

Compressibilities and Phonon dispersions of cluster crystals

Diplomarbeit
Johannes Häring

1. Gutachter (Betreuer): Herr Professor Dr. M. Fuchs
2. Gutachter: Herr Professor Dr. G. Maret

12.12.2013

Contents

Bibliography	4
1 Einleitung	5
2 Theorie	7
2.1 Die Freie Energie	7
2.2 $\Lambda_{ab}(\vec{q})$	11
2.3 $\Lambda_{ab}(\vec{q} \rightarrow 0)$	14
3 Resultate	17
3.1 Fouriertransformierte des Potentials	17
3.2 Verhalten der Freien Energie	19
3.3 Minimierung der Freien Energie und die Phasenübergänge des Systems .	21
3.3.1 Der Bereich kontinuierlicher Besetzungszahlen ($t^* \gtrsim 0.1$)	21
3.3.2 Der Bereich ganzzahliger Besetzungszahlen ($t^* = 0$)	23
3.4 Dispersionrelationen des Festkörpers	28
3.5 Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit in der FCC-Phase	35
3.6 Übergang von der ganzzahligen zur kontinuierlichen Besetzungszahl . . .	37
4 Zusammenfassung	41
5 Danksagung	44

Bibliography

- [1] C. N. Likos et al., *J. Chem. Phys.* 126, 224502 (2007)
- [2] C. Walz and M. Fuchs, *Phys. Rev. B* 81, 134110 (2010)
- [3] T. Neuhaus and C. N. Likos, *J. Phys: Condens. Matter* 23 (2011) 234112
- [4] A. P. Gantapara, Soft Condensed Matter Physics Group, Debye Institute, Utrecht, work in progress
- [5] B. M. Mladek, P. Charbonneau and Daan Frenkel, *PRL* 99, 235702 (2007)
- [6] C. Walz, G. Szamel and M. Fuchs, unpublished
- [7] K. Zhang, Patrick Charbonneau and B. M Mladek, *PRL* 105, 245701 (2010)
- [8] N. G. Wilding and P. Sollich, *EPL*, 101 (2013) 10004
- [9] Christof Walz, Dissertation, Veröffentlicht im Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS) der Universität Konstanz
- [10] B. M. Mladek et al., *PRL* 96, 045701 (2006)

1 Einleitung

In dieser Arbeit sollen grundlegende Eigenschaften eines einfachen Modells eines Clusterkristalls numerisch berechnet werden. Unter Clusterkristall ist wie beim normalen Kristall eine periodische Anordnung von Gitterplätzen gemeint, die aber auch von mehreren Teilchen besetzt werden können. Zur theoretischen Verwirklichung dieser Situation wird das GEM-4-Modell verwendet. GEM-4 bedeutet generalized exponential model mit dem Exponenten vier. Konkret bedeutet das ein isotropisches Paarpotential der Form

$$\tilde{\Phi}(r) = \epsilon e^{-(\frac{r}{\sigma})^4} \quad (1.1)$$

mit dem Abstand r , der Reichweite des Potentials σ und der maximalen Energie ϵ . Gegenüber einem Hartkugelmodell ist das Potential durch ϵ nach oben beschränkt. Dies erlaubt mehrere Teilchen pro Gitterplatz. Es mag zuerst überraschen, dass bei einem rein repulsiven Potential überhaupt eine Clusterbildung stattfindet. Und tatsächlich tritt die Clusterbildung bei GEM- m -Potentialen mit $m < 3$ nicht auf. Für die Untersuchung der Eigenschaften des Modells wird die mittlere Teilchendichte ρ aber einfach als gegeben angenommen. Das System kann sich also nur entscheiden, ob höhere Dichten über eine Verringerung der Gitterkonstante a oder eine Erhöhung der mittleren Besetzungszahl n_c erreicht werden. Ob ein System zu letzterem neigt, hängt vom Vorzeichen der Fouriertransformierten ab. Hat diese auch negative Anteile, ist Clusterbildung möglich. Die Rolle der negativen Anteile der Fouriertransformierten des GEM-4-Potentials wird später klar werden.

In [10] wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) die Phasen des Systems, die Werte der Gitterkonstanten und mittleren Besetzungszahl bestimmt. Dies soll nochmals nachvollzogen werden. Als Ansatz für die Teilchendichte in den festen Phasen wird auch hier verwendet:

$$n(\vec{r}) = n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (1.2)$$

mit der mittleren Besetzungszahl n_c , den Gittervektoren \vec{R} und dem Quadrat der inversen Breite der Dichteverteilung um einen Gitterplatz α . Die Art des Gitters (FCC oder BCC) wird über die Summation über die Gittervektoren festgelegt. Durch den Ansatz wird aus dem Freien Energie-Funktional eine Funktion, die bei gegebener mittlerer Dichte und Temperatur nach (α, n_c) minimiert werden kann. Wie man sehen wird, ergibt dies neben der fluiden Phase sowohl eine Kristallisation im BCC- als auch im FCC-Gitter.

Mit den DFT-Optimalwerten von (α, n_c) ist die Dichteverteilung $n(\vec{r})$ vollständig bestimmt. Dies ermöglicht die Bestimmung weiterer Eigenschaften des Systems. Aus einer Arbeit von C. Walz und M. Fuchs ([6]) ergibt sich damit die Möglichkeit, über

eine Wellengleichung die Dispersionsrelationen bei verschiedenen mittleren Dichten und Temperaturen zu berechnen. Der verwendete Formalismus geht auf die Dissertation von C. Walz zurück ([9]) und verbindet phänomenologische Ausdrücke der verallgemeinerten Hydrodynamik des Kristalls mit mikroskopischen Ausdrücken. Die Besonderheit des Formalismus ist, dass der Schwerpunkt nicht auf idealen Kristallen liegt, sondern ebenso Punktdefekte berücksichtigt werden. Dies schlägt sich in folgendem Ansatz für die Teilchendichtevariationen $\delta n(\vec{r})$ nieder

$$\delta n(\vec{r}) = -\rho \nabla \cdot \vec{u}(\vec{r}) - \delta c(\vec{r}) \quad (1.3)$$

mit der mittleren Teilchendichte ρ , dem Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ und der Defektdichte (in negativer Notation) $c(\vec{r})$. Das Verschiebungsfeld stellt die Verzerrungen der Gitterstruktur dar und ist beim idealen Kristall die einzige Quelle für die Dichtefluktuationen. Für das GEM-4-Modell und seine Clusterbildung bietet sich somit folgende Verknüpfung an: Bei Dichteänderungen entspricht das Verschiebungsfeld einer Veränderung der Gitterkonstanten und die Defektfluktuationen einer Schwankung der Besetzungszahl. Da die Besetzungszahl des Clusterkristalls durchaus Werte über zehn annehmen kann und vor allem im Prinzip variabel ist, sollten sich Schwankungen der Besetzungszahl eher deutlich machen als bei normalen Kristallen ohne Clusterbildung. Mit der hier erwähnten Besetzungszahl ist stets die mittlere Besetzungszahl pro Gitterplatz gemeint, die somit kontinuierliche Werte annehmen kann. In der Realität ist natürlich jeder Gitterplatz nur mit einer ganzzahligen Anzahl an Teilchen besetzt. Damit die Mittelung über die Teilchenzahl Sinn ergibt, muss deswegen eine Bewegung der Teilchen zwischen den Gitterplätzen möglich sein. Oder anders ausgedrückt: Die Schwankungen der Besetzungszahl müssen groß genug sein. Tatsächlich zeigen Simulationen des GEM-4-Modells bei Temperatur gegen null nur ganzzahlige Besetzungszahlen und somit isostrukturelle Phasenübergänge. Der Fall tiefer Temperaturen und der Übergang ganzzahliger zu kontinuierlicher Besetzungszahl soll deswegen ebenfalls berücksichtigt werden.

Zusätzlich zur Dispersionrelation, die für alle Wellenvektoren innerhalb der ersten Brillouin -Zone berechnet werden kann, soll noch speziell der Limes kleiner Wellenvektoren, also großer Wellenlängen betrachtet werden. Dies führt zu Größen wie der isothermen Kompressibilität und der Schallgeschwindigkeit.

2 Theorie

2.1 Die Freie Energie

Die genaue Herleitung des Freien Energie-Funktionalis ist in [1] zu finden. Die Freie Energie ist aufgeteilt in einen idealen Anteil $F_{\text{id}}[n]$ und einem Wechselwirkungsanteil $F_{\text{ex}}[n]$. Dieser stellt eine funktionale Taylorentwicklung dar. Die Funktionalableitungen sind proportional zu den direkten Korrelationsfunktionen. Nach der zweiten Ordnung kann die Entwicklung abgebrochen werden (Ramankrishnan-Yussouff-Näherung). Als Ansatz für die Zweiteilchen-Direkte-Korrelationsfunktion $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ wird eine Mean-Field-Näherung (MFA) vorgenommen:

$$c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx -\beta\tilde{\Phi}(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = -\beta\tilde{\Phi}(r) \quad (2.1)$$

mit dem Potential des GEM-4-Modells $\tilde{\Phi}$ und dem Abstandsbetrag $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$. Ab jetzt soll der dimensionslose Ausdruck $\epsilon\Phi(r) = \tilde{\Phi}(r)$ benutzt werden.

$$F[n] = F_{\text{id}}[n] + F_{\text{ex}}[n] \quad (2.2)$$

$$F_{\text{id}}[n] = \frac{1}{\beta} \int d^3\vec{r} [n(\vec{r}) \ln[n(\vec{r})\Lambda^3] - n(\vec{r})] \quad (2.3)$$

$$F_{\text{ex}}[n] = \frac{\epsilon}{2} \int d^3\vec{r}_1 n(\vec{r}_1) \int d^3\vec{r}_2 \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) n(\vec{r}_2) \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

Als erstes soll die Freie Energie für $n(\vec{r}) = \rho = \text{const.}$, also für das Fluid berechnet werden. $\rho = \frac{N}{V}$ ist dann einfach die gesamte Teilchenzahl N durch das Gesamtvolumen V . Für $F_{\text{id}}^{\text{fl}}$ gilt dann

$$F_{\text{id}}^{\text{fl}} = F_{\text{id}}[\rho] = \frac{1}{\beta} \int d^3\vec{r} \rho [\ln(\rho\Lambda^3) - 1] \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{\beta} [\ln(\rho\Lambda^3) - 1] \int d^3\vec{r} \rho = \frac{N}{\beta} [\ln(\rho\Lambda^3) - 1] \quad (2.7)$$

Das Doppelintegral von $F_{\text{ex}}^{\text{fl}}$ kann durch die Substitution $\vec{r}' := \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ in zwei einzelne Integrale zerlegt werden

$$F_{\text{ex}}^{\text{fl}} = F_{\text{ex}}[\rho] = \frac{\rho^2}{2} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}' \epsilon\Phi(\vec{r}') = \frac{N\epsilon\rho}{2} \int d^3\vec{r}' \Phi(\vec{r}') \quad (2.8)$$

Durch eine weitere Substitution $\vec{r} := \frac{\vec{r}'}{\sigma}$ wird das Integral über Φ dimensionslos und somit numerisch berechenbar.

$$\int d^3\vec{r}' \Phi(\vec{r}') = \sigma^3 \int d^3\vec{r} e^{-\tau^4} =: \sigma^3 \Phi_0 \quad (2.9)$$

$F_{\text{ex}}^{\text{fl}}$ und $F_{\text{id}}^{\text{fl}}$ zusammen ergeben

$$F^{\text{fl}} = \frac{N}{\beta} [\ln(\rho\Lambda^3) - 1] + N\epsilon \frac{\rho\sigma^3}{2} \Phi_0 \quad (2.10)$$

Um auf dimensionslose Größen zu kommen, wird der Ausdruck für die Freie Energie durch $N\epsilon$ geteilt. Da diese Größen fest gegeben sind, ändern sie an der Minimierung nichts. Mit den Definitionen $t^* := \frac{1}{\epsilon\beta} = \frac{k_B T}{\epsilon}$, $\rho^* := \rho\sigma^3$ und $f := \frac{F}{N\epsilon}$ ergibt sich

$$f^{\text{fl}} = t^* (\ln \rho^* + 3 \ln \frac{\Lambda}{\sigma} - 1) + \frac{\rho^*}{2} \Phi_0 \quad (2.11)$$

Für die festen Phasen wählen wir folgenden Ansatz für die Dichte

$$n(\vec{r}) = n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (2.12)$$

- n_c ist die **durchschnittliche** Anzahl Teilchen pro Gitterplatz, also ein kontinuierlicher Wert. Da die Teilchenzahl in Wirklichkeit ein diskreter Wert ist, wird sich zeigen müssen, wann dieser Ansatz gerechtfertigt ist.
- $\sum_{\vec{R}}$ ist die Summation über alle Gitterplätze \vec{R} . Hier fließt ein, welcher Gittertyp angenommen wird.
- $e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2}$ ist ein Ansatz für die Dichteverteilung um einen Gitterplatz.
- α ist ein Maß für das inverse Quadrat der Breite der Dichteverteilung.

