Ordnungstemperatur T_0 nicht, wie Abbildung 3.2 ebenfalls zu entnehmen ist.

Weitere experimentelle Ergebnisse an $Cu_3Au(001)$, insbesondere zur "Surface In-

duced Disorder” (SID) und zur Kinetik der Ordnungsbildung, werden in Kapitel 5 diskutiert.

3.2 DFT des Bulksystems

Ein Standardmodell zur Beschreibung des Kupfer-Gold-Systems ist das Gittergas auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc-Gitter) mit abstoßender Wechselwirkung V zwischen nächsten Nachbarn [76, 113]. Bei dieser Beschreibungsweise werden besetzte Plätze des Gittergases mit Goldatomen auf Gitterplätzen des Kristalls identifiziert, leere Plätze des Gittergases mit Kupferatomen und die im Kristall vorhandenen Leerstellen werden vernachlässigt. Das Verhalten dieses Modells im Bulk und an Oberflächen ist aus Monte-Carlo-Simulationen bestens bekannt, siehe etwa [54, 9, 114, 113, 112]. Bereits das Bulk-Phasendiagramm des Modells ist komplex und wegen der Frustrationseffekte, welche die repulsive Wechselwirkung im fcc-Gitter erzeugt, nur mit anspruchsvollen Methoden richtig zu berechnen. Die Mean-Field-Methode etwa liefert ein sogar qualitativ völlig falsches Bild [9] (ebenso die lineare DFT); sie sagt einen in diesem Modell nicht existierenden kritischen Punkt bei $p = \frac{1}{2}$ und $k_B T_0 / |V| = 1$ voraus. Tatsächlich sind alle Phasenübergänge im Modell diskontinuierlich. Abhängig von der Teilchendichte (die der Goldkonzentration entspricht) treten bei tieferen Temperaturen als der Ordnungstemperatur $k_B T_0 / |V| \simeq 0.5$ die gleichen geordneten Überstrukturen auf wie im Kupfer-Gold-System. Wegen der Teilchen-Loch-Symmetrie der Hamiltonfunktion (2.1) ist das Phasendiagramm zur Dichte $p = \frac{1}{2}$ symmetrisch: Bei Dichten um $p = \frac{1}{4}$ ist eines der vier Teilgitter bevorzugt besetzt, eine dazu symmetrische Phase mit drei bevorzugt besetzten Teilgittern existiert bei $p = \frac{3}{4}$ und dazwischen um $p = \frac{1}{2}$ eine mit je zwei gleich besetzten Teilgittern.

Von den bisher verwendeten mikroskopisch-theoretischen Ansätzen zur Untersuchung von Bulkverhalten und Oberflächeneffekten erbringt im Vergleich mit Simulationsergebnissen nur die CVM mit Tetraederclustern und ortsabhängigen Clusterwahrscheinlichkeiten in jeder Hinsicht befriedigende Resultate [63]. Die ortsabhängige Version dieser Methode ist jedoch sehr aufwendig in der praktischen Durchführung und für Oberflächen mit anderer Symmetrie als der (001)-Typ problematisch, wenn die Oberfläche nicht mit den Seiten oder Kanten der Tetraeder aus Gitterpunkten terminiert. Für Bulksysteme ist die CVM mit Tetraedern dagegen wesentlich einfacher zu nutzen [58]; sie reproduziert das aus Simulationen bekannte Phasendiagramm des Modells weitgehend richtig. Das fcc-Gittergas bietet also sowohl einen anspruchsvollen Test der WDA-Methode für Gittergase als auch physikalisch interessante Phänomene. Weil wir uns außer mit den Bulkeigenschaften des Modells nur mit der Oberflächen-segregation beschäftigen werden, deren Amplitude schnell mit der Entfernung von der Oberfläche abnimmt, genügt es uns, die MWDA beziehungsweise die HWDA heranzuziehen.

Wir benötigen als Input für unsere Theorie die freie Energie und direkte Korrelationen des homogenen ungeordneten Gittergases, die wir mit der CVM in der Tetraeder-

Näherung berechnen [58]. Die Vorhersagen der Clustermethode zur Ordnung im Bulk-system, die gut mit Simulationsergebnissen übereinstimmen [9], dienen uns als Maßstab für die Qualität der DFT. In Anhang B werden die benötigten Cluster-Rechnungen nochmals explizit durchgeführt.

Generell liefert die CVM die freie Energie $f_{\text{ex}}(p)$ und die Paarkorrelationen $H_{ij}(p)$ bei kleinen Abständen. In der Tetraeder-Näherung erhält man außer der freien Energie nur die Paarkorrelation $H_1(p)$ zwischen nächsten Nachbarn. Um die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ aus der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.4) zu berechnen, genügt die Kenntnis von $H_1(p)$, wenn man für größere Abstände als zwischen nächsten Nachbarn, also überall dort, wo die Wechselwirkung verschwindet, $c_{ij} \equiv 0$ setzt ("CVM-Closure"). Gegenüber konventionellen Abschlußbedingungen (PY, HNC) ist die CVM in Tetraeder-Näherung auf dem fcc-Gitter wesentlich genauer und genügt im Gegensatz zu diesen der Teilchen-Loch-Symmetrie der Hamiltonfunktion (2.1). Wir wählen als zweite Gleichung zur Berechnung der direkten Korrelation $c_1(p)$ zwischen nächsten Nachbarpunkten und von $c_0(p) \equiv c_{ii}(p)$ neben der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.4) für H_{ii} die Kompressibilitätsgleichung (2.7), wobei wir $f_{\text{ex}}''(p)$ durch numerisches Differenzieren aus dem CVM-Ergebnis gewinnen:

$$p(1-p)c_0(p) + \gamma c_1(p)H_1(p) = 0 \quad (3.1)$$

$$c_0(p) + \gamma c_1(p) = -\beta f_{\text{ex}}''(p) \quad (3.2)$$

Hier bezeichnet γ die Anzahl nächster Nachbarn eines Gitterpunktes. Damit bekommen wir nicht nur alle drei für die WDA benötigten Funktionen $f_{\text{ex}}(p)$, $c_0(p)$ und $c_1(p)$ in einfacher Weise aus der CVM, direkte Korrelationen und freie Energie sind (im Rahmen der numerischen Genauigkeit) auch konsistent im Sinne von Gleichung (2.6).

Wir wenden uns nun der Ordnungsbildung im Bulk zu. Bei der Stöchiometrie Cu_3Au entsprechenden mittleren Teilchendichten um $p = \frac{1}{4}$ bildet sich unterhalb der Ordnungstemperatur $k_B T_0/|V| \simeq 0.5$ in einem stark diskontinuierlichen Phasenübergang ein geordneter Zustand. Das in diesem Zustand mit einer Dichte p_A bevorzugt besetzte Teilgitter nennen wir Teilgitter A, die drei anderen, mit einer geringeren Dichte $p_B < p_A$ besetzten Teilgitter bezeichnen wir mit B und den geordneten Zustand mithin als AB_3 -Überstruktur. Entsprechend charakterisieren wir die beiden anderen auftretenden Überstrukturen als A_2B_2 und A_3B ; stets bezeichnet dabei der Buchstabe A die stärker besetzten einfach kubischen Teilgitter des fcc-Gitters.

Die Gitterpunkte eines kubisch flächenzentrierten Gitters lassen sich als alle Zahlentripel $\mathbf{l} \equiv (l_x, l_y, l_z)$ auffassen, deren Summe $l_x + l_y + l_z$ gerade ist. Auf jedem der Gitterplätze \mathbf{l} ist die Teilchendichte im Bulk mit AB_3 -Überstruktur als periodische Linearkombination von p_A und p_B gegeben:

$$p_{\mathbf{l}} = \frac{p_A + 3p_B}{4} + \frac{p_A - p_B}{4} \left[\cos(\pi l_x) + \cos(\pi l_y) + \cos(\pi l_z) \right]$$

Mit dieser Darstellung der Teilchendichten wird bei der Berechnung der lokal gewichteten Dichten (2.17) der HWDA nur eine Fourierkomponente der HWDA-Gewichts-

funktion benötigt:

$$\begin{aligned}\bar{p}_A &= \frac{p_A + 3p_B}{4} + 3 \cdot \frac{p_A - p_B}{4} \cdot \tilde{w}_{00\pi}(\hat{p}) \\ \bar{p}_B &= \frac{p_A + 3p_B}{4} - \frac{p_A - p_B}{4} \cdot \tilde{w}_{00\pi}(\hat{p})\end{aligned}$$

Die Gleichung (2.17) für die global gemittelte Dichte \hat{p} läßt sich in der HWDA mit den lokalen und den lokal gewichteten Dichten ausdrücken:

$$\hat{p} = \frac{p_A \bar{p}_A + 3p_B \bar{p}_B}{p_A + 3p_B}$$

Entsprechend sind bei der Berechnung von \hat{p} in der MWDA-Gleichung (2.16) folgende Ausdrücke einzusetzen:

$$\begin{aligned}\langle p \rangle &= \frac{1}{4}(p_A + 3p_B) \\ K^{-1} \sum_{ij} p_i p_j c_{ij}(\hat{p}) &= \frac{1}{4}(p_A^2 + 3p_B^2) \cdot c_0(\hat{p}) + 6(p_A p_B + p_B^2) \cdot c_1(\hat{p})\end{aligned}$$

In Abbildung 3.3 ist das Phasendiagramm des fcc-Gittergases mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn zu sehen. Das Ergebnis der CVM mit Tetraederclustern [58] ist zum Vergleich eingetragen; weil alle Inputgrößen zur MWDA bzw. HWDA mit der gleichen Methode berechnet sind, sollten die Ergebnisse der DFT und der Clustermethode im Idealfall übereinstimmen. Der Ordnungsparameter der AB_3 -Phase wird definiert als Besetzungsüberschuß von Teilgitter A über Teilgitter B . Abbildung 3.4 vergleicht entlang der Koexistenzlinie von ungeordneter und geordneter Phase den Ordnungsparameter in der MWDA und der CVM.

Wegen der Teilchen-Loch-Symmetrie der Gittergas-Hamiltonfunktion ist das exakte Phasendiagramm symmetrisch zur Dichte $p = 0.5$. Diese Symmetrie wird von den Clustermethoden (wie auch von der Mean-Field-Näherung und der linearen DFT) respektiert, nicht aber von der MWDA und der HWDA, die beide weder die A_2B_2 -Phase noch die A_3B -Phase vorhersagen, sondern ausschließlich die AB_3 -Phase in einem Gebiet um die für diese Ordnung optimale Dichte $p = 0.25$. Die Übereinstimmung von MWDA und HWDA mit der CVM in Abbildung 3.3 ist bis zu einer Dichte von $p \simeq 0.3$ annähernd quantitativ, nimmt danach aber rasch ab. Ebenfalls nahezu quantitativ stimmen MWDA und CVM überein in der Vorhersage des Ordnungsparameters entlang der Koexistenzlinie, hier allerdings für Ergebnisse ausschließlich bei Dichten kleiner $p \simeq 0.25$.

Zusätzlich zu diesen Resultaten wurde die gleiche Rechnung mit der MWDA und aus der HNC-Abschlußbedingung bestimmtem "Input" durchgeführt. Wie schon bei der "CVM-Closure" setzen wir dabei alle direkten Korrelationen außer c_0 und c_1 gleich Null, verwenden aber statt Gleichung (3.2) die Kontinuumsform der Hypernetted Chain

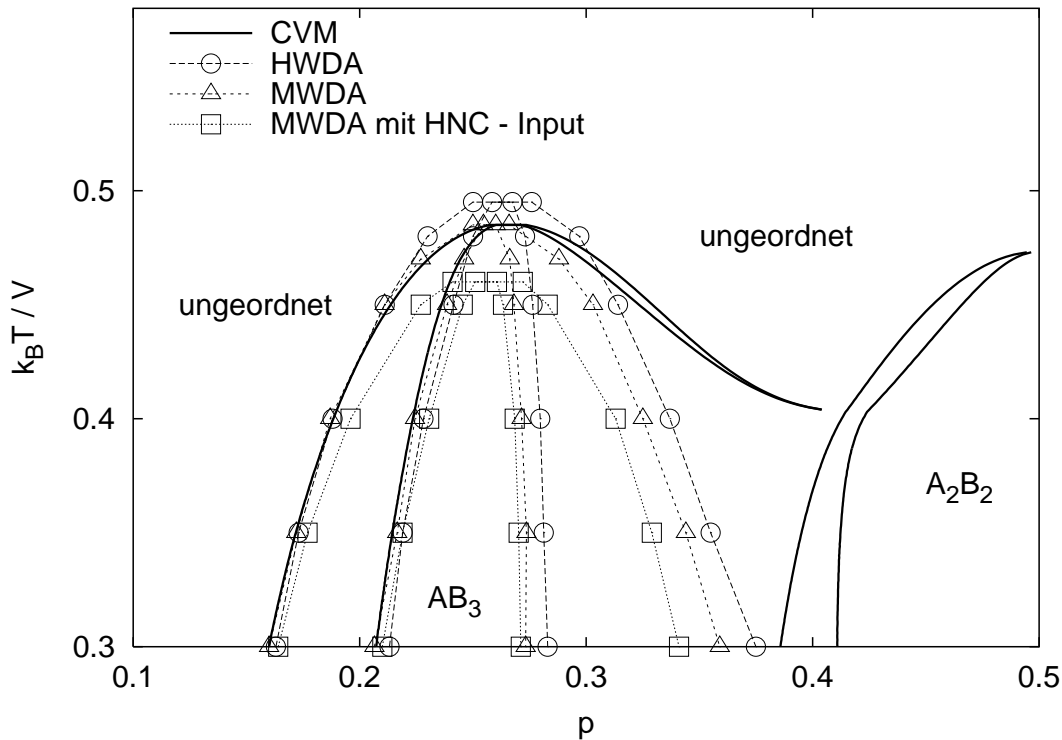


Abbildung 3.3: Phasendiagramm eines Gittergases auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter mit repulsiver Wechselwirkung V zwischen nächsten Nachbarn. Aufgetragen ist jeweils die Koexistenztemperatur über den Teilchendichten der koexistierenden Phasen: Ungeordnete Phase, AB_3 -Überstruktur und A_2B_2 -Überstruktur. Die Phasenübergänge sind an jedem Punkt der Koexistenzlinien stark diskontinuierlich, siehe auch Abbildung 3.4. Zwischen je zwei der Phasen existieren bei Koexistenztemperatur Zweiphasengebiete, sofern die beteiligten Phasen unterschiedliche Teilchendichten besitzen. Das Phasendiagramm ist spiegelsymmetrisch zur Dichte $\rho = \frac{1}{2}$, der AB_3 -Phase entspricht bei hohen Dichten die A_3B -Phase. In den geordneten Phasen AB_3 , A_2B_2 und A_3B sind eines, zwei bzw. drei der vier einfach kubischen Untergitter bevorzugt besetzt. Eingetragen sind Ergebnisse der Cluster-Variationsmethode (CVM) in Tetraeder-Näherung [58] für Überstrukturen, der HWDA und der MWDA. Die für die DFT benötigten Informationen über die ungeordnete Phase wurden mit der CVM berechnet, für die MWDA auch aus der Ornstein-Zernike-Gleichung mit HNC-Abschlußbedingung. In diesen Versionen der DFT existieren A_2B_2 -Phase und A_3B -Phase nicht.

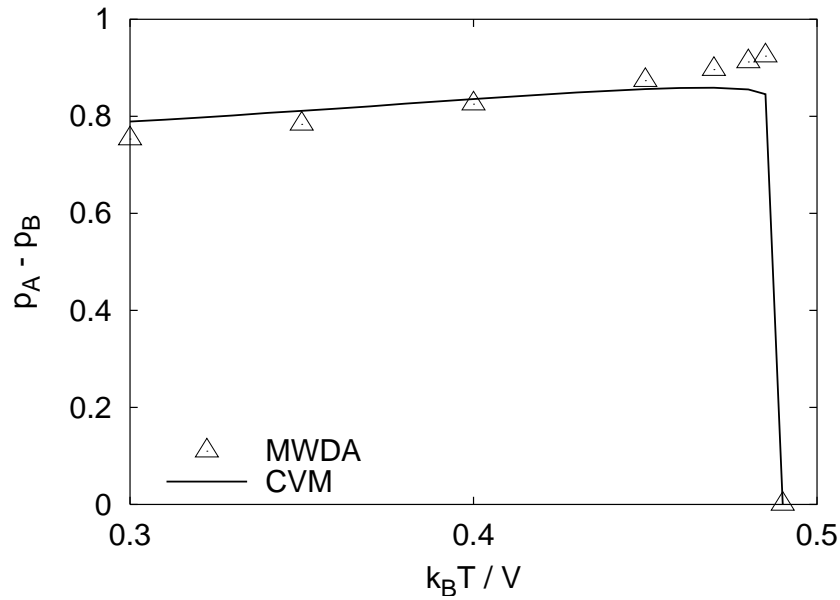


Abbildung 3.4: Ordnungsparameter der AB_3 -Phase, definiert als Differenz der Teilgitterdichten, aufgetragen über der Koexistenztemperatur. Verglichen werden Ergebnisse der CVM und der MWDA mit CVM-Input. Siehe auch Abbildung 3.3.

Näherung (HNC), die im verdünnten Limes auch für das Gittergas richtig ist:

$$c_1(p) = -\beta V + \frac{H_1(p)}{p^2} - \ln \frac{H_1(p) + 1}{p^2}$$

Zusammen mit Gleichung (3.1) und der Ornstein-Zernike-Gleichung 2.4 sind dadurch $c_0(p)$ und $c_1(p)$ vollständig bestimmt. Die freie Energie pro Gitterplatz $f_{\text{ex}}(p)$ ergibt sich dann durch Integrieren der Gleichung 3.2. Es ist bemerkenswert, daß die MWDA-Ergebnisse mit HNC-Input zwar nicht quantitativ mit der CVM übereinstimmen, ihnen in Abbildung 3.3 aber doch fast ebenso nahe kommen, wie die MWDA mit CVM-Input. (Alle Einschränkungen, denen die MWDA mangels Teilchen-Loch-Symmetrie unterworfen ist, treten natürlich auch mit HNC-Input auf.) Das läßt den Schluß zu, daß die erzielte Übereinstimmung der MWDA bzw. HWDA mit der CVM nicht eine Folge des verwendeten CVM-Inputs ist, sondern daß mit ihrer Form die wahre freie Energie des fcc-Gittergases gut approximiert werden kann.

Daß die DFT in dieser Form nur bei "verdünnten" Dichten gute Resultate liefert, wundert nicht, wenn man sich klarmacht, daß der Ansatz für den lokalen Beitrag zu $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ die Teilchen-Loch-Symmetrie nicht respektiert. Zur Untersuchung der Oberflächeneffekte in der Nähe der Dichte $p = \frac{1}{4}$ sind die Ergebnisse der nicht symmetrischen Theorie aber vollkommen ausreichend.

3.3 Segregation an der (001)-Oberfläche des fcc-Gitters

Die Oberflächensegregation findet in der Nähe der Stöchiometrie AB_3 oberhalb der Ordnungstemperatur $T_0 \simeq 0.5V/k_B$ statt, also an der (001)-Oberfläche eines im Volumen *ungeordneten* Gittergases. Die (001)-Oberfläche ist parallel zur xy -Fläche der kubischen Einheitszelle, es liegen also Punkte von zwei der vier einfach kubischen Teilgitter in der nullten Gitterebene (der Oberfläche), der übernächsten (zweiten) und allen weiteren Ebenen mit geradzahligem Abstand von der Gitteroberfläche. In xy -Ebenen mit ungeradzahligem Abstand von der Oberfläche $z = 0$ liegen nur Gitterpunkte der beiden anderen einfach kubischen Teilgitter.

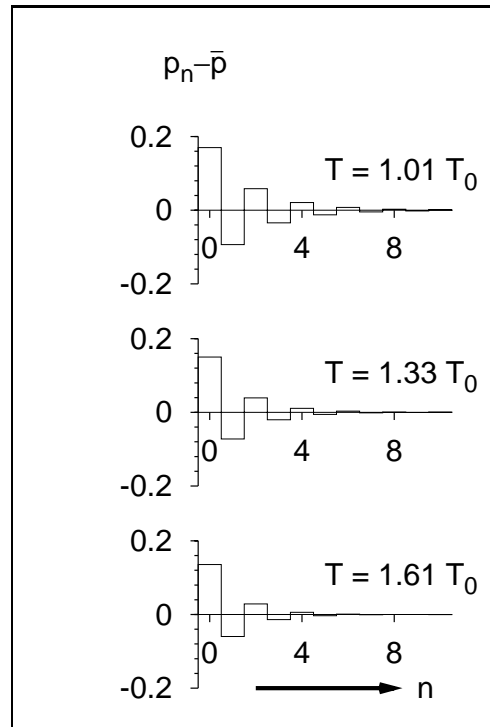


Abbildung 3.5: Ergebnisse der HWDA mit CVM-”Input” zur Segregation an der (001)-Oberfläche des fcc-Gittergases. Aufgetragen ist die Differenz der Teilchendichte p_n in der n -ten Gitterebene und der Dichte $\bar{p} \simeq 0.25$ im Bulk für verschiedene Temperaturen oberhalb der Bulk-Ordnungstemperatur T_0 . Die Ebene $n = 0$ ist die Oberfläche des Gitters.

Weil die Punkte in der Oberfläche vier nächste Nachbarn weniger haben als in den anderen Gitterebenen, ”spüren” die Teilchen hier durchschnittlich geringere Abstößungskräfte, werden sich also in der Oberfläche anreichern. Eben dieser Teilchenüberschuß bewirkt, daß die Teilchen in der angrenzenden Gitterebene mit überdurchschnittlich vielen Teilchen repulsiv wechselwirken und somit aus ihr ”vertrieben” werden. Dieser Effekt setzt sich schwächer werdend in das Volumen hinein fort. Er bleibt bis

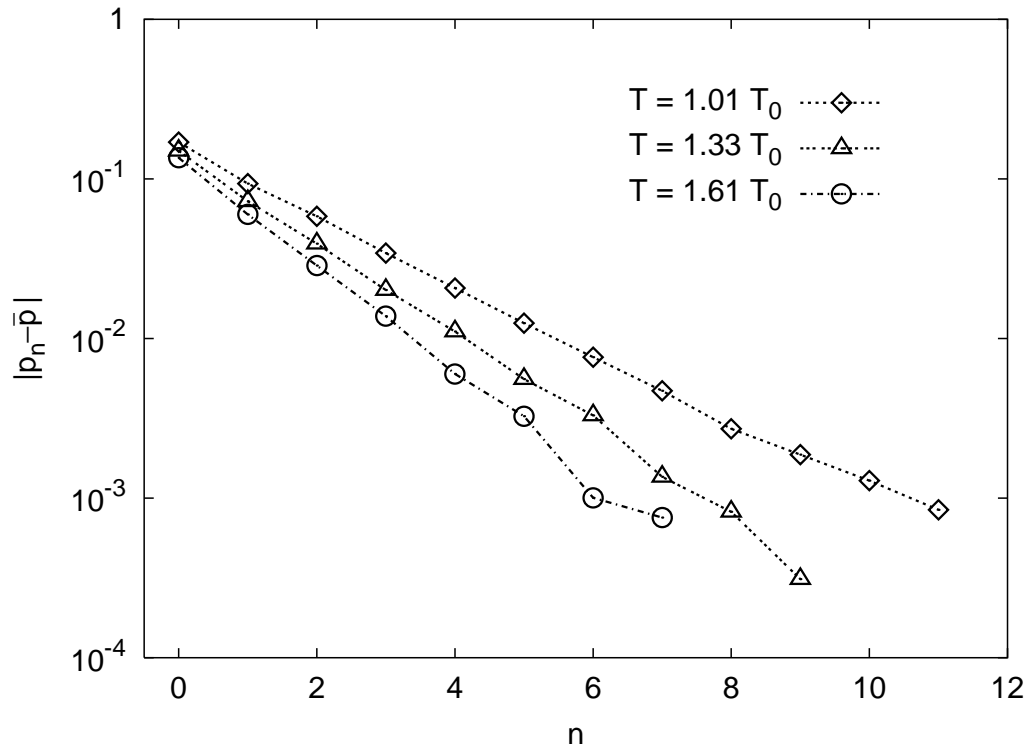


Abbildung 3.6: Die gleichen Daten wie in Abbildung 3.5 halblogarithmisch aufgetragen; dazu wurde die Differenz $p_n - \bar{p}$ durch ihren Absolutwert ersetzt. Durch die logarithmische $|p_n - \bar{p}|$ -Achse wird die exponentielle Abnahme des oszillierenden Dichteprofiles von der Oberfläche bei $n = 0$ zum Bulk deutlich.

[tb]

zu Temperaturen weit oberhalb der Übergangstemperatur T_0 bestehen, wobei sich der Teilchenüberschuß in der Oberfläche mit zunehmender Temperatur kaum verringert, Amplitude und Reichweite des oszillierenden Dichteprofiles aber kleiner werden.

Dieses Verhalten beschreibt sowohl die experimentellen Befunde in Abbildung 3.2 als auch die Ergebnisse der HWDA mit CVM-„Input“ in Abbildung 3.5. Letztere sind in Abbildung 3.5 dargestellt als Differenz der Teilchendichte p_n in der Gitterebene n und der Teilchendichte \bar{p} im Bulk des Systems. In einer Geometrie wie dem betrachteten, auf einen Halbraum eingeschränkten Gittergas muß die global gemittelte Dichte gleich der des Bulk sein: $\hat{p} = \bar{p}$. Bei der Berechnung der Dichteprofile wurde bei den lokal gemittelten Dichten die zusätzliche Näherung gemacht, die Gewichte w_{ij} für alle Gitterpunkte i und j zu vernachlässigen, die weiter als nächste Nachbarn voneinander entfernt sind. Aufgrund der Normierung $\sum_j w_{ij} = 1$ der Gewichtsfunktion genügt dann wie schon im Fall der Bulk-Phase die Fourierkomponente $\tilde{w}_{00\pi}(\bar{p})$, um die lokal gemittelten Dichten auszuwerten. Abbildung 3.6 zeigt, daß der Betrag der Segregationsamplitude $|p_n - \bar{p}|$ mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche annähernd

exponentiell abnimmt [94].

Es hat sich somit gezeigt, daß die WDA einige spezifische Vorteile bei der Beschreibung geometrisch begrenzter Gittergase bietet. Ihre Anwendung auf inhomogenen Geometrien ist wesentlich einfacher als die der Clustermethoden, während sie vor der Mean-Field-Methode die Möglichkeit auszeichnet, Bulkeigenschaften des Systems in realistischer Weise einzubeziehen.

Kapitel 4

Semilineare DFT und Korrelationen an Wänden

Untersucht man Systeme, die räumlichen Begrenzungen unterworfen sind, dann interessiert man sich einerseits für Änderungen der Materialeigenschaften, die mit einer Verringerung der Systemgröße einhergehen, andererseits auch dafür, wie die Struktur des Systems sich geometrischen Zwangsbedingungen anpaßt. Die Absenkung der Temperatur eines Phasenübergangs mit geringer werdender Systemgröße und weitere, damit verbundene finite-size-Effekte, etwa eine Änderung der Grenzflächenbreite zwischen koexistierenden Phasen [55, 126] werden gemeinhin der ersten Kategorie zugeordnet. Zur zweiten Kategorie gehört insbesondere eine induzierte Ortsabhängigkeit der Teilchendichte, etwa in der Nähe der Systemgrenzen. Einige unter "Confinement" auftretenden Strukturänderungen sind allerdings so gravierend, daß sie zu qualitativ andersartigen Systemeigenschaften führen. Schöne Beispiele hierfür sind das "confinement-induced freezing" einfacher Flüssigkeiten in einem schmalen Spalt mit glatten Oberflächen [59, 44] und die oberflächeninduzierte Überstrukturbildung in Gittergasen [114].

Um die Struktur einer geometrisch begrenzten Flüssigkeit vollständig zu beschreiben, genügt es allerdings nicht, die lokale Teilchendichte an jedem Punkt des von ihr eingenommenen Volumens zu kennen. Zusätzlich ändern sich die räumlichen Korrelationen zwischen den Teilchen in ortsabhängiger Weise aufgrund der geänderten Dichte. Aber auch ohne Dichteänderung sind an der Wand die Korrelationen zwischen den Teilchenorten anders als fern von ihr. Daß die in der Ortsabhängigkeit der Korrelationsfunktionen enthaltene Information über ein System nicht redundant ist, zeigt sich unter anderem darin, daß bei Streuexperimenten an Oberflächen die gemessene Intensität proportional zum Strukturfaktor ist, der somit direkt Meßergebnisse bestimmt [27].

Während lokale Inhomogenitäten in der Dichte begrenzter Systeme theoretisch gut untersucht sind, gibt es wenige Untersuchungen zu Korrelationen in inhomogenen Systemen, obwohl das Interesse an kleinen und räumlich begrenzten Systemen in den letzten Jahren zugenommen hat. Abgesehen von Simulationstechniken ist die Dichte-

funktionaltheorie die Methode der Wahl zur Untersuchung klassischer inhomogener Flüssigkeiten [35]. Es liegt deshalb nahe, die Wirkung geometrischer Begrenzungen und durch äußere Kraftfelder hervorgerufener Inhomogenitäten auf die Paarkorrelationen an einem Gittergasmodell zu untersuchen, ebenfalls mit Hilfe der für derartige Modelle entwickelten DFT [102].

Um den Einfluß von Begrenzungen und lokaler Dichte auf die Korrelationen möglichst klar herausstellen zu können, wählen wir für diese Untersuchung das einfachste nichttriviale Modell, das zweidimensionale Gittergas auf dem Quadratgitter mit attraktiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn. In diesem Modell koexistieren unterhalb der kritischen Temperatur zwei homogene Phasen unterschiedlicher Dichte; um es angemessen zu beschreiben ist die lineare Dichtefunktionaltheorie (2.11), in der eine homogene Referenzdichte angenommen wird, also ungeeignet. Wie wir im letzten Kapitel gesehen haben, läßt sich auch die WDA in ihrer herkömmlichen Form nicht auf ein Gittergas mit attraktiver Wechselwirkung anwenden. Wir müssen also ein neues Dichtefunktional konstruieren, welches der Teilchen-Loch-Symmetrie Rechnung trägt und somit die Koexistenz der bezüglich der Dichte $p = \frac{1}{2}$ zueinander symmetrischen verdünnten und dichten Phasen beschreiben kann. Das einfachste Funktional, das diesen Ansprüchen genügt, das semilineare Dichtefunktional, leiten wir im nächsten Abschnitt her, zunächst in voller Allgemeinheit für ein Gittergas mit beliebigen Paarwechselwirkungen. Im darauffolgenden Abschnitt wenden wir es auf unser Modell an und diskutieren die Ergebnisse unserer Rechnungen.