Die Normierungskonstante $(\frac{\alpha}{\pi})^{\frac{3}{2}}$ stellt schließlich sicher, dass gilt

$$\int d^3\vec{r} n(\vec{r}) = n_c \sum_{\vec{R}} \int d^3\vec{r} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} = n_c \sum_{\vec{R}} 1 = N \quad (2.13)$$

In einem Kristall sind die Teilchen recht stark um ihren Gitterplatz lokalisiert, bzw tritt nach dem Lindemannkriterium bei nennenswerter Auslenkung (ca. 10% der Gitterkonstante) schon der Schmelzpunkt ein. Somit ist der Überlapp der einzelnen Gaussverteilungen minimal und es kann folgende Näherung vorgenommen werden

$$n(\vec{r}) \ln[n(\vec{r})] = n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \ln \left[n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \right] \quad (2.14)$$

$$\approx n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} [\ln[n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}] - \alpha(\vec{r}-\vec{R})^2] \quad (2.15)$$

Damit ergibt sich für den idealen Anteil der Freien Energie des Kristalls

$$F_{\text{id}}^{\text{solid}} \approx \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{R}} n_c \int d^3\vec{r} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} [\ln[n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \Lambda^3] - \alpha(\vec{r}-\vec{R})^2 - 1] \quad (2.16)$$

Mit $\sum_{\vec{R}} n_c = N$ und der Substitution $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}$ erhält man

$$F_{\text{id}}^{\text{solid}} = \frac{N}{\beta} \left[\left(\ln n_c + \frac{3}{2} \ln \frac{\alpha}{\pi} + 3 \ln \Lambda - 1 \right) \int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha \vec{r}'^2} - \int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha \vec{r}'^2 e^{-\alpha \vec{r}'^2} \right] \quad (2.17)$$

Das erste Integral ist durch die Normierung eins und für das zweite gilt

$$\int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha \vec{r}'^2} = \left(\int dr' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r'^2} \right)^3 = 1 \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha \vec{r}'^2 e^{-\alpha \vec{r}'^2} &= \int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha (r_x'^2 + r_y'^2 + r_z'^2) e^{-\alpha \vec{r}'^2} \\ &= 3 \int d^3 \vec{r}' \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha r_x'^2 e^{-\alpha \vec{r}'^2} = 3 \int dr'_x \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} r_x'^2 e^{-\alpha r_x'^2} \int dr'_y dr'_z e^{-\alpha (r_y'^2 + r_z'^2)} = \frac{3}{2} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Im letzten Schritt wird bei vorderen Integral partiell integriert um auf den Wert $\frac{1}{2}$ zu kommen. Mit $\alpha^* = \alpha \sigma^2$ folgt

$$F_{\text{id}}^{\text{solid}} = \frac{N}{\beta} \left(\ln n_c + \frac{3}{2} \ln \alpha^* - \frac{3}{2} \ln \pi + 3 \ln \frac{\Lambda}{\sigma} - \frac{5}{2} \right) \quad (2.20)$$

Die Berechnung von $F_{\text{id}}^{\text{solid}}$ vereinfacht sich stark, wenn das zweite Integral als Faltung angesehen wird

$$f(\vec{r}_1) := \int d^3 \vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (2.21)$$

Mit der Identität (diese folgt durch simples Ausrechnen mit der Fouriertransformation)

$$\int d^3 \vec{r} g(\vec{r}) f(\vec{r}) = \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} g_{\vec{q}}^* f_{\vec{q}} \quad (2.22)$$

und der Tatsache, dass die Fouriertransformation eines Faltungsintegrals dem Produkt der einzeln transformierten Funktionen entspricht, ergibt sich

$$F_{\text{ex}}^{\text{solid}}[n] = \frac{\epsilon}{2} \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} n_{\vec{q}}^* n_{-\vec{q}} \Phi_{\vec{q}} \quad (2.23)$$

Dies ist erst einmal keine Vereinfachung des Problems. Durch die Fouriertransformation der einzelnen Funktionen kann dies aber erreicht werden.

$$n_{\vec{q}} = n_c \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} \int d^3 \vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (2.24)$$

$$\stackrel{\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{R}_i}{=} n_c \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} \int d^3 \vec{r} e^{-i\vec{q}(\vec{r} + \vec{R})} e^{-\alpha \vec{r}^2} \quad (2.25)$$

$$= n_c \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \int dr_x e^{-iq_x r_x} e^{-\alpha r_x^2} \int dr_y e^{-iq_y r_y} e^{-\alpha r_y^2} \int dr_z e^{-iq_z r_z} e^{-\alpha r_z^2} \quad (2.26)$$

$$= n_c e^{-\frac{q_x^2}{4\alpha}} e^{-\frac{q_y^2}{4\alpha}} e^{-\frac{q_z^2}{4\alpha}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} = n_c e^{-\frac{q^2}{4\alpha}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \quad (2.27)$$

Hierfür wird die Tatsache genutzt, dass die Fouriertransformierte einer Gaußverteilung wieder eine Gaußverteilung ist. Die Summe über alle Gitterplätze kann als dreidimensionale Fourierreihe mit den Koeffizienten gleich eins angesehen werden

$$n_{\vec{q}} = n_c e^{-\frac{q^2}{4\alpha}} \sum_{\vec{G}} (2\pi)^3 \frac{1}{V_a} \delta(\vec{q} - \vec{G}) \quad (2.28)$$

$$= \rho e^{-\frac{q^2}{4\alpha}} \sum_{\vec{G}} (2\pi)^3 \delta(\vec{q} - \vec{G}) \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

V_a ist das Volumen pro Gitterplatz und somit die inverse Dichte der Gitterplätze $\rho_l = \frac{\rho}{n_c}$. \vec{G} sind die Vektoren des reziproken Gitters, die die Bedingung $e^{-i\vec{G}\vec{R}} = 1 \forall \vec{R}$ erfüllen. Da $\Phi(r)$ rotationssymmetrisch ist, ist auch Φ_q rotationssymmetrisch und für den dritten Faktor von Gl. 2.23 ergibt sich

$$\Phi_{\vec{q}} = \Phi_q = 4\pi \int dr r e^{-iqr} \int_r^\infty dr' r' \Phi(r') \quad (2.31)$$

Setzt man nun beide Ausdrücke 2.27 und 2.29 mit 2.31 in 2.23 ein, folgt

$$F_{\text{ex}}^{\text{solid}}[n] = \rho n_c \sum_{\vec{G}} \sum_{\vec{R}} \int d^3 \vec{q} e^{-\frac{q^2}{2\alpha}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \delta(\vec{q} - \vec{G}) \Phi_{\vec{q}} \quad (2.32)$$

$$= \rho n_c \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{G}\vec{R}} \Phi_{\vec{G}} \quad (2.33)$$

$$= \frac{N\epsilon\rho}{2} \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} \Phi_{\vec{G}} \quad (2.34)$$

Schließlich muss das Ergebnis noch in dimensionslosen Größen ausgedrückt werden. Substituiert man in der Fouriertransformation Φ_q mit $\vec{r}' = \vec{r}/\sigma$ erhält man

$$\Phi_{\vec{q}} = \sigma^3 \int d^3 \vec{r}' e^{-i\vec{q}\sigma\vec{r}'} e^{-r'^4} = \sigma^3 \Phi_{\vec{q}\sigma} \quad (2.35)$$

Zusammen mit $\vec{K} = \vec{G}\sigma$ folgt

$$F_{\text{ex}}^{\text{solid}}[n] = \frac{N\epsilon\rho}{2} \sigma^3 \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2\sigma^2}{2\alpha\sigma^2}} \Phi_{\vec{G}\sigma} \quad (2.36)$$

$$= \frac{N\epsilon\rho^*}{2} \sum_{\vec{K}} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (2.37)$$

$$(2.38)$$

Das ergibt für die gesamte (dimensionslose) Freie Energie pro Teilchen

$$f^{\text{solid}} = \frac{F_{\text{id}}^{\text{solid}} + F_{\text{ex}}^{\text{solid}}}{N\epsilon} \quad (2.39)$$

$$= t^* \left(\ln n_c + \frac{3}{2} \ln \alpha^* - \frac{3}{2} \ln \pi + 3 \ln \frac{\Lambda}{\sigma} - \frac{5}{2} \right) + \frac{\rho^*}{2} \sum_{\vec{K}} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (2.40)$$

Es gilt für die \vec{K} -Vektoren mit der Gitterkonstante a und den dimensionslosen Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{g}_i

$$\vec{K} = \vec{G}\sigma = 2\pi \frac{\sigma}{a} (n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2 + n_3 \vec{g}_3) \quad (2.41)$$

Die n_i gehen von $-\infty$ bis ∞ und jedem (n_1, n_2, n_3) -Tripel ist genau ein Punkt im reziproken Gitter zugeordnet. Die \vec{g}_i sind nur vom Gittertyp abhängig. Die Summe $\sum_{\vec{K}}$ geht also in eine Summe $\sum_{(n_1, n_2, n_3)}$ über. Für die freie Energie relevant sind also nur die (dimensionslose) Gitterkonstante $\frac{a}{\sigma}$ und die Wahl des Gittertyps. Sei z die Anzahl der Gitterplätze pro konventioneller Einheitszelle mit dem Volumen a^3 und N_a die Anzahl der konventionellen Einheitszellen. Dann gilt

$$\frac{a^3}{\sigma^3} = \frac{V}{N_a} \frac{N_a}{N} \frac{zn_c}{\sigma^3} = \frac{zn_c}{\rho^*} \quad (2.42)$$

Es gibt also bei gegebenen ρ^* und Gittertyp (mit zB $z = 4$ für fcc und $z = 2$ für bcc eine klare Zuordnung zwischen (dimensionsloser) Gitterkonstante und Besetzungzahl n_c . Ist der Gittertyp und das (t^*, ρ^*) -Paar gegeben, lässt sich die Freie Energie also nach (a^*, n_c) oder $(a^*, \frac{a}{\sigma})$ minimieren. Welche Phase bei gegebenen (t^*, ρ^*) vorliegt, muss durch Vergleich der absoluten Werte der jeweils minimierten Freien Energie-Funktion getestet werden. Aus drei Gründen ist es vorteilhaft f^{fl} von f^{solid} abzuziehen

$$\Delta f = f^{\text{solid}} - f^{\text{fl}} = t^* \left(\ln \frac{n_c}{\rho^*} + \frac{3}{2} \ln \alpha^* - \frac{3}{2} \ln \pi - \frac{3}{2} \right) + \frac{\rho^*}{2} \sum_{\vec{K} \neq 0} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (2.43)$$

$$(2.44)$$

Erstens ist je nach Vorzeichen von Δf klar welche Phase vorliegt, zweitens fällt der unbekannte Term $\frac{\Lambda}{\sigma}$ raus. Da f^{fl} nicht von (a^*, n_c) abhängt, ändert sich am Minimum der Funktion nichts. Drittens kann dann durch Teilen durch ρ^* das gesamte Phasenproblem enorm vereinfacht werden, da weder die Minimierung von Δf noch das Vorzeichen dadurch beeinflusst wird (Die Dichte ist immer größer Null)

$$\tilde{f}\left(\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*, \frac{t^*}{\rho^*}\right) = \frac{\Delta f}{\rho^*} = \frac{t^*}{\rho^*} \left(\ln \frac{n_c}{\rho^*} + \frac{3}{2} \ln \alpha^* - \frac{3}{2} \ln \pi - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{K} \neq 0} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (2.45)$$

Es gibt also nur noch eine thermodynamische Zustandsgröße $\frac{t^*}{\rho^*}$. Die Phasenübergänge im (t^*, ρ^*) -Diagramm liegen alle auf Strahlen vom Nullpunkt aus. Das alles aber unter der Bedingung, dass n_c kontinuierliche Werte annehmen kann.

2.2 $\Lambda_{ab}(\vec{q})$

Die $\Lambda_{ab}(\vec{q})$ -Matrix ist in [2] Gl. (26) durch die Wellengleichung definiert und wird benötigt um die Dispersionsrelation zu berechnen

$$\Lambda_{ab}(\vec{q}) = \lambda_{ab}(\vec{q}) - iq_a \mu_b(\vec{q}) + iq_b \mu_a^*(\vec{q}) + q_a q_b \nu(\vec{q}) \quad (2.46)$$

Die drei Funktionen sind gegeben durch

$$\nu(\vec{q}) = \frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \left[\frac{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{n(\vec{r}_1)} - c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right] e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.47)$$

$$\mu_a(\vec{q}) = \frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \nabla_a n(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (1 - e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}) \quad (2.48)$$

$$\lambda_{ab}(\vec{q}) = \frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \nabla_a n(\vec{r}_1) \nabla_b n(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (1 - e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}) \quad (2.49)$$

Nun sollen die Funktionen im Einzelnen für das gegebene GEM4-Problem berechnet werden. Da die Korrelationsfunktion $c(\vec{r})$ durch den MFA-Ansatz proportional zum Potential ist, ist sie ebenfalls rotationssymmetrisch. Der erste Summand von $\nu(\vec{q})$ ist einfach

$$\frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) \frac{\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}{n(\vec{r}_1)} e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.50)$$

$$= \frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.51)$$

$$= \frac{1}{\beta V} \int d^3\vec{r}_1 n(\vec{r}_1) = \frac{N}{\beta V} = \frac{\rho}{\beta} \quad (2.52)$$

Der zweite Summand weist starke Ähnlichkeiten mit dem Ausdruck für den Wechselwirkungsanteil der Freien Energie $F_{\text{ex}}[n]$ (Gl. 2.4) auf. Der Lösungsweg ist deshalb analog. Etwas Vorsicht ist bei der \vec{q} -Abhängigkeit der Funktionen geboten. Darum erfolgt die Integration nach \vec{q}' . Für die Faltung wird diesmal definiert

$$f(\vec{r}_1) := \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-i\vec{q}'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.53)$$

$$= -\beta\epsilon \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-i\vec{q}'(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.54)$$

Die Fouriertransformierte des $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ -Teils ist

$$\Phi_{\vec{q}+\vec{q}'} = \int d^3\vec{r} \Phi(\vec{r}) e^{-i(\vec{q}+\vec{q}')\vec{r}} \quad (2.55)$$

Dadurch erhält man

$$\beta\nu(\vec{q}) = \rho - \frac{1}{V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) n(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (2.56)$$

$$= \rho - \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) f(\vec{r}) \quad (2.57)$$

$$= \rho - \frac{1}{V} \int \frac{d^3\vec{q}'}{(2\pi)^3} n_{\vec{q}'}^* f_{\vec{q}'} \quad (2.58)$$

$$= \rho + \frac{\beta\epsilon}{V} \int \frac{d^3\vec{q}'}{(2\pi)^3} n_{\vec{q}'}^* n_{\vec{q}'} \Phi_{\vec{q}+\vec{q}'} \quad (2.59)$$

$$(2.60)$$

Das weitere Vorgehen erfolgt dann analog zu Gl.(2.23) ff. Es wird also (2.27) und (2.29) in (2.59) eingesetzt

$$\beta\nu(\vec{q}) = \rho + \beta\epsilon\rho\frac{n_c}{V} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int d^3\vec{q}' e^{-\frac{q'^2}{2\alpha}} e^{-i\vec{q}'\vec{R}} \delta(\vec{q}' - \vec{G}) \Phi_{\vec{q}+\vec{q}} \quad (2.61)$$

$$= \rho + \beta\epsilon\rho^2 \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} \Phi_{\vec{G}+\vec{q}} \quad (2.62)$$

Da $t^* = \frac{1}{\beta\epsilon}$ gilt, kommt man schließlich auf

$$\frac{\nu(\vec{q})}{\epsilon} = t^*\rho + \rho^2 \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} \Phi_{\vec{G}+\vec{q}} \quad (2.63)$$

Für die Herleitung von Gl.(2.48) und Gl.(2.49) soll die Korrelationsfunktion $c(\vec{r})$ gleich durch $-\beta\epsilon\Phi(\vec{r})$ ersetzt und die Gleichungen durch ϵ geteilt werden

$$\frac{\mu_a(\vec{q})}{\epsilon} = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \nabla_a n(\vec{r}_2) \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (e^{-iq(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} - 1) \quad (2.64)$$

$$\frac{\lambda_{ab}(\vec{q})}{\epsilon} = \frac{1}{V} \int d^3\vec{r}_1 \int d^3\vec{r}_2 \nabla_a n(\vec{r}_1) \nabla_b n(\vec{r}_2) \Phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (e^{-iq(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} - 1) \quad (2.65)$$

Um das gleiche Prinzip wie bei ν anwenden zu können, braucht man die Fouriertransformierte der Ableitung von $n(\vec{r})$. Dies erfolgt über die partielle Integration

$$FT[\nabla_\alpha n(\vec{r})]_{\vec{q}} = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \nabla_\alpha n(\vec{r}) \quad (2.66)$$

$$= 0 - \int d^3\vec{r} (-i)q_\alpha e^{-i\vec{q}\vec{r}} n(\vec{r}) \quad (2.67)$$

$$= iq_\alpha n_{\vec{q}} \quad (2.68)$$

$$(2.69)$$

Das bedeutet für $\mu_a(\vec{q})$

$$\frac{\mu_a(\vec{q})}{\epsilon} = \frac{1}{V} \int \frac{d^3\vec{q}'}{(2\pi)^3} n_{\vec{q}'}^* (iq'_a) n_{\vec{q}'} (\Phi_{\vec{q}+\vec{q}'} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.70)$$

$$= i\rho\frac{n_c}{V} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int d^3\vec{q}' q'_a e^{-\frac{q'^2}{2\alpha}} e^{-i\vec{q}'\vec{R}} \delta(\vec{q}' - \vec{G}) (\Phi_{\vec{q}+\vec{q}'} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.71)$$

$$= i\rho^2 \sum_{\vec{G}} G_a e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} (\Phi_{\vec{q}+\vec{q}'} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.72)$$

$$(2.73)$$

Bei $\lambda_{ab}(\vec{q})$ muss beachtet werden, dass eine Fouriertransformierte komplex konjugiert ist

$$\frac{\lambda_{ab}(\vec{q})}{\epsilon} = \frac{1}{V} \int \frac{d^3 \vec{q}'}{(2\pi)^3} (-iq'_a) n_{\vec{q}'}^* (iq'_b) n_{\vec{q}'} (\Phi_{\vec{q}'+\vec{q}} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.74)$$

$$= \frac{1}{V} \int \frac{d^3 \vec{q}'}{(2\pi)^3} q'_a q'_b n_{\vec{q}'}^* n_{\vec{q}'} (\Phi_{\vec{q}'+\vec{q}} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.75)$$

$$= \rho \frac{n_c}{V} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int d^3 \vec{q}' q'_a q'_b e^{-\frac{q'^2}{2\alpha}} e^{-i\vec{q}'\vec{R}} \delta(\vec{q}' - \vec{G}) (\Phi_{\vec{q}'+\vec{q}} - \Phi_{\vec{q}'}) \quad (2.76)$$

$$= \rho^2 \sum_{\vec{G}} G_a G_b e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} (c_{\vec{G}} - c_{\vec{G}+\vec{q}}) \quad (2.77)$$

Nun lässt sich Λ_{ab} komplett angeben

$$\frac{\Lambda_{ab}}{\epsilon}(\vec{q}) = q_a q_b \rho \quad (2.78)$$

$$+ \rho^2 \sum_{\vec{G}} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} [(q_a G_b + q_b G_a + G_a G_b) (\Phi_{\vec{q}'+\vec{q}} - \Phi_{\vec{q}'}) + q_a q_b \Phi_{\vec{G}'+\vec{q}}]$$

Mit $\vec{k} = \vec{q}\sigma, \vec{K} = \vec{G}\sigma$ und $\Phi_q = \sigma^3 \Phi_k$ und multipliziert mit $\frac{\sigma^2}{\rho}$ ergibt sich die dimensionlose Form

$$\frac{\sigma^2}{\epsilon \rho} \Lambda_{ab}(\vec{k}) = k_a k_b t^*$$

$$+ \rho^* \sum_{\vec{K}} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} [(k_a K_b + k_b K_a + K_a K_b) (\Phi_{|\vec{K}+\vec{k}|} + \Phi_K) + k_a k_b \Phi_{|\vec{K}+\vec{k}|}] \quad (2.79)$$

2.3 $\Lambda_{ab}(\vec{q} \rightarrow 0)$

Im Limes großer Wellenlängen gilt nach [2]

$$\nu(\vec{q}) \approx \nu(0) + \mathcal{O}(q^2) \quad (2.80)$$

$$\mu_a(\vec{q}) \approx i\mu_{ab} q_b + \mathcal{O}(q^2) \quad (2.81)$$

$$\mu_{ab} = \frac{1}{\beta V} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \nabla_a n(\vec{r}_2) c(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)_b \quad (2.82)$$

$$(2.83)$$

Im Grunde kann μ_{ab} gleich behandelt werden wie $\mu_a(\vec{q})$, also im Fourierraum mit Hilfe des Faltungsintegrals integriert werden. Um die Anzahl der Integrale minimal zu halten muss aber erst die Rotationssymmetrie des $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ -Integranden wiederhergestellt werden. Mit $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$ ergibt sich

$$\int d^3 \vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} c(\vec{r}) r_b = \int d^3 \vec{r} i \frac{\partial}{\partial q_b} e^{-i\vec{q}\vec{r}} c(\vec{r}) \quad (2.84)$$

$$= i \frac{\partial}{\partial q_b} c_{\vec{q}} = i \frac{\partial q}{\partial q_b} \frac{\partial}{\partial q} c_q = \frac{q_b}{q} i c'_q \quad (2.85)$$

mit $q \neq 0$ und

$$ic'_q = i \frac{\partial}{\partial q} c_q = 4\pi \int dr r e^{-iqr} \int_r^\infty dr' r' c(r') \quad (2.86)$$