4.1 Das Semilineare Dichtefunktional

Wir betrachten wiederum ein Gittergas mit der Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} n_i n_j + \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \quad (4.1)$$

Die freie Energie pro Gitterplatz $f_{\text{exc}}(p)$ und die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$, die sich aus dieser Hamiltonfunktion für ein Gittergas mit ortsunabhängiger Dichte p ergeben, setzen wir als bekannt voraus. Das Näherungsfunktional für $F_{\text{ex}}[\mathbf{p}]$ wird damit durch folgende teils physikalisch, teils rechentechnisch motivierte Bedingungen festgelegt:

- (i) Das Semilineare Dichtefunktional $F_{\text{ex}}^{\text{SLDFT}}[\mathbf{p}]$ soll symmetrisch sein bezüglich Vertauschung aller p_i mit $1 - p_i$.
- (ii) Die freie Energie soll sich aus lokalen Beiträgen additiv zusammensetzen, das heißt $F_{\text{ex}}^{\text{SLDFT}}[\mathbf{p}] = \sum_i f_i[\mathbf{p}]$, wobei $f_i[\mathbf{p}]$ der Beitrag von Gitterpunkt i und seiner Umgebung ist.

- (iii) Als Argumente von f_i lassen wir nur die lokalen Dichten am Gitterplatz i und an Punkten j in seiner Nachbarschaft zu; f_i soll dabei in den Dichtedifferenzen $(p_j - p_i)$ linear sein. Dies gewährleistet zusammen mit Bedingung (ii), daß auch ein Zwei-Phasen-System korrekt beschrieben werden kann. Die praktische Durchführung unserer Rechnungen vereinfacht sich zudem, wenn wir, anders als in der WDA, auf lokal gemittelte Dichten als Argumente verzichten.
- (iv) Das Funktional soll, wie das WDA-Funktional auch, bei zweimaliger Differentiation im Grenzfall homogener Dichte die direkte Korrelationsfunktion reproduzieren:

$$\left. \frac{\partial^2 \beta F_{\text{ex}}^{\text{SLDFT}}[\mathbf{p}]}{\partial p_i \partial p_j} \right|_{p_k \equiv p} = c_{ij}(p) \quad (4.2)$$

Diese Bedingungen legen das Dichtefunktional eindeutig fest:

$$F_{\text{ex}}^{\text{SLDFT}}[\mathbf{p}] = \sum_i \left[f_{\text{ex}}^{(S)}(p_i) - \frac{k_B T}{2} \sum_{j \neq i} \alpha_{ij}(p_i) (p_j - p_i) \right] \quad (4.3)$$

mit $\alpha_{ij}(p_i) = \int_{\frac{1}{2}}^{p_i} dp' c_{ij}(p')$

und der in Gleichung (2.8) definierten, bezüglich der Dichte $p = \frac{1}{2}$ symmetrischen freien Energie pro Gitterplatz $f_{\text{ex}}^{(S)}(p)$.

Der Koeffizient $\alpha_{ij}(p_i)$ von $(p_j - p_i)$ wird durch die Bedingung (iv) bestimmt, seine untere Integrationsgrenze $\frac{1}{2}$ von der Symmetrieforderung (i). Weil bei diesem Funktional f_i im Gegensatz zum linearen Dichtefunktional (2.11) nur in den Dichten an den Nachbarpunkten linear ist und nicht in p_i , nennen wir es eine Semilineare Dichtefunktionaltheorie (SLDFT). Anders als die lineare Dichtefunktionaltheorie enthält die SLDFT wie die WDA Terme aller Ordnungen in der Entwicklung nach Potenzen der Dichte. In der Form ist die semilineare Dichtefunktionaltheorie analog zur (und inspiriert von der) "linear weighted density approximation" (LWDA) von Götzmann et al. [46]. Die LWDA beruht auf einem Ausdruck vom Typ (4.3), in dem die lokalen Dichten p_i und p_j durch gewichtete Dichten ersetzt werden.

Die SLDFT benötigt den gleichen "Input" wie das lineare Dichtefunktional (2.11), nämlich die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ des homogenen Systems, die auch die lokale freie Energie festlegt:

$$\beta f_{\text{ex}}^{(S)}(p) = - \int_{\frac{1}{2}}^p \int_{\frac{1}{2}}^{p'} dp'' \tilde{c}_{q=0}(p'')$$

Rechnungen mit der SLDFT sind kaum aufwendiger als mit der linearen Theorie, jedoch fallen die Beschränkungen weg, denen die lineare DFT durch die Abhängigkeit von einer homogenen Referenzdichte unterliegt.

4.2 Rechnungen in zwei Dimensionen

Um Wandeffekte auf Paarkorrelationen zu untersuchen, kehren wir nun zum Modell eines Gittergases mit attraktiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn zurück. In seiner Hamiltonfunktion (4.1) setzen wir

$$V_{ij} = \begin{cases} V & \Leftrightarrow i, j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \Leftrightarrow \text{sonst} \end{cases} \quad (4.4)$$

Den einzigen Wechselwirkungsparameter können wir als Energieeinheit wählen, das heißt $V \equiv -1$. Die von der Geometrie des Gitters abhängige Anzahl nächster Nachbarn bezeichnen wir mit γ ; im Fall des Quadratgitters ist $\gamma = 4$.

Freie Energie und direkte Korrelationen

Der erste Schritt unserer Untersuchung besteht darin, daß wir freie Energie $f_{\text{ex}}(p)$ und direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$ dieses Modells mit einer Genauigkeit berechnen, die es erlaubt, die mit der SLDFT gewonnenen Ergebnisse quantitativ mit Monte-Carlo-Simulationen zu vergleichen. Weil wir nicht an Systemeigenschaften in der Nähe des kritischen Punktes interessiert sind, ist die Kramers-Wannier-Näherung [60] ausreichend¹; sie ist wesentlich genauer als die Bethe-Näherung und liefert eine kritische Temperatur $k_B T^{KW}/|V| \approx 0.606$, nahe genug am exakten Wert $k_B T/|V| \approx 0.567$, um das Phasendiagramm abseits vom kritischen Punkt weitgehend richtig wiederzugeben. In der Kramers-Wannier-Näherung wird die freie Energie des Gittergases als Funktion der Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Quadratcluster aus vier nächsten Nachbarn nach der Kikuchi-Methode dargestellt und in diesen Variablen minimiert; die Werte dieser Wahrscheinlichkeiten und der freien Energie am Minimum approximieren die jeweiligen Gleichgewichtswerte (siehe Anhang B). Diese Methode ist natürlich nur für Gittergase mit ortsunabhängiger Dichte einfach durchzuführen. Wir definieren die Paarkorrelationen und direkten Korrelationen zwischen n -ten Nachbarn in einem homogenen Gittergas als $H_n(p)$ und $c_n(p)$. Die Kramers-Wannier-Näherung liefert uns neben der freien Energie f_{ex} die Paarkorrelationen zwischen nächsten Nachbarn (über eine Seite des elementaren Quadrats) und übernächsten Nachbarn (über die Diagonale des elementaren Quadrats):

$$H_1(p) = \langle n_{00}n_{10} \rangle - p^2 \quad \text{und} \quad H_2(p) = \langle n_{00}n_{11} \rangle - p^2$$

Zusammen mit der Tatsache, daß $H_0(p) \equiv p(1-p)$, kennen wir somit drei Werte der Paarkorrelationsfunktion $H_n(p)$. Um die direkte Korrelationsfunktion $c_n(p)$ mit

¹In der Theorie klassischer Flüssigkeiten läge es nahe, sich f_{ex} und c_{ij} mit Hilfe einer Abschlußbedingung zur Ornstein-Zernike-Gleichung zu verschaffen, etwa der Percus-Yevick-Closure. Die üblichen Closures respektieren allerdings nicht die Teilchen-Loch-Symmetrie der Gittergas-Hamiltonfunktion. Ihre symmetrisierten Versionen approximieren das Verhalten des Gittergases etwa so gut wie die Bethe-Näherung.

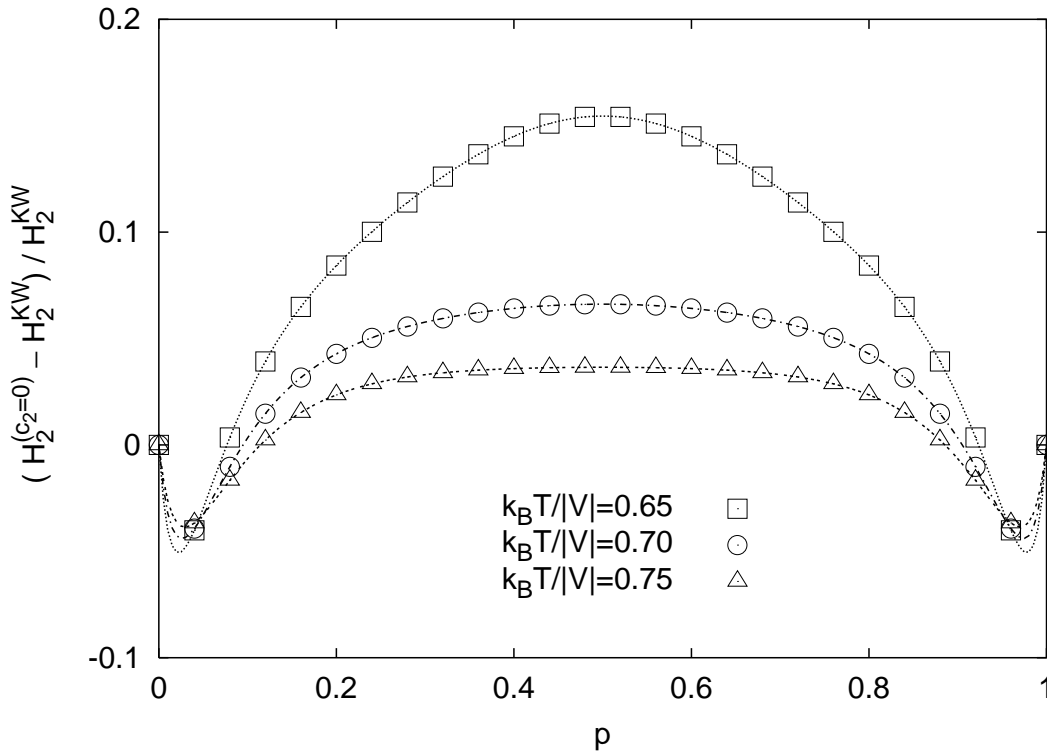


Abbildung 4.1: Relativer Fehler der Paarkorrelation $H_2^{(c_2=0)}$ zwischen übernächsten Nachbarn in der Näherung $c_2 \equiv 0$, verglichen mit dem Ergebnis der Kramers-Wannier-Methode $H_2^{(KW)}$, in Abhängigkeit von der Dichte p .

Hilfe der Ornstein-Zernike-Gleichung (OZ) 2.4 aus den $H_n(p)$ zu berechnen, können die Fourierdarstellungen (2.5) der H_n benutzt werden. Auf diese Weise bekommt man aus den drei bekannten Funktionen $\{H_0, H_1, H_2\}$ die direkten Korrelationen $\{c_0, c_1, c_2\}$, wenn man zusätzlich annimmt, daß $c_n(p) \equiv 0$ für alle $n > 2$. Das ist physikalisch begründet, weil im Allgemeinen die Reichweite der direkten Korrelationsfunktion kaum größer ist als die der Wechselwirkung.

Anstatt diese ziemlich aufwendige Prozedur durchzuführen, rechtfertigen wir mit dem gleichen Argument die zusätzliche Näherung $c_2(p) = 0$. In jedem Fall muß die direkte Korrelationsfunktion der Kompressibilitätsgleichung genügen:

$$\tilde{c}_{q=0}(p) = -\beta f''_{\text{ex}}(p)$$

Deshalb können wir, falls $c_2(p) = 0$ ist, die OZ-Gleichung für H_{ii} und die Kompressibilitätsgleichung verwenden, um c_0 und c_1 explizit durch H_1 und f''_{ex} auszudrücken, wobei wir f''_{ex} mittels numerischer Differentiation berechnen (vgl. 3.1 und 3.2):

$$\begin{aligned} p(1-p)c_0(p) + \gamma c_1(p)H_1(p) &= 0 \\ c_0(p) + \gamma c_1(p) &= -\beta f''_{\text{ex}}(p) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Wegen der zweiten Gleichung erfüllt die so berechnete direkte Korrelationsfunktion die Summenregel (2.9) per Definition.

Zur Kontrolle der zusätzlichen Näherung $c_2(p) = 0$ ermitteln wir damit die Korrelation $H_2^{(c_2=0)}$ zwischen übernächsten Nachbarplätzen aus der Fourierdarstellung (2.5) und vergleichen sie mit der direkt aus der Kramers–Wannier–Methode gewonnenen $H_2^{(KW)}$. Für Temperaturen $k_B T/|V| \gtrsim 0.7$ ist der relative Fehler unserer Paarkorrelation $H_2^{(c_2=0)}$ für alle Dichten p kleiner als 10% (siehe Abbildung 4.1). Nahe dem kritischen Punkt $k_B T^{KW}/|V| \approx 0.606$, bei $k_B T/|V| = 0.65$, ist der Fehler größer.

Streifengeometrie und Testteilchenmethode

Die einfachste eingeschränkte Geometrie in zwei Dimensionen ist die Streifengeometrie; wir betrachten also alle Gitterpunkte

$$(x, y) \in \{0, 1, \dots, L_x\} \times \{0, 1, \dots, L_y\}$$

Bei $x = -1$ und $x = L_x + 1$ positionieren wir "Wände", deren Wechselwirkung mit dem Gittergas in Platzenergien ϵ_W auf Plätzen mit $x = 0$ oder $x = L_x$ besteht. Das System soll in y -Richtung translationsinvariant sein, wir verwenden also periodische Randbedingungen $n_{(x,0)} = n_{(x,L_y)}$ für alle x . Laterale Korrelationen charakterisieren wir durch die Funktion

$$H_{||}(x, y) = \langle n_{x0} n_{xy} \rangle - p_x^2$$

Für das Dichteprofil senkrecht zur Wand verwenden wir die Notation $p_x \equiv \langle n_{xy} \rangle$, weil es in der von uns betrachteten Streifengeometrie unabhängig von der lateralen Koordinate y ist.

Dichteverteilungen \mathbf{p} bestimmen wir durch Minimieren bezüglich \mathbf{p} des großkanonischen semilinearen Dichtefunktional

$$\begin{aligned} \beta\Omega^{\text{SLDFT}}[\mathbf{p}] &= \sum_{x,y} \left[p_{xy} \ln(p_{xy}) + (1 - p_{xy}) \ln(1 - p_{xy}) - \beta\mu p_{xy} \right] + \\ &+ \beta\epsilon_W \sum_y \left[p_{0y} + p_{L_x y} \right] + F_{\text{ex}}^{\text{SLDFT}}(\mathbf{p}) \end{aligned}$$

Um die Paarkorrelationen mit Hilfe der SLDFT zu bestimmen, stützen wir uns auf die Testteilchenmethode von Percus [87]. Es besagt, daß ein äußeres Potential, das der Wechselwirkung mit einem bei (x_0, y_0) plazierten Teilchen entspricht, eine Dichteverteilung $p_{x,y}$ induziert, die gleich der Paarverteilungsfunktion $\langle n_{x_0, y_0} n_{x-x_0, y-y_0} \rangle$ ist. In der diskreten Dichtefunktionaltheorie ist es einfacher, nicht die vom Testteilchen ausgehende Wechselwirkung zu berücksichtigen, sondern $p_{x_0, y_0} = 1$ zu setzen und das Dichtefunktional unter dieser Nebenbedingung zu minimieren. Beide Methoden liefern sehr ähnliche Ergebnisse und stimmen gut mit den Paarkorrelationen einer

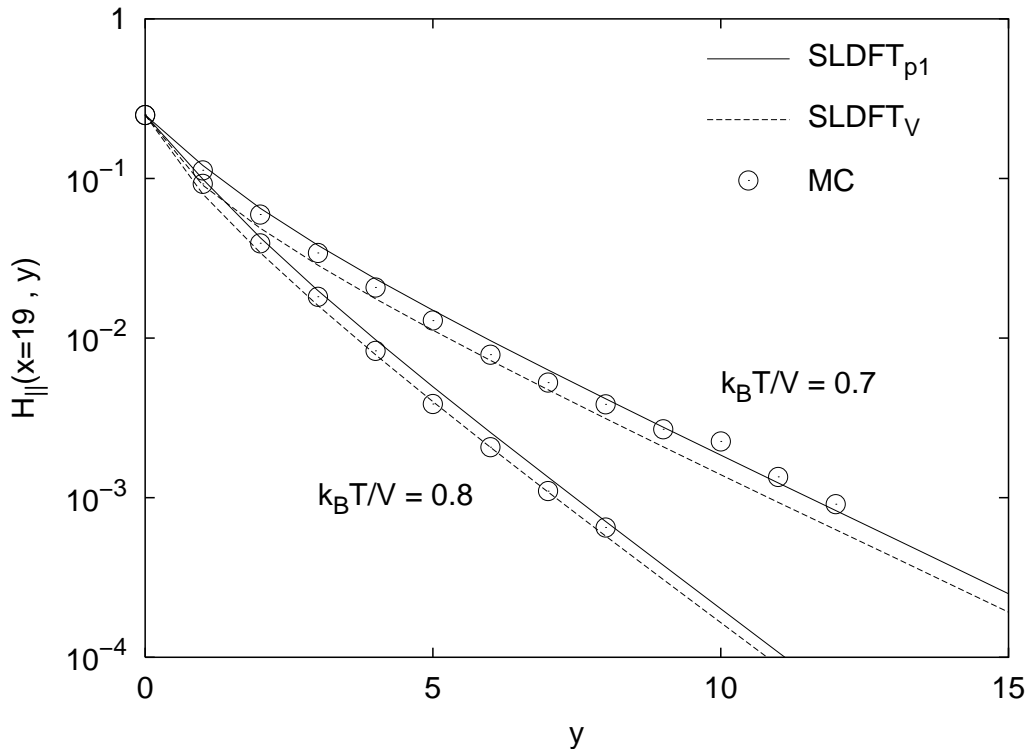


Abbildung 4.2: Die laterale Paarkorrelation $H_{||}(x = 19, y)$ in der Mitte eines 40 Punkte breiten Streifens (Quadratgitter) als Funktion der Koordinate y parallel zur Wand. $H_{||}$ wurde für zwei Temperaturen T mit zwei verschiedenen Versionen der Testteilchenmethode aus der SLDFT berechnet: Durch explizite Berücksichtigung des von einem Teilchen bei $(x = 19, y = 0)$ ausgehenden Wechselwirkungspotentials V auf nächste Nachbarn (SLDFT_V) und durch Setzen von $p_{19,0} = 1$ (SLDFT_{p1}). Zum Vergleich sind Ergebnisse einer MC-Simulation gezeigt. Beide Versionen stimmen weitgehend miteinander und mit den Simulationsergebnissen überein. Die Testteilchenmethode liefert also quantitativ korrekte und in sich weitgehend konsistente Ergebnisse.

Monte-Carlo-Simulationen überein, wie auf Abbildung 4.2 zu sehen ist. Das rechtfertigt einerseits die Näherung (4.5) mit $c_n \equiv 0$ für $n \geq 2$, andererseits die Berechnung von Paarkorrelationen mit der Testteilchenmethode.

Für die Plätze außerhalb des Systems, etwa mit $x < 0$, stellt sich die Frage nach der Wahl der Dichte p_{ext} auf den nicht von Gittergas-Teilchen besetzbaren Gitterplätzen. Wir setzen im Folgenden $p_{\text{ext}} = \frac{1}{2}$; man erhält damit das Wandpotential $\epsilon_W = 0$ im Fall einer neutralen Wand. In Monte-Carlo (MC) – Simulationen (oder Mean-Field-Rechnungen) dagegen ist es natürlicher, $p_{\text{ext}} = 0$ zu setzen; für eine neutrale Wand gilt dann $\epsilon_W^{(\text{MC})} = \frac{1}{2}V$. Die Symmetrie von $f_{\text{ex}}^{(s)}(p)$ bezüglich des Austausches $p \rightarrow 1 - p$ verschiebt auch das chemische Potential μ in der SLDFT verglichen mit dem physikalisch äquivalenten Wert $\mu^{(\text{MC})}$ in MC-Simulationen (und Mean-Field-Theorie): Die Dichte $p = \frac{1}{2}$ in einem homogenen Gittergas mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung $V = -1$ und vier nächsten Nachbarn pro Gitterpunkt wird in der SLDFT von $\mu = 0$ erzeugt, in Simulationen aber von $\mu^{(\text{MC})} = -2$. Die in SLDFT und in MC-Simulationen verwendeten Wandpotentiale und chemischen Potentiale unterscheiden sich deswegen jeweils um eine Konstante:

$$\begin{aligned}\epsilon_W^{(\text{MC})} &= \epsilon_W - 0.5 \\ \mu^{(\text{MC})} &= \mu - 2\end{aligned}\tag{4.6}$$

Korrelationen an einer neutralen Wand

Um ausschließlich den Effekt abgeschnittener Bindungen an der Wand untersuchen zu können, ohne den Einfluß einer ortsabhängigen Dichteverteilung auf die Paarkorrelationen, wenden wir uns zuerst dem Fall einer konstanten Dichte $p_x \equiv \frac{1}{2}$ zu. Diese Dichteverteilung erfordert eine energetisch neutrale Wand. Wegen der abgeschnittenen Bindungen bzw. Korrelationen an der Wand sind die Korrelationen, anders als die Dichte, durchaus abhängig vom Abstand von der Wand. Die fehlenden Gitterplätze außerhalb des Streifens verringern die Stärke der Korrelationen in der Nähe der Wände. Das wurde an einem Streifen der Breite $L = 40$ für mehrere Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur T_c verifiziert. In Abbildung 4.3 ist die Abnahme der lateralen Korrelationsfunktion H_{\parallel} in der Gitterebene unmittelbar an der Wand ($x = 0$) und in der Ebene $x = 19$ dargestellt. Bei $x = 19$ zeigt sich das Bulkverhalten des Systems; demgegenüber sind die Korrelationen an der Wand deutlich verringert und nehmen auch viel schneller ab als im Bulk. Simulationsergebnisse und die Resultate der SLDFT stimmen bei hohen Temperaturen ($T \gtrsim 0.75$) gut überein, während sich bei tieferer Temperatur an der Wand Abweichungen zeigen. Der Grund dafür, daß die SLDFT die Korrelationen in der Nähe der Wand zu klein vorhersagt, ist vermutlich darin zu sehen, daß sich die Wirkung abgeschnittener Bindungen vollständig nur durch Einbeziehen von Mehrteilchenkorrelationen beschreiben läßt, die von der SLDFT in der Nähe des kritischen Punktes unterschätzt werden.

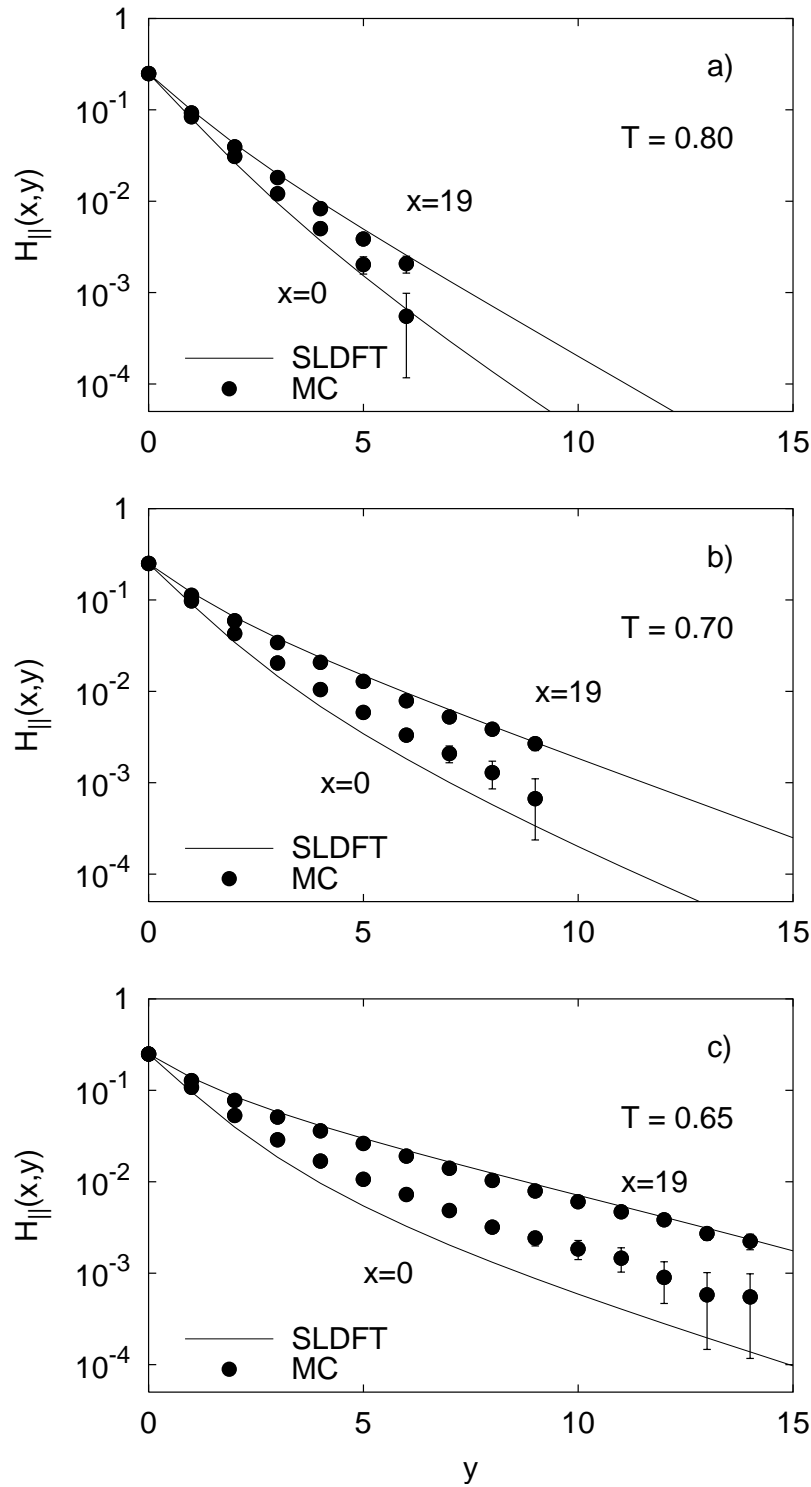


Abbildung 4.3: Laterale Paarkorrelationsfunktion $H_{\parallel}(x, y)$ in einem Streifen der Breite $L_x = 40$ in Abhängigkeit von der lateralen Koordinate y . Gezeigt ist H_{\parallel} in der ersten Reihe ($x = 0$) und fern der Wand ($x = 19$) jeweils aus SLDFT und MC-Simulationen. Temperaturen werden in Einheiten von $|V|/k_B$ angegeben. Betrachtet wurde ein System mit neutraler Wand und x -unabhängiger Dichte $p_x \equiv 0.5$.

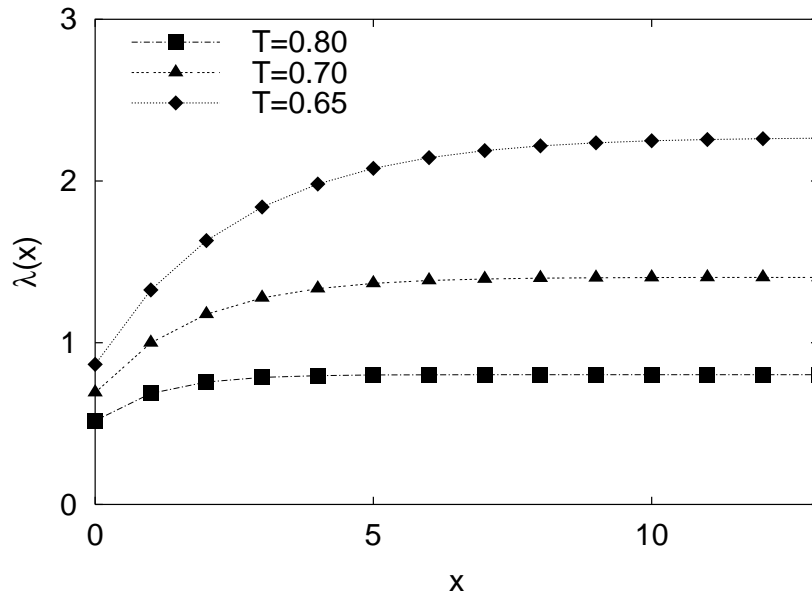


Abbildung 4.4: Reichweite $\lambda(x)$, siehe Gleichung (4.7), der lateralen Korrelationen für neutrale Wände ($p_x \equiv 0$) und drei verschiedene Temperaturen, aus der SLDFT berechnet (siehe auch Abb. 4.3).

In Abbildung 4.4 ist für die gleichen Werte von Temperatur, chemischem Potential und Wandenergie wie in Abbildung 4.3 die charakteristische Reichweite

$$\lambda(x) = \frac{\sum_{y \geq 0} y H_{\parallel}(x, y)}{\sum_{y \geq 0} H_{\parallel}(x, y)} \quad (4.7)$$

von H_{\parallel} zu sehen; ihre x -Abhängigkeit charakterisiert den Einfluß der Wand auf die Stärke der Korrelationen. Sie wurde ausschließlich aus den Ergebnissen der SLDFT bestimmt; Simulationsdaten eignen sich dafür nicht wegen ihrer erheblichen relativen Fehler bei Teilchenabständen $\gtrsim 10$. Im Bulk kann $\lambda(x)$ mit der Bulk-Korrelationslänge ξ identifiziert werden, nimmt aber in Richtung der Wand im Bereich $x \lesssim \xi$ stark ab, wobei dieser Trend mit abnehmender Temperatur stärker wird.

Inhomogener Fall: Dichteprofil und Korrelationen

Ganz anders ist die Situation in einem Gittergas mit geringer Bulk-Dichte, aber attraktiver Wechselwirkung zur Wand ($\epsilon_W < 0$). Wir wählen μ so, daß die Bulk-Dichte in der Mitte des Streifens etwa 0.1 beträgt und für die gleichen Temperaturen wie im letzten Abschnitt (Abbildungen 4.3 und 4.4) ϵ_W jeweils so, daß die Dichte an der Wand

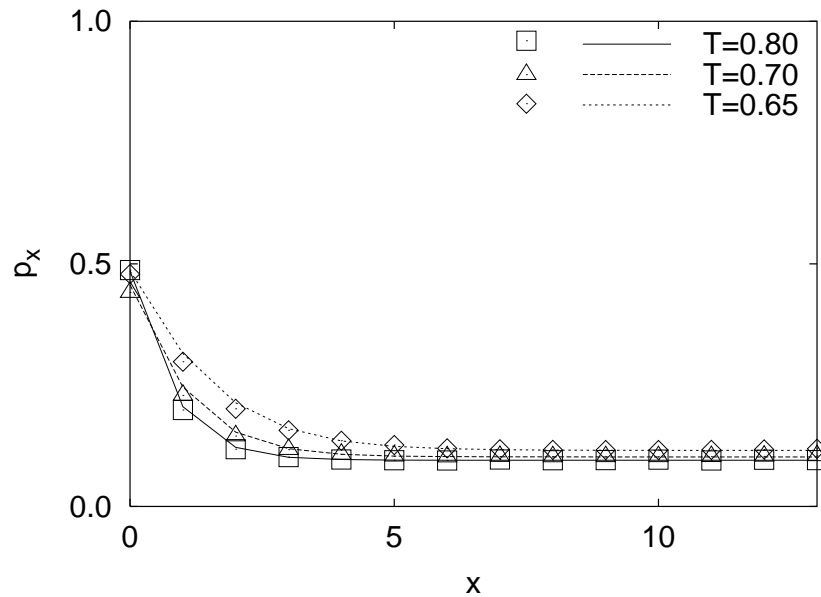


Abbildung 4.5: Dichteprofile p_x in der SLDFT (Linien), verglichen mit MC-Daten (offene Symbole) für drei verschiedene Fälle, alle mit $p_0 \simeq 0.5$ und $p_x \simeq 0.1$ im Bulk. Werte von T , ϵ_W und μ in Tabelle 4.1.