Der Fall $q = 0$ spielt wie man sehen wird keine Rolle. Einfach betrachtet funktioniert die Wiederherstellung der Rotationssymmetrie des Integranden über die Ersetzung $r_b = \frac{q_b}{q} r$. Die umständliche Herleitung über die Ableitung der Fouriertransformation macht aber deutlich, dass es sich nicht um eine simple Ersetzung durch eine beliebige Funktion $\vec{q}(\vec{r}) = q(r) \frac{\vec{r}}{r}$ handelt, die man wegen ihrer expliziten \vec{r} -Abhängigkeit natürlich nicht einfach vor das Integral ziehen darf. Durch den zusätzlichen Faktor r ist der zu fouriertransformierende Term antisymmetrisch. Dadurch sind lediglich die imaginären Sinusanteile der Fourierkoeffizienten ungleich Null.

$$ic'_q = -i4\pi \int dr r \sin(-qr) \int_r^\infty dr' r' c(r') \quad (2.87)$$

$$= i4\pi \int dr r \sin(qr) \int_r^\infty dr' r' c(r') = -i\beta\epsilon 4\pi \int dr r \sin(qr) \int_r^\infty dr' r' \Phi(r') \quad (2.88)$$

$$=: -i\beta\epsilon \Phi_q^{(1)} \quad (2.89)$$

$\Phi_q^{(1)}$ ist also reellwertig und schon hinsichtlich der numerischen Rechnung definiert. Der Rest läuft analog zur Herleitung von $\mu_a(\vec{q})$

$$\frac{\mu_{ab}}{\epsilon} = \frac{1}{V} \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} n_{\vec{q}^*}(iq_a) n_{\vec{q}} \frac{q_b}{q} (-i\Phi_q^{(1)}) \quad (2.90)$$

$$= \rho \frac{n_c}{V} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{G}} \int d^3 \vec{q} q_a e^{-\frac{q^2}{2\alpha}} e^{-i\vec{q}\vec{R}} \delta(\vec{q} - \vec{G}) \frac{q_b}{q} \Phi_q^{(1)} \quad (2.91)$$

$$= \rho^2 \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} G_a \frac{G_{j,b}}{G} \Phi_G^{(1)} \quad (2.92)$$

Nun soll kurz der Fall $q = 0$ besprochen werden. Die linke Seite von Gl.(2.84) lautet dann durch die Antisymmetrie von $c(r)r_b$ bezüglich der b-Komponente

$$\int d^3 \vec{r} c(\vec{r}) r_b = 0 \quad (2.93)$$

Der $q \rightarrow 0$ -Limes von $\lambda_{ab}(\vec{q}) \approx \lambda_{abcd} q_c q_d + \mathcal{O}(q^4)$ lautet mit $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$

$$\lambda_{abcd} = \frac{1}{\beta 2V} \int d^3 \vec{r}_1 \int d^3 \vec{r}_2 \nabla_a n(\vec{r}_1) \nabla_b n(\vec{r}_2) c(\vec{r}) r_c r_d \quad (2.94)$$

Für die Wiederherstellung der Symmetrie muss also auf zwei Ableitungen zurückgegriffen werden. Wieder mit $q \neq 0$:

$$\int d^3 \vec{r} e^{-i\vec{q}\vec{r}} c(\vec{r}) r_c r_d = - \int d^3 \vec{r} \frac{\partial}{\partial q_c} \frac{\partial}{\partial q_d} e^{-i\vec{q}\vec{r}} c(\vec{r}) \quad (2.95)$$

$$= - \frac{\partial}{\partial q_c} \frac{\partial}{\partial q_d} c_{\vec{q}} = - \frac{\partial q}{\partial q_c} \frac{\partial q}{\partial q_d} \left(\frac{\partial}{\partial q} \right)^2 c_q = - \frac{q_c}{q} \frac{q_d}{q} c''_q \quad (2.96)$$

$$= 4\pi \int dr r^2 e^{-iqr} \int_r^\infty dr' r' c(r') \quad (2.97)$$

Bei $q = 0$ und für $c = d$ verschwindet das Integral diesmal nicht, bleibt aber wegen der e^{-r^4} -Abhängigkeit endlich. Da im Ausdruck für λ_{abcd} mit G_a und G_b multipliziert wird und diese bei $\vec{G}_0 = 0$ null sind, kann der Summand trotzdem ignoriert werden. Der Integrand von (2.97) ist wegen r^2 symmetrisch und deswegen bleibt nur der reelle Kosinusanteil übrig

$$4\pi \int dr r^2 e^{-iqr} \int_r^\infty dr' r' c(r') = 4\pi \int dr r^2 \cos(-qr) \int_r^\infty dr' r' c(r') \quad (2.98)$$

$$= 4\pi \int dr r^2 \cos(qr) \int_r^\infty dr' r' c(r') =: -\beta \epsilon \Phi_q^{(2)} \quad (2.99)$$

Damit erhalten wir schließlich

$$\frac{\lambda_{abcd}}{\epsilon} = -\frac{1}{2} \rho^2 \sum_{\vec{G} \neq 0} e^{-\frac{G^2}{2\alpha}} G_c G_d \frac{G_c G_d}{G^2} \Phi_G^{(2)} \quad (2.100)$$

3 Resultate

3.1 Fouriertransformierte des Potentials

Die genauen Eigenschaften des Systems werden letztendlich durch die direkte Korrelationsfunktion $c(r)$ bestimmt. Da diese durch den MFA-Ansatz proportional zum Potential ($c(r) = -\beta\epsilon\Phi(r) = -\beta\epsilon e^{-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^4}$) ist und hier ausschließlich dessen Fouriertransformierte verwendet wird, lohnt sich ein Blick auf diese. In Abb. 3.1 sind die wesentlichen Eigenschaften schnell zu erkennen. Erstens geht der Wert schnell gegen null für große, wodurch in der numerischen Berechnung Summationen bis zum dritten oder vierten Nachbarn im reziproken Raum ausreichend sind, zweitens dominieren die Werte nahe null und drittens ist ein klares Minimum bei $q\sigma = 5.57$ zu erkennen. Da der Wechselwirkungsanteil des Freien Energie-Funktional minimiert wird, wird das System versuchen möglichst starke Beiträge zur Freien Energie nahe des Minimums zu haben. Zur Erinnerung:

$$F_{\text{ex}}^{\text{solid}}[n] = \frac{N\epsilon\rho^*}{2} \sum_{\vec{K}} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (3.1)$$

Nach Gl. 2.45 wird bei gegebenem (t^*, ρ^*) durch α^* und $\frac{a}{\sigma}$ bzw. $\frac{n_c}{\rho}$ minimiert. Betrachtet man die obige Summe, wird man annehmen, dass der erste Nachbar möglichst im Minimum liegt, also $K_1 = G_1\sigma = 2\pi\frac{\sigma}{a}d \approx 5.5$ mit der dimensionslosen und nur vom Gittertyp abhängigen Konstante d , die dem Betrag eines dimensionslosen Basisvektor des reziproken Gitters entspricht, also dem Wert $d_{fcc} = \sqrt{3}$ für ein FCC-Gitter und $d_{bcc} = \sqrt{2}$ für ein BCC-Gitter. Dies entspricht einem Wert von $\frac{a}{\sigma} \approx 1.954$ (FCC) bzw. $\frac{a}{\sigma} \approx 1.595$ (BCC), und zwar ohne (direkte) Abhängigkeit von (t^*, ρ^*) . Da sich $\frac{a}{\sigma}$ direkt in $\frac{n_c}{\rho}$ umrechnen lässt, neigt das System also dazu höhere Dichten fast nur über steigende n_c zu erreichen und die Gitterkonstante quasi konstant zu lassen.

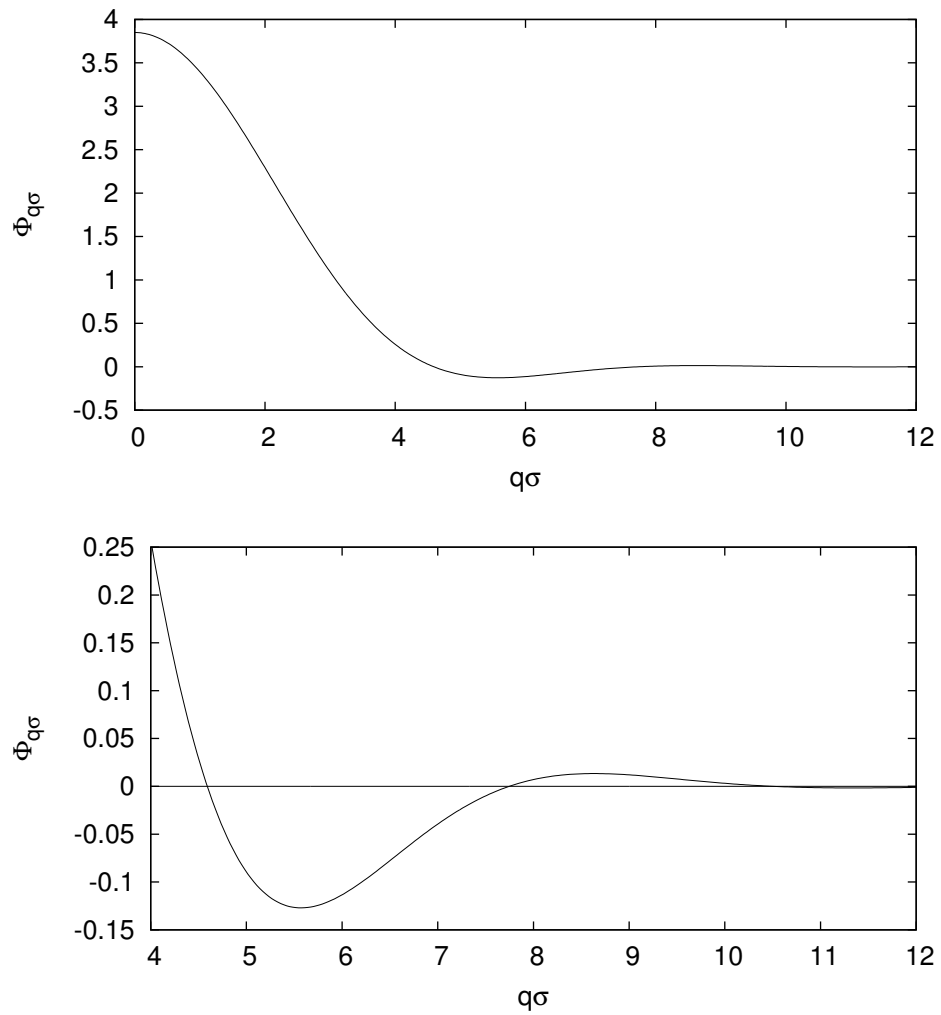


Figure 3.1: Die Fouriertransformierte des GEM4-Potentials. Das untere Bild ist ein Ausschnitt des oberen um das relevante Minimum besser sichtbar zu machen