$p_0 \simeq 0.5$ ist (siehe Tabelle 4.1). Die mit der SLDFT berechneten Dichteprofile stimmen quantitativ mit Simulationsdaten zu den entsprechenden Parametern überein, wie Abbildung 4.5 zeigt. Weil das System an der Oberfläche lokal dem kritischen Zustand näher ist als im Bulk, wird in diesem Fall $\lambda(x)$ als Maß für die Stärke und Reichweite der Korrelationen vom Streifeninnern zur Wand hin zunehmen. Diese Erwartung wird in Abbildung 4.6 bestätigt, allerdings ist auch der oben erwähnte Effekt fehlender Nachbarn an der Wand sichtbar: Bei den beiden niedrigeren Temperaturen zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum nicht in der wandnächsten Gitterebene $x = 0$, sondern bei $x = 1$ bzw. $x = 2$.

Wenn man bei gleichem chemischen Potential (das heißt gleicher Bulk-Dichte) die attraktive Wandwechselwirkung weiter verstärkt, so daß die Dichte in der ersten Gitterebene auf etwa $p_0 \simeq 0.9$ ansteigt (siehe Tabelle 4.1), dann ist aufgrund der Teilchen–Loch–Symmetrie des Gittergases das System in einer Gitterebene in einiger Entfernung von der Wand der kritischen Dichte 0.5 am nächsten, wie man an den Dichteprofilen von Abbildung 4.7 sieht. (Man beachte die nahezu perfekte Übereinstimmung von SLDFT und Simulationsergebnissen.) Das wirkt sich auf die lateralen Korrelationen aus (Abbildung 4.8): Das Maximum von $\lambda(x)$ hat deutlichen Abstand von der Wand. An der Wand selbst ($x = 0$), wo die Dichte etwa gleich ist wie im Streifeninnern, ist $\lambda(0)$ erheblich geringer als im Bulk.

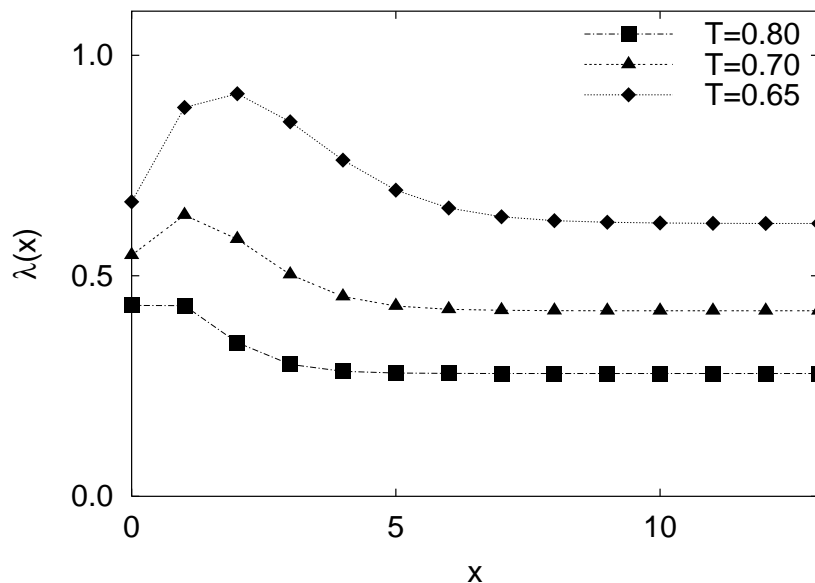


Abbildung 4.6: Reichweite $\lambda(x)$ der lateralen Korrelationen aus der SLDFT für die gleichen Parameterwerte wie in Abbildung 4.5.

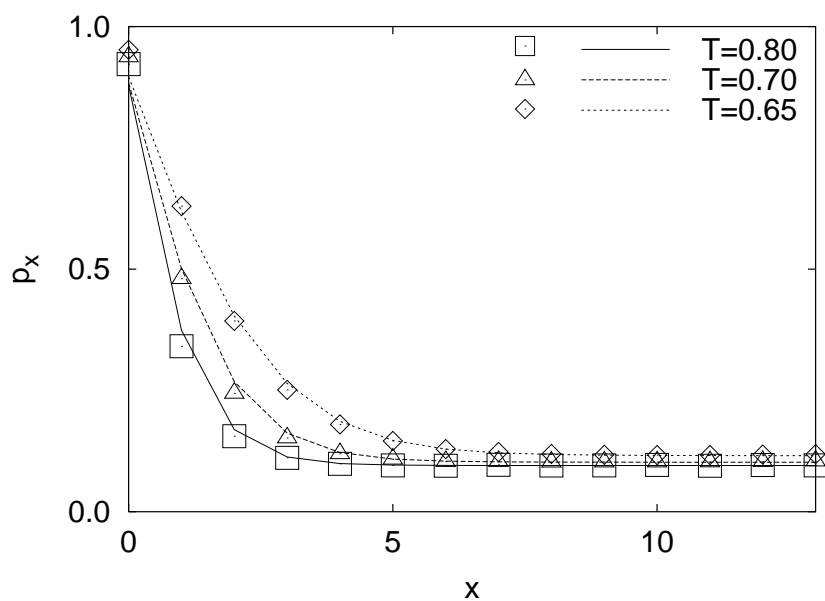


Abbildung 4.7: Wie Abbildung 4.5, aber mit stärker attraktiver Wandwechselwirkung, so daß $p_0 \simeq 0.9$ (siehe auch Tabelle 4.1).

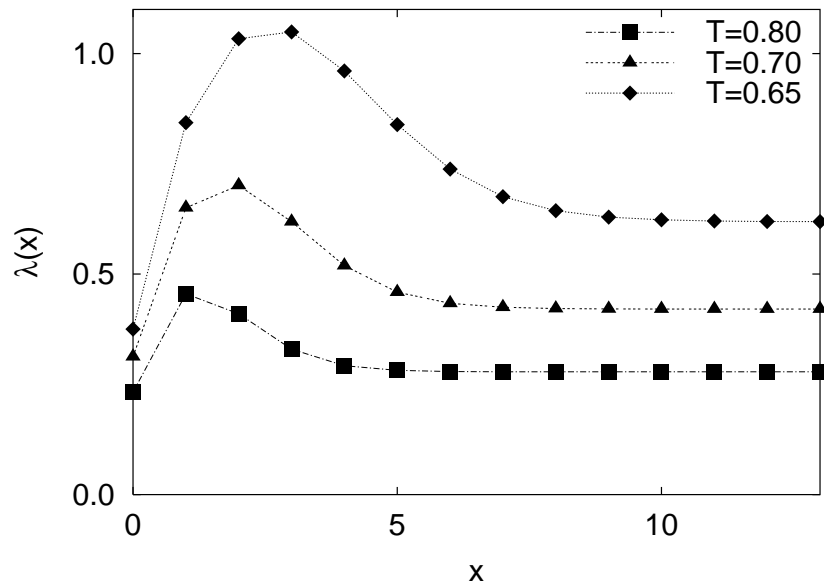


Abbildung 4.8: Reichweite $\lambda(x)$ der lateralen Korrelationen aus der SLDFT für die gleichen Parameterwerte wie in Abbildung 4.7.

Tabelle 4.1: Parameter zur Berechnung der Ergebnisse in den Abbildungen 4.5 – 4.8 mit der SLDFT. Aus ihnen erhält man die in MC-Simulationen verwendeten Werte mit den Gleichungen (4.6).

$k_B T/ V $	Abbildungen 4.5 und 4.6		Abbildungen 4.7 und 4.8	
	$\mu/ V $	$\epsilon_W/ V $	$\mu/ V $	$\epsilon_W/ V $
0.80	-0.4	-0.7	-0.4	-1.9
0.70	-0.2	-0.4	-0.2	-1.5
0.65	-0.1	-0.3	-0.1	-1.3

4.3 Schmale Streifen – der eindimensionale Grenzfall

Schränkt man die räumliche Ausdehnung eines Systems in einer Dimension immer weiter ein, so wird es schließlich effektiv zu einem System niedrigerer räumlicher Dimension. Man wird also bei abnehmender Systemgröße in den Eigenschaften des Systems einen sogenannten "dimensional crossover" beobachten.

In jüngster Zeit wurden für Flüssigkeiten aus harten Kugeln Dichtefunktionale entwickelt, deren Form bei entsprechender räumlicher Einschränkung zunächst in das exakte eindimensionale Hard-Rod-Dichtefunktional [88] übergeht und dann in das exakte nulldimensionale Dichtefunktional eines Teilchens in einem Hohlraum, der nur Platz für ein Teilchen hat [108]. Weil ein Teilchen in einem Kristall von seinen Nachbarn ebenfalls in einem engen Hohlraum eingeschlossen ist, beschreibt die resultierende Theorie als erste Dichtefunktionaltheorie den Kristall aus harten Kugeln *einschließlich* der Leerstellenkonzentration korrekt [108] – in den bisherigen Untersuchungen wurde die Teilchendichte des Kristalls stets mit einer auf genau ein Teilchen pro Gitterplatz normierten Teilchendichte beschrieben [22, 25].

In der Mean-Field-Theorie des Gittergases findet in begrenzten Geometrien in dem Sinne ein "dimensional crossover" statt, daß das Mean-Field-Funktional des auf eine $(d - 1)$ -dimensionale Gitterebene eingeschränkten d -dimensionalen einfach kubischen Gitters genau dasjenige des $(d - 1)$ -dimensionalen einfach kubischen Gitters ist. Dennoch ist die Mean-Field-Theorie nicht zur Beschreibung solcher Extremfälle geometrischer Begrenzung geeignet, denn beispielsweise zeigt das Gittergas in einer Dimension keinen Phasenübergang, während die Existenz des Phasenübergangs in der Mean-Field-Theorie dimensionsunabhängig ist. Um den "dimensional crossover" der Mean-Field-Theorie zu skizzieren, betrachten wir das d -dimensionale einfach kubische Gitter mit Wechselwirkung V zwischen den $\gamma = 2d$ nächsten Nachbarn. Für ein ungeordnetes Gittergas der homogenen Dichte p ist die großkanonische freie Energie pro Gitterplatz ω gegeben durch

$$\beta\omega_{MF} = p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p) + \frac{\gamma}{2}\beta V p^2 - \beta\mu_d p$$

Das über γ dimensionsabhängige chemische Potential μ_d ergibt sich daraus durch einmaliges Ableiten nach p , die kritische Temperatur durch das Verschwinden der zweiten Ableitung von ω_{MF} nach p bei $p = \frac{1}{2}$:

$$\beta\mu_d = \ln \frac{p}{1 - p} + \frac{\gamma}{2}\beta V p \quad \text{und} \quad \frac{k_B T_c^{(MF)}}{|V|} = \frac{\gamma}{4} \quad (4.8)$$

Im d -dimensionalen Mean-Field-Funktional einer $d - 1$ -dimensionalen Gitterebene wird über einen $d - 1$ -dimensionalen Vektor \mathbf{x} summiert; die Vektoren $\delta(\mathbf{x})$ bezeichnen die nächsten Nachbarn von \mathbf{x} :

$$\beta\Omega_{MF}[\mathbf{p}] = \sum_{\mathbf{x}} \left[p_{\mathbf{x}} \ln p_{\mathbf{x}} + (1 - p_{\mathbf{x}}) \ln(1 - p_{\mathbf{x}}) + \beta V \sum_{\delta(\mathbf{x})} p_{\mathbf{x}} p_{\mathbf{x}+\delta} - \beta(\mu_d - \epsilon_W) p_{\mathbf{x}} \right]$$

Dabei wurde auf Plätzen außerhalb der $(d - 1)$ -dimensionalen Gitterebene die Dichte $p_{\text{ext}} = 0$ gewählt. Bei ausschließlich geometrischer Wirkung der Begrenzung auf eine Gitterebene ergibt sich dann der neutrale Wert des Wandpotentials als $\epsilon_W = \frac{1}{2}V$; mit $\mu_{d-1} = \mu_d - Vp$ erhält man somit gerade das Mean-Field-Funktional des niedrigerdimensionalen Gittergases.

Es ist charakteristisch für den Extremfall geometrischer Begrenzung, den eine Verringerung der Raumdimensionen von zwei auf eine darstellt, daß der kritische Punkt des zweidimensionalen Systems in einer Dimension verschwindet. Um festzustellen, ob die SLDFT im Gegensatz zur Mean-Field-Theorie dieses Verhalten qualitativ korrekt wiedergibt, werden wir nun die Vorhersagen der SLDFT für den Fall untersuchen, daß die Systembreite L_x immer kleiner und schließlich zu $L_x = 1$ wird. Für eine neutrale Wand setzen wir die Dichte außerhalb des Streifens auf $p_{-1} = p_1 = \frac{1}{2}$ und für die Wandwechselwirkung $\epsilon_W = 0$. Beim kritischen Wert $\mu = 0$ des chemischen Potentials ist die großkanonische semilineare freie Energie pro Gitterplatz eines Streifens mit Breite $L_x = 1$ und Dichte p gleich der kanonischen:

$$\beta f_{L_x=1}(p) = p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p) + \beta f_{\text{ex}}(p) + (p - \frac{1}{2}) \int_{\frac{1}{2}}^p dp' c_1(p')$$

Von der freien Energie $f_{L_x=\infty}(p)$ pro Gitterplatz in einem homogenen, unendlich ausgedehnten Gitter unterscheidet sich dieser Ausdruck durch den letzten Term auf der rechten Seite, also die Wirkung der geometrischen Begrenzung. Weil bei attraktiver Wechselwirkung $c_1(p) > 0$ ist, ist dieser Term für $p \neq 0$ stets positiv, kommt also als Mechanismus zur Unterdrückung der Minima mit $p \neq 0.5$ in $f_{\infty}(p)$ in Frage. Ein kritischer Punkt bei endlicher Temperatur existiert nur bei einem Vorzeichenwechsel der zweiten Ableitung nach p :

$$\beta f_1''(p = \frac{1}{2}) = 4 - \tilde{c}_{q=0}(\frac{1}{2}) - c_1(\frac{1}{2}) = 4 - c_0(\frac{1}{2}) - 2c_1(\frac{1}{2})$$

Bei zweimaliger Ableitung der freien Energie des eindimensionalen Gittergases hätte man den gleichen Ausdruck erhalten, allerdings nicht mit den Werten des zweidimensionalen Gittergases für $c_0(\frac{1}{2})$ und $c_1(\frac{1}{2})$, sondern denen des eindimensionalen. Numerisches Auswerten von $\beta f_1''(\frac{1}{2})$ zeigt keinen Vorzeichenwechsel bei endlicher Temperatur an. In Abbildung 4.9 sind die zweiten Ableitungen $\beta f_1''(\frac{1}{2})$ und $\beta f_{\infty}''(\frac{1}{2})$ im Temperaturbereich um den kritischen Punkt des Bulksystems aufgetragen. Während der kritische Punkt des Bulksystems als Vorzeichenwechsel von $f_{\infty}''(\frac{1}{2})$ erkennbar ist, bleibt $f_1''(\frac{1}{2})$ im gesamten Temperaturbereich positiv und nimmt mit abnehmender Temperatur stark zu. Man gelangt also zu dem Schluß, daß die SLDFT in einer Dimension die *Nichtexistenz* eines kritischen Punktes bei endlicher Temperatur vorhersagt. Die Zunahme von $f_1''(\frac{1}{2})$ mit abnehmender Temperatur läßt es allerdings fraglich erscheinen, ob für $T \rightarrow 0$ die Suszeptibilität $\chi \propto (f'')^{-1}$ divergiert, wie es im eindimensionalen Gittergas der Fall ist. Dazu müßten die direkten Korrelationen des zweidimensionalen Gittergases für $T \rightarrow 0$ in diejenigen des eindimensionalen übergehen, was in der hier verwendeten Kramers-Wannier-Näherung natürlich nicht der Fall ist.

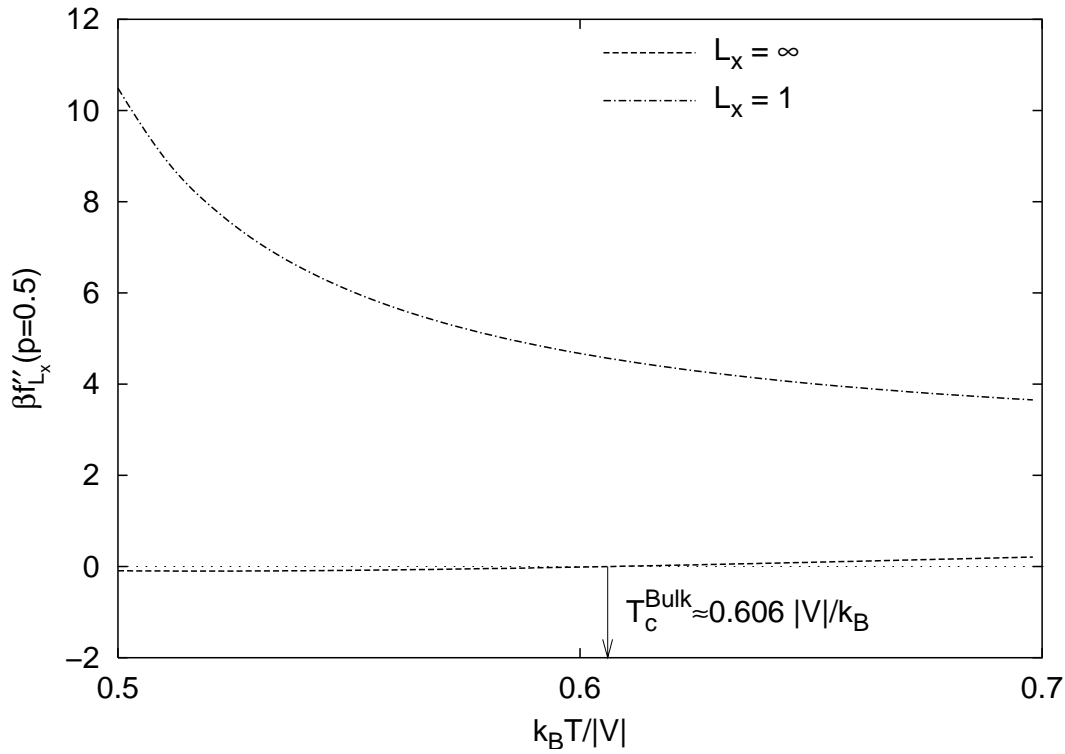


Abbildung 4.9: Zweite Ableitung $\beta f''$ der freien Energie (SLDFT) eines ferromagnetischen Gittergases bei der kritischen Dichte $p = 0.5$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Vorzeichenwechsel von f'' in einem Bulk-System ($L_x = \infty$) zeigt einen kritischen Punkt an, während in einem effektiv eindimensionalen Streifen ($L_x = 2$) kein Phasenübergang stattfindet.

Strenggenommen ist jeder Streifen mit endlicher Breite ein eindimensionales System, kann also keinen Phasenübergang aufweisen [66]. In einem Streifen Gittergas (mit kurzreichweitiger Wechselwirkung) bleiben von den mit dem kritischen Punkt des unendlich ausgedehnten zweidimensionalen Gittergases assoziierten Singularitäten in Korrelationslänge, spezifischer Wärme etc. nur (analytische) Maxima übrig [5]. Trotzdem können in kleinen Systemen auch beim kritischen Wert des chemischen Potentials Zustände existieren, in denen sich der Wert des Ordnungsparameters (der Dichte) vom kritischen Wert unterscheidet ("spontane Magnetisierung" in der Sprache des Ising-Modells) [8]. Im Fall der Streifengeometrie hängt die Existenz dieser Zustände außer von der Temperatur von der Streifenbreite L_x ab. Exemplarisch sind in Abbildung 4.10 nichttriviale Dichteprofile für neutrale Wände und neutrales chemisches Potential bei der Temperatur $k_B T/|V| = 0.48$ dargestellt. Diese Temperatur ist niedriger als die kritische Temperatur $k_B T_c^{1d,MF}/|V| = 0.5$ der eindimensionalen Molekularfeldtheorie, die wiederum unterhalb der kritischen Temperatur $k_B T_c^{2d,KW}/|V| = 0.5$ der Kramers-

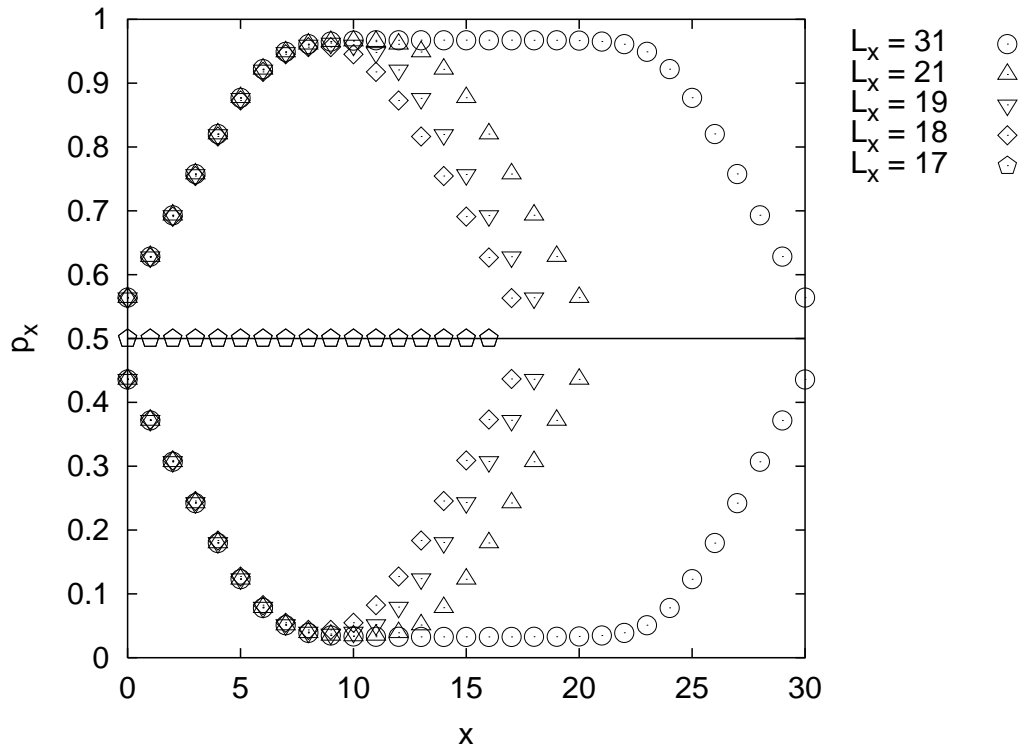


Abbildung 4.10: *Stabile Dichtepprofile in Streifen der Breiten $L_x = 17, 18, 19, 21, 31$ bei Temperatur $k_B T / |V| = 0.48$ und neutralen Wänden.*

Wannier-Näherung für das zweidimensionale Gittergas liegt. Das Dichteprofil nimmt bei Streifenbreiten $L_x > 18$ in der Streifenmitte einen konstanten Wert $\neq \frac{1}{2}$ an, der mit der spontanen "Magnetisierung" im thermodynamischen Limes identifiziert werden kann. Von der Streifenmitte zu den Wänden hin nähert sich das Dichteprofil der Dichte der Hochtemperaturphase $p = \frac{1}{2}$ an. Bei der Streifenbreite $L_x = 18$ wirken sich diese Wandeffekte bereits in der Streifenmitte aus, was zu einer merklichen Rundung des Dichteprofils führt. Der gleiche Effekt destabilisiert bereits bei $L_x = 17$ das nicht-triviale Dichteprofil, so daß bei dieser Temperatur für Streifen mit geringerer Breite als 18 Gitterkonstanten die Hochtemperaturphase den Gleichgewichtszustand darstellt.

Weil numerische Instabilitäten Rechnungen bei geringeren Temperaturen erschweren, wurden für Streifenbreiten $L_x < 17$ nur Eigenschaften der Hochtemperaturphase im numerisch stabilen Temperaturbereich untersucht. Die Länge $\lambda(L_x/2)$, die die Reichweite der lateralen Paarkorrelationen in der Streifenmitte charakterisiert, weist bei den Streifenbreiten $L_x = 4 \dots 14$ unabhängig von L_x ein deutliches Maximum bei der Temperatur $k_B T / |V| \approx 0.55$ auf (Abbildung 4.11), während sich die Breite der Maxima mit abnehmender Temperatur vergrößert. Die Theorie des Finite-Size-Scaling [17] macht nur asymptotische Aussagen über die Abhängigkeit dieses Maximums von

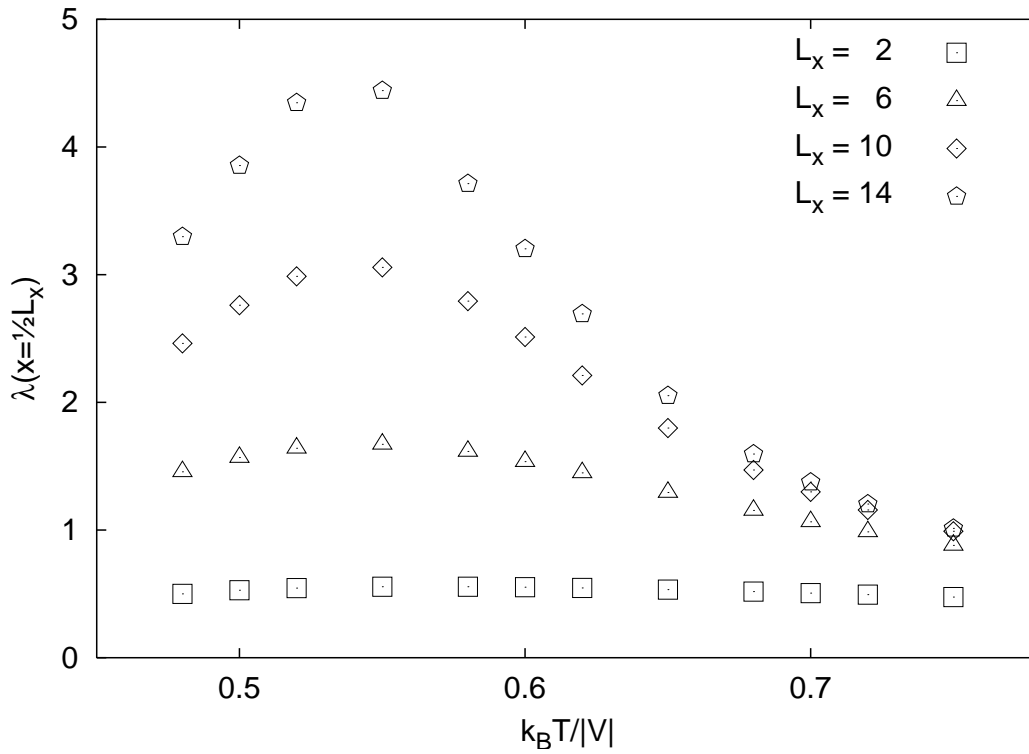


Abbildung 4.11: Die Reichweite $\lambda(x = L_x/2)$ der lateralen Paarkorrelationen in der Mitte von Streifen der Breite L_x . Die Temperaturabhängigkeit ist für mehrere Streifenbreiten angegeben.

der Systemgröße, sie kann bei den betrachteten Werten von L_x nicht angewendet werden. Es ist nicht anzunehmen, daß unterhalb der durch das Maximum von $\lambda(L_x/2)$ definierten "kritischen" Temperatur ein Phasenübergang stattfindet. In der SLDFT existiert also in Streifen mit Breiten $L_x \lesssim 15 \dots 17$ auch bei tiefen Temperaturen vermutlich ausschließlich die ungeordnete Phase.

Kapitel 5

Kinetik der Ordnungsbildung an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$

In diesem Kapitel untersuchen wir den Einfluß geometrischer Begrenzungen auf die Kinetik von Phasenübergängen im Rahmen der Ginzburg-Landau-Theorie am Beispiel der $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche. Diese Oberfläche eignet sich gut für eine solche Untersuchung, weil an ihr verschiedene Komponenten des Ordnungsparameters unterschiedlich schnell relaxieren, wenn ein getemperter ungeordneter Einkristall bis unterhalb die Ordnungstemperatur abgeschreckt wird [98].

Die Kinetik von Phasentransformationen in Legierungen läßt sich auf mikroskopischer Ebene beschreiben, etwa in Monte-Carlo-Simulationen mit einer realistischen Leerstellendynamik [43, 56]. Um einen eher analytischen Zugang zu gewinnen, kann die Hamiltonfunktion mit einer stochastischen Dynamik in Form einer Mastergleichung ergänzt werden. Das Zeitverhalten des Gittergasmodells kann davon ausgehend durch ein Differentialgleichungssystem in den Dichten $\{p_i\}$ approximiert werden, das ohne zeitabhängige Korrelationsfunktionen auskommt, also bezüglich der $\{p_i\}$ abgeschlossen ist. Die Differentialgleichungen lassen sich z.B. aus der Mean-Field-Näherung gewinnen [73, 6, 48]; eine zeitabhängige Verallgemeinerung der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase bezieht räumliche Korrelationen ein und erlaubt gleichzeitig eine realistische Beschreibung der Statik des Modells [100, 39]. Es ist im Prinzip auch möglich, aus einem kinetischen Gittergasmodell eine zeitabhängige Ginzburg-Landau-Theorie abzuleiten [6, 39]. Dieser Zugang zu zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorien hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, geeignete Randbedingungen zu den zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Gleichungen geometrisch begrenzter Systeme zu finden [6, 38]. Es können so auch explizite Ausdrücke für die kinetischen Koeffizienten der Theorie gewonnen werden [39].

Will man mit einem Gittergasmodell Experimente an Legierungen beschreiben, so erweist es sich jedoch manchmal als schwierig, Wechselwirkungsparameter zu finden, die sämtliche Eigenschaften des experimentell untersuchten Systems reproduzieren können. Insbesondere geben Gittergasmodelle mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn auf dem fcc-Gitter bei der Dichte $p \simeq 0.25$ zwar das in

Kapitel 3 behandelte oszillierende Segregationsprofil an der (001)–Oberfläche richtig wieder, aber bei allen bisher untersuchten, kurzreichweitigen Wechselwirkungen tritt *laterale* Ordnung an der (001)–Oberfläche ebenfalls bereits oberhalb der Ordnungstemperatur auf [112]. Im Hinblick auf eine Erklärung der Oberflächenkinetik ist diese Modelleigenschaft problematisch, weil für die unterschiedlich schnelle Relaxation der Ordnungsparameterkomponenten an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ eine experimentell festgestellte Unterdrückung der lateralen Ordnung [30] an der (001)–Oberfläche mitverantwortlich gemacht wird [98].

Eine vergrößerte, mehr phänomenologische Beschreibung von Experimenten an Legierungen liefert die zeitabhängige Ginzburg-Landau–Theorie. Gegenüber der mikroskopischen Beschreibungsweise bietet dieses Verfahren einen erheblichen praktischen Vorteil: Es ist möglich, die Landau-Parameter des Ginzburg-Landau–Funktionals so zu wählen, daß das experimentell beobachtete Verhalten des zu beschreibenden Systems zumindest qualitativ korrekt wiedergegeben wird, so auch das statische Phasenverhalten an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ [78]. Die Kinetik der Ordnungsbildung (bzw. der spinodalen Entmischung) kann darauf aufbauend mit den zeitabhängigen Ginzburg-Landau–Gleichungen für die Ordnungsparameter untersucht werden, im Cu_3Au –System zum Beispiel Domänenwachstum und Langzeitverhalten im Bulk [65]. Statt aus einem mikroskopischen Modell kann die Form der Kopplung von Oberflächenfeldern und Ordnungsparametern bei stationären Randbedingungen recht einfach aus Symmetrieargumenten bestimmt werden [31].

Die theoretische Untersuchung von thermodynamischen Instabilitäten an Wänden bzw. freien Oberflächen hat sich bisher auf Systeme mit einem erhaltenen Ordnungsparameter konzentriert, zum Beispiel auf spinodale Entmischung in begrenzten Systemen [4, 6, 92, 91, 40] oder spinodale Entnetzung einer Oberfläche [124, 109, 13]. In der Klassifikation von Hohenberg und Halperin [52, 49] handelt es sich dabei um "Modell B". Demgegenüber ist Ordnungsbildung in Legierungen mit einem nicht-erhaltenen Ordnungsparameter ein Beispiel für "Modell A" [93] bzw. "Modell C" bei Existenz eines zusätzlichen erhaltenen Ordnungsparameters [37]. Es wird sich zeigen, daß die Kinetik der Ordnungsbildung in Cu_3Au näherungsweise mit drei nicht-erhaltenen Ordnungsparametern beschrieben werden kann, man könnte also von einem "Modell A3" sprechen.

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die für die Oberflächenkinetik relevanten experimentellen Ergebnisse zu $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ zusammengefaßt und die zu ihrer Beschreibung benötigten Ordnungsparameter eingeführt. Im zweiten Abschnitt wird mit der phänomenologischen zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorie [65] zu Cu_3Au eine qualitative Theorie der kinetischen Anisotropie an der (001)–Oberfläche von Cu_3Au entwickelt.

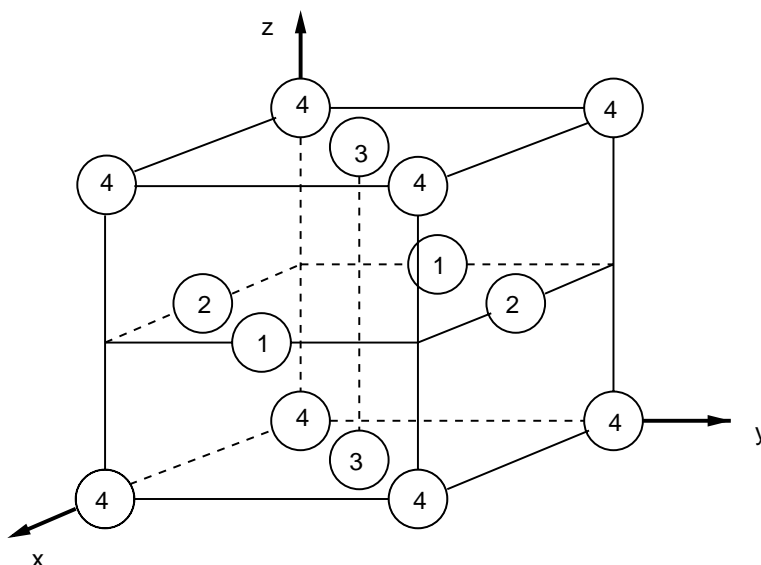


Abbildung 5.1: Lage der vier einfach kubischen Teilgitter des kubisch flächenzentrierten Gitters relativ zu den Koordinatenachsen x , y und z . Wir betrachten im Rahmen unserer Diskussion einen halbumendlichen Kristall, der den Halbraum $z > 0$ ausfüllt. Die (001) -Oberfläche ist durch die Gleichung $z = 0$ gegeben und enthält ausschließlich Punkte der Teilgitter 3 und 4.

5.1 Experimenteller Hintergrund

In dem schon in Abschnitt 3.1 beschriebenen, stark diskontinuierlichen Phasenübergang des Cu_3Au -Bulksystems ordnen sich bei der Temperatur $T_0 = 663\text{K}$ die Goldatome bevorzugt auf einem der vier einfach kubischen Teilgitter des kubisch flächenzentrierten Gitters an [51]. Der Grad der Ordnung läßt sich charakterisieren, indem man die Differenz m_i von Kupferkonzentration und Goldkonzentration auf jedem Teilgitter i betrachtet:

$$m_i := c_i^{\text{Cu}} - c_i^{\text{Au}}$$

Die Lage der Teilgitter relativ zueinander und bezüglich der räumlichen Koordinaten legen wir wie in Abbildung 5.1 fest. In der Ebene der x - und y -Achsen liegen nur Punkte der Teilgitter 3 und 4, ebenso in jeder zweiten dazu parallelen Gitterebene, während sich in den Gitterebenen dazwischen ausschließlich Punkte der Teilgitter 1 und 2 befinden. Die Koordinatenachsen wählen wir so, daß ein idealisierter halbumendlicher Kristall den Halbraum $z > 0$ ausfüllt; insbesondere gehören die Gitterpunkte in der (001) -Oberfläche zu den Teilgittern 3 und 4.

Zur Beschreibung des Ordnungszustandes von Cu_3Au werden vier Ordnungspara-

meter benötigt, die sich durch Linearkombination aus den $\{m_i\}$ ergeben [65, 97]:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= m_1 - m_2 - m_3 + m_4 \\ \psi_2 &= m_1 - m_2 + m_3 - m_4 \\ \psi_3 &= m_1 + m_2 - m_3 - m_4 \\ \psi_4 &= m_1 + m_2 + m_3 + m_4 - 2\end{aligned}$$

Der Ordnungsparameter ψ_4 beschreibt die Abweichung der lokalen chemischen Zusammensetzung von der idealen Stöchiometrie Cu:Au = 3:1 und ist demzufolge eine lokal erhaltene Größe. Für alle folgenden Überlegungen kann er als konstant gleich Null angenommen werden. Die drei anderen, nicht-erhaltenen Ordnungsparameter fassen wir in dem dreikomponentigen Vektor $\Psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3)$ zusammen. Ihre Werte bestimmen Art und Grad der Ordnung, also auch wie stark Strahlung an einer Überstruktur gestreut wird. Die vier gleichwertigen geordneten Zustände von Cu_3Au bestehen in der bevorzugten Besetzung je eines der vier Teilgitter mit Goldatomen. Wie sie durch die drei Komponenten von Ψ dargestellt werden, sieht man, indem man z.B. den Grundzustand eines ideal geordneten Kristalls betrachtet, in dem $c_1^{\text{Au}} = 1$ ist und $c_{i \neq 1}^{\text{Cu}} = 1$: Dann gilt $m_1 = -1$ und $m_{i \neq 1} = 1$, also $\Psi = (-2, -2, -2)$. Die vier geordneten Gleichgewichtszustände bei endlicher Temperatur sind gegeben durch

$$\left\{ \psi^{\text{eq}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \psi^{\text{eq}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \psi^{\text{eq}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \psi^{\text{eq}} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$$

Die Amplitude $0 < \psi^{\text{eq}} < 2$ der Ordnungsparameter ist dabei temperaturabhängig. (Man beachte, daß jeweils $\psi_1 \psi_2 \psi_3 < 0$)

Neben der Temperatur $T_0 = 663\text{K}$ des diskontinuierlichen Phasenübergangs vom ungeordneten in den geordneten Zustand (vgl. das Phasendiagramm Abbildung 3.1 in Kapitel 3) ist auch die Temperatur T_{sp} der Spinodalen experimentell zugänglich, bei der die ungeordnete Phase instabil wird bezüglich infinitesimaler Fluktuationen. Thermische Fluktuationen innerhalb der stabilen oder metastabilen ungeordneten Phase sind räumlich korreliert, entsprechend einer Nahordnung, die lokal der geordneten Phase entspricht und deren Reichweite durch die Bulk-Korrelationslänge ξ gegeben ist. Sie bestimmen im ungeordneten System die Intensität I_{SRO} der diffusen Streuung bei den Braggwinkeln, die zur Periodizität der Überstruktur korrespondieren [70]. Im Kontext der Mean-Field-Theorie divergiert I_{SRO} bzw. ξ bei Annäherung an T_{sp} gemäß:

$$I_{\text{SRO}} \propto \xi^2 \propto \frac{T_{\text{sp}}}{T - T_{\text{sp}}} \quad (5.1)$$

Aus diesem Zusammenhang kann eine experimentelle spinodale Temperatur T_{sp} durch lineare Extrapolation von I_{SRO}^{-1} von Temperaturen oberhalb T_0 ausgehend gewonnen werden; es ergeben sich Werte von $T_0 - 26\text{K}$ [19] bzw. $T_0 - 34\text{K}$ [70].

Lokal tritt *oberhalb* der Ordnungstemperatur T_0 an der (001)-Oberfläche eines ungeordneten Cu_3Au -Kristalls eine Schichtstruktur auf, in der auf den Teilgittern 3

und 4 Gold angereichert ist und auf den Teilgittern 1 und 2 Kupfer. Wie schon in Abschnitt 3.1 beschrieben, wird dieses oszillierende Profil bei evaneszenter Röntgenstreuung an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ beobachtet [96]. Das Profil läßt sich mit einem $\psi_3 > 0$ sowie $\psi_1 = \psi_2 = 0$ beschreiben. Mit wachsender Entfernung von der Kristalloberfläche nimmt seine Amplitude exponentiell ab. Die charakteristische Länge Λ der Abnahme wird mit der Bulk-Korrelationslänge ξ identifiziert, weil ihr Wert und ihr Temperaturverhalten so sind, wie man es von dem Mean-Field-Ansatz (5.1) für ξ erwartet [96]. Das zu $\psi_3 > 0$ korrespondierende oszillierende Segregationsprofil kann auch als die zur (001)–Oberfläche senkrechte Komponente der Bulk-Ordnung aufgefaßt werden, die sich vollständig erst bei Temperaturen unterhalb T_0 ausbildet.

Die bezüglich der (001)–Oberfläche laterale Ordnung, also die bevorzugte Besetzung *eines* der beiden in der äußersten Gitterebene vorhandenen Teilgitter 3 und 4, wird durch die Ordnungsparameter ψ_1 und ψ_2 bestimmt. Bei Messungen von ψ_1 bzw. ψ_2 an der (001)–Oberfläche eines *geordneten* Cu_3Au –Kristalls mit LEED [121], LEIS [129] und Heliumstreuung [72] wurde festgestellt, daß die laterale Ordnung in der ersten Gitterebene mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei Annäherung an T_0 gegen Null strebt. Es handelt sich um einen kontinuierlichen Phasenübergang, bei dem das Verschwinden des Ordnungsparameters an der Oberfläche durch den Oberflächenexponenten β_1 bestimmt wird:

$$\psi_{1,2}(z = 0) \propto \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^{\beta_1}$$

Für den kritischen Exponenten wurde der experimentelle Wert $\beta_1 = 0.45 \pm 0.02$ angegeben [72]. Mittels evaneszenter Röntgenstreuung ließ sich feststellen [30], daß nahe T_0 die laterale Ordnung nicht nur in der ersten Gitterebene abnimmt, sondern in einer Oberflächenschicht, deren Tiefe L logarithmisch von der reduzierten Temperatur abhängt:

$$L \propto \ln \frac{T - T_0}{T_0}$$

Einen solchen Oberflächen-Phasenübergang bezeichnet man als "Surface Induced Disorder" (SID) [68, 28, 29]. Die "Surface Induced Disorder" an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ kann als ein Benetzungsphänomen aufgefaßt werden [68], bei dem die ungeordnete Phase die (001)–Oberfläche eines geordneten Kristalls vollständig benetzt.

Kühlt man einen ungeordneten Cu_3Au –Kristall von einer Temperatur $T_i > T_0$ schnell ab auf eine Temperatur $T_f < T_0$, so bilden sich im Kristall spontan geordnete Regionen. Weil dem System vier entartete Ordnungszustände zur Verfügung stehen, entstehen dabei vier Typen von Domänen, in denen unterschiedliche Teilgitter bevorzugt mit Goldatomen besetzt sind. Zeitaufgelöste Röntgenstreuung erlaubt es, die Kinetik der Ordnungsbildung nach einem Temperaturquench zu beobachten [81, 118]. Nach einem anfänglichen raschen Anstieg der Streuintensität bei den Überstrukturreflexen, die durch das Anwachsen der Amplituden der nicht-erhaltenen Ordnungs-

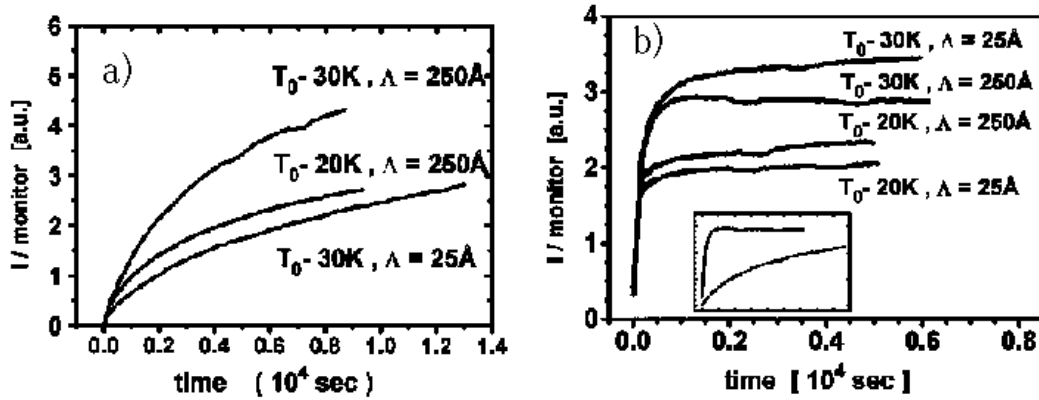


Abbildung 5.2: An $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ gemessene Intensitäten von evaneszenter Röntgenstreuung an zwei Komponenten des Ordnungsparameters [98]. Dargestellt ist der Zeitverlauf nach einem Quench von T_i oberhalb der Ordnungstemperatur $T_0 = 663\text{K}$ zu zwei Endtemperaturen $T_f < T_0$. a) Zur lateralen Ordnung ψ_1 , b) zur Schichtstruktur ψ_3 senkrecht zu (001) gehörige Intensität. Unabhängig von T_f und Eindringtiefe Λ der evaneszenten Welle zeigt sich die schnellere Relaxation von ψ_3 , insbesondere im direkten Vergleich bei $T_f = T_0 - 30\text{K}$ und $\Lambda = 250\text{\AA}$ in dem kleinen Bild in b).

parameter $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3\}$ bedingt ist, erreicht die an der Überstruktur gestreute Intensität einen Sättigungswert. Das Langzeitverhalten ist aus Form und Breite der Überstrukturreflexe zu erschließen und besteht in einer langsamen Zunahme der mittleren Domänengröße L mit der Zeit t . Das algebraische Wachstumsgesetz $L \propto t^a$ dieses "coarsening"-Prozesses führt mit einem experimentellen Exponenten $a \approx 0.5$ [81] zu der Annahme des Allen-Cahn-Gesetzes [1, 49]: Das Wachstum der Domänen der nicht-erhaltenen Ordnungsparameter wird von der Krümmung der Domänengrenzflächen getrieben ("curvature driven growth").

An der Form der Überstrukturreflexe läßt sich neben dem Langzeitverhalten auch eine Anisotropie der geordneten Domänen ablesen. Es zeigt sich im Experiment [118], daß zwei Typen von Domänengrenzflächen existieren und daß diejenigen mehr freie Energie kosten, bei denen das Vorzeichen von ψ_3 in z -Richtung, ψ_1 in x -Richtung und ψ_2 in y -Richtung wechselt, in denen also zwei Gitterebenen, in denen Gold angereichert ist, unmittelbar benachbart sind. Dementsprechend ist die Anzahl dieser Grenzflächen geringer, was eine räumliche Anisotropie der Domänen erzeugt.

Während im *Bulk*system die drei Ordnungsparameter $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3\}$ energetisch gleichwertig sind und somit in ihrer Zeitentwicklung nach einem Temperaturquench auch keine Unterschiede aufweisen, bricht die (001)-Oberfläche diese Symmetrie und ermöglicht die experimentelle Beobachtung einer kinetischen Anisotropie ("giant kinetic anisotropy") [98]. Mittels evaneszenter Röntgenstreuung an einer $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche

kann die oberflächennahe Zeitentwicklung der Amplituden von ψ_1 und ψ_3 nach einem Quench von $T_i > T_0$ zu $T_f < T_0$ durch Messung geeigneter Überstrukturreflexe verfolgt werden. Dabei zeigt sich, daß sich die bereits bei T_i an der Oberfläche vorhandene Schichtstruktur (gegeben durch $\psi_3(z) \simeq \psi_3(0) \exp[-z/\xi]$) sehr schnell von der Oberfläche in den Kristall hinein ausbreitet, während die zur (001)–Oberfläche laterale Ordnung, charakterisiert durch die Amplitude von ψ_1 , wesentlich langsamer ausgebildet wird. Experimentelle Meßergebnisse zu dieser kinetischen Anisotropie sind in Abbildung 5.2 zu sehen [98]. Abbildung 5.2 a) zeigt die Streuintensität an einem zum Ordnungsparameter ψ_1 korrespondierenden Überstrukturreflex, Abbildung 5.2 b) die an einem zu ψ_3 gehörigen. Es wird jeweils das Zeitverhalten der gestreuten Intensität für verschiedene Temperaturen T_f und Eindringtiefen Λ der evaneszenten Welle dargestellt. Unabhängig von Λ und der Tiefe des Temperaturquenchs wächst die zur ψ_3 -Amplitude korrespondierende Streuintensität erheblich schneller; das ist im kleinen Bild in Abbildung 5.2 b) auch im direkten Vergleich zu sehen. Die Relaxationszeiten τ_\perp von ψ_3 und τ_\parallel von ψ_1 unterscheiden sich dementsprechend um mehr als eine Größenordnung. Die Relaxationszeit τ_\perp ist so kurz, daß sie experimentell nicht aufgelöst werden kann; es wird eine obere Schranke von $\tau_\perp < 0.05\tau_\parallel$ angegeben [98].

5.2 Zeitabhängige Ginzburg-Landau-Theorie

Für die Kinetik der Ordnungsbildung in Cu_3Au ist der erhaltene Ordnungsparameter ψ_4 weitgehend irrelevant, so daß man sich bei einer ersten Untersuchung auf die drei nicht-erhaltenen Ordnungsparameter $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3\}$ beschränken kann. Zur Untersuchung der Zeitentwicklung der Ordnung an $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ unmittelbar nach einem Temperaturquench [41] gehen wir vom Ginzburg-Landau-Funktional $F[\Psi]$ aus für ein System, das auf den Halbraum $z > 0$ beschränkt ist. Die Ebene $z = 0$ fällt mit der (001)-Oberfläche zusammen. Im Allgemeinen wird $F[\Psi]$ aus einem Volumen- und einem Oberflächenterm bestehen: $F = F_b + F_s$. Für F_b können wir das Ginzburg-Landau-Funktional übernehmen, mit dem Z.W. Lai bereits das Langzeitverhalten des Bulksystems untersucht hat [65]:

$$F_b[\Psi] = \int_{z>0} dx dy dz \left(f[\Psi] + \frac{K}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \left[(\nabla \psi_\alpha)^2 + B (\partial_\alpha \psi_\alpha)^2 \right] \right) \quad (5.2)$$

mit

$$f[\Psi] = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{r}{2} \psi_\alpha^2 + \frac{v}{4} \psi_\alpha^4 \right) + \frac{u}{4} \left(\sum_{\alpha=1}^3 \psi_\alpha^2 \right)^2 + w \psi_1 \psi_2 \psi_3 \quad (5.3)$$

und

$$K > 0; \quad r = r_0(T - T_{sp}); \quad r_0 > 0; \quad u > 0; \quad w > 0$$

Um die Stabilität der Minima von $f[\Psi]$ zu gewährleisten, muß man $|v| < u$ annehmen. Der Parameter $B \geq 0$ charakterisiert die mit den Ordnungsparametern verbundene

räumliche Anisotropie: Aus dem Funktional der freien Energie erhält man für den ungeordneten Zustand zwei Korrelationslängen $\xi = \sqrt{K/|r|}$ und $\xi' = \xi\sqrt{1+B}$. Dabei beschreibt ξ' die Reichweite der Autokorrelationen von ψ_3 in z -Richtung, von ψ_1 in x -Richtung und von ψ_2 in y -Richtung, in den jeweils dazu senkrechten Richtungen ist die Korrelationslänge durch ξ gegeben. Im isotropen Grenzfall $B = 0$ gilt $\xi = \xi'$. Entsprechend den zwei Korrelationslängen des ungeordneten Zustands existieren in der geordneten Phase zwei Domänengrenzen unterschiedlicher Energie, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben.

Bei der Ordnungstemperatur, die durch die Gleichung

$$r(T_0) = \frac{2w^2}{27u + 9v}$$

bestimmt ist, besteht das geordnete Bulksystem aus den vier geordneten Phasen mit

$$\psi_1\psi_2\psi_3 < 0 \quad \text{und} \quad \psi_\alpha = \psi_{\text{eq}} \equiv \frac{2w}{9u + 3v}$$

Für eine (001)-Oberfläche erhält man die freie Energie der Oberfläche F_s aus elementaren Symmetrieargumenten. In zweiter Ordnung in Ψ gilt

$$F_s[\Psi] = \int_{z=0} dx dy \left(-h\psi_3 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 g_\alpha \psi_\alpha^2 \right) \quad \text{mit} \quad g_1 = g_2 \quad (5.4)$$

Im Folgenden nehmen wir einen gemeinsamen Wert $g_\alpha = g$ an sowie $g > 0$, konsistent mit der experimentell beobachteten oberflächeninduzierten Unordnung [30]. Wenn wir wie in Abbildung 5.1 den Atomen der Kristalloberfläche die Teilgitter 3 und 4 zuordnen, dann führt ein positives Oberflächenfeld $h > 0$ zu der experimentell festgestellten Anreicherung von Gold an der Oberfläche.

Für die Kinetik dieses Modells nehmen wir die Bewegungsgleichungen dreier gekoppelter, nicht-erhaltener Ordnungsparameter an: [49, 65, 12]:

$$\partial\psi_\alpha = -\Gamma \frac{\delta F_b}{\delta\psi_\alpha} = -\Gamma \left(\frac{\partial f}{\partial\psi_\alpha} - K(\Delta + B\partial_\alpha^2)\psi_\alpha \right) \quad (5.5)$$

Dabei ist Γ ein phänomenologischer kinetischer Koeffizient. Zu den Gleichungen (5.5) nehmen wir quasistatische Randbedingungen bei $z = 0$ an [38]:

$$\left[-K(1 + B\delta_{\alpha 3})\partial_z\psi_\alpha + g\psi_\alpha \right]_{z=0} = h\delta_{\alpha 3} \quad (5.6)$$

Sie können hergeleitet werden, indem die gesamte freie Energie F nach $\psi_\alpha(z = 0)$ minimiert wird. Für $z \rightarrow \infty$ muß sich aus den Gleichungen (5.5) das Bulkverhalten ergeben.

Es ist einfach, für Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur T_0 eine stabile stationäre Lösung zu bekommen, die das experimentell beobachtete oszillierende

Segregationsprofil beschreibt. Sie ist gegeben durch $\psi_1 = \psi_2 = 0$ und eine mit z abnehmende Funktion $\psi_3(z)$, die sich für große z wie $\psi_3(z) \sim \exp[-z/(\xi\sqrt{1+B})]$ verhält. Weil die Korrelationslänge durch $\xi = \sqrt{K/|r|}$ gegeben ist, divergiert sie beim Abkühlen wie $(T - T_{\text{sp}})^{-1/2}$, in Übereinstimmung mit dem Experiment [96]. Im Temperaturbereich zwischen T_0 und T_{sp} ist diese Lösung metastabil. Andererseits impliziert für $T < T_{\text{sp}}$ eine stationäre Lösung vom Typ $(0, 0, \psi_3(z))$ eine konstante, nicht verschwindende Segregationsamplitude im Bulk: $\psi_3(z) \rightarrow \bar{\psi} = \sqrt{|r|/(u+v)}$ für $z \gg \xi$. Diese stationäre Lösung $\bar{\Psi} = (0, 0, \bar{\psi})$ des Bulksystems kann jedoch bezüglich Fluktuationen in ψ_1 und ψ_2 instabil sein. Schon diese Überlegungen lassen von den dynamischen Gleichungen (5.5) eine Relaxation in mehreren Schritten erwarten: Nach einer instantanen Abkühlung des Systems von $T_i > T_0$ auf $T_f < T_0$ wird die bereits bei T_i vorhandene Oberflächensegregation das Vordringen einer ψ_3 -Front mit Amplitude $\bar{\psi}$ ins Systeminnere hinein auslösen. Dieser Vorgang wurde bereits in [98] als Erklärung experimenteller Ergebnisse vorgeschlagen; er ist analog zum Auftreten einer spinodalen Welle im Fall eines erhaltenen Ordnungsparameters [91]. Man erwartet, daß die vordringende Front von den im Inneren des Systems anwachsenden Fluktuationen angehalten wird, sobald diese eine gewisse Amplitude erreicht haben. Im von der Front nicht erreichten Bereich des Bulksystems wird sich die zu erwartende Domänenstruktur aus Antiphasen bilden, die im Mittel kubische Symmetrie aufweist und durch langsames Domänenwachstum ins Gleichgewicht relaxiert. In dem hochgradig anisotropen, teilgeordneten Zustand nahe der Oberfläche werden langwellige Fluktuationen in ψ_1 und ψ_2 im Allgemeinen mit anderer Geschwindigkeit anwachsen als im Bulk; zudem werden wegen der durch die Front erfolgten Selektion des Vorzeichens von ψ_3 im oberflächennahen Bereich nur zwei der vier möglichen Antiphasen auftreten, so daß die Anisotropie auch bei großen Zeiten erhalten bleibt.

Es ist in diesem Zusammenhang entscheidend, daß die Relaxationszeiten von ψ_1 und ψ_2 von der lokalen Amplitude von ψ_3 abhängig sind. Das eröffnet die Möglichkeit, die experimentelle Feststellung zu erklären, daß im Inneren des Kristalls sich der Gleichgewichtszustand schneller einstellt als an der Oberfläche. Wenn etwa die stationäre Lösung der Gleichungen (5.5) metastabil ist (in unserem Modell ist eine notwendige Bedingung dafür $v < 0$), so wird die laterale Ordnung an der Oberfläche von ψ_1 - und ψ_2 -Fronten hergestellt werden, die aus der bereits geordneten Bulkregion zur Oberfläche vordringen.

Wir werden nun zeigen, wie diese Szenarien sich aus dem kinetischen Modell ergeben. Zunächst diskutieren wir die Bewegung der ψ_3 -Front nach dem Temperaturquench, ein Prozeß, der im Wesentlichen vom Oberflächenfeld h angetrieben wird. Bei der Behandlung dieses Problems vernachlässigen wir alle thermischen Fluktuationen, so daß wir in den Gleichungen (5.5) $\psi_1 = \psi_2 = 0$ setzen können; sie reduzieren

sich dann auf eine partielle Differentialgleichung:

$$\Gamma^{-1} \frac{\partial \psi_3}{\partial t} = -K(1+B) \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial z^2} + \frac{dV}{d\psi_3} \quad (5.7)$$

$$\text{mit } V(\psi_3) = -f(0, 0, \psi_3) = \frac{1}{2}|r|\psi_3^2 - \frac{1}{4}(u+v)\psi_3^4$$

Dabei wurde angenommen, daß die Temperatur T_f unterhalb der Spinodalen liegt, also $r < 0$ gilt. Die Anfangsbedingung zu Gleichung (5.7) ist durch das mit z exponentiell abfallende Segregationsprofil gegeben, das vor dem Quench bei T_i den Gleichgewichtszustand darstellt. Kurze Zeit nach dem Abkühlen ist zu erwarten, daß die Lösung von (5.7) sich in einiger Entfernung von der Oberfläche, nämlich für $z \gg \xi$, zu einem Profil mit zeitunabhängiger Form entwickelt, das mit konstanter Geschwindigkeit c ins Innere des Systems vordringt. Für den approximativen Ansatz $\psi_3(z, t) \simeq \eta(z - ct)$ bekommen wir aus (5.7) eine gewöhnliche Differentialgleichung für $\eta(z)$ [23]. Diese kann als die Newton'sche Bewegungsgleichung eines Teilchens mit Masse $K(1+B)$ aufgefaßt werden, dessen "Ort" ψ_3 eine Funktion der "Zeit" z ist und das sich in einem Potential $V(\psi_3)$ mit der Gleitreibung c/Γ bewegt. Die Lösung der Gleichung wird durch die Randbedingungen $\eta(z \ll 0) \sim \bar{\psi}$ und $\eta(z \gg 0) \sim 0$ festgelegt, die genügend weit links bzw. rechts vom Ursprung gelten müssen. Das Problem, mit welcher Geschwindigkeit c sich die Front bewegt, ist seit langem gelöst [2, 23]: Die Dämpfungskonstante im mechanischen Analogon muß dem aperiodischen Limes entsprechen. Man erhält daraus für die Geschwindigkeit den Ausdruck

$$c = 2\xi\Gamma|r|\sqrt{1+B} \quad (5.8)$$

Mit fortschreitender Zeit werden die im ungeordneten Zustand bereits unmittelbar nach dem Quench vorhandenen Fluktuationen wichtig, die bisher vernachlässigt wurden. Sobald sie eine gewisse Amplitude erreicht haben, unterbrechen sie die Ausbreitung der ψ_3 -Front. In dem Bereich im Systeminneren, den die Front noch nicht erreicht hat, können die Wachstumsraten des Ordnungsparameters ψ_α berechnet werden, indem man die Gleichungen (5.5) bezüglich kleiner Abweichungen vom ungeordneten Zustand $\psi_\alpha = 0$ linearisiert:

$$\Gamma^{-1} \partial_t \psi_\alpha = |r|\psi_\alpha + K(\Delta + B\partial_\alpha^2)\psi_\alpha$$

Die Eigenfunktionen dieser Gleichung sind räumlich anisotrope ebene Wellen :

$$\psi_{\alpha, \mathbf{k}}(\mathbf{x}, t) = \tilde{\psi}_{\alpha, \mathbf{k}} \cdot \exp \left[\omega_b(\mathbf{k})t + i\mathbf{k}\mathbf{x}\sqrt{1+B} + ik_\alpha x_\alpha \left(1 - \sqrt{1+B} \right) \right] \quad (5.9)$$

Ihre Wachstumsraten sind durch eine isotrope, dreifach entartete Dispersionsrelation gegeben:

$$\omega_b(\mathbf{k}) = \Gamma|r| \left[1 - k^2 \xi^2 (1+B) \right] \quad (5.10)$$

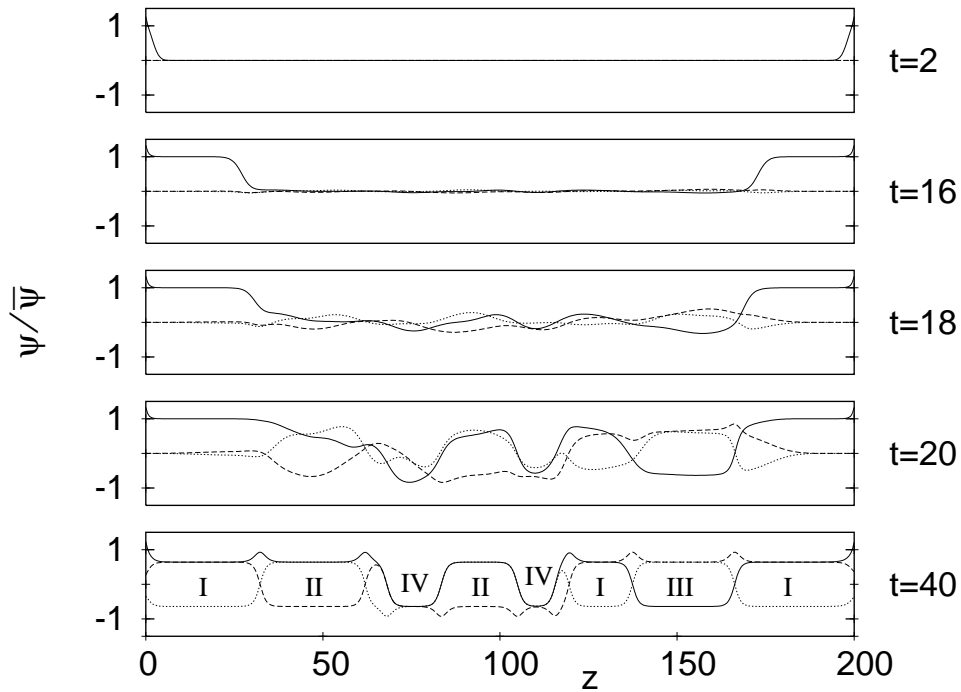


Abbildung 5.3: Ordnungparameterprofile für eine Reihe von Zeiten t nach dem Quench, berechnet für Werte $A = -0.5$, $W = 1$ und $B = 0$. Gepunktete Linien stellen ψ_1 dar, gestrichelte ψ_2 und durchgezogene ψ_3 . Die bei $t = 40$ gebildeten Domärentypen sind durch die Vorzeichen ihrer Ordnungparameterkomponenten definiert: I = $(- + +)$, II = $(+ - +)$, III = $(+ + -)$ und IV = $(- - -)$, mit $|\psi_\alpha| = \psi_{\text{eq}} \simeq 0.64\bar{\psi}$.