3.2 Verhalten der Freien Energie

In diesem Abschnitt soll das genaue Verhalten der Freien Energie im FCC-Gitter betrachtet werden. Dazu wird jeweils einer der drei Parameter ($\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*, \frac{t^*}{\rho^*}$) fixiert und die anderen beiden variiert. Wie aus dem vorigen Abschnitt bekannt, sollte die Gitterkonstante weitgehend konstant sein. Abb. 3.2 zeigt den Verlauf der Freien Energie bei fixierter Gitterkonstante. Die durchgezogene Linie entspricht dem $t^* = 0$ -Fall, und damit einer freien Energie ohne idealem Anteil. Bezüglich α^* gibt es kein Minimum, f wird mit zunehmendem α^* immer kleiner. Der Faktor $e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}}$ geht gegen eins. Der (negative) Beitrag des ersten Nachbarn wird also maximiert. Die stärkeren positiven Beiträge weiter entfernt liegender Nachbarn gleichen das nicht mehr aus, da ihre Werte betragsmäßig zu klein sind. Bei $\frac{t^*}{\rho^*} > 0$ ändert sich das Bild. Der ideale Anteil von Gl. 2.45 skaliert logarithmisch mit α^* . Deshalb sinkt der Optimalwert von α^* mit steigendem $\frac{t^*}{\rho^*}$. Die Verteilung der Teilchen um einen Gitterplatz wird bei steigender Temperatur also immer breiter, was den Erwartungen an thermische Bewegungen entspricht. Abb. 3.3 zeigt die Freie Energie bei fixiertem α^* und bestätigt die unwesentliche Änderung der Gitterkonstante. In Abb. 3.4 ist der Verlauf für verschiedene inverse α^* zu sehen, also für verschiedene Gewichtungen $e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}}$. Bei hohen inversen α^* , also mit zunehmender Nachbargeneration sinkender Gewichtungen, steigt die Gitterkonstante tendenziell. Eine steigende Gitterkonstante bedeutet aber im reziproken Raum ein kleineres $q\sigma$. Große $q\sigma$ sorgen im Grunde dafür, dass weiter entferntere Nachbargenerationen einen Beitrag möglichst nahe null liefern. Sind diese aber durch sinkende Gewichtungen unbedeutend, wird der Beitrag der nahen Nachbarn wichtig. Obwohl steigende Gitterkonstanten (kleinere $q\sigma$) die Lage des nächsten Nachbarn aus dem Minimum des Potentials bewegen, scheint dies trotzdem günstiger zu sein. Der Gewinn durch sinkende Beiträge der übernächsten Nachbarn muss diesen Nachteil aufwiegen. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Gitterkonstante im Großen und Ganzen unveränderlich ist. Da aber steigende Temperaturen einen deutlichen Einfluss auf α^* haben, das die Gewichtung der einzelnen Beiträge der Nachbargenerationen bestimmt, kommt so eine kleine Variation der Gitterkonstante und somit auch von $\frac{n_c}{\rho^*}$ durch die "Hintertür". Der Verlauf der Kurven in der Nähe der Minima sieht allgemein unkompliziert aus und sollte deswegen numerisch gut zu behandeln sein.

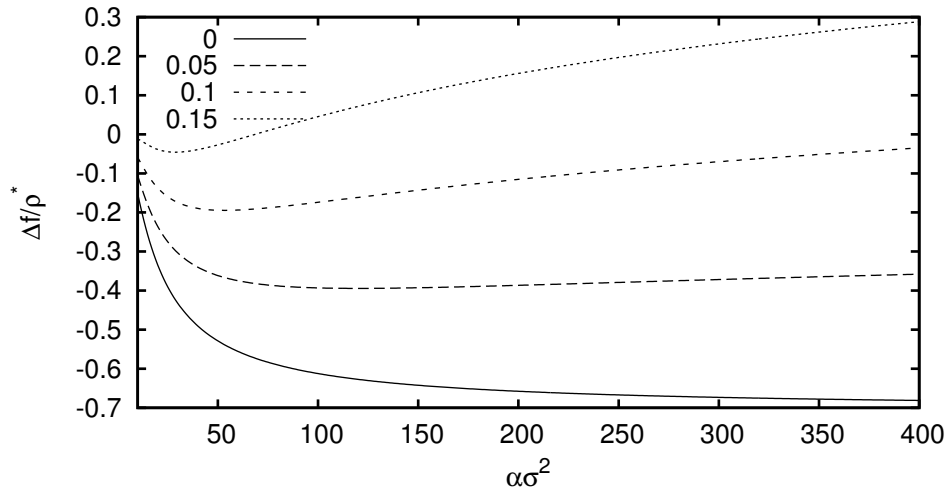


Figure 3.2: Die normierte Freie Energie ohne DFT-Optimierung für vier verschiedene t^* . Die Gitterkonstante $\frac{a}{\sigma}$ wurde fixiert

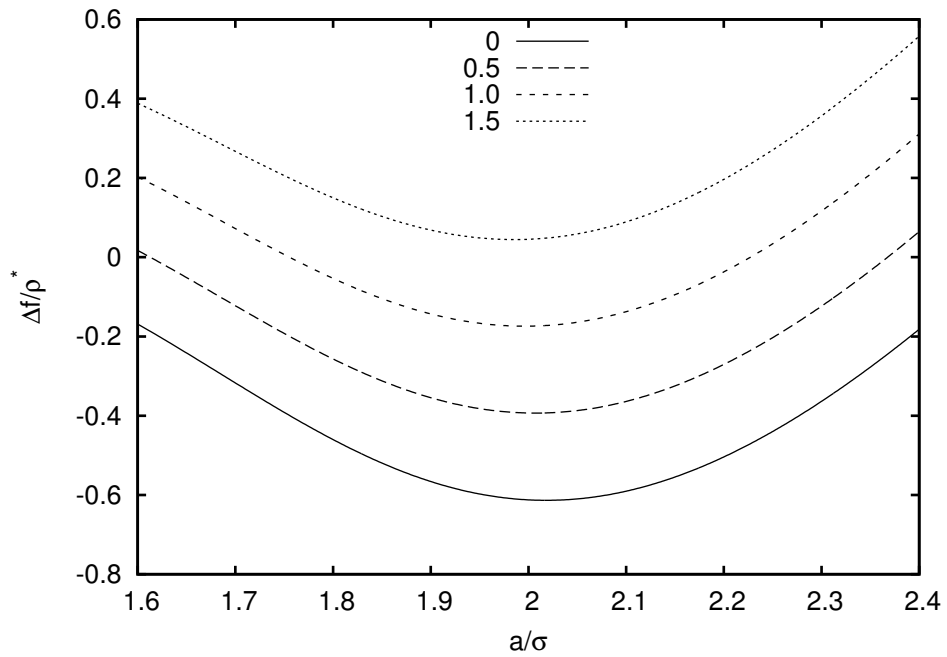


Figure 3.3: Die normierte Freie Energie ohne DFT-Optimierung für vier verschiedene t^* bei $\rho^* = 10$. Das Quadrat der inversen Breite der Gaußverteilungen um die Gitterpunkte $\alpha\sigma^2$ wurde fixiert

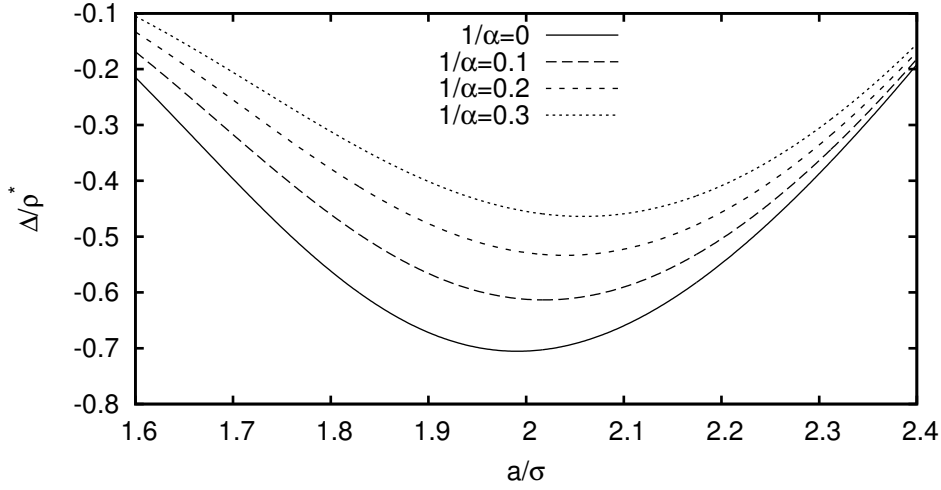


Figure 3.4: Die normierte Freie Energie ohne DFT-Optimierung für vier verschiedene Breiten $\frac{1}{\alpha\sigma^2}$ bei $t^* = 0$

3.3 Minimierung der Freien Energie und die Phasenübergänge des Systems

3.3.1 Der Bereich kontinuierlicher Besetzungszahlen ($t^* \gtrsim 0.1$)

Durch den vorigen Abschnitt ist die grundlegende Situation der Optimalwerte zur Minimierung der Freien Energie bekannt, was gute Anfangswerte zur numerischen Minimierung der Freien Energie liefert. Die Minimierung wird jeweils für das BCC und das FCC-Gitter mit Hilfe von $\tilde{f}(\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*, \frac{t^*}{\rho^*})$ (siehe Gl. 2.45) vorgenommen. Ist \tilde{f} kleiner null, liegt die fluide Phase vor. Für den Übergang BCC \leftrightarrow FCC werden die jeweils minimierten Funktionen verglichen, die in Abb. 3.6 oben zu sehen sind. Auffallend ist der ausgesprochen kleine Unterschied zwischen den beiden festen Phasen (genauer zu sehen in Abb. 3.6 unten), der um fast zwei Größenordnungen kleiner als der Unterschied zum Fluid. Vergleiche zur Simulation ([5]) zeigen auch deswegen eine signifikante Abweichung im Wert von $\frac{t^*}{\rho^*}$ des BCC \leftrightarrow FCC-Übergangs. Die Unterschiede in der Freien Energie sind dann aber trotzdem noch klein. Der Übergang BCC \leftrightarrow Fluid stimmt dagegen gut mit dem oberen Bereich der aus der Simulation berechneten Phasenkoexistenzen der BCC/Fluid-Phase überein. Die Phasenübergänge FCC \leftrightarrow BCC \leftrightarrow Fluid stehen aber nicht im Fokus der weiteren Arbeit, da dort die FCC-Phase im Vordergrund steht. Wichtig sind vor allem die $(\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*)$ -Optimalwerte für gegebenes $(\frac{t^*}{\rho^*})$. Unter der Bedingung kontinuierlicher Besetzungszahlen sind $(\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*)$ also Funktionen von $(\frac{t^*}{\rho^*})$. In

Abb. 3.5 und 3.7 sehen wir diese Funktionen für FCC und BCC. Die Werte für die Gitterkonstante liegen in der FCC-Phase ca. bei zwei und in der BCC-Phase ca bei 1.6, also nahe den erwarteten Werten nach Abschnitt 3.1. Da sie leicht drüber und vor allem mit steigendem $(\frac{t^*}{\rho^*})$ größer werden, bestätigt die Überlegungen aus Abschnitt 3.2. Der Schmelzpunkt tritt ca. bei $\alpha^* = 20$ auf. Durch den Wert der dimensionslosen Gitterkonstante $\frac{a}{\sigma}$ lässt sich $\alpha^* = \alpha\sigma^2$ in αa^2 umrechnen. Dessen inverse Wurzel entspricht dann der maximalen Auslenkung der Teilchen um den jeweiligen Gitterplatz, es ergibt sich $\alpha^{-0.5} \approx 0.14a$ und entspricht damit dem Lindemannkriterium. Abb. 3.8 und 3.9 zeigen noch einzelne Werte der FCC-Phase und deren Fits. Die sehr gute Übereinstimmung mit den Fits in Abb. 3.9 ist der schwachen Änderung der Werte und der damit verbundenen guten Möglichkeit zur Taylorentwicklung geschuldet. Bei α^* dagegen dominiert die Skalierung mit $(\frac{t^*}{\rho^*})^{-1}$, was der Skalierung des Auslenkungsquadrats der Teilchen mit $(\frac{t^*}{\rho^*})$ entspricht. Sei $\langle \Delta x \Delta x \rangle$ das (mittlere) Auslenkungsquadrat. Dann gilt:

$$\langle \Delta x \Delta x \rangle = a \frac{t^*}{\rho^*} + b \left(\frac{t^*}{\rho^*} \right)^2 = \frac{t^*}{\rho^*} \left(a + b \frac{t^*}{\rho^*} \right) \quad (3.2)$$

Multipliziert mit n_c ergibt sich

$$n_c \langle \Delta x \Delta x \rangle = t^* \frac{n_c}{\rho^*} \left(a + b \frac{t^*}{\rho^*} \right) \quad (3.3)$$

Da $\frac{n_c}{\rho^*}$ quasi konstant und b klein ist entspricht dies weitgehend dem Gleichverteilungssatz.

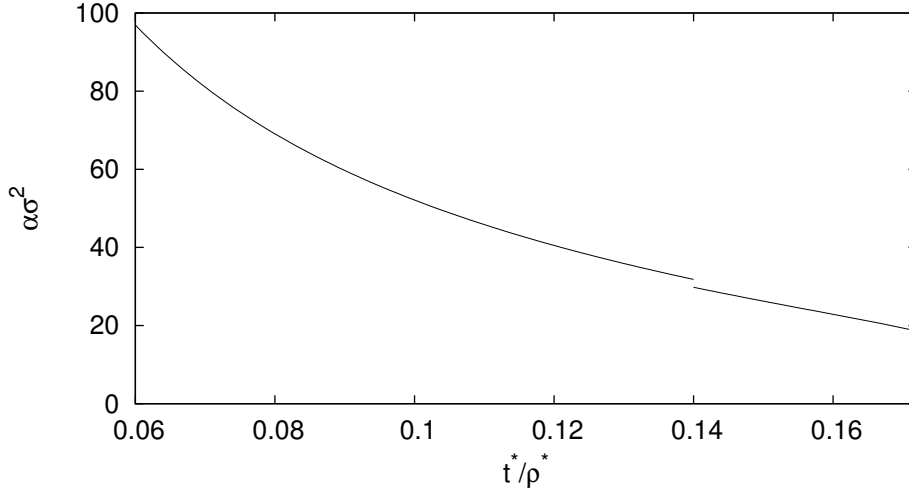


Figure 3.5: Das Quadrat der inversen Breite der Gaussverteilungen um die Gitterpunkte $\alpha\sigma^2$ des FCC-Gitters (linker Ast) und des BCC-Gitters (rechter Ast)

3.3.2 Der Bereich ganzzahliger Besetzungszahlen ($t^* = 0$)

Im Bereich sehr tiefer Temperaturen erscheint die Annahme kontinuierlicher Besetzungszahlen nicht gerechtfertigt. Da physikalisch diskrete Teilchen vorliegen, ergeben nicht ganzzahlige Werte nur als Durchschnitt Sinn. Somit müssen die Teilchen zwischen den Gitterplätzen in Bewegungen sein, was bei niedrigen Temperaturen zunehmend weniger zu erwarten ist. Dennoch spricht nichts dagegen, dass Werte größer eins möglich sind. Es muss also bei niedrigen Temperaturen Phasen verschiedener (ganzzahliger) Besetzungszahl geben. Da n_c nicht mehr variierbar ist, ist die Minimierung der Freien Energie nach n_c nur begrenzt aussagekräftig. Der ganzzahlige Wert für die Besetzungszahl ist dann die natürliche Zahl (ab jetzt einfach n) die dem kontinuierlichen Optimalwert n_c am nächsten ist. Da α^* bei $t^* = 0$ divergiert, wird $\frac{1}{\alpha^*}$ null gesetzt, womit die $e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}}$ eins werden. Es ergibt sich somit der Ausdruck für die Freie Energie bei $t^* = 0$

$$\frac{F_0}{N\epsilon} = \frac{\rho^*}{2} \sum_{\vec{K}} \Phi_{\vec{K}} \quad (3.4)$$

Da $t^* = \frac{t}{\rho^*} = 0$ ist, wäre $\frac{a}{\sigma}$ und $\frac{n_c}{\rho^*}$ bei kontinuierlicher Optimierung konstant bezüglich ρ^* und $\frac{F_0}{N\epsilon}$ somit eine Gerade. Abb. 3.10 zeigt die Differenz zwischen $\frac{F_0}{N\epsilon}$ bei verschiedenen n und $\frac{F_0}{N\epsilon}$ bei n_c . Für $n_c = n$ ist diese null und es gilt

$$\frac{n}{\rho^*} = \frac{n_c}{\rho^*} = \text{const.} \Rightarrow \rho^* = n \frac{\rho^*}{n_c} =: n\tilde{\rho}^* \quad (3.5)$$

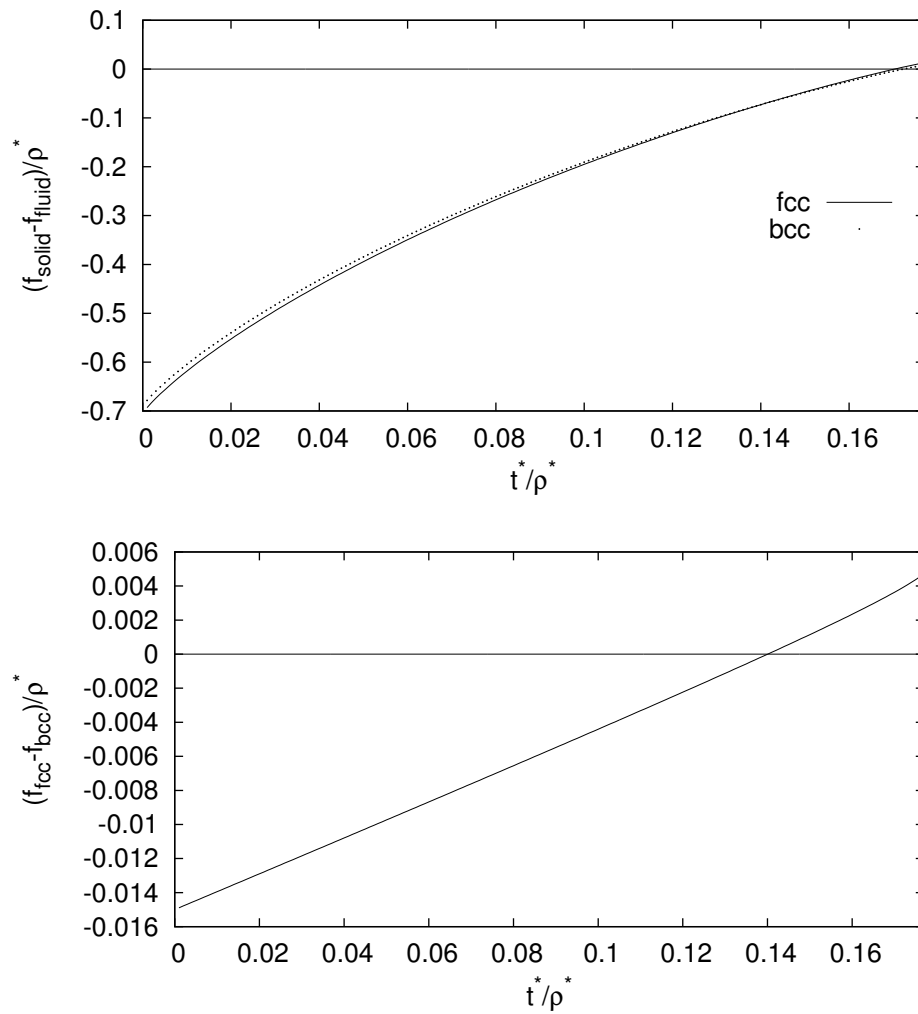


Figure 3.6: Das obere Bild zeigt die Differenz der normierten (siehe Gl.(2.45)) Freien Energie zwischen Festkörper und Fluid, einmal im BCC-Gitter und einmal im FCC-Gitter. Der Schnitt mit der Nulllinie zeigt den Schmelzpunkt bei ca. $\frac{t^*}{\rho^*} = 0.17$. Im unteren Bild ist die Differenz zwischen der Freien Energie der FCC und BCC-Phasen zu sehen. Hier liegt der Phasenübergang bei ca. $\frac{t^*}{\rho^*} = 0.14$.

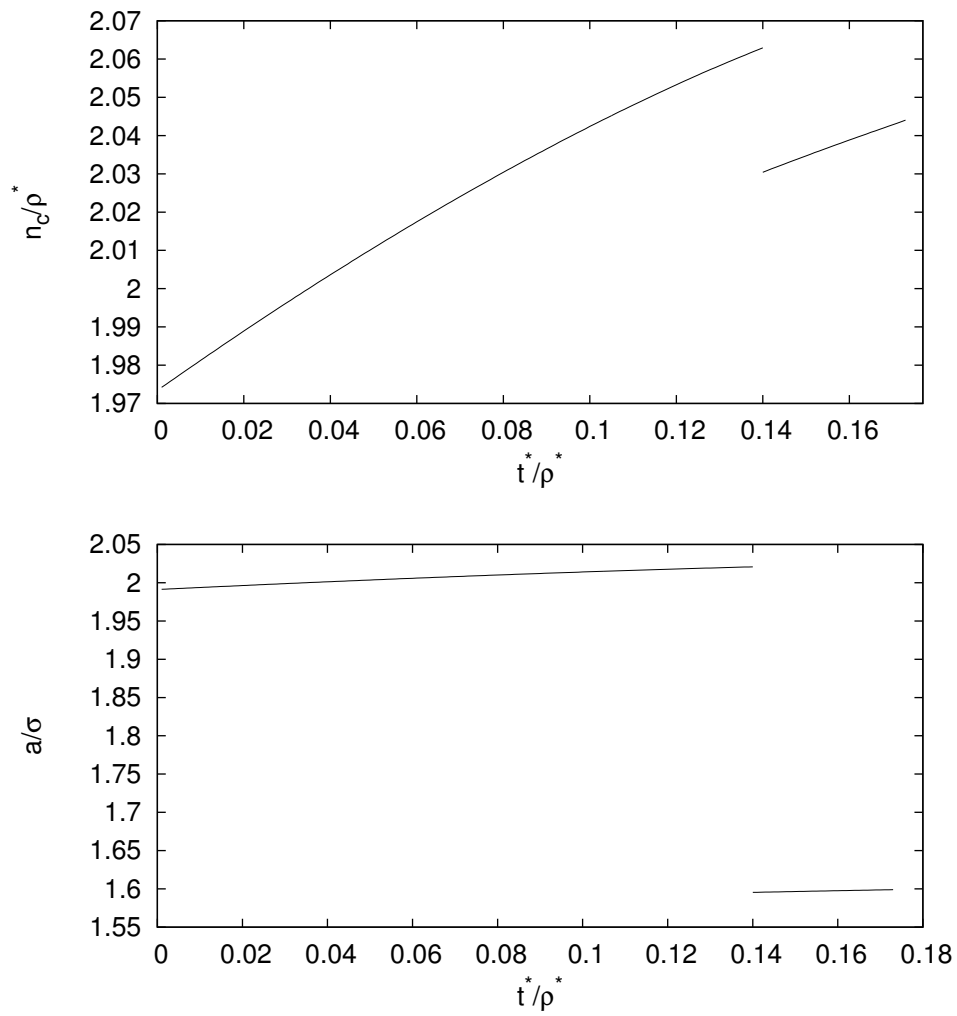


Figure 3.7: Die $\frac{n_c}{\rho^*}(t^*/\rho^*)$ - und $\frac{a}{\sigma}(t^*/\rho^*)$ -Zusammenhänge jeweils für FCC (linker Ast) und BCC (rechter Ast)

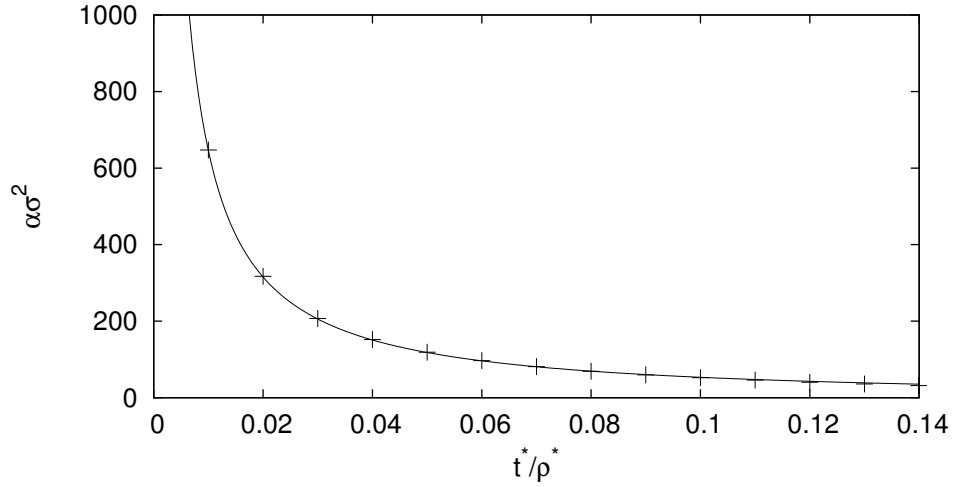


Figure 3.8: $\alpha\sigma^2$ ist das Quadrat der inversen Breite der Gaußverteilungen um die Gitterpunkte, geplottet über die Zustandsgröße $\frac{t^*}{\rho^*}$. Die Punkte sind berechnet, die durchgezogene Linie ein Fit mit einer Funktion $f(x) = (ax + bx^2)^{-1}$

Der Abstand zwischen den Phasen mit ganzzahligem n ist also konstant und beträgt $\tilde{\rho}^* = 0.5067$. Simulationsergebnisse ([7] und [8]) zeigen diese äquidistanten Phasen und darüber hinaus auch noch Koexistenzbereiche, die bei ca $t^* = 0.4$ bis 0.5 verschwinden. Für $t^* = 0$ lassen sich die Koexistenzbereiche mit einer Tangentenkonstruktion berechnen. Dafür ist die Freie Energie pro Volumen nötig, die man einfach dadurch erhält, indem die Freie Energie pro Teilchen $\frac{F_0}{N\epsilon}$ mit der Dichte multipliziert wird. Ein Vergleich mit ([1]) zeigt, dass diese mit der Inneren Energie $\frac{U}{V\epsilon}$ zusammenfällt, falls von $\frac{F_0}{N\epsilon}$ noch $\frac{1}{2}$ subtrahiert wird. Darauf soll nicht weiter eingegangen werden, da es an der Tangentenkonstruktion nichts ändert. Der physikalisch sinnvolle Verlauf der Inneren Energie ist die konvexe Einhüllende der einzelnen Inneren Energien bei verschiedenen n . Die geraden Abschnitte der Einhüllenden, stellen dann die Koexistenzbereiche dar wie in Abb. 3.11 zu sehen. In Abb. 3.12 sieht man schließlich wie die Gitterkonstante in Abhängigkeit der Dichte über vier Koexistenzbereiche hinweg variiert.

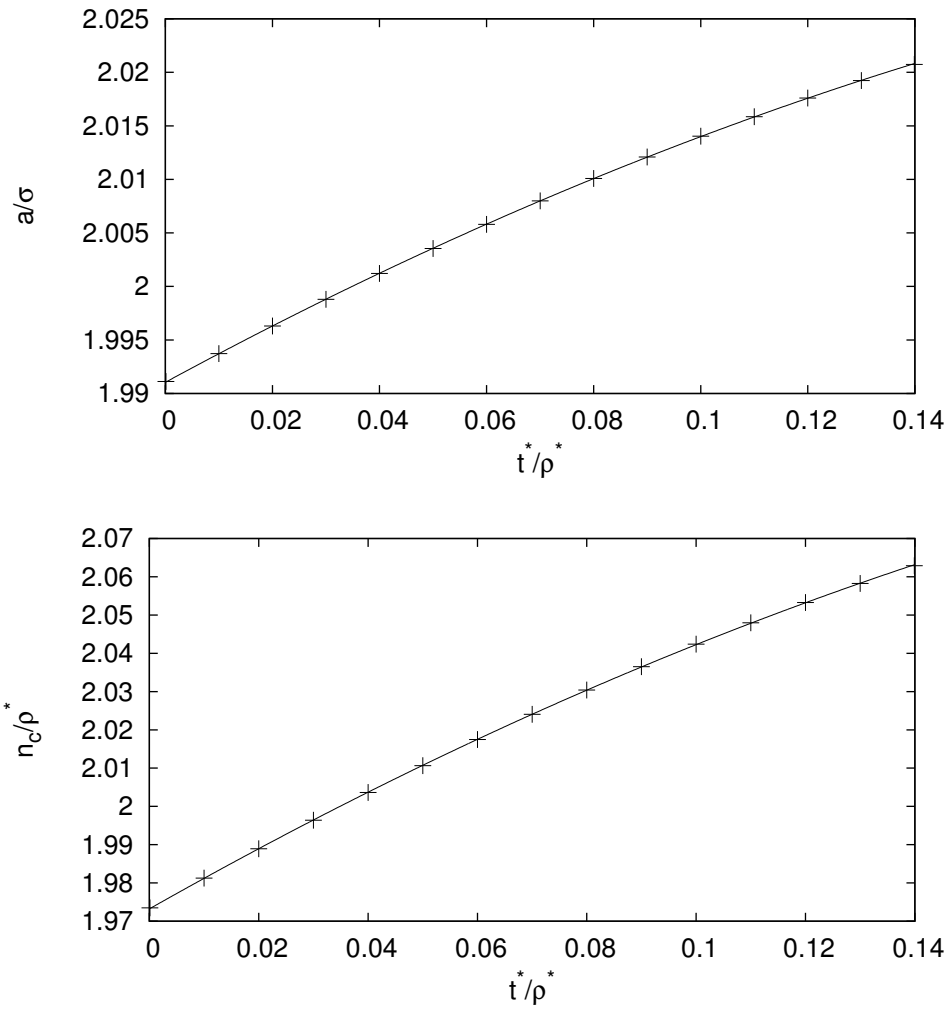


Figure 3.9: Das obere Bild zeigt die dimensionslose Gitterkonstante $\frac{a}{\sigma}$ des FCC-Gitters in Abhängigkeit der Zustandsgröße $\frac{t^*}{\rho^*}$. Die Punkte sind berechnet, die durchgezogene Linie ist ein quadratischer Fit. Das untere Bild zeigt die gleiche Situation für das Verhältnis $\frac{n_c}{\rho^*}$.

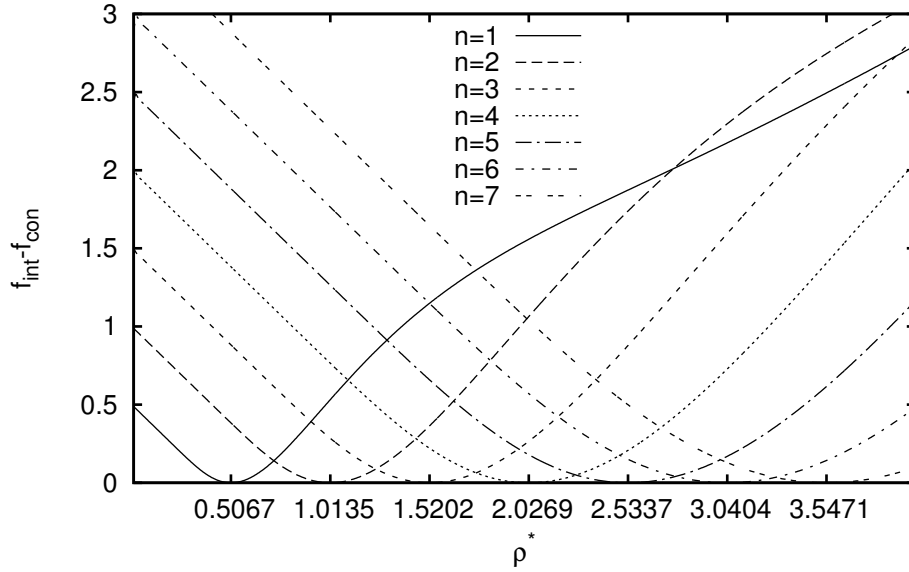


Figure 3.10: Differenz der Freien Energie zwischen festen n_c (f_{int}) und nach DFT optimalen n_c (f_{con}). Die Zahlen auf der ρ^* -Achse geben an, wann die Differenz gleich null ist

3.4 Dispersionrelationen des Festkörpers

Aus der Wellengleichung Gl. (26) in [2] folgt, dass die Eigenwerte der Λ_{ab} -Matrix (Gl.2.79) $m\rho\omega^2$ entsprechen, mit der Masse pro Teilchen m , der Massendichte $m\rho$ und der Frequenz ω . Konkret wird die dimensionslose 3×3 -Matrix $\frac{\sigma^2}{\epsilon\rho}\Lambda_{ab}(\vec{k})$ diagonalisiert, und die Wurzeln der Diagonalelemente stellen die verschiedenen Zweige der Dispersionrelation dar. Bei ausreichend hoher Symmetrie gibt es nur zwei verschiedene Eigenwerte, die sich mit der longitudinalen und der transversalen Schwingung identifizieren lassen. Wird Gl. 2.79 durch ρ^* geteilt, lassen sich die Dispersionsrelationen auf $\frac{t^*}{\rho^*}$ zurückführen, da die neben t^* und ρ^* relevanten Größen α^* und $\frac{n_c}{\rho^*}$ bzw. $\frac{a}{\sigma}$ durch die Minimierung der Freien Energie nur von $\frac{t^*}{\rho^*}$ abhängen. In Abb. 3.13 sind Dispersionrelationen für verschiedene $\frac{t^*}{\rho^*}$ zu sehen. Beiden Achsen wurden mit $\frac{a}{\sigma}$ skaliert, damit die Symmetriepunkte X,K und W aller Dispersionrelationen aufeinanderfallen. Im Fall $t^* = 0$ und somit ganzzahliger Besetzungszahlen kann es zu größeren Variationen der Gitterkonstante kommen. Abb. 3.14 zeigt zwei theoretische Möglichkeiten bei $n = 1$. Die untere Dispersionrelation mit $\rho^* = 0.5$ liegt mitten in der $n = 1$ -Phase (siehe Abb. 3.12), die obere mitten im Phasenkoexistenzbereich $1 \leftrightarrow 2$ und würde bei physikalisch sinnvoller Interpretation des Systems somit gar nicht realisiert werden. In der Richtung ΓK hat die Λ_{ab} -Matrix einen negativen Eigenwert, was auf eine Instabilität hindeutet. Dazu mehr im nächsten Abschnitt. Der Vergleich mit Abb. 5 und 6 aus [3] zeigt volle

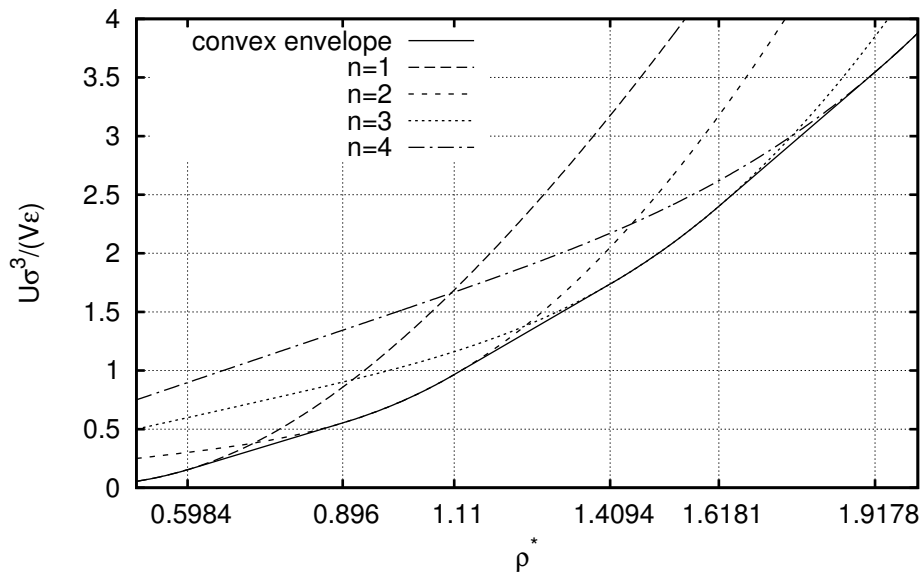


Figure 3.11: Die innere Energie pro Volumen für verschiedene n_c und die konvexe Einhüllende für den physikalisch plausiblen Verlauf. Während der geraden Bereiche der Einhüllenden liegen die Phasenkoexistenzen vor. Der erste Koexistenzbereich liegt bei $0.5984 < \rho^* < 0.896$, der zweite bei $1.11 < \rho^* < 1.4094$ und der dritte bei $1.6181 < \rho^* < 1.9178$.