Das schnellste Wachstum findet bei $\mathbf{k} = 0$ statt. Der Ausdruck (5.10) bleibt positiv im Bereich $|\mathbf{k}| \equiv k < \xi^{-1}/\sqrt{1+B}$, also solange die Wellenlänge der Fluktuationen kleiner ist als $2\pi\xi\sqrt{1+B}$. Die Bulk-Fluktuationen (5.9) konkurrieren mit der ψ_3 -Front nach einer kritischen Zeit t_{crit} , für die man die Abschätzung

$$t_{\text{crit}} \simeq \frac{\ln |\delta\psi_\alpha/\bar{\psi}|}{\omega_b(\mathbf{k} = 0)}$$

angeben kann, wobei $\delta\psi_\alpha$ die anfängliche Amplitude der Ordnungparameterfluktuationen charakterisiert, das heißt bei der Temperatur vor dem Quench. Intuitiv erwartet man, daß die Bewegung der Front sich verlangsamt, wenn sie die Eindringtiefe $l_{\text{crit}} \simeq ct_{\text{crit}}$ erreicht, weil sich die Instabilität des Systems durch das Wachstum der Eigenmoden (5.9) verringert.

Um diese Vorstellungen zu überprüfen, wurden die Gleichungen (5.5) numerisch gelöst. Dabei war es wegen des im Wesentlichen eindimensionalen Charakters der Experimente in [98] ausreichend, sich auf eine Dimension zu beschränken. Wir reskalieren die Gleichungen (5.5) zunächst so, daß sie ausschließlich dimensionslose Parame-

ter enthalten. Dazu wählen wir die Korrelationslänge $\xi = \sqrt{K/|r|}$ als Längeneinheit, $\tau = (\Gamma|r|)^{-1}$ als Zeiteinheit und führen dimensionslose Ordnungsparameter $\psi_\alpha/\bar{\psi}$ ein:

$$\frac{\mathbf{x}}{\xi} \rightarrow \mathbf{x}; \quad \frac{t}{\tau} \rightarrow t; \quad \frac{\psi_\alpha}{\bar{\psi}} \rightarrow \psi_\alpha$$

Die Gleichungen (5.5) hängen dann außer von B von zwei weiteren dimensionslosen Parametern ab:

$$A = \frac{v}{u+v} \quad \text{und} \quad W = \frac{w}{\sqrt{|r|(u+v)}}$$

Für die Berechnung der im Folgenden dargestellten numerischen Lösungen wurde der Einfachheit halber $B = 0$ angenommen. Abschließend zeigen wir anhand von numerischen Ergebnissen, die mit einem endlichen Wert von B gewonnen wurden, daß der Wert von B keinen Einfluß auf das qualitative Verhalten des Systems hat, die Diskussion des Falles $B = 0$ also durchaus auch auf den allgemeinen Fall zutrifft. In allen numerischen Rechnungen verwenden wir dimensionslose Oberflächenparameter $h = 1$ und $g = 0.1$. Wir berechnen die Zeitentwicklung eines Systems zwischen zwei identischen Oberflächen bei $z = 0$ und $z = L = 200\xi$ mit einer räumlichen Auflösung $\Delta z = 0.5\xi$ in Zeitschritten von $\Delta t = 0.01\tau$.

Abbildung 5.3 zeigt ein Beispiel für den zeitlichen Ablauf der Ordnungsbildung anhand einiger Ordnungsparameterprofile für $A = -0.5$ und $W = 1$ bei zunehmender Zeit t nach dem Quench. Die thermischen Fluktuationen des Anfangszustandes wurden als weißes Rauschen mit Amplitude $|\delta\psi_\alpha| \sim 10^{-7}$ dargestellt. Das ergibt für die kritische Zeit, bei der das Wachstum der ψ_3 -Front sich verlangsamt, einen Wert $t_{\text{crit}} \simeq 15$. An den Systemgrenzen bei $z = 0$ und $z = L$ treibt das Oberflächenfeld h den Ordnungsparameter ψ_3 sehr schnell bis zum Gleichgewichtswert, wie in Abbildung 5.3 bei $t = 2$ zu erkennen ist. Für die Propagation der Front, die bei $t = 16$ deutlich zu erkennen ist, schließen wir auf eine Geschwindigkeit $c \simeq 1.9$ (in Einheiten von ξ/τ), in guter Übereinstimmung mit dem bereits zitierten analytischen Ergebnis $c = 2$. Bei Zeiten $t \gtrsim t_{\text{crit}}$ werden die Amplituden der Bulkfluktuationen merklich, und wenn sie sich dem Sättigungswert nähern, verliert die Lösung vom Typ einer propagierenden Front, die auf Gleichung (5.7) beruht, ihre Gültigkeit. Wie in Abbildung 5.3 bei $t = 18$ zu sehen ist, geschieht das in der Tat, wenn die Front die Eindringtiefe $l_{\text{crit}} \simeq ct_{\text{crit}} \simeq 30$ erreicht hat. In den von der Front durchlaufenen Bereichen $z < l_{\text{crit}}$ und $z > L - l_{\text{crit}}$, wo $\psi_3 \simeq \bar{\psi}$ gilt, beobachten wir ein langsames Wachstum der Fluktuationen von ψ_1 und ψ_2 als im Bulkbereich $l_{\text{crit}} < z < L - l_{\text{crit}}$ (Zeiten $t = 18$ und $t = 20$ in Abbildung 5.3). Qualitativ kann man verstehen, warum die Wachstumsraten in dieser Region geringer sind, wenn man eine lineare Stabilitätsanalyse bezüglich des homogenen, teilgeordneten Zustands $\bar{\Psi}$ durchführt. Dies ist im Fall $B = 0$ einfach; man erhält die Wachstumsraten für gekoppelte Fluktuationen in ψ_1 und ψ_2 :

$$\omega_{\pm}(\mathbf{k}) = A \pm W - k^2 \xi^2 \quad (5.11)$$

Für Fluktuationen von ψ_3 um $\bar{\psi}$ ergibt sich

$$\omega_3(\mathbf{k}) = -(2 + k^2\xi^2) \quad (5.12)$$

Für die reskalierten Bewegungsgleichungen mit $B = 0$ ist das Spektrum der Bulkfluktuationen (5.10) um den ungeordneten Zustand gegeben durch

$$\omega_b(\mathbf{k}) = 1 - k^2\xi^2$$

Man beachte, daß in der Eigenmode, die zum instabilsten Zweig der Dispersionsrelation (5.11) gehört, $\psi_1 = -\psi_2$ gilt, was mit den möglichen Vorzeichen der Ordnungsparameter im Gleichgewicht bei vorgegebenem positiven Vorzeichen von $\psi_3 = \bar{\psi} = +1$ übereinstimmt. Das Wachstum dieser Mode bringt das System also dem Gleichgewichtszustand näher. Wegen Gleichung (5.11) ist klar, daß der Zustand $\bar{\Psi}$ instabil gegenüber Fluktuationen mit Wellenvektoren $k < \sqrt{A+W}/\xi$ ist, wenn $A+W > 0$ gilt. Aus den Gleichungen (5.11) und (5.12) folgt auch, daß Fluktuationen von ψ_1 und ψ_2 in den von der Front durchlaufenen Bereichen ($z < l_{\text{crit}}, z > L - l_{\text{crit}}$) langsamer zunehmen als im Bulk ($l_{\text{crit}} < z < L - l_{\text{crit}}$), falls die Beziehung $0 < A+W < 1$ wie für Abbildung 5.3 erfüllt ist. Eine weitere wichtige Beobachtung, die die Frontregion betrifft, ist die sekundäre Relaxation von ψ_3 vom Wert $\bar{\psi}$ zum Gleichgewichtswert $\psi_{\text{eq}} \approx 0.64$ (vgl. $t = 20, 40$ in Abbildung 5.3). Mit fortschreitender Zeit bilden sich Gleichgewichtsdomänen mit $|\psi_\alpha| = \psi_{\text{eq}}$. Im letzten Teil von Abbildung 5.3, bei $t = 40$, können im Bulk alle vier möglichen Domänentypen identifiziert werden, für $z < l_{\text{crit}}$ und $z > L - l_{\text{crit}}$ können jedoch wegen des festen Vorzeichens von ψ_3 nur zwei Domänentypen erscheinen [98]. Das verdeutlicht die erhebliche physikalische Bedeutung der Länge l_{crit} : Selbst lange Zeit nach dem anfänglichen Eindringen der Front von der Oberfläche her bleibt eine Domänenstruktur mit reduzierter Symmetrie bis zu einer Tiefe von l_{crit} unterhalb der Oberfläche erhalten. Außerdem wird die charakteristische Domänengröße an der Oberfläche von der Länge $\xi/\sqrt{A+W}$ bestimmt, bei der $\omega_+(\sqrt{A+W}/\xi) = 0$ gilt, während die entsprechende Länge im Bulk gerade ξ ist und somit für die Parameter von Abbildung 5.3 kleiner als die Domänengröße an der Oberfläche.

Bezüglich evaneszenter Röntgenstreuung ist die experimentell relevante Information in den Strukturfaktoren

$$S_\alpha = \langle |\psi_\alpha|^2 \rangle \quad ; \quad \alpha = 1, 2, 3$$

enthalten, die als Mittelwert eines Ensembles definiert sind. Bei ihrer Berechnung wurde über 200 Konfigurationen der anfänglichen Fluktuationen $\delta\psi_\alpha$ gemittelt. In Abbildung 5.4 werden $S_3(z, t)$ und $S_1(z, t) = S_2(z, t)$ für verschiedene Zeiten nach dem Quench gezeigt. Abbildung 5.4 (a) gibt deutlich die nahezu uniforme Ausbreitung der ψ_3 -Ordnung von der Oberfläche ins Innere des Systems hinein wieder. Im Bulk nehmen die Strukturfaktoren anfänglich näherungsweise zu wie

$$S_\alpha(z, t)/S_\alpha(z, 0) \simeq \exp[2\omega_b(0)t]$$

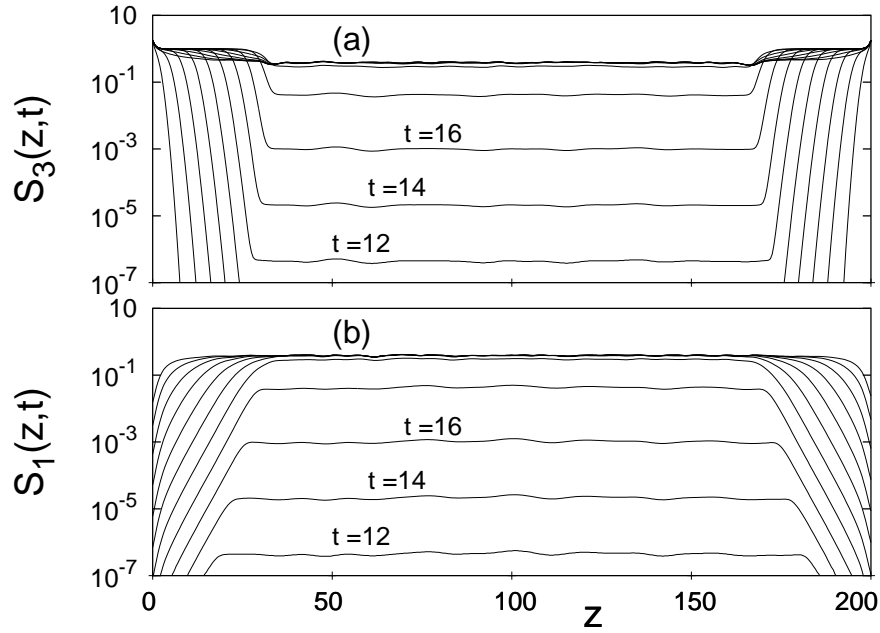


Abbildung 5.4: Strukturfaktoren $S_\alpha \equiv \langle |\psi_\alpha|^2 \rangle$. (a) für die Zeiten $t = 2, 4, \dots, 32$ (von unten nach oben), und (b) für die Zeiten $t = 12, 14, \dots, 32$ nach dem Quench, mit Werten von A , W und B wie in Abbildung 5.3.

erreichen aber für $t \gtrsim 20$ die Gleichgewichtswerte ($S_\alpha \simeq S_{\text{eq}}$). Nahe der Oberflächen allerdings ist in Abbildung 5.4 (b) eine Front lateraler Ordnung (S_1) zu sehen, die sich nach außen ausbreitet.

Unterschiede in der Entwicklung von $S_3(z,t)$ und $S_1(z,t)$ lassen sich durch die z -abhängigen Relaxationszeiten t_\perp bzw. t_\parallel charakterisieren, die als diejenige Zeit nach dem Quench definiert sind, bei der der entsprechende Strukturfaktor bei z die Hälfte seines Gleichgewichtswerts erreicht. Diese Relaxationszeiten sind in Abhängigkeit von z in Abbildung 5.5 für $W = 1$ und zwei Werte von A gezeigt. Im Bulk sind sie identisch. Sobald mit abnehmendem z der Wert l_{crit} erreicht ist, trennen sich t_\perp und t_\parallel . In der Nähe von $z = 0$ unterscheiden sie sich für $A = -0.5$ um etwa eine Größenordnung. Für $A = -1$ nimmt die Relaxationszeit t_\parallel weiter zu, so daß unsere Theorie durchaus den Schätzwert $\tau_\parallel/\tau_\perp > 20$ für die experimentellen Relaxationszeiten in [98] erklären kann.¹ Das bedeutet aber auch, daß die in der Messung [98] erreichte Tiefe unterhalb der Oberfläche kleiner war als l_{crit} . Eine charakteristische Eindringtiefe l_{crit} wurde experimentell noch nicht beobachtet.

Für $A + W < 0$ folgt aus Gleichung (5.11) $\omega_\pm < 0$ für alle \mathbf{k} , der teilgeordnete Zustand $\bar{\Psi}$ ist dann also metastabil und die Entwicklung der lateralen Ordnung in

¹Man beachte, daß die Definition der experimentellen Relaxationszeiten τ_\parallel und τ_\perp sich von der Definition der lokalen Relaxationszeiten t_\parallel und t_\perp unterscheidet.

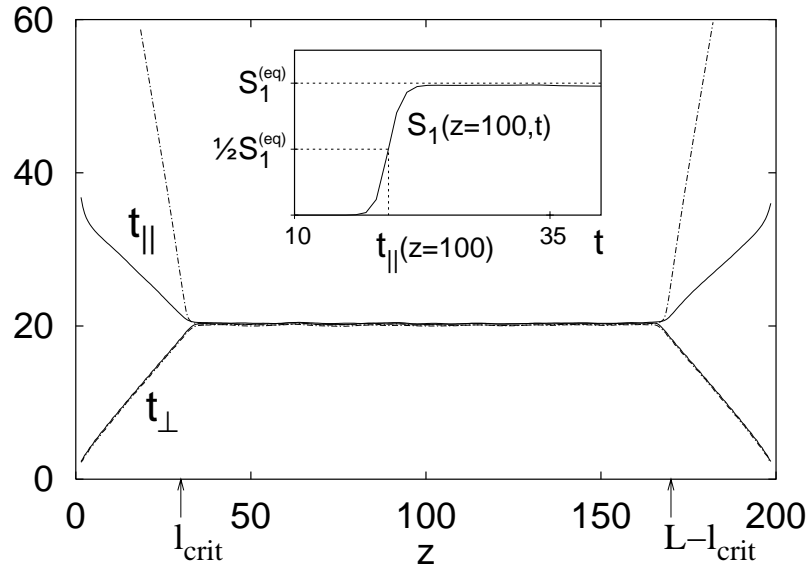


Abbildung 5.5: Relaxationszeiten t_{\parallel} und t_{\perp} als Funktionen des Ortes z für $A = -0.5$, $W = 1$ (durchgezogene Linien) und $A = -1$, $W = 1$ (strichpunktierte Linien); das kleine Bild verdeutlicht die Definition der Relaxationszeiten.

der Oberflächenregion wird hauptsächlich vom Bulk angetrieben. Numerische Untersuchungen zeigen allerdings, daß sich die Bewegung der lateralen Ordnung von innen nach außen kontinuierlich verlangsamt, wenn $A + W$ von positiven bis zu negativen Werten abnimmt. Metastabilität des Zustands $\bar{\Psi}$ ändert demnach das Zeitverhalten des Systems nicht qualitativ.

Abschließend diskutieren wir nun noch den Einfluß des Parameters B , der die räumliche Anisotropie der Ordnungsbildung charakterisiert, auf das Szenario, das sich aus unserer Theorie ergibt. Weil die Geschwindigkeit der ψ_3 -Front in reskalierten Einheiten durch $c = 2\sqrt{1+B}$ (Gleichung (5.8)) gegeben ist, wird sie umso größer, je größer der (positive) Parameter B ist. Andererseits ist der Dispersionsrelation (5.10) zu entnehmen, daß sich die Wachstumsrate der am schnellsten wachsenden Mode mit $\mathbf{k} = 0$ dadurch nicht ändert. Das gleiche gilt für den teilgeordneten Zustand $\bar{\Psi}$, denn auch in diesem Fall ist die Wachstumsrate ω_+ der instabilsten Mode bei $\mathbf{k} = 0$ am größten (Gleichung (5.11)). Weil für die instabilsten Moden mit $\mathbf{k} = 0$ die Gradiententerme im Funktional (5.2) keine Rolle spielen, beeinflußt der Parameter B auch im teilgeordneten Zustand die Wachstumsraten der dominanten Moden kaum. Folglich entscheidet der Wert von B lediglich, bis zu welcher Tiefe l_{crit} die ψ_3 -Front in das System eindringt, bevor das Wachstum der Fluktuationen wesentlich wird. Ein nicht-verschwindendes B ändert also das Zeitverhalten des Systems nicht qualitativ. Das wird in Abbildung 5.6 deutlich, in der Zeitreihen von je vier Profilen zu zwei verschie-

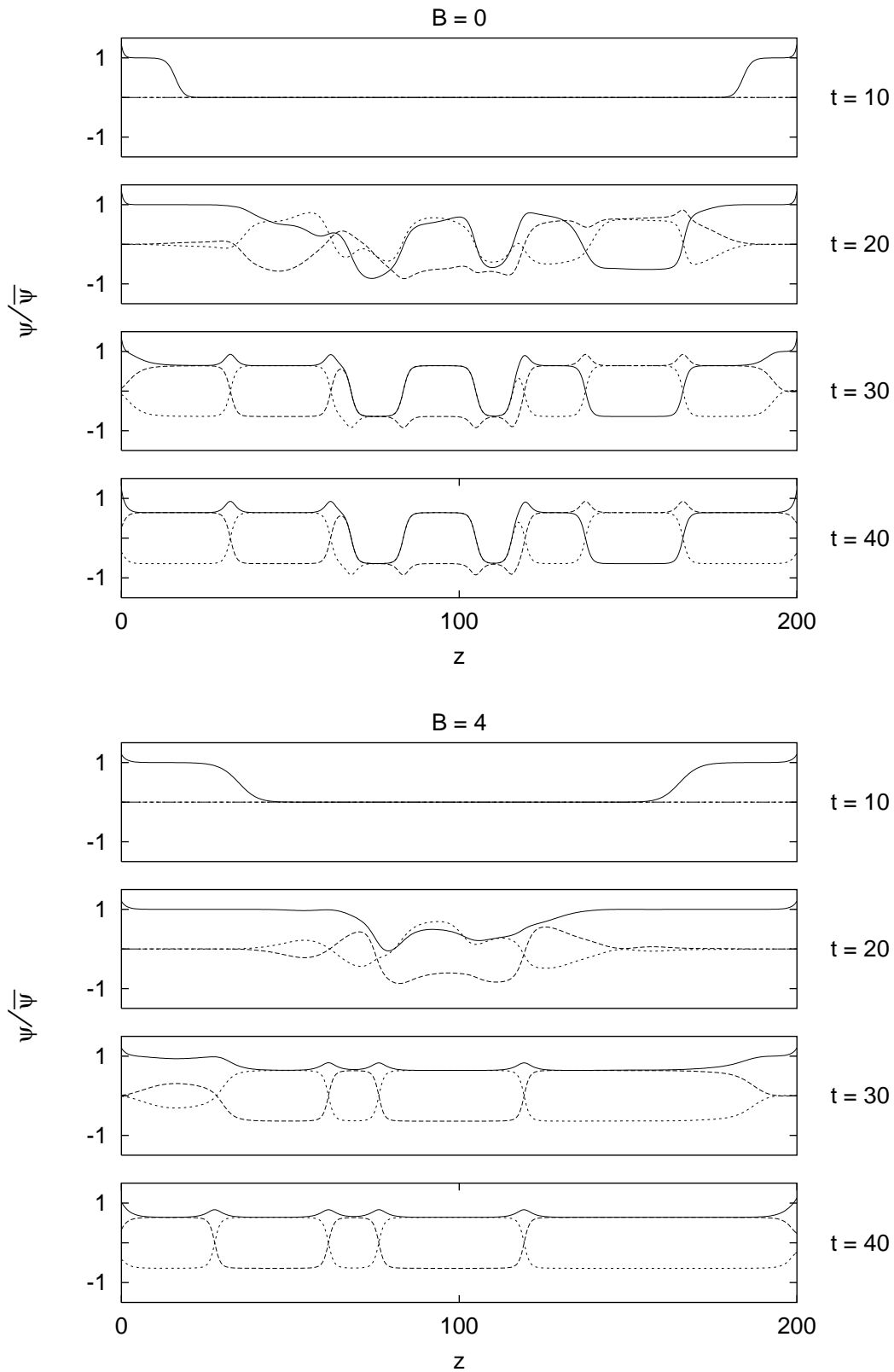


Abbildung 5.6: Ordnungparameterprofile bei Zeiten $t = 10, 20, 30, 40$ nach dem Quench, jeweils für $B = 0$ (oben) und $B = 4$ (unten). Werte für A und W wurden wie in Abbildung 5.3 gewählt. Gepunktete Linien stellen ψ_1 dar, gestrichelte ψ_2 und durchgezogene ψ_3 .

denen Werten von B gezeigt werden, links die Entwicklung bei $B = 0$, also wie in den bisherigen Untersuchungen, rechts für $B = 4$. Außer der größeren Eindringtiefe der Front im Fall $B = 4$ ist die von einem nichtverschwindenden B verursachte Anisotropie der Domänenstruktur ansatzweise zu erkennen: Wie oben diskutiert, ändert der Ordnungsparameter ψ_3 in z -Richtung weniger häufig das Vorzeichen als ψ_1 und ψ_2 .

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von planaren Wänden bzw. Oberflächen auf atomare Korrelationen in Festkörpern, insbesondere metallischen Legierungen, im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewicht untersucht:

1. Wir konnten Oberflächenstrukturen und inhomogene Korrelationen im Gleichgewicht anhand mikroskopischer Modelle für Legierungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie für Gittergase behandeln.
2. Der experimentell beobachtete Einfluß der (001)-Oberfläche auf die dynamische Ordnungsbildung in der Legierung Cu_3Au ließ sich im Rahmen einer Ginzburg-Landau-Theorie halbquantitativ erklären.

Gittergasmodelle eignen sich unter anderem dazu, die substitutionellen Freiheitsgrade metallischer Legierungen auf mikroskopischer Basis zu beschreiben. Um inhomogene Situationen an den Oberflächen solcher Modelle zu untersuchen, ist die Dichtefunktionaltheorie für Gittergase besser geeignet als die für Gittermodelle verbreiteten Clustermethoden. Die bisher ausschließlich verwendete lineare Dichtefunktionaltheorie liefert aber wie die Mean-Field-Theorie ein qualitativ falsches Phasendiagramm des Gittergases mit abstoßender Nächster-Nachbar-Wechselwirkung auf dem kubisch flächenzentrierten Gitter. Um Oberflächeneffekte an diesem zur Beschreibung der Kupfer-Gold-Legierung geeigneten Modell studieren zu können, wurden die "weighted density approximation" und zwei ihrer Varianten aus der Theorie kontinuierlicher Flüssigkeiten auf Gittergase übertragen. Dabei wurde gezeigt, wie in diesen Näherungen die Teilchen-Loch-Symmetrie berücksichtigt werden kann, der Gittergase mit Paarwechselwirkungen genügen.

Die "weighted density approximation" für Gittergase wurde dann in ihrer nicht-symmetrischen Form auf das kubisch flächenzentrierte Gitter mit abstoßender Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn angewendet. Dieses Modell wird oft benutzt, um das Kupfer-Gold-System zu beschreiben. Weil die repulsive nächste-Nachbar-Wechselwirkung im fcc-Gitter Frustrationseffekten unterliegt, kann das Phasendiagramm des Modells, bedingt durch die fehlende Symmetrie dieser Theorie, nur im Bereich

der Dichten $\lesssim 0.3$ korrekt wiedergegeben werden. Das genügt jedoch, um das an der (001)-Oberfläche der Cu_3Au -Legierung auch oberhalb der Ordnungstemperatur experimentell beobachtete oszillierende Segregationsprofil der Goldatome zu untersuchen.

Für Untersuchungen des allgemeinen Verhaltens von Zweipunkt-Korrelationen in der Nähe von Wänden stellt das zweidimensionale Gittergas mit attraktiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn das einfachste mögliche Modell dar. In Abhängigkeit von der Wechselwirkung der Wand mit den Teilchen des Gittergases kann dabei die Teilchendichte lokal sehr unterschiedliche Werte annehmen. Darum muß bei der Betrachtung dieses Problems die Teilchen-Loch-Symmetrie des Gittermodells respektiert werden. Zu diesem Zweck wurde die "semilineare Dichtefunktionaltheorie" entwickelt. Sie erfüllt die Symmetrie-Forderung, ohne die Schwächen des linearen Funktionals zu teilen. Anders als die "weighted density approximation" verwendet sie keine gemittelten Dichten, sondern ausschließlich lokale Dichten, was den Rechenaufwand gegenüber der "weighted density approximation" erheblich reduziert. Trotz seiner einfachen Form liefert das semilineare Dichtefunktional mittels Percus' Testteilchenmethode Paarkorrelationen an Wänden, die bei verschiedenen Wandwechselwirkungen gut mit Simulationsergebnissen übereinstimmen. Dabei stellt sich heraus, daß die lateralen Korrelationen an Wänden stark von der lokalen Teilchendichte abhängig sind: Je näher die lokale Dichte der kritischen Dichte liegt, desto größer ist die Reichweite der Korrelationen. Der Effekt abgeschnittener Bindungen an der Wand zeigt sich dagegen in einer Minderung der Reichweite. In Übereinstimmung mit der Nichtexistenz eines Phasenüberganges in einer Dimension und im Gegensatz zur Mean-Field-Theorie zeigt die semilineare Dichtefunktionaltheorie keinen Phasenübergang, wenn man in einer Streifengeometrie rechnet und die Breite des Streifens gegen Null gehen läßt.

Kinetische Auswirkungen einer Oberfläche auf die Ordnungsbildung in Legierungen wurden anhand einer zeitabhängigen Ginzburg-Landau-Theorie für nichterhaltene Ordnungsparameter untersucht. An der (001)-Oberfläche eines Einkristalls der Legierung Cu_3Au ist bereits bei Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur lokal ein oszillierendes Segregationsprofil vorhanden, das als Bulk-Zustand unterhalb der Ordnungstemperatur stabiler ist als die ungeordnete Hochtemperaturphase. Nach einem Temperaturquench unter die Ordnungstemperatur wird sich diese Struktur in das Innere des Systems ausbreiten, auch wenn sie nicht der Zustand des endgültigen Gleichgewichts ist. Das hat zweierlei Konsequenzen: Bei zeitaufgelöster Röntgenstreuung zeigen sich zwei unterschiedliche Zeitskalen in der Ordnungsbildung. Des weiteren bilden sich in einer der Oberfläche benachbarten Region nur zwei der vier möglichen Antiphasen der geordneten Phase. Die in einem neueren Experiment an der (001)-Oberfläche eines Cu_3Au -Einkristalls beobachtete sehr starke Anisotropie in den Relaxationszeiten verschiedener Ordnungsparameterkomponenten konnte so halbquantitativ erklärt werden; die vorhergesagte, gegenüber dem Systeminneren an der Oberfläche veränderte Domänenstruktur sowie eine sekundäre Relaxation der anfänglich auftretenden Segregationswelle wurden noch nicht experimentell bestätigt.

Anhang A

Symmetrische Dichtefunktionaltheorie der Ordnungsbildung

An dieser Stelle soll untersucht werden, inwieweit sich Ordnungsbildung mit dem semilinearen Dichtefunktional (4.3) und der HWDA (2.19, 2.22) untersuchen läßt. Beide Dichtefunktionale respektieren im Gegensatz zu den in Kapitel 3 verwendeten Funktionalen die Symmetrie der Gittergas-Hamiltonfunktion bei Vertauschen von Teilchen und Löchern.

Der erste Schritt bei der Anwendung der DFT auf Gittergase mit einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang ist es, ein qualitativ korrektes, globales Phasendiagramm zu erstellen. Darauf aufbauend lassen sich inhomogene und geometrisch begrenzte Situationen untersuchen, etwa die schon im Rahmen der nicht symmetrischen HWDA in Kapitel 3 berechneten Oberflächeneffekte an einem Gittergasmodell für Cu_3Au . Es wird sich aber zeigen, daß SLDFT und symmetrische HWDA nicht in jedem Fall ein korrektes Phasendiagramm vorhersagen, insbesondere nicht in dem des kubisch flächenzentrierten Gitters mit abstoßender Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn.

Wir untersuchen zwei Gittergasmodelle, beide mit repulsiver Wechselwirkung V zwischen nächsten Nachbarn: Das fcc-Gittergas und das Gittergas auf dem Quadratgitter. Für beide Systeme berechnen wir mit Kikuchis Cluster-Variationsmethode (Anhang B) den Gleichgewichtszustand des geordneten Gittergases und verwenden freie Energie und Korrelationen aus der Cluster-Variationsmethode für das ungeordnete Gittergas als Input für die Dichtefunktionale der SLDFT und der HWDA. Im für Anwendungen interessanten Fall des fcc-Gitters verwenden wir die Kikuchi-Methode in Tetraeder-Näherung, die das Phasendiagramm dieses Modells im Vergleich mit Simulationen nahezu quantitativ wiedergibt [54]. Bei der Untersuchung des Quadratgitters beschränken wir uns auf die Bethe-Näherung, die das aus der exakten Lösung [80] und Monte-Carlo-Simulationen [7] bekannte Phasendiagramm nur qualitativ korrekt wiedergibt: Die kritische Temperatur der Bethe-Näherung ist mit $\sim 0.72 |V|/k_B$ deutlich höher als der exakte Wert $\sim 0.57 |V|/k_B$.

In beiden Fällen beschränken wir bei der Berechnung der direkten Korrelations-

funktion ihre Reichweite auf nächste Nachbarn (siehe Seiten 27 und 87). Deswegen ist die Struktur der Dichtefunktionale unabhängig vom zugrundeliegenden Modell: Gittergeometrie und Überstruktur der geordneten Phase bestimmen lediglich einige in den Funktionalen auftretende Koeffizienten. Wir formulieren SLDFT und HWDA also mit diesen Koeffizienten, bevor wir uns der Darstellung der damit erzielten Ergebnisse zuwenden.

Wir betrachten im Folgenden ein homogenes geordnetes Gittergas mit K Gitterplätzen und zwei Typen von Teilgittern A und B, deren Anteil an der Gesamtzahl der Gitterpunkte wir mit α_A und α_B bezeichnen. Auf jedem Teilgitter sei die Besetzungswahrscheinlichkeit ortsunabhängig p_A bzw. p_B .

Unter diesen Voraussetzungen ist das semilineare Dichtefunktional (4.3) festgelegt bis auf die Anzahlen $2\eta_A$ und $2\eta_B$ der nächsten Nachbarn von Punkten der Teilgitter A und B, die nicht zum gleichen Teilgitter gehören:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K} \beta \Omega^{\text{SLDFT}}(p_A, p_B) = & \quad (A.1) \\ & \alpha_A \left[p_A \ln p_A + (1 - p_A) \ln(1 - p_A) + \beta f_{exc}(p_A) + \eta_A(p_A - p_B) \int_{\frac{1}{2}}^{p_A} c_1(p') dp' \right] \\ & + \alpha_B \left[p_B \ln p_B + (1 - p_B) \ln(1 - p_B) + \beta f_{exc}(p_B) - \eta_B(p_A - p_B) \int_{\frac{1}{2}}^{p_B} c_1(p') dp' \right] \end{aligned}$$

In das Dichtefunktional (2.19) der HWDA gehen die Gewichte α_A und α_B unmittelbar ein; die Geometrie des zugrundeliegenden Gitters nur mittelbar auf dem Umweg über die gewichteten Spindichten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K} \beta \Omega^{\text{HWDA}}(s_A, s_B) = & \quad (A.2) \\ & \alpha_A \left[\left(\frac{1}{2} + s_A\right) \ln\left(\frac{1}{2} + s_A\right) + \left(\frac{1}{2} - s_A\right) \ln\left(\frac{1}{2} - s_A\right) + s_A \Psi(\bar{s}_A) \right] \\ & + \alpha_B \left[\left(\frac{1}{2} + s_B\right) \ln\left(\frac{1}{2} + s_B\right) + \left(\frac{1}{2} - s_B\right) \ln\left(\frac{1}{2} - s_B\right) + s_B \Psi(\bar{s}_B) \right] \end{aligned}$$

Die gewichteten Spindichten sind aus Gleichung (2.22) zu berechnen:

$$\bar{s}_1 = \sum_I s_I w_{I-1}(\hat{s}) \quad \text{mit} \quad \hat{s} = \frac{\sum_I s_I^2 \bar{s}_1}{\sum_I s_I^2}$$

Für ein homogen geordnetes Gittergas ist dieser Ausdruck leicht auszuwerten. Die global gemittelte Spindichte kann man sofort angeben:

$$\hat{s} = \frac{\alpha_A s_A^2 \bar{s}_A + \alpha_B s_B^2 \bar{s}_B}{\alpha_A s_A^2 + \alpha_B s_B^2}$$

Die Spindichten $\{s_{\mathbf{l}}\}$ sind wegen ihrer Periodizität durch Fourierkomponenten $\{s_{\mathbf{q}}\}$ darstellbar:

$$s_{\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{s}_{\mathbf{q}} \cos(\mathbf{q}\mathbf{l})$$

Wegen der Spiegelsymmetrie der Überstrukturen, die wir untersuchen, treten in der Summe über \mathbf{q} ausschließlich Kosinuskomponenten auf. Verwendet man diese Darstellung zur Berechnung der $\{\bar{s}_{\mathbf{l}}\}$ und berücksichtigt dabei die räumliche Spiegelsymmetrie der Gewichtsfunktion $w_{\mathbf{l}}$, so erhält man

$$\bar{s}_{\mathbf{l}} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{s}_{\mathbf{q}} \tilde{w}_{\mathbf{q}}(\hat{s}) \cos(\mathbf{q}\mathbf{l}) \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist $\tilde{w}_{\mathbf{q}}(s) \equiv \sum_{\mathbf{l}} w_{\mathbf{l}}(s) \cos(\mathbf{q}\mathbf{l})$ die Fouriertransformierte der Gewichtsfunktion $w_{\mathbf{l}}(s)$ und im Fall der HWDA gegeben durch Gleichung (2.18).

Die gewichteten Spindichten auf den Teilgittern lassen sich hiermit zusammenfassen, wenn man zwei weitere Koeffizienten λ_A , λ_B und den Vektor \mathbf{m} einführt, die von Gittergeometrie und Ordnungszustand abhängen (vergleiche Tabelle A.1):

$$\bar{s}_{A/B} = \alpha_A s_A + \alpha_B s_B \pm \lambda_{A/B} (s_A - s_B) \cdot \tilde{w}_{\mathbf{m}}(\hat{s})$$

Auf dem Quadratgitter mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ist der Übergang vom ungeordneten zum geordneten Zustand bei allen Temperaturen ein kontinuierlicher Phasenübergang. Die ungeordnete Phase wird also an der Phasengrenzlinie instabil, das heißt die Determinante der Hessematrix ihrer Freien Energie verschwindet:

$$\left[\frac{\partial^2 \Omega}{\partial p_A^2} \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial p_B^2} - \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial p_A \partial p_B} \right)^2 \right]_{p_A=p_B=p} = 0$$

Tabelle A.1: Die Koeffizienten in den Funktionalen der SLDFT und der HWDA hängen von der Überstruktur der geordneten Phase und der Gittergeometrie ab.

	α_A	α_B	η_A	η_B	λ_A	λ_B	\mathbf{m}
ss : AB	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	2	2	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	(π, π)
fcc : A ₂ B ₂	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	8	8	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$(0, 0, \pi)$
fcc : AB ₃	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	12	4	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$(0, 0, \pi)$

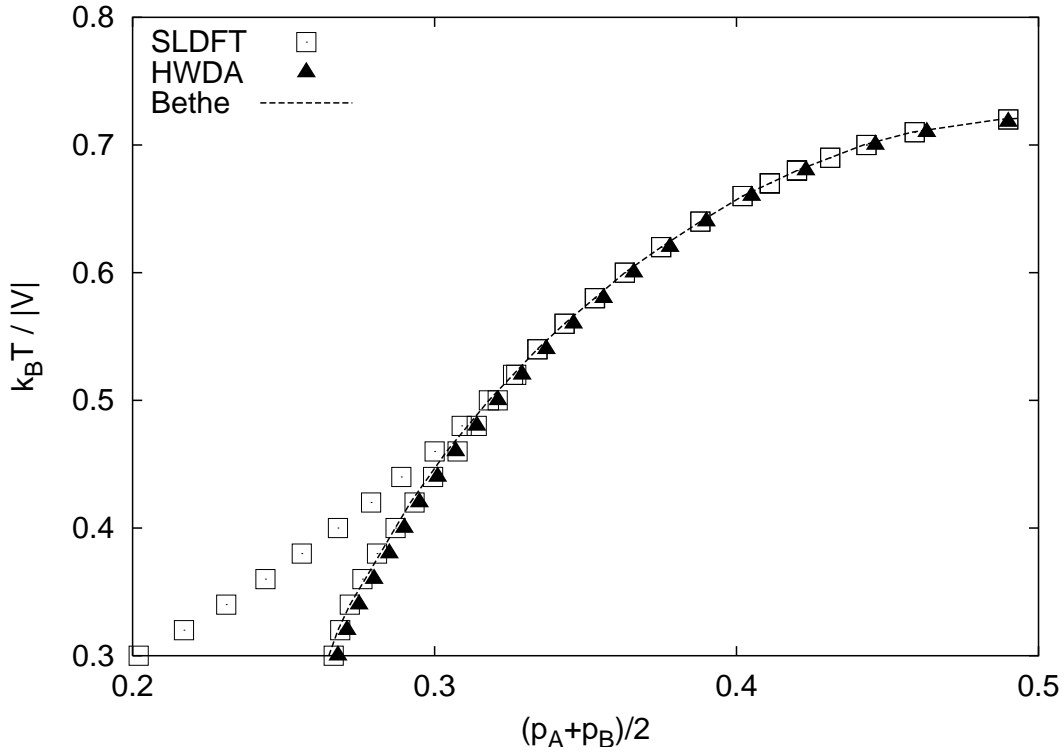


Abbildung A.1: Phasendiagramm des Gittergases mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn auf dem Quadratgitter. Die Vorhersagen der HWDA und der SLDFT werden mit denen der Bethe-Näherung verglichen, wobei auch der in den Dichtefunktionalen benötigte "Input" aus der Bethe-Näherung stammt.

Der Ort des kontinuierlichen Phasenübergangs hängt somit außer von der Temperatur nur von der Dichte p des ungeordneten Zustands ab. Das heißt aber, daß das Phasendiagramm für das Quadratgitter von beiden Dichtefunktionalen entsprechend der Bethe-Näherung korrekt reproduziert wird – außer es tritt in einer DFT ein Phasenübergang erster Ordnung auf.

Daß dieser Fall bei der SLDFT eintritt, sieht man an Abbildung A.1. Die Phasengrenzlinie der HWDA deckt sich im gesamten Temperaturbereich mit der Bethe-Näherung, die der SLDFT aber nur bei hohen Temperaturen. Etwa bei $k_B T / |V| \simeq 0.5$ existiert in der SLDFT ein trikritischer Punkt, bei tieferen Temperaturen ist der Phasenübergang in der SLDFT diskontinuierlich. In Abbildung A.1 koexistiert in diesem Temperaturbereich in der SLDFT eine geordnete Phase mit einer ungeordneten Phase geringerer Dichte, wobei die Dichte der geordneten Phase diejenige des Phasenübergangs in der Bethe-Näherung ist.

Innerhalb des Gebiets, in dem die geordnete Phase stabil ist, quantifizieren wir den Grad der Ordnung durch den Unterschied der Teilgitterdichten $p_A - p_B$. Abbildung A.2 zeigt den Wert des Ordnungsparameters bei zwei Temperaturen in Abhängigkeit von

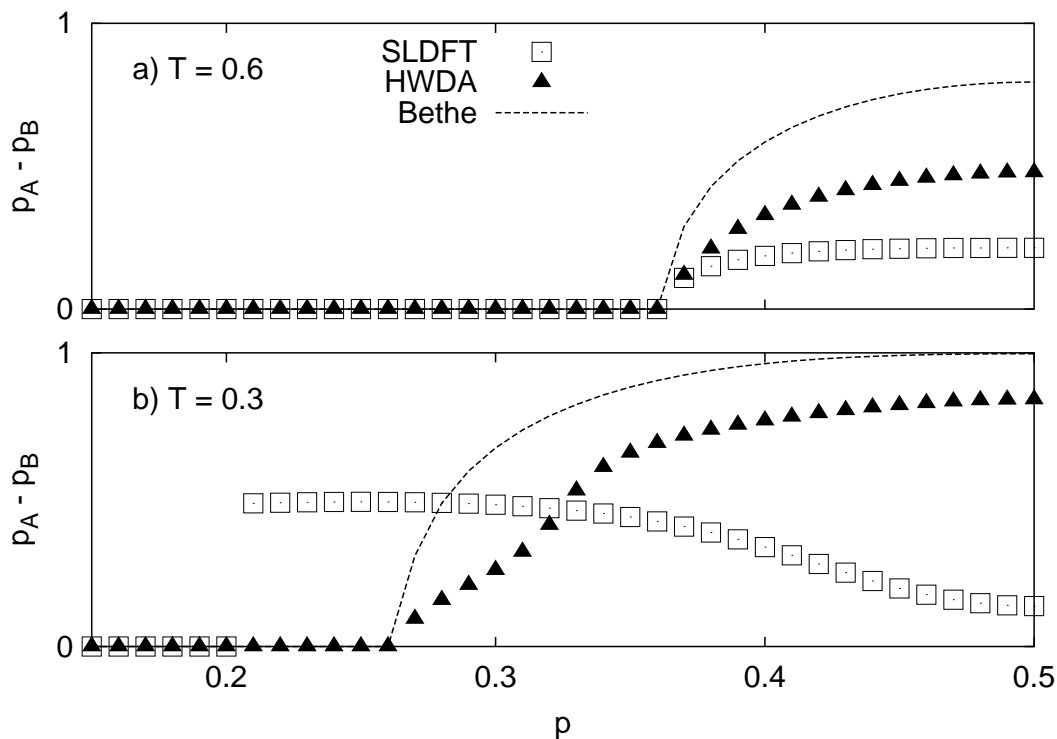


Abbildung A.2: Methodenvergleich wie in Abbildung A.1: Der Ordnungsparameter bei zwei verschiedenen Temperaturen (in Einheiten von $|V|/k_B$).

der Dichte, die ein ungeordnetes Gittergas bei gleichem chemischen Potential und gleicher Temperatur hätte. Bei der höheren Temperatur weichen beide Dichtefunktionale mit ihren Vorhersagen für den Ordnungsparameter deutlich von der Bethe-Näherung ab, das semilineare Dichtefunktional um mehr als 50 %. Die tiefere Temperatur liegt unterhalb des trikritischen Punktes der SLDFT. Sie zeigt für den Ordnungsparameter der SLDFT eine starke Diskontinuität am Phasenübergang und auch sonst stark von der Bethe-Näherung abweichendes Verhalten, während die Ordnung von der HWDA qualitativ korrekt wiedergegeben wird.

Die wenig erfolgreiche Anwendung der symmetrischen Dichtefunktionale auf dieses einfachste mögliche Modell läßt keine großen Erwartungen bei der Behandlung des fcc-Gittergases zu. Als Referenz und "Input" für die DFT verwenden wir in diesem Fall die CVM in Tetraeder-Näherung, die die wahren Verhältnisse sehr gut beschreibt. Ordnung bildet sich in SLDFT und symmetrischer HWDA erst bei wesentlich tieferen Temperaturen als beim von der CVM vorhergesagten Wert $k_B T_0 |V| \simeq 0.5$. Abbildung A.3 vergleicht bei der Temperatur $k_B T |V| = 0.35$ (weit unterhalb der CVM-Ordnungstemperatur) für A_2B_2 -Phase und AB_3 -Phase die Differenz Ω_{\min} des absoluten Minimums von $\Omega(p_A, p_B)$ und des großkanonischen Potentials der ungeordneten Phase mit Dichte p . Nur wenn sich der Gleichgewichtszustand vom ungeordneten Zu-

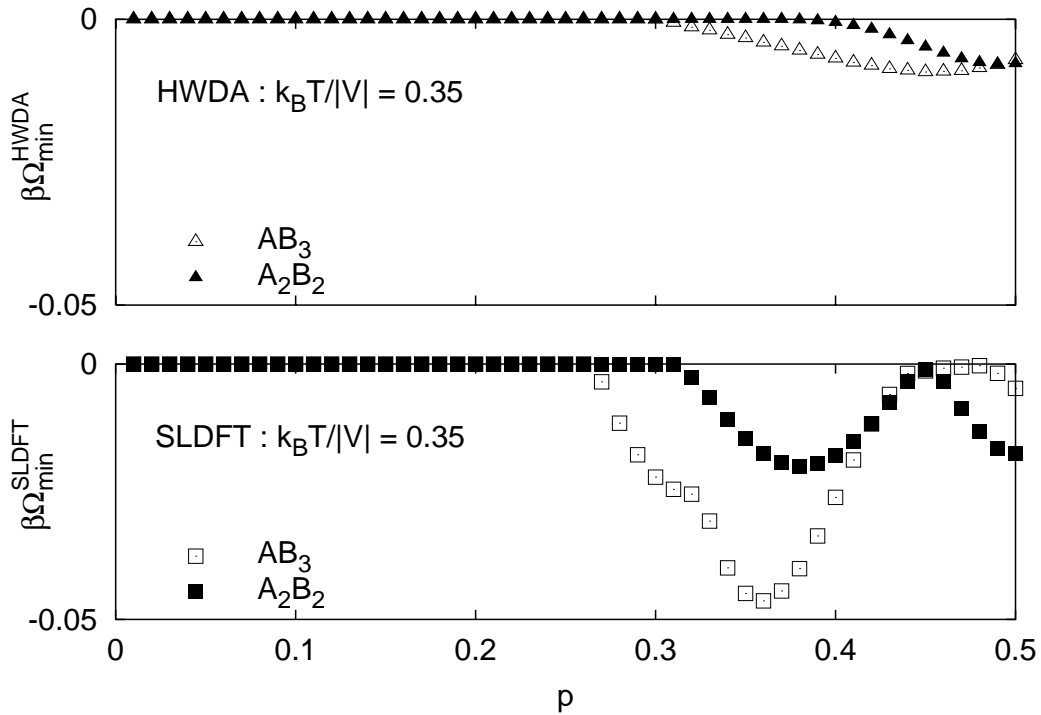


Abbildung A.3: Anwendung der HWDA und der SLDFT auf das fcc-Gitter mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn. Zugrundeliegende Näherung bezüglich der ungeordneten Phase ist die CVM mit Tetraederclustern (siehe das Phasendiagramm in Abbildung 3.3). Bei der Temperatur $k_B T/|V| = 0.35$ sind die Differenz Ω_{\min} des absoluten Minimums von $\Omega(p_A, p_B)$ und des großkanonischen Potentials der ungeordneten Phase in Abhängigkeit von der Dichte p der ungeordneten Phase dargestellt. Die Ordnung der beiden relevanten Ordnungszustände tritt nur für $\Omega_{\min} < 0$ auf. Man beachte die starke Abweichung der Dichten am Phasenübergang von den Phasengrenzen in Abbildung 3.3.

stand unterscheidet, ist also $\Omega_{\min} < 0$, sonst gilt $\Omega_{\min} = 0$. Der Vergleich wird jeweils für SLDFT und HWDA in Abhängigkeit von der Dichte p der ungeordneten Phase durchgeführt.

Man sieht, daß in der HWDA die A_2B_2 -Phase nur in einem sehr kleinen Bereich überhaupt stabil ist, und auch die Stabilität der AB_3 -Phase erstreckt sich über ein viel kleineres Intervall als in der Tetraeder-Näherung (siehe auch Abbildung 3.3). Das gleiche gilt in geringerem Maße auch für die SLDFT.

Der Mißerfolg bei der Anwendung der DFT auf das fcc-Gitter mit repulsiver Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die eng vernetzte Geometrie der Nachbarbindungen im fcc-Gitter nur ungenügend in den Dichtefunktionalen repräsentiert wird. Die SLDFT berücksichtigt lediglich die

Anzahl nächster Nachbarn, und auch bei der Berechnung der gewichteten Dichte der HWDA werden die Gitterplätze in den Schalen äquivalenter n -ter Nachbarplätze nur gezählt. In der CVM hingegen werden Vierteilchenkorrelationen explizit berücksichtigt.

Anhang B

Kikuchis Cluster-Variationsmethode

Die Cluster-Variationsmethode (CVM) nach Kikuchi [64, 58] nützt wie die Bragg-Williams-Näherung das Variationsprinzip der Statistischen Mechanik (für eine eingehendere Diskussion siehe Kapitel 2.1). Wir betrachten ein homogenes Gittergas mit K Gitterpunkten und Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}(\mathbf{n}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

Das großkanonische Funktional $\Omega[P]$ der Konfigurationswahrscheinlichkeit $P(\mathbf{n})$ ist mit der Gleichgewichtsverteilung $P_{\text{eq}} \propto \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{n})]$ als Argument minimal und dann gleich dem thermodynamischen Potential $\Omega(T, \mu)$:

$$\Omega[P] := \langle \mathcal{H} + k_B T \ln P \rangle_P \geq \Omega[P_{\text{eq}}] = \Omega(T, \mu)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\mathbf{n})$ wird in der CVM mit den normierten Einteilchen- und Mehrteilchendichten \mathbf{X} parametrisiert und das großkanonische Funktional nach diesen minimiert. Bei gegebenen Werten für die n -Teilchen-Korrelationen \mathbf{X} wird die Verteilung $P(\mathbf{X}; \mathbf{n})$ durch die Anzahl der Konfigurationen $W(\mathbf{X})$ ausgedrückt, in denen die entsprechenden n -Teilchen-Cluster mit den relativen Häufigkeiten \mathbf{X} vorkommen:

$$P(\mathbf{X}; \mathbf{n}) = \begin{cases} [W(\mathbf{X})]^{-1} & \Leftrightarrow \text{Konfiguration } \mathbf{n} \text{ besitzt Clusterhäufigkeiten } \mathbf{X} \\ 0 & \Leftrightarrow \text{sonst} \end{cases}$$

Diese Wahl für $P(\mathbf{X}; \mathbf{n})$ liefert die Entropie des Gittergases als Funktion der Clusterwahrscheinlichkeiten:

$$S(\mathbf{X}) = k_B \ln W(\mathbf{X})$$

Die innere Energie läßt sich ebenfalls durch Korrelationsfunktionen ausdrücken:

$$\langle \mathcal{H} \rangle_P = \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} \langle n_i n_j \rangle_P - \mu \sum_i \langle n_i \rangle_P$$

Die CVM ist insofern eine Verallgemeinerung der Bragg–Williams–Methode, als die Freie Energie statt durch Besetzungswahrscheinlichkeiten für einzelne Gitterpunkte durch die Wahrscheinlichkeiten ausgedrückt wird, daß größere Cluster auftreten (zum Beispiel Paare nächster Nachbarn, Quadrate aus vier Gitterpunkten usw.), in denen jeweils bestimmte Gitterpunkte besetzt sind und andere unbesetzt bleiben. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten dieser Cluster an verschiedenen Orten im Gitter wird als unabhängig angenommen und die Anzahl der Konfigurationen $W(\mathbf{X})$ des Gittergases als Funktion der Clusterwahrscheinlichkeiten bestimmt, indem die Möglichkeiten gezählt werden, die Cluster in den gegebenen relativen Häufigkeiten auf das Gitter zu verteilen. Benachbarte Cluster überlappen sich dabei auf Teilclustern (benachbarte Punktpaare etwa auf einem Gitterpunkt), müssen also auf diesen Teilclustern übereinstimmen! Diese Konsistenzbedingung eliminiert einen Teil der durch beliebige Anordnung der Cluster erzeugten Konfigurationen; sie führt dazu, daß ihre Anzahl mit einem Korrekturfaktor multipliziert wird, der durch die Wahrscheinlichkeiten der Teilcluster ausgedrückt werden kann.

B.1 Berechnung der Entropie

Im Fall einer repulsiven Wechselwirkung zwischen den Teilchen des Gittergases entsteht bei tiefer Temperatur in der Regel eine Phase mit Überstruktur, in der die Teilchendichten auf den Teilgittern unterschiedlich sind. Zur Berechnung der Entropie eines Gittergases betrachten wir also ein Gitter bestehend aus zwei Teilgittern A und B, auf denen die jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeiten konstant sein sollen. Wir definieren die Wahrscheinlichkeit, daß ein Punkt des Teilgitters A besetzt bzw. unbesetzt ist als p_1 bzw. p_0 , die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für das Teilgitter B als q_1 und q_0 . Diese Wahrscheinlichkeiten sind normiert: $p_0 + p_1 = q_0 + q_1 = 1$.

Die *Paarwahrscheinlichkeiten*, daß bestimmte Kombinationen besetzter und unbesetzter nächster Nachbarplätze auftreten, bezeichnen wir unterschiedlich, je nachdem zu welchen Teilgittern die Nachbarplätze gehören. Sind beide Gitterpunkte i und j Teil des Untergitters A, nennen wir die Paarwahrscheinlichkeiten x_{ij} , wenn sie beide Teil des Untergitters B sind z_{ij} und wenn je einer der Punkte zu einem der beiden Teilgitter gehört y_{ij} . Wie im Fall der Punktwahrscheinlichkeiten $\{p_i, q_j\}$ ist der Wert der Indizes $\{i, j\}$ gleich 0 oder 1, je nachdem ob der dem jeweiligen Index zugeordnete Punkt unbesetzt oder besetzt ist. Dabei soll der erste Index der Paarwahrscheinlichkeit y_{ij} für den Punkt des Teilgitters A stehen und der zweite für Teilgitter B. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten für Punkte sind so in systematischer Weise als Linearkombinationen der Paarwahrscheinlichkeiten darstellbar:

$$p_i = \sum_j x_{ij} = \sum_j x_{ji} = \sum_j y_{ij}$$

$$q_j = \sum_i z_{ij} = \sum_i z_{ji} = \sum_i y_{ij}$$

Dabei wird über die Wertemenge $\{0, 1\}$ der Indizes summiert. Man beachte, daß die Wahrscheinlichkeiten x_{ji} und z_{ji} sich bei Indexvertauschung nicht ändern, y_{ij} aber im Allgemeinen sehr wohl.

Bethe-Näherung

Die Bethe-Näherung verwendet als größte Cluster Paare nächster Nachbarn. In einem Gitter mit K Punkten und γ nächsten Nachbarn gibt es $\frac{1}{2}\gamma K$ solcher Paare. Im Quadratgitter und ebenso im einfach kubischen Gitter haben die zwei "natürlichen" Teilgitter die gleiche Punktzahl $\frac{1}{2}K$, und alle nächsten Nachbarn eines Punktes aus *einem* Teilgitter gehören zum *anderen* Teilgitter. Von den oben aufgezählten Paarwahrscheinlichkeiten $\{x_{ij}, y_{ij}, z_{ij}\}$ treten also nur die $\{y_{ij}\}$ auf.

Um die nun folgenden Rechnungen durchsichtiger darstellen zu können, führen wir für die Zahl der Konfigurationen als Funktion der Clusterwahrscheinlichkeiten eine abkürzende Schreibweise ein. Mit den Definitionen

$$P_{\frac{1}{2}} := \frac{(\frac{1}{2}K)!}{(\frac{1}{2}K p_0)! (\frac{1}{2}K p_1)!} \quad \text{und} \quad Q_{\frac{1}{2}} := \frac{(\frac{1}{2}K)!}{(\frac{1}{2}K q_0)! (\frac{1}{2}K q_1)!}$$

läßt sich die Anzahl der Konfigurationen in Bragg-Williams Näherung kompakt ausdrücken:

$$W_{\text{Punkte}} = P_{\frac{1}{2}} Q_{\frac{1}{2}}$$

Die Entropie erhalten wir daraus durch Anwenden der Stirling-Formel:

$$S_{\text{Punkte}} = k_b \ln W_{\text{Punkte}} = k_B \frac{K}{2} \left[\sum_i \mathcal{L}(p_i) + \sum_j \mathcal{L}(q_j) \right]$$

Dabei wurde die Abkürzung $\mathcal{L}(x) = x \ln x - x$ verwendet. Hier wie im Folgenden werden additive konstante Terme in der Entropie vernachlässigt.