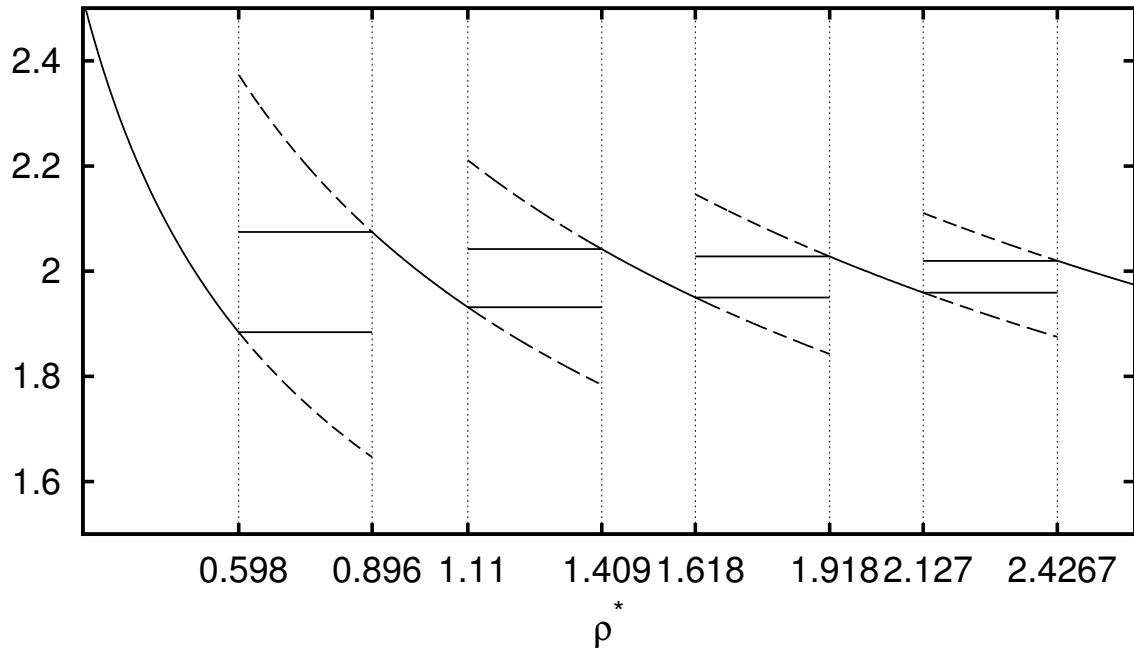


Figure 3.12: Gitterkonstante $\frac{a}{\sigma}$ in Abhängigkeit der Dichte bei $t^* = 0$ für ganzzahlige Besetzungszahlen. Die Bereiche mit nur einer Linie sind reine Phasen mit n_c von eins (links) bis fünf (rechts). In den Zwischenbereichen liegt Phasenkoexistenz vor. Die durchgezogenen Linien geben den physikalisch plausiblen Verlauf an, die gestrichelten Linien die Fortführung der reinen Phasen.

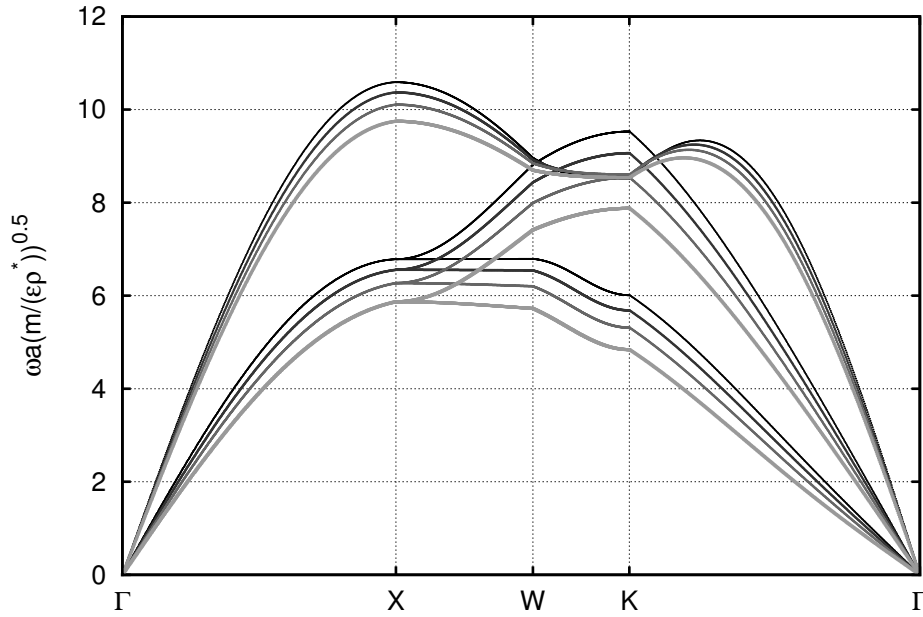


Figure 3.13: Dispersionrelation für verschiedene $\frac{t^*}{\rho^*}$. Von oben nach unten bzw. dunkel zu hell: $\frac{t^*}{\rho^*} = (0.02, 0.06, 0.1, 0.14)$. Normiert wurde auf die Gitterkonstante a .

Übereinstimmung. Zu beachten ist, dass die Dispersionrelationen in [3] zwar über die gleichen Richtungen ($\Gamma \rightarrow X \rightarrow W \rightarrow K \rightarrow \Gamma$) berechnet sind, die Pfadlänge aber nur halb so lang ist (abgesprochen und bestätigt durch C. N. Likos). Die hier verwendete Methode zur Berechnung der Dispersionrelation ist also äquivalent zu der aus [3], ist aber auch bei endlichen Temperaturen und nicht ganzzahligen n_c anwendbar. Ein Vergleich mit Simulationen([4]) in Abb. 3.15 zeigt gute Übereinstimmung, falls die Ergebnisse mit einer Konstanten multipliziert werden. Diese Abweichung muss noch geklärt werden. Abb. 3.16 zeigt zum Vergleich noch Ergebnisse für den BCC-Kristall.

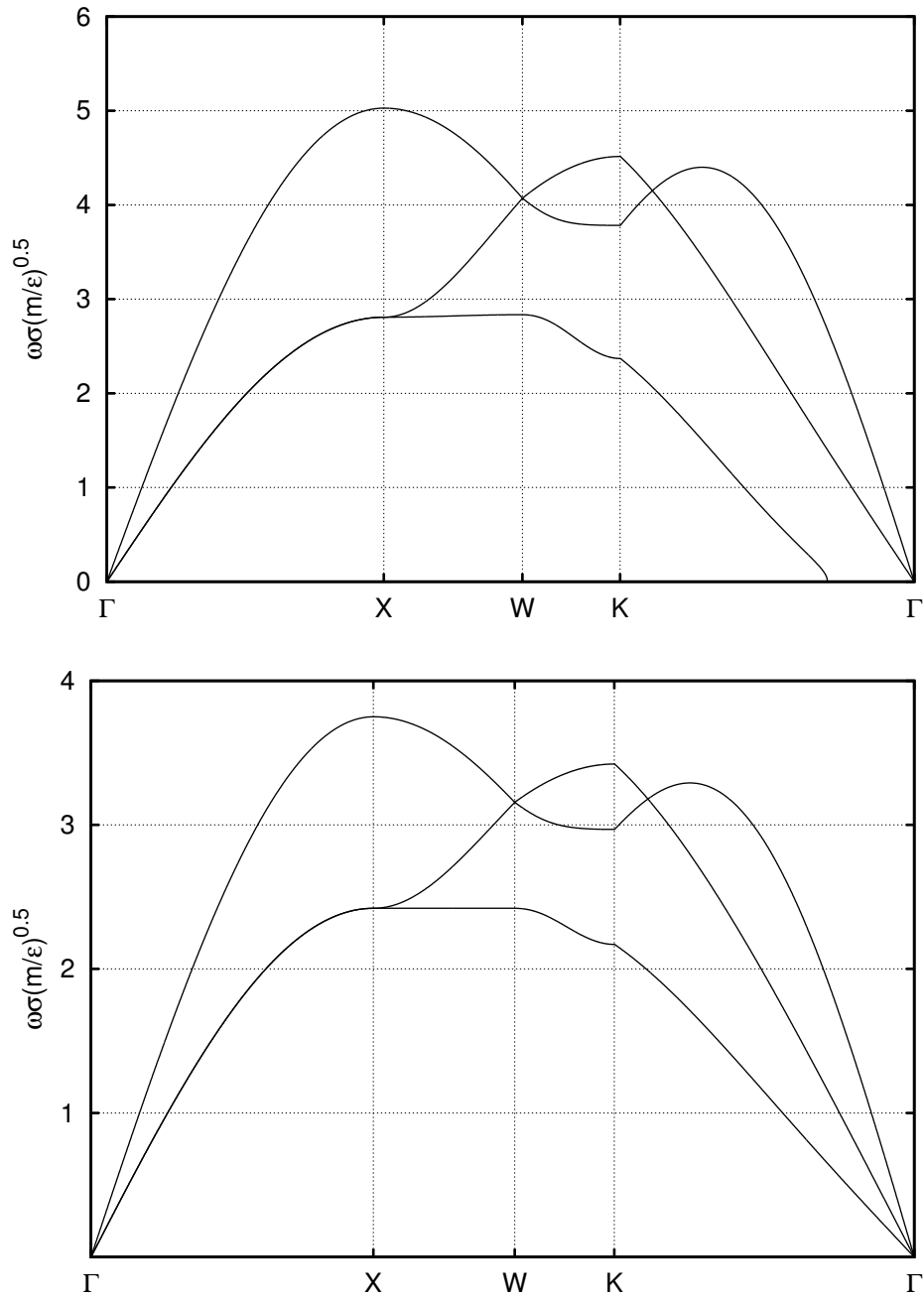


Figure 3.14: Zwei Dispersionrelationen bei $t^* = 0$ ohne DFT-Optimierung. Die Besetzungszahl n_c wurde