Wir wollen nun die Anzahl der Konfigurationen bei gegebenen relativen Häufigkeiten $\{y_{ij}\}$ für die vier Typen Nächster-Nachbar-Paare bestimmen. Die Zahl der Möglichkeiten, Paare von Nachbarpunkten willkürlich auf die $\frac{1}{2}\gamma K$ Bindungen des Gitters zu verteilen, ist

$$Y_{\frac{\gamma}{2}} := \frac{(\frac{\gamma}{2}K)!}{\prod_{ij} (\frac{\gamma}{2}K y_{ij})!}$$

Dabei sind aber auch Konfigurationen berücksichtigt, bei denen zum Beispiel in zwei Paarclustern, die einen Punkt des Teilgitters A gemeinsam haben, die Besetzung dieses Punktes unterschiedlich ist. Die Anzahl $Y_{\frac{\gamma}{2}}$ muß um die Zahl derartiger inkonsistenter Konfigurationen korrigiert werden. Dazu betrachten wir die durch Verteilen von Punktepaaren auf dem Gitter erzeugten Konfigurationen vom Standpunkt der Punktwahrscheinlichkeiten $\{p_i, q_j\}$ aus. Bei willkürlicher, nicht durch Konsistenz bezüglich

Punktbesetzungen eingeschränktem Verteilen der Paarcluster werden jedem Gitterpunkt gleichsam γ unabhängige Besetzungen zugeordnet. Es muß also $Y_{\frac{\gamma}{2}} = P_{\frac{\gamma}{2}} Q_{\frac{\gamma}{2}}$ sein. Die korrekte Zahl der Konfigurationen, die durch unabhängiges Verteilen der Punktbesetzungen erzeugt wird, ist aber $P_{\frac{1}{2}} Q_{\frac{1}{2}}$, der Anteil konsistenter Konfigurationen in $Y_{\frac{\gamma}{2}}$ also $P_{\frac{1}{2}} Q_{\frac{1}{2}} / P_{\frac{\gamma}{2}} Q_{\frac{\gamma}{2}}$. Damit kennen wir die Zahl der Konfigurationen als Funktion der Paar- und Punktwahrscheinlichkeiten. Weil beim Übergang zur Entropie der Logarithmus der Fakultäten mit der Stirlingformel approximiert wird, können die Indizes a, b in Y_a, P_b und analogen Ausdrücken "gekürzt" werden:

$$W_{\text{Paare}} = \frac{Y_{\frac{\gamma}{2}}}{P_{\frac{\gamma-1}{2}} Q_{\frac{\gamma-1}{2}}}$$

Der daraus gewonnene Ausdruck für die Entropie pro Gitterpunkt lautet

$$\frac{TS_{\text{Paare}}}{k_B K} = -\frac{\gamma}{2} \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) + \frac{\gamma-1}{2} \sum_i \mathcal{L}(p_i) + \frac{\gamma-1}{2} \sum_j \mathcal{L}(q_j) \quad (\text{B.1})$$

In der ungeordneten (Hochtemperatur-) Phase des Gittergases ist $p_i \equiv q_i$ und $x_{ij} \equiv y_{ij} \equiv z_{ij}$, also

$$W_{\text{Paare}} = \frac{Y_{\frac{\gamma}{2}}}{P_{\gamma-1}}$$

und die Entropie vereinfacht sich zu

$$\frac{TS_{\text{Paare}}}{k_B K} = -\frac{\gamma}{2} \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) + (\gamma-1) \sum_i \mathcal{L}(p_i) \quad (\text{B.2})$$

Kramers-Wannier-Näherung

In der Kramers-Wannier-Näherung für quadratische und einfach kubische Gitter geht man von Wahrscheinlichkeiten für Quadratcluster aus. Das Quadratgitter und das einfach kubische Gitter lassen sich aus Quadratclustern von vier benachbarten Punkten aufbauen; weil in diesen beiden Gittern Paare nächster Nachbarn zu unterschiedlichen Teilgittern gehören, sind die vier Punkte eines Quadratclusters reihum den Teilgittern A, B, A, und B zuzuordnen. Wir definieren analog den Paarwahrscheinlichkeiten die Wahrscheinlichkeiten für Quadratcluster als r_{ijkl} , wobei der Wert der Indizes $\{i, j, k, l\} \subseteq \{0, 1\}$ wiederum die Besetzung des zugehörigen Punktes in dem Quadratcluster anzeigt, dessen relative Häufigkeit durch r_{ijkl} gegeben ist. Paar- und Punktwahrscheinlichkeiten lassen sich als Linearkombinationen der $\{r_{ijkl}\}$ ausdrücken, wobei die Zuordnung der Indizes von y_{ab} zu den Teilgittern A und B zu berücksichtigen ist:

$$\sum_{kl} r_{ijkl} = y_{ij}; \quad \sum_{jk} r_{ijkl} = y_{il}; \quad \sum_{ij} r_{ijkl} = y_{kl}; \quad \sum_{il} r_{ijkl} = y_{kj} \quad (\text{B.3})$$

$$\sum_{ijk} r_{ijkl} = q_l; \quad \sum_{jkl} r_{ijkl} = p_i \quad \text{etc.}$$

In einem Quadratgitter mit K Punkten gibt es auch K Quadratcluster. Wie bei der Paar-Näherung gehen wir von der Anzahl

$$R_1 := \frac{K!}{\prod_{ijkl} (K r_{ijkl})!}$$

der Möglichkeiten aus, bei gegebenen relativen Quadratclusterhäufigkeiten $\{r_{ijkl}\}$ K Cluster ohne Rücksicht auf eventuelle Inkonsistenzen auf dem Gitter zu verteilen. Dabei werden auch Konfigurationen mitgezählt, bei denen es vorkommt, daß benachbarte Quadratcluster das gemeinsame Punktepaar unterschiedlich belegen. Zur Korrektur ermitteln wir den Anteil der konsistenten Konfigurationen in R_1 als Quotient aus der korrekten Anzahl Konfigurationen und der Zahl aller in R_1 mitgezählten Konfigurationen, wobei wir Zähler und Nenner durch Paar- und Punktwahrscheinlichkeiten ausdrücken.

Die Zahl der durch konsistente Verteilung von Paarclustern erzeugten Konfigurationen bekommen wir aus der Paar-Näherung, wenn wir für das Quadratgitter $\gamma = 4$ setzen: $Y_2/(P_{3/2}Q_{3/2})$.

Will man die durch willkürliches Verteilen der Quadratcluster auf dem Gitter erzeugten Konfigurationen aus Paarclustern aufbauen, so hat man die Freiheit, je zwei Nachbarpunkten *zwei* Paarcluster unabhängig voneinander zuzuteilen. Auf diese Weise würde man Y_4 Konfigurationen erzeugen. Das sind aber *mehr* als R_1 , denn willkürliches Verteilen von zwei Paaren pro Bindung erzeugt so viele Konfigurationen wie unabhängiges Besetzen von $8K$ Gitterpunkten, beim zufälligen Verteilen von Quadratclustern wird aber jeder Gitterpunkt nur viermal unabhängig besetzt. Also muß man zu Y_4 einen Korrekturfaktor aus Besetzungswahrscheinlichkeiten hinzufügen, wenn man R_1 durch Paarwahrscheinlichkeiten ausdrücken will:

$$R_1 = Y_4 \frac{P_2 Q_2}{P_4 Q_4} = \frac{Y_4}{P_2 Q_2}$$

Jetzt kennen wir die Zahl der Konfigurationen als Funktion der Clusterwahrscheinlichkeiten für Quadrate und ihre "Untercluster" Paare und Punkte:

$$W_{\text{Quadrat}} = R_1 \frac{Y_2/(P_{3/2}Q_{3/2})}{Y_4/(P_2Q_2)} = \frac{R_1 P_{1/2} Q_{1/2}}{Y_2}$$

Die Entropie ist

$$\frac{TS_{\text{Quadrat}}}{k_B K} = - \sum_{ijkl} \mathcal{L}(r_{ijkl}) + 2 \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) - \frac{1}{2} \sum_i \mathcal{L}(p_i) - \frac{1}{2} \sum_j \mathcal{L}(q_j) \quad (\text{B.4})$$

Diese Kramers-Wannier-Näherung [60] wird in Kapitel 4 für das Gittergas mit attraktiver Wechselwirkung verwendet. Weil sich in diesem Fall keine Überstruktur bildet, kann ebenso wie für ungeordnete Gittergase $q_i = p_i$ gesetzt werden.

Die Quadratcluster-Näherung für die Entropie eines Gittergases auf einem einfach kubischen Gitter bekommt man in vollkommen analoger Weise:

$$\frac{TS_{\text{Quadrat}}^{(sc)}}{k_B K} = -3 \sum_{ijkl} \mathcal{L}(r_{ijkl}) + 9 \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) - \frac{7}{2} \sum_i \mathcal{L}(p_i) - \frac{7}{2} \sum_j \mathcal{L}(q_j) \quad (\text{B.5})$$

Tetraeder-Näherung

Will man Gittergasmodelle auf Legierungen anwenden, muß man natürlich das in einer Legierung realisierte Kristallgitter zugrundelegen. Handelt es sich dabei um das kubisch flächenzentrierte (fcc-) Gitter, so ist eine realistische Beschreibung des Phasenverhaltens bei abstoßender Wechselwirkung im Rahmen der Clustermethode erst mit Tetraedern oder größeren Clustern möglich, keinesfalls mit Paaren oder Quadraten, weil diese die Dreiecke aus Nachbarknoten nicht berücksichtigen, die für das fcc-Gitter so charakteristisch sind.

Jeder Tetraedercluster enthält vier Punkte, die Tetraederwahrscheinlichkeiten $\{t_{ijkl}\}$ sind also formal wie die Quadratclusterwahrscheinlichkeiten definiert. Die formale Ähnlichkeit geht noch weiter, denn weil sich benachbarte Tetraeder im fcc-Gitter nur auf einem Paar nächster Nachbarn überlappen, kann der Korrekturfaktor zur Zahl der Tetraeder - Konfigurationen durch Paarwahrscheinlichkeiten ausgedrückt werden; man braucht also keine Dreieckswahrscheinlichkeiten!

Wir behandeln nun die A_2B_2 - Phase ausführlich und geben dann das Ergebnis für die Entropie der AB_3 - Phase an.

In einem fcc-Gitter mit seinen zwölf nächsten Nachbarn, K Punkten und zwei Teilgittern A und B mit je $\frac{1}{2}K$ Punkten gibt es alle drei Arten Nachbarpaare: Je K AA-Paare und BB-Paare sowie $4K$ AB-Paare. Ordnet man die Indizes i und j dem Teilgitter A zu, dann ergeben sich folgende Beziehungen zwischen Paar- und Tetraederwahrscheinlichkeiten:

$$\sum_{kl} t_{ijkl} = x_{ij}; \quad \sum_{ij} t_{ijkl} = z_{kl} \quad (\text{B.6})$$

$$\sum_{ik} t_{ijkl} = y_{jl}; \quad \sum_{il} t_{ijkl} = y_{jk}; \quad \sum_{jk} t_{ijkl} = y_{il}; \quad \sum_{jl} t_{ijkl} = y_{ik}$$

Weil jeder Punkt gemeinsamer Eckpunkt von acht kubischen Einheitszellen ist und in jeder dieser Einheitszellen zu einem Tetraeder gehört, jeder Tetraeder aber vier Punkte enthält, gibt es $2K$ Tetraeder im Gitter. Es gibt also bei gegebenen relativen Häufigkeiten $\{t_{ijkl}\}$

$$T_2 := \frac{(2K)!}{\prod_{ijkl} (2K t_{ijkl})}$$

Möglichkeiten, die richtige Anzahl Tetraeder zufällig auf das fcc - Gitter zu verteilen. Dabei werden die Konfigurationen so gezählt, als ob man jedes Paar benachbarter Punkte doppelt mit einem Paarcluster zu besetzen hätte. Würde man das tun, bekäme man $X_2Y_8Z_2$ Konfigurationen und hätte dabei jeden Punkt 24 mal unabhängig besetzt. Verteilt man Tetraeder auf dem Gitter, werden die Punkte aber nur acht mal unabhängig besetzt, es ist also

$$T_2 = X_2Y_8Z_2 \frac{P_4Q_4}{P_{12}Q_{12}} = \frac{X_2Y_8Z_2}{P_8Q_8}$$

Um den Anteil konsistenter Konfigurationen in T_2 durch Paarwahrscheinlichkeiten auszudrücken, müssen wir die korrekte Zahl der allein mit Paarclustern erzeugten Konfigurationen (die wir aus der Paar-Näherung mit $\gamma = 12$ bekommen) durch diesen Ausdruck dividieren. Wir erhalten so für die Anzahl konsistenter Tetraederkonfigurationen

$$W_{\text{Tetraeder}} = \frac{T_2 P_{5/2} Q_{5/2}}{X_1 Y_4 Z_1}$$

und daraus die Entropie

$$\begin{aligned} \frac{T S_{\text{Tetraeder}}^{A_2 B_2}}{k_B K} &= -2 \sum_{ijkl} \mathcal{L}(t_{ijkl}) + \\ &+ \left[\sum_{ij} \mathcal{L}(x_{ij}) + \sum_{ik} \mathcal{L}(y_{ik}) + \sum_{il} \mathcal{L}(y_{il}) + \sum_{jk} \mathcal{L}(y_{jk}) + \sum_{jl} \mathcal{L}(y_{jl}) + \sum_{kl} \mathcal{L}(z_{kl}) \right] \\ &- \frac{5}{4} \left[\sum_i \mathcal{L}(p_i) + \sum_j \mathcal{L}(p_j) + \sum_k \mathcal{L}(q_k) + \sum_l \mathcal{L}(q_l) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Die Herleitung der Entropie der AB_3 - Phase verläuft vollkommen analog. Es gibt in diesem Fall je $3K$ AB-Paare und BB-Paare. Bezeichnet man mit dem Index i die Punkte des Teilgitters A, dann ist

$$\begin{aligned} \frac{T S_{\text{Tetraeder}}^{AB_3}}{k_B K} &= -2 \sum_{ijkl} \mathcal{L}(t_{ijkl}) + \\ &+ \left[\sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) + \sum_{ik} \mathcal{L}(y_{ik}) + \sum_{il} \mathcal{L}(y_{il}) + \sum_{jk} \mathcal{L}(z_{jk}) + \sum_{jl} \mathcal{L}(z_{jl}) + \sum_{kl} \mathcal{L}(z_{kl}) \right] \\ &- \frac{5}{4} \left[\sum_i \mathcal{L}(p_i) + \sum_j \mathcal{L}(q_j) + \sum_k \mathcal{L}(q_k) + \sum_l \mathcal{L}(q_l) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

B.2 Bethe-Näherung

Wir bestimmen nun die Gleichgewichtseigenschaften eines Gittergases in Bethe-Näherung durch Minimieren des großkanonischen Funktionals bezüglich der Paarwahrscheinlichkeiten und Teilchendichten. Im Gegensatz zu Näherungen mit größeren Clustern kann die Bethe-Näherung auf jede Gittergeometrie angewendet werden; wir legen sie in Anhang A der Untersuchung des Quadratgitters mit repulsiver Wechselwirkung zugrunde.

Gleichgewicht bei Ordnungsbildung

Aus der Entropie (B.1) in Paar-Näherung und der inneren Energie pro Gitterplatz $\frac{1}{2}\gamma V y_{11}$ eines Gittergases mit Wechselwirkung V zwischen nächsten Nachbarn ergibt sich das großkanonische Potential als Funktion der Paar- und Punktvariablen:

$$\frac{\beta\Omega}{K} = \frac{\gamma}{2}\beta V y_{11} + \frac{\gamma}{2} \sum_{ij} \mathcal{L}(y_{ij}) - \frac{\gamma-1}{2} \sum_i [\mathcal{L}(p_i) + \mathcal{L}(q_i)] - \beta\mu \frac{p_1 + q_1}{2} \quad (\text{B.9})$$

Weil die in Ω auftretenden Clusterwahrscheinlichkeiten linear abhängig sind, können wir durch nur drei von ihnen alle anderen ausdrücken. Wir wählen $\{p_1, q_1, y_{11}\}$ als unabhängige Variablen und erhalten damit

$$p_0 = 1 - p_1; \quad q_0 = 1 - q_1$$

$$y_{10} = p_1 - y_{11}; \quad y_{01} = q_1 - y_{11}; \quad y_{00} = 1 - p_1 - q_1 + y_{11}$$

Als nächstes eliminieren wir y_{11} . Weil Ω im Gleichgewicht minimal ist, muß notwendigerweise die Ableitung nach y_{11} verschwinden:

$$\frac{\partial \beta\Omega(p_1, q_1, y_{11})}{\partial y_{11}} = 0 \quad \iff \quad \beta V + \ln \frac{y_{11}(1 - p_1 - q_1 + y_{11})}{(p_1 - y_{11})(q_1 - y_{11})} = 0$$

Das ist nach Exponentiation eine quadratische Gleichung für y_{11} , die wir nach y_{11} auflösen können:

$$y_{11}(p_1, q_1) = \frac{(p_1 + q_1)(1 - e^{-\beta V}) - 1}{2(1 - e^{-\beta V})} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4p_1q_1e^{-\beta V}(1 - e^{-\beta V})}{[(p_1 + q_1)(1 - e^{-\beta V}) - 1]^2}} \right) \quad (\text{B.10})$$

Das Vorzeichen vor der Wurzel ergibt sich aus der Überlegung, daß im Grenzfall verschwindender Dichten $\{p_1, q_1\}$ auch $y_{11} = 0$ sein muß. Zum gleichen Schluß kommt man auch im Grenzfall $p_1 = q_1 = 1$ und $\beta = 0$, dann ist $y_{11} = 1$.

Die Minimierung der freien Energie läßt sich also im Fall der Paar-Näherung auf eine Minimierung in zwei Variablen zurückführen. Weil $(p_1, q_1) \in [0, 1]^2$ ist, kann die Minimierung notfalls "von Hand" erfolgen. Die Minimumstruktur von $\Omega(p_1, q_1)$ ist aber gutartig, so daß numerische Standardverfahren angewendet werden können.

Analytische Lösung für ungeordnete Gittergase

Als Inputgrößen für die Dichtefunktionaltheorie braucht man lediglich Funktionen der Teilchendichte p eines ungeordneten, homogenen Gittergases, nämlich die freie Energie pro Gitterplatz $f(p)$ und die direkte Korrelationsfunktion $c_{ij}(p)$. Im Fall eines ungeordneten Gittergases folgt aus Gleichung (B.10) durch Einsetzen von $p_1 \equiv q_1 \equiv p$ für die *Verbundwahrscheinlichkeit* y_{11} , daß zwei benachbarte Gitterplätze *beide* besetzt sind:

$$y_{11}(p, \beta V) = \frac{2p(1 - e^{-\beta V}) - 1 + \sqrt{1 - 4p(1-p)(1 - e^{-\beta V})}}{2(1 - e^{-\beta V})} \quad (\text{B.11})$$

Man hat somit auch einen analytischen Ausdruck für die freie Energie als Funktion der Dichte p :

$$\begin{aligned} \beta f(p, \beta V) &= \frac{\gamma}{2} \beta V y_{11} + (\gamma - 1) [\mathcal{L}(p) + \mathcal{L}(1 - p)] \\ &- \frac{\gamma}{2} [\mathcal{L}(1 - 2p + y_{11}) + \mathcal{L}(1 - p - y_{11}) + \mathcal{L}(p - y_{11}) + \mathcal{L}(y_{11})] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

In der DFT wird nicht die totale Korrelationsfunktion $H_1 \equiv y_{11} - p^2$ benötigt, sondern die direkte Korrelationsfunktion c_1^1 . In den Kapiteln 3 und 4 wurde sie aus der Kompressibilitätsgleichung (2.7) mittels numerischer Differentiation von $f(p)$ berechnet. Die Gleichungen (B.11) und (B.12) können zwar explizit nach p differenziert werden, aber es ist in der Bethe-Näherung einfacher, die Ornstein-Zernike-Gleichung (2.4) analytisch zu lösen.

Die Paar-Näherung vernachlässigt Korrelationen zwischen entfernteren Punkten als nächste Nachbarn ebenso wie Mehrteilchenkorrelationen. Sie ist deswegen exakt auf Bethe-Gittern, also auf hierarchisch aufgebauten, baumförmigen Gittern, auf denen es zwischen je zwei Punkten genau einen Pfad gibt, auf dem sich Korrelationen fortpflanzen können. Die Verbundwahrscheinlichkeit, daß in einer "Kette" aus drei benachbarten Punkten alle drei besetzt sind, faktorisiert also:

$$\begin{aligned} &(\text{Wahrsch., daß Pkt. 1 und Pkt. 2 besetzt sind}) \times \\ &\times (\text{bedingte Wahrsch., daß Pkt. 3 besetzt ist, wenn Pkt. 2 besetzt ist}) = y_{11} \cdot \frac{y_{11}}{p} \end{aligned}$$

Addiert man dazu die Verbundwahrscheinlichkeit, daß die Punkte 1 und 3 besetzt sind und Punkt 2 unbesetzt ist, dann erhält man die Wahrscheinlichkeit P_{NNN} , daß beide Punkte eines Paares übernächster Nachbarn besetzt sind:

$$P_{NNN} = \frac{y_{11}^2}{p} + \frac{(p - y_{11})^2}{1 - p}$$

¹Wir verwenden wie im Haupttext die Notation H_{ij} , c_{ij} etc. für totale und direkte Korrelation zwischen den Punkten i und j und ebenso die Notation H_n , c_n für Korrelationen zwischen n -ten Nachbarn.

Damit kann man die Paarkorrelation zwischen übernächsten Nachbarn auf die zwischen nächsten Nachbarn zurückführen:

$$H_2 = P_{NNN} - p^2 = \frac{H_1^2}{p(1-p)} \quad (\text{B.13})$$

Die Kenntnis von H_1 und H_2 genügt aber, um die Ornstein-Zernike-Gleichung auf einem Bethe-Gitter zu lösen, wenn man zusätzlich annimmt, daß die direkte Korrelation zwischen allen Punkten verschwindet, die weiter als nächste Nachbarn voneinander entfernt sind². Aus der Ornstein-Zernike-Gleichung (2.4) folgt mit Hilfe der trivialen Identität $H_{ii} \equiv p(1-p)$ die direkte Korrelation c_0 als Funktion von c_1 und H_1 :

$$p(1-p)c_0 = -\gamma c_1 H_1 \quad (\text{B.14})$$

Falls i und j Nachbarpunkte sind, tritt in der Ornstein - Zernike - Gleichung auf dem Bethe-Gitter außer H_1 noch H_2 auf:

$$H_1 = p(1-p)[c_0 H_1 + c_1 p(1-p) + (\gamma - 1)c_1 H_2]$$

Ersetzt man in dieser Gleichung c_0 durch Gleichung (B.14) und H_2 durch (B.13), dann bekommt man eine in c_1 lineare Gleichung, mit der man c_1 mittels der Funktion H_1 ausdrücken kann:

$$c_1 = -\frac{\gamma}{p(1-p)} \cdot \frac{H_1}{p^2(1-p)^2 - H_1^2}$$

Man kann also im Rahmen der Paar-Näherung alle in der Dichtefunktionaltheorie benötigten Größen, nämlich die freie Energie und die direkte Korrelationsfunktion, explizit als Funktionen von Dichte p und inverser Temperatur βV angeben.

B.3 Kramers-Wannier-Näherung

In der Quadratcluster-Näherung ist es nicht möglich, freie Energie oder Paarkorrelationen explizit durch Dichte und Temperatur auszudrücken, aber die Minimierung der freien Energie und damit die Berechnung dieser Größen kann im Fall räumlich homogener Unordnung auf das Lösen *einer* Gleichung, also ein im numerischen Sinn triviales Problem reduziert werden.

Wir leiten die Gleichung für das Quadratgitter her; das führt auf die Kramers-Wannier-Näherung [60], die in Kapitel 4 verwendet wird. Mit genau den gleichen algebraischen Umformungen kann die Quadrat-Näherung auf dem einfach kubischen Gitter vereinfacht werden. Auch die Tetraeder-Näherung für ungeordnete fcc-Gittergase wird in Abschnitt B.4 nach einem ähnlichen Schema behandelt.

²Man kann es im Fall der Paar-Näherung aus der Identität $c_{ij} = -\beta \partial F_{\text{exc}} / \partial p_i \partial p_j$ folgern. Diese zweite Ableitung verschwindet für Punkte (i, j) , die weiter als nächste Nachbarn voneinander entfernt sind. Das sieht man leicht, indem man in den Gleichungen (B.9) und (B.10) p_1 und q_1 durch p_i und p_j ersetzt.

Die Anzahl der unabhängigen Clusterwahrscheinlichkeiten im Ausdruck (B.4) für die Entropie verringert sich zunächst dadurch, daß wir im Folgenden die Besetzungswahrscheinlichkeit

$$p \equiv p_1$$

auf allen Teilgittern als eine gegebene Konstante betrachten. Wir führen für die restlichen Clustervariablen neue Bezeichnungen ein:

$$y := y_{10} = y_{01} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} y_{11} = & p - y \\ y_{00} = & 1 - p - y \end{cases}$$

Die Quadratcluster treten zum Teil in mehreren Konformationen auf:

$$\begin{aligned} r_0 &:= r_{0000} \\ r_1 &:= r_{1000} = r_{0100} = r_{0010} = r_{0001} \\ r_2 &:= r_{1100} = r_{0110} = r_{0011} = r_{1001} \\ r_d &:= r_{1010} = r_{0101} \\ r_3 &:= r_{1110} = r_{0111} = r_{1011} = r_{1101} \\ r_4 &:= r_{1111} \end{aligned}$$

In der freien Energie müssen diese Vielfachheiten in der Entropie (B.4) berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \beta F &= 2\beta V(p - y) + \mathcal{L}(p) + \mathcal{L}(1 - p) \\ &+ \mathcal{L}(r_0) + 4\mathcal{L}(r_1) + 4\mathcal{L}(r_2) + 2\mathcal{L}(r_d) + 4\mathcal{L}(r_3) + \mathcal{L}(r_4) \\ &- 2\mathcal{L}(1 - p - y) - 4\mathcal{L}(y) - 2\mathcal{L}(p - y) \end{aligned}$$

Wir betrachten βF als Funktion der Variablen $\{r_1, r_2, r_d, r_3\}$ und ersetzen die anderen Variablen mittels der Gleichungen (B.3) :

$$y = r_1 + r_2 + r_d + r_3 \quad (\text{B.15})$$

$$\begin{aligned} r_0 &= 1 - p - 3r_1 - 2r_2 - r_d - r_3 = 1 - p - y - r_2 - 2r_1 \\ r_4 &= p - r_1 - 2r_2 - r_d - 3r_3 = p - y - r_2 - 2r_3 \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Minimierung von βF nach den Unabhängigen $\{r_1, r_2, r_d, r_3\}$ liefert vier Gleichungen:

$$\frac{\partial \beta F}{\partial r_1} = -2\beta V - 2 \ln \frac{y^2}{(1 - p - y)(p - y)} + \ln \frac{r_1^4}{r_0^3 r_4} = 0 \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial \beta F}{\partial r_2} = -2\beta V - 2 \ln \frac{y^2}{(1 - p - y)(p - y)} + \ln \frac{r_2^4}{r_0^2 r_4^2} = 0 \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{\partial \beta F}{\partial r_d} = -2\beta V - 2 \ln \frac{y^2}{(1 - p - y)(p - y)} + \ln \frac{r_d^2}{r_0 r_4} = 0 \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{\partial \beta F}{\partial r_3} = -2\beta V - 2 \ln \frac{y^2}{(1 - p - y)(p - y)} + \ln \frac{r_3^4}{r_0 r_4^3} = 0 \quad (\text{B.20})$$

Mit Hilfe dieser vier Gleichungen drücken wir $\{r_0, r_d, r_4\}$ durch $\{y, r_1, r_2, r_3\}$ aus und gewinnen eine einfache Beziehung zwischen $\{r_1, r_2, r_3\}$. Letztere und die Gleichungen (B.15, B.16) wählen wir dann als Bestimmungsgleichungen für $\{y, r_1, r_2, r_3\}$.

Zuerst ersetzen wir die unabhängige Variable r_d durch y und r_2 , indem wir (B.18) $- 2 \cdot$ (B.19) bilden:

$$r_d = r_2 \sqrt{\frac{y^2 e^{\beta V}}{(1-p-y)(p-y)}} \quad (\text{B.21})$$

Die Kombination (B.15) + (B.20) $- 2 \cdot$ (B.18) liefert die einfache Beziehung

$$r_1 r_3 = r_2^2 \quad (\text{B.22})$$

Indem wir diese Beziehung für r_2^2 einsetzen, gewinnen wir aus [(B.18) $-$ (B.19)] \cdot [(B.17) $-$ (B.20)]

$$r_0 = \frac{r_1^2}{r_d} \quad (\text{B.23})$$

und aus [(B.18) $-$ (B.19)] : [(B.17) $-$ (B.20)] :

$$r_4 = \frac{r_3^2}{r_d} \quad (\text{B.24})$$

Um die vier Unbekannten $\{y, r_1, r_2, r_3\}$ zu bestimmen, verwenden wir die Gleichungen (B.15) und (B.22) sowie Differenz und Summe der beiden Gleichungen (B.16), auf deren linken Seiten wir für r_0 und r_4 die rechten Seiten von (B.23) und (B.24) einsetzen:

$$r_1 + r_3 = y - r_2 - r_d \quad (\text{B.25})$$

$$r_1 r_3 = r_2^2 \quad (\text{B.26})$$

$$\frac{r_1^2 - r_3^2}{r_d} = 1 - 2p - 2(r_1 - r_3) \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{r_1^2 + r_3^2}{r_d} = 1 - 4y + 2r_d \quad (\text{B.28})$$

Als erstes eliminieren wir r_2 (und somit auch r_d) mittels Gleichung (B.28). Wir bilden $r_d(\text{B.28}) + 2(\text{B.26})$; in dieser Gleichung setzen wir auf der linken Seite für $r_1 + r_3$ die rechte Seite von (B.25) ein und bekommen damit (weil r_d in r_2 linear ist) für r_2 die quadratische Gleichung

$$(y - r_2 - r_d)^2 = 2r_2^2 + r_d(1 - 4y + 2r_d), \quad (\text{B.29})$$

die wir explizit nach r_2 auflösen; im Folgenden können wir also r_2 und r_d als Funktionen von y und βV betrachten.

Als nächstes drücken wir r_1 und r_3 durch y , r_2 und r_d aus. Wir ersetzen den Faktor $(r_1 + r_3)$ auf der linken Seite von (B.27) durch die rechte Seite von (B.25) und lösen nach $(r_1 - r_3)$ auf:

$$r_1 - r_3 = \frac{r_d(1 - 2p)}{y - r_2 + r_d}$$

Summe und Differenz von dieser Gleichung und (B.25) stellen r_1 und r_3 als Funktion von $\{y, r_2, r_d\}$ und damit letztlich von y allein dar:

$$2r_1 = y - r_2 - r_d + \frac{r_d(1 - 2p)}{y - r_2 + r_d} \quad (\text{B.30})$$

$$2r_3 = y - r_2 - r_d - \frac{r_d(1 - 2p)}{y - r_2 + r_d} \quad (\text{B.31})$$

Schließlich ist das Produkt dieser beiden Gleichungen, wenn auf der linken Seite die Beziehung (B.26) benutzt wird, die gesuchte Gleichung in y allein:

$$4r_2^2 = (y - r_2 - r_d)^2 - \left[\frac{r_d(1 - 2p)}{y - r_2 + r_d} \right]^2$$

Zur expliziten Darstellung von $r_2(y)$ als Lösung der quadratischen Gleichung (B.29) definieren wir die Abkürzung

$$A(y, \beta V) := \left[\frac{y^2 e^{\beta V}}{(p - y)(1 - p - y)} \right]^{\frac{1}{2}} \implies r_d = A \cdot r_2$$

Die korrekte Lösung der Gleichung

$$(1 - A)^2 r_2^2 + (2y + A - 2Ay)r_2 - y^2 = 0$$

für r_2 ermitteln wir durch Betrachtung des Grenzfalles $\beta \rightarrow 0$, in dem die Besetzung von Nachbarplätzen unkorreliert ist. In diesem Grenzfall gilt

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} y = p(1 - p) \implies \lim_{\beta \rightarrow 0} A = 1 \implies \lim_{\beta \rightarrow 0} r_2 = y^2,$$

Daraus folgt

$$r_2 = \frac{2y^2}{2y + A - 2Ay} \left(1 + \sqrt{1 + \left[\frac{2y(1 - A)}{2y + A - 2Ay} \right]^2} \right)^{-1}$$

oder die äquivalente Lösung

$$r_2 = \frac{2y + A - 2Ay}{2(1 - A)^2} \left(-1 + \sqrt{1 + \left[\frac{2y(1 - A)}{2y + A - 2Ay} \right]^2} \right)$$

Wie schon erwähnt, sind die Gleichungen der Quadrat-Näherung für das einfach kubische Gitter in genau den gleichen Schritten aufzulösen.

B.4 Tetraeder-Näherung

In Kapitel 3 benötigen wir die Gleichgewichtseigenschaften des fcc-Gittergases in Tetraeder-Näherung, und zwar sowohl für die ungeordnete Phase als auch für zwei verschiedene Ordnungszustände. Wir beschreiben zunächst eine Methode, mit der das Problem der Ordnungsbildung auf einfache Weise numerisch gelöst werden kann. Danach reduzieren wir die Berechnung des ungeordneten Gleichgewichtszustandes auf die Lösung einer Gleichung.

Geordnetes fcc-Gittergas

Im Allgemeinen muß bei der Durchführung der Cluster-Variationsmethode ein hochdimensionales nichtlineares Minimierungsproblem gelöst werden. Kikuchi hat zur numerischen Lösung dieses Problems ein speziell angepaßtes Verfahren vorgeschlagen [58], das in der bisher von uns verwendeten symmetrischen Notation Programmieraufwand und Fehlerwahrscheinlichkeit stark verringert. Dieses Verfahren werden wir am Beispiel der Tetraeder-Näherung für die A_2B_2 -Phase des fcc-Gittergases herleiten und das Ergebnis für die AB_3 -Phase lediglich angeben.

Unabhängige Variablen sind die Wahrscheinlichkeiten für die größten Cluster, hier die Tetraederwahrscheinlichkeiten $\{t_{ijkl}\}$. Die Energie ϵ_{ijkl} eines Tetraeders hängt nur von der Anzahl $i + j + k + l$ der besetzten Punkte ab:

$$\epsilon_{ijkl} = \frac{1}{8}\mu \cdot (i + j + k + l) + \frac{1}{2} \cdot \begin{cases} 0 & \iff i + j + k + l < 2 \\ V & \iff i + j + k + l = 2 \\ 3V & \iff i + j + k + l = 3 \\ 6V & \iff i + j + k + l = 4 \end{cases}$$

Das chemische Potential eines Tetraeders wird mit $\frac{1}{8}$ gewichtet, weil jeder Gitterpunkt zu acht Tetraedern gehört, die Wechselwirkungsenergie eines Paares besetzter Nachbarpunkte wird in zwei Tetraedern mitgezählt, muß also mit $\frac{1}{2}$ gewichtet werden.

Die in allen Indizes symmetrische Form der großkanonischen freien Energie ergibt sich damit und aus der Entropie (B.7):

$$\begin{aligned} \frac{\beta\Omega_{A_2B_2}}{K} &= 2\beta \sum_{ijkl} \epsilon_{ijkl} t_{ijkl} + 2 \sum_{ijkl} \mathcal{L}(t_{ijkl}) \\ &- \sum_{ij} \mathcal{L}(x_{ij}) - \sum_{ik} \mathcal{L}(y_{ik}) - \sum_{il} \mathcal{L}(y_{il}) - \sum_{jk} \mathcal{L}(y_{jk}) - \sum_{jl} \mathcal{L}(y_{jl}) - \sum_{kl} \mathcal{L}(z_{kl}) \\ &+ \frac{5}{4} \left[\sum_i \mathcal{L}(p_i) + \sum_j \mathcal{L}(p_j) + \sum_k \mathcal{L}(q_k) + \sum_l \mathcal{L}(q_l) \right] \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeiten für Punkte und Punktpaare fassen wir in diesem Ausdruck als die Linearkombinationen (B.6) der $\{t_{ijkl}\}$ auf. Bei der Minimierung von $\Omega_{A_2B_2}$

berücksichtigen wir die Normierung $\sum_{ijkl} t_{ijkl} = 1$ als Nebenbedingung, indem wir die Funktion

$$\Phi(t_{ijkl}) = \frac{\beta\Omega_{A_2B_2}}{K} + \beta\lambda \left[1 - \sum_{ijkl} t_{ijkl} \right]$$

bezüglich t_{ijkl} minimieren. Differenzieren von Φ nach t_{ijkl} führt auf die Gleichung

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t_{ijkl}} = 2\beta\epsilon_{ijkl} + 2 \ln t_{ijkl} - \ln(x_{ij}y_{ik}y_{il}y_{jk}y_{jl}z_{kl}) + \frac{5}{4} \ln(p_i p_j q_k q_l) - \beta\lambda = 0$$

Wir lösen nach t_{ijkl} auf:

$$t_{ijkl} = \exp\left(\frac{1}{2}\beta\lambda\right) \exp(-\beta\epsilon_{ijkl}) \cdot \frac{(x_{ij}y_{ik}y_{il}y_{jk}y_{jl}z_{kl})^{\frac{1}{2}}}{(p_i p_j q_k q_l)^{\frac{5}{8}}} \quad (\text{B.32})$$

Wenn wir Gleichung (B.32) über alle vier Indizes summieren und dabei die Normierung beachten, erhalten wir einen Ausdruck für λ :

$$\exp\left(-\frac{1}{2}\beta\lambda\right) = \sum_{ijkl} \exp(-\beta\epsilon_{ijkl}) \cdot \frac{(x_{ij}y_{ik}y_{il}y_{jk}y_{jl}z_{kl})^{\frac{1}{2}}}{(p_i p_j q_k q_l)^{\frac{5}{8}}} \quad (\text{B.33})$$

Bis auf eine Konstante ist dieser Wert von λ im Minimum gleich der freien Energie pro Gitterpunkt. Wie leicht nachzurechnen ist, gilt nämlich $\sum_{ijkl} t_{ijkl} \partial\Phi/\partial t_{ijkl} = \beta\Omega/K - \beta\lambda + \text{const}$; weil aber im Minimum $\partial\Phi/\partial t_{ijkl} = 0$ ist, folgt daraus

$$\lambda = \frac{\Omega}{K} + \text{const}$$

Das von Kikuchi vorgeschlagene Iterationsverfahren besteht aus folgenden Schritten:

1. Wähle plausible Werte für die $\{t_{ijkl}\}$, entsprechend der gesuchten Phase.
2. Bestimme $\{p_i = p_j, q_k = q_l, x_{ij}, y_{ik} = y_{il} = y_{jk} = y_{jl}, z_{kl}\}$ durch Aufsummieren der $\{t_{ijkl}\}$ über die im kleineren Cluster nicht vorkommenden Indizes.
3. Berechne λ aus Gleichung (B.33).
4. Berechne alle $\{t_{ijkl}\}$ aus Gleichung (B.32).
5. Ab Schritt 2. wiederholen, bis alle $\{t_{ijkl}\}$ konvergiert sind.

Das Verfahren ist für die AB_3 -Phase genauso durchzuführen, wobei Gleichung (B.32) durch

$$t_{ijkl} = \exp\left(\frac{1}{2}\beta\lambda\right) \exp(-\beta\epsilon_{ijkl}) \cdot \frac{(y_{ij}y_{ik}y_{il}z_{jk}z_{jl}z_{kl})^{\frac{1}{2}}}{(p_i q_j q_k q_l)^{\frac{5}{8}}}$$

zu ersetzen ist und Gleichung (B.33) durch

$$\exp(-\frac{1}{2}\beta\lambda) = \sum_{ijkl} \exp(-\beta\epsilon_{ijkl}) \cdot \frac{(y_{ij}y_{ik}y_{il}z_{jk}z_{jl}z_{kl})^{\frac{1}{2}}}{(p_iq_jq_kq_l)^{\frac{5}{8}}}$$

Kikuchi hat gezeigt [58], daß bei diesem Verfahren Ω stets abnimmt und daß es konvergiert; das heißt es ist numerisch stabil und findet ein lokales Minimum. Wegen der Symmetrie in allen Indizes ist das Verfahren außerdem sehr einfach zu programmieren. Die Konvergenzgeschwindigkeit verlangsamt sich zwar bis zur Unbrauchbarkeit in der Nähe eines kontinuierlichen Phasenübergangs, aber weil in dem von uns untersuchten Modell (repulsive Nächste-Nachbar-Wechselwirkung auf einem fcc-Gitter) alle Phasenübergänge 1. Art sind, stellt das im Rahmen dieser Arbeit kein Problem dar.

Ungeordnetes fcc-Gittergas

Wie im Fall der Kramers - Wannier - Näherung betrachten wir im Folgenden die Besetzungswahrscheinlichkeit $p \equiv p_1$ auf allen Teilgittern als eine gegebene Konstante und führen für die restlichen Clustervariablen $\{x_{ij} = y_{ij} = z_{ij}, t_{ijkl}\}$ neue Bezeichnungen ein:

$$y := y_{10} = y_{01} \implies \begin{cases} y_{11} = p - y \\ y_{00} = 1 - p - y \end{cases}$$

Es gibt fünf verschiedene Tetraedervariablen:

$$\begin{aligned} t_0 &:= t_{0000} \\ t_1 &:= t_{1000} = t_{0100} = t_{0010} = t_{0001} \\ t_2 &:= t_{1100} = t_{0110} = t_{0011} = t_{1001} = t_{1010} = t_{0101} \\ t_3 &:= t_{1110} = t_{0111} = t_{1011} = t_{1101} \\ t_4 &:= t_{1111} \end{aligned}$$

In der freien Energie muß die Zahl ihrer Konformationen in der Entropie (B.7) berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \beta F &= 6\beta V(p - y) + 5\mathcal{L}(p) + 5\mathcal{L}(1 - p) \\ &+ 2\mathcal{L}(t_0) + 8\mathcal{L}(t_1) + 12\mathcal{L}(t_2) + 8\mathcal{L}(t_3) + 2\mathcal{L}(t_4) \\ &- 6\mathcal{L}(1 - p - y) - 12\mathcal{L}(y) - 6\mathcal{L}(p - y) \end{aligned}$$

Wir betrachten βF als Funktion der Variablen $\{t_1, t_2, t_3\}$ und ersetzen die anderen Variablen mittels der Gleichungen B.6 :

$$y = t_1 + 2t_2 + t_3 \tag{B.34}$$

$$\begin{aligned} t_0 &= 1 - p - 3t_1 - 2t_2 - t_3 \\ t_4 &= p - t_1 - 2t_2 - 3t_3 \end{aligned} \quad (\text{B.35})$$

Minimierung von βF nach den Unabhängigen $\{t_1, t_2, t_3\}$ liefert drei Gleichungen:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \beta F}{\partial t_1} = -3\beta V - 3 \ln \frac{y^2}{(1-p-y)(p-y)} + \ln \frac{t_1^4}{t_0^3 t_4} = 0 \quad (\text{B.36})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \beta F}{\partial t_2} = -6\beta V - 6 \ln \frac{y^2}{(1-p-y)(p-y)} + \ln \frac{t_2^6}{t_0^3 t_4^3} = 0 \quad (\text{B.37})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \beta F}{\partial t_3} = -3\beta V - 3 \ln \frac{y^2}{(1-p-y)(p-y)} + \ln \frac{t_3^4}{t_0 t_4^3} = 0 \quad (\text{B.38})$$

Mit Hilfe dieser vier Gleichungen drücken wir $\{t_0, t_4\}$ durch $\{y, t_1, t_2, t_3\}$ aus und gewinnen eine Beziehung zwischen $\{y, t_1, t_2, t_3\}$. Letztere und die Gleichungen (B.34, B.35) wählen wir dann als Bestimmungsgleichungen für $\{y, t_1, t_2, t_3\}$.

Die Kombination (B.34) + (B.38) $- \frac{4}{3} \cdot$ (B.37) liefert die Beziehung

$$t_1 t_3 = t_2^2 \sqrt{\frac{(p-y)(1-p-y)}{y^2 e^{\beta V}}} =: t_2^2 B(y) \quad (\text{B.39})$$

Indem wir diese Beziehung für t_2^2 einsetzen, gewinnen wir aus (B.37) – (B.38)

$$t_0 = \frac{t_2^3}{t_3^2} [B(y)]^3 = \frac{t_1^2}{t_2} B(y) \quad (\text{B.40})$$

und aus (B.37) – (B.36) :

$$t_4 = \frac{t_2^3}{t_1^2} [B(y)]^3 = \frac{t_3^2}{t_2} B(y) \quad (\text{B.41})$$

Um die vier Unbekannten $\{y, t_1, t_2, t_3\}$ zu bestimmen, verwenden wir die Gleichungen (B.34) und (B.39) sowie Differenz und Summe der beiden Gleichungen (B.35), auf deren linken Seiten wir für t_0 und t_4 die rechten Seiten von (B.40) und (B.41) einsetzen:

$$t_1 + t_3 = y - 2t_2 \quad (\text{B.42})$$

$$t_1 t_3 = t_2^2 B(y) \quad (\text{B.43})$$

$$\frac{B(y)}{t_2} (t_1^2 - t_3^2) = 1 - 2p - 2(t_1 - t_3) \quad (\text{B.44})$$

$$\frac{B(y)}{t_2} (t_1^2 + t_3^2) = 1 - 4y + 2t_2 \quad (\text{B.45})$$

Auf den rechten Seiten von (B.44) und (B.45) wurde dabei (B.34) substituiert.

Als erstes eliminieren wir t_2 mittels Gleichung (B.45). Wir bilden $(t_2/B(y)) \cdot (B.45) + 2 \cdot (B.43)$; in dieser Gleichung setzen wir auf der linken Seite für $t_1 + t_3$ die rechte Seite von (B.42) ein und bekommen damit für t_2 die quadratische Gleichung

$$(y - 2t_2)^2 = 2t_2^2 B(y) + \frac{t_2(1 - 4y + 2t_2)}{B(y)}, \quad (\text{B.46})$$

die wir explizit nach t_2 auflösen können; im Folgenden können wir also t_2 als Funktion von y und βV betrachten.

Als nächstes drücken wir t_1 und t_3 durch y und t_2 aus. Wir ersetzen den Faktor $(t_1 + t_3)$ auf der linken Seite von (B.44) durch die rechte Seite von (B.42) und lösen nach $(t_1 - t_3)$ auf:

$$t_1 - t_3 = \frac{t_2(1 - 2p)}{2t_2 + (y - 2t_2)B(y)}$$

Summe und Differenz von dieser Gleichung und (B.42) stellen t_1 und t_3 als Funktion von $\{y, t_2\}$ und damit letztlich von y allein dar:

$$2t_1 = y - 2t_2 + \frac{t_2(1 - 2p)}{2t_2 + (y - 2t_2)B(y)} \quad (\text{B.47})$$

$$2t_3 = y - 2t_2 - \frac{t_2(1 - 2p)}{2t_2 + (y - 2t_2)B(y)} \quad (\text{B.48})$$

Schließlich ist das Produkt dieser beiden Gleichungen, wenn auf der linken Seite die Beziehung (B.43) benutzt wird, die gesuchte Gleichung in y allein:

$$4t_2^2 B(y) = (y - 2t_2)^2 - \left[\frac{t_2(1 - 2p)}{2t_2 + (y - 2t_2)B(y)} \right]^2$$

Zur expliziten Darstellung von $t_2(y)$ als Lösung der quadratischen Gleichung (B.46) bringen wir diese in die Standardform

$$2(1 - B)^2 t_2^2 - [4y(1 - B) - 1]t_2 - By^2 = 0$$

und lösen nach t_2 auf:

$$t_2 = \frac{4y(1 - B) - 1}{4(1 - B)^2} \left(1 - \sqrt{1 + 8By^2 \left[\frac{1 - B}{4y(1 - B) - 1} \right]^2} \right)$$

Das Vorzeichen vor der Wurzel ergibt sich aus dem Grenzfall $\beta \rightarrow 0$, in dem die Besetzung von Nachbarplätzen unkorreliert ist. In diesem Grenzfall gilt

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} y = p(1 - p) \quad \implies \quad \lim_{\beta \rightarrow 0} B(y) = 1 \quad \implies \quad \lim_{\beta \rightarrow 0} t_2 = y^2$$

Die letzte Gleichung ergibt sich nach Reihenentwicklung des Wurzelausdrucks nur im Fall eines negativen Vorzeichens vor der Wurzel.

Literaturverzeichnis

- [1] S.M. Allen, J.W. Cahn, *Acta Metallurgica* **27** (1979) 1085
- [2] D.G. Aronson, H.F. Weinberger, *Adv. Math.* **30** (1978) 33
- [3] M. Aschoff, S. Speller, J. Kuntze, W. Heiland, E. Platzgummer, M. Schmid, P. Varga, B. Baretzky, *Surface Science* **415** (1998) L1051
- [4] R.C. Ball, R.L.H. Essery, *J. Phys. Condens. Matter* **2** (1990) 10303
- [5] M.N. Barber, in C. Domb, J. L. Lebowitz (Hg.) : *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. **8** (Academic Press, London, 1983) pp. 267-466
- [6] K. Binder, H.L. Frisch, *Z. Phys. B* **84** (1991) 403
- [7] K. Binder, D.P. Landau, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 1941
- [8] K. Binder, P. Nielaba, V. Pereyra, *Z. Physik B* **104** (1997) 81
- [9] K. Binder, in P. Grosse (Hg.) : *Festkörperprobleme / Advances in Solid State Physics* **26** (1986) 133, insbesondere p. 147
- [10] S.W. Bonham, C.P. Flynn, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 4099
- [11] C. Borzi, G. Ord, J.K. Percus, *J. Stat. Phys.* **46** (1987) 51
- [12] A.J. Bray, *Advances in Physics*, **43** (1994) 357
- [13] F. Brochard Wyart, J. Daillant, *Can. J. Phys.* **68** (1990) 1084
- [14] F. Bruder, R. Brenn, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 624
- [15] A. Budkowski, F. Scheffold, J. Klein, L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 719
- [16] J. Buschle, P. Maass, W. Dieterich, eingereicht an *J. Stat. Phys.*
- [17] J.L. Cardy, in J.L. Cardy (Hg.) : *Finite-Size Scaling* (North-Holland, Amsterdam 1988) p. 1

- [18] P.M. Chaikin, T.C. Lubensky : *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University Press, Cambridge 1995) p. 198
- [19] H. Chen, J.B. Cohen, R. Ghosh J. Phys. Chem. Solids **38** (1977) 855
- [20] W.A. Curtin, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1228; Phys. Rev. B **39** (1989) 6775
- [21] W.A. Curtin, J. Chem. Phys. **88** (1988) 7050
- [22] W.A. Curtin, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **32** (1985) 2909; Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 2775
- [23] G. Dee, J. S. Langer, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 383
- [24] A.R. Denton, H. Löwen, J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 8907
- [25] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Phys. Rev. A **39** (1989) 4701
- [26] M.-C. Desjonqueres, D. Spanjaard : *Concepts in surface physics*, 2. Auflage (Springer, Berlin/Heidelberg, 1996)
- [27] S. Dietrich, A.Haase, Phys. Rep. **260** (1995) 1
- [28] S. Dietrich, in C. Domb, J. L. Lebowitz (Hg.) : *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. **12** (Academic Press, London, 1987), pp. 1-218
- [29] H. Dosch : *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*, Springer Tracts in Modern Physics Vol.**126** (Springer-Verlag, Berlin, 1992)
- [30] H. Dosch, L. Mailänder, A. Lied, J. Peisl, F. Grey, R.L. Johnson, S. Krummacher, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2382
- [31] A. Drewitz, R. Leidl, T.W. Burkhardt, H.W. Diehl, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1090
- [32] R. Evans, Advances in Physics **28** (1979) 143
- [33] R. Evans, J. Phys.: Condens. Matter **2** (1990) 8989
- [34] R. Evans, P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi, Mol. Phys. **50** (1983) 993 ; R. Evans, U.Marini Bettolo Marconi, Phys. Rev. A **34** (1986) 3504
- [35] R. Evans, in D. Henderson (Hg.) : *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids* (Dekker, New York, 1992), p. 85
- [36] R. Evans, in J. Charvolin, J.F. Joanny, J. Zinn-Justin (Hg.) : *Liquides aux interfaces*, Les Houches Session XLVIII (Elsevier, Amsterdam 1990) p. 1
- [37] H.P. Fischer, W. Dieterich, Phys. Rev. E **56** (1997) 6909

- [38] H.P. Fischer, Dissertation, Konstanz 1997
- [39] H.P. Fischer, J. Reinhard, W. Dieterich, J.F. Gouyet, P. Maass, A. Majhofer D. Reinel, J. Chem. Phys. **108** (1998) 3028
- [40] H.P. Fischer, P. Maass, W. Dieterich, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 893; Europhys. Lett. **42** (1998) 49
- [41] H.P. Fischer, J. Reinhard, W. Dieterich, A. Majhofer, Europhys. Lett. **46** (1999) 755
- [42] D. de Fontaine, in H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Hg.) : *Solid State Physics* **34** (1979) 73 (Academic, New York 1979)
- [43] C. Frontera, E. Vives, T. Castan, A. Planes, Phys. Rev. B **55** (1997) 212
- [44] M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili, J. Chem. Phys. **93** (1990) 1895
- [45] J. Genzer, R.J. Composto, Europhys. Lett. **38** (1997) 171
- [46] B. Götzelmann, A. Haase, S. Dietrich, Phys. Rev. E **53** (1996) 3456
- [47] B. Götzelmann, S. Dietrich, Phys. Rev. E **55** (1997) 2993
- [48] J.-F. Gouyet, Europhys. Lett. **21** (1993) 335; Phys. Rev. E **51** (1995) 1695
- [49] J.D. Gunton, M. San Miguel, P. S. Sahni, in C. Domb, J. L. Lebowitz (Hg.) : *Phase Transitions and Critical Phenomena* Vol. **8** (Academic Press, London, 1983) pp. 267-466
- [50] B.L. Gyorffy, G.M. Stocks, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 374
- [51] M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys* (second edition) (McGraw-Hill, New York 1958) p. 198
- [52] P.C. Hohenberg, B.I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49** (1977) 435
- [53] M. Hou, M. El Azzaoui, Surface Science **380** (1997) 210
- [54] G. Inden, W. Pitsch, in R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer (Hg.) : *Materials Science and Technology* Band **5** : *Phase Transformations in Materials* (VCH, Weinheim 1991) p. 497
- [55] T. Kerle, J. Klein, K. Binder, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 1318
- [56] M. Kessler, W. Dieterich, to be published
- [57] E. Kierlik, M.L. Rosinberg, Phys. Rev. A **42** (1990) 3382

- [58] R. Kikuchi, J. Chem. Phys. **60** (1974) 1071
- [59] J. Klein, E. Kumacheva, Science **269** (1995) 816
- [60] H.A. Kramers, G.H. Wannier, Phys. Rev. **60** (1941) 252, 263
- [61] G. Krausch, C.-A. Dai, E.J. Kramer, F.S. Slates, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 3669
- [62] S. Krimmel, W. Donner, B. Nickel, H. Dosch, C. Sutter, G. Grübel, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3880
- [63] V. Kumar, K.H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 278
- [64] M. Kurata, R. Kikuchi, T. Watari, J. Chem. Phys. **21** (1953) 434
- [65] Z.W. Lai, Phys. Rev. B **41** (1990) 9239
- [66] L.D. Landau, E.M. Lifschitz : *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band **5** : *Statistische Physik, Teil I*, 7. Auflage (Akademie Verlag, Berlin 1987) p. 510
- [67] R. Leidl, H. Wagner, J. Chem. Phys. **98** (1993) 4142
- [68] R. Lipowski, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1575; R. Lipowsky, W. Speth, Phys. Rev. B **28** (1983) 3983, R. Lipowsky, J. Appl. Phys. **55** (1984) 2485
- [69] H. Löwen, Phys. Rep. **237** (1994) 251
- [70] K.F. Ludwig, Jr., G.B. Stephenson, J.L. Jordan-Sweet, J. Mainville, Y.S. Yang, M. Sutton, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 21859
- [71] J.F. Lutsko, M. Baus, Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 761
- [72] C. Mannori, G. Boato, M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, S. Terreni, Europhys. Lett. **45** (1999) 686
- [73] G. Martin, Phys. Rev. B **41** (1990) 2279; V.Y. Dobretsov, V.G. Vaks, G. Martin, Phys. Rev. B **54** (1996) 3227
- [74] E.G. McRae, T.M. Buck, R.A. Malic, W.E. Wallace, Surface Science Letters **238** (1990) L481
- [75] N.D. Mermin, Phys. Rev. A **137** (1965) 1441
- [76] T. Mohri, J.M. Sanchez, D. de Fontaine, Acta metall. **33** (1985) 1171
- [77] M.R. Moldover, J.W. Cahn, Science **207** (1980) 1073
- [78] J.L. Moran-Lopez, F. Meji-Lira, K.H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1936

- [79] T. Morita, M. Suzuki, K. Wada, M. Kaburagi (Hg.) : *Foundations and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Method*, Prog. Theor. Phys. Suppl. **115** (1994)
- [80] E. Müller-Hartmann, J. Zittartz, Z. Phys. B **27** (1977) 261
- [81] S.E. Nagler, R.F. Shannon, Jr., C.R. Harkless, M.A. Singh, R.M. Nicklow, Phys. Rev. Lett **61** (1988) 718
- [82] M. Nieswand, W. Dieterich A. Majhofer, Phys. Rev. E **47** (1993) 718; **48** (1993) 2521
- [83] R. Ohnesorge, H. Löwen, H. Wagner, Phys. Rev. E **50** (1994) 4801
- [84] D.L. Olmsted, Phys. Rev. E **58** (1998) 7040
- [85] D.W. Oxtoby, Nature **347** (1990) 725
- [86] D.W. Oxtoby, in J.P. Hansen (Hg.) : *Liquides, cristallisation et transition vitreuse*, Les Houches Session XXXIII (Elsevier, Amsterdam 1991)
- [87] J.K. Percus, Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 462
- [88] J.K. Percus, J. Stat. Phys. **15** (1976) 505; J. Chem. Phys. **75** (1981) 1316; J. Stat. Phys. **28** (1982) 67
- [89] J.K. Percus, Acc. Chem. Res. **27** (1994) 224
- [90] M. Plischke, D. Henderson, J. Chem. Phys. **84** (1986) 2846
- [91] S. Puri, H.L. Frisch, J. Phys.: Condens. Matter **9** (1997) 2109
- [92] S. Puri, K. Binder, Phys. Rev. A **46** (1992) R4487; Phys. Rev. E **49** (1994) 5359
- [93] S. Puri, K. Binder, Z. Phys. B **86** (1992) 263
- [94] K. R. Mecke, S. Dietrich, Phys. Rev. B **52** (1995) 2107
- [95] T.V. Ramakrishnan, M. Yussouff, Phys. Rev. B **19** (1979) 2775
- [96] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 2006
- [97] H. Reichert, H. Dosch, Surface Science **345** (1996) 27
- [98] H. Reichert, P. J. Eng, H. Dosch, I. K. Robinson, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 3475
- [99] D. Reinel, W. Dieterich, A. Majhofer, Phys. Rev. E **50** (1994) 4744

- [100] D. Reinel, W. Dieterich, J. Chem. Phys. **104** (1996) 5234
- [101] J. Reinhard, Diplomarbeit, Universität Konstanz (1994)
- [102] J. Reinhard, W. Dieterich, P. Maaß, H.L Frisch, Phys. Rev. E (im Druck)
- [103] S.B. Rivers, W.N. Unertl, H.H. Hung, K.S. Liang, Phys. Rev. B **52** (1995) 12601
- [104] A. Robledo, C. Varea, J. Stat. Phys. **26** (1981) 513
- [105] A. Robledo, Mol. Phys. **39** (1980) 193
- [106] P. Röcken, P. Tarazona, J. Chem. Phys. **105** (1996) 2034; P. Röcken, A. Somoza, P. Tarazona, G. Findenegg, J. Chem. Phys. **108** (1998) 8689
- [107] Y. Rosenfeld, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 980; J. Chem. Phys. **92** (1990) 6818
- [108] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, P. Tarazona, J. Phys. Condens. Matter **8** (1996) L577; Phys. Rev. E **55** (1997) 4245; P. Tarazona, Y. Rosenfeld, Phys. Rev. E **55** (1997) R4873
- [109] E. Ruckenstein, R.K. Jain, Faraday Trans. II **70** (1974) 132
- [110] J.W. Schmidt, M.R. Moldover, J. Chem. Phys. **79** (1983) 379
- [111] M. Schmidt, H. Löwen, Phys. Rev. E **55** (1997) 7228
- [112] W. Schweika, D. P. Landau, K. Binder, Phys. Rev. B **53** (1996) 8937; W. Schweika, D. P. Landau in D. P. Landau, K. K. Mon H.-B. Schüttler (Hg.) : *Springer Proceedings in Physics*, Vol. **83** : *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics X* (Springer, Berlin 1998) pp. 186-190
- [113] W. Schweika, D.P. Landau, K. Binder, Phys. Rev. B **53** (1996) 8937
- [114] W. Schweika, K. Binder, D.P. Landau, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 3321
- [115] C. Seok, D.W. Oxtoby, Phys. Rev. B **56** (1997) 11485
- [116] C. Seok, D.W. Oxtoby, J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) 45
- [117] C. Seok, D.W. Oxtoby, J. Phys. Condens. Matter **9** (1997) 87
- [118] R.F. Shannon, Jr., S.E. Nagler, C.R. Harkless, R.M. Nicklow, Phys. Rev. B **46** (1992) 40
- [119] Y.C. Shen, D.W. Oxtoby, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3585
- [120] S.J. Smithline, Y. Rosenfeld, Phys. Rev. A **42** (1990) 2434

- [121] V.S. Sundaram, B. Farrell, R.S. Alben, W.D. Robertson, Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1136
- [122] P. Tarazona, Phys. Rev. A **31** (1985) 2672
- [123] P.A. Thompson, G.S. Grest, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 3448
- [124] A. Vrij, J.Th.G. Overbeek, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 3074
- [125] D. Weller, S.F. Alvaro, W. Gudat, K. Schröder, M. Campagna, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 1555
- [126] A. Werner, F. Schmid, M. Müller, K. Binder, J. Chem. Phys. **107** (1997) 8175
- [127] A. Yethiraj, J. Chem. Phys. **109** (1998) 3269
- [128] X.C. Zeng, D.W. Oxtoby, Phys. Rev. A **41** (1990) 7094
- [129] F.M. Zhang, B.V. King, D.J. O'Connor, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4646

Zum Schluß

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wolfgang Dieterich für die sehr gute Betreuung meiner Arbeit und für viele hilfreiche Anregungen.

Außerdem danke ich . . .

- . . . Dr. Hans Peter Fischer und Dr. Philipp Maaß für fruchtbare Diskussionen über meine Arbeit,
- . . . Bernd Rinn für seine immer gutgelaunte Hilfe bei allen Computerproblemen,
- . . . meinen Kollegen Frank Eurich, Oliver Dürr, Stefan Heinrichs, Jörg Rottler, Michael Kessler, Joachim Buschle, Tim Höhr, Falk Scheffler, Ulrich Braunschweig, Dr. Dieter Knödler, Dr. Peter Pendzig, Dr. Doris Reinel und Dr. Ryszard Kutner für eine angenehme Atmosphäre, viele praktische Tips und interessante Gespräche,
- . . . Dr. Andrzej Majhofer für Anregung, Kritik und seine Gastfreundschaft während meines Aufenthalts in Warschau,
- . . . Renate Beck für das Anfertigen einiger Abbildungen dieser Arbeit und besonders für ihre stete Anteilnahme und Gesprächsbereitschaft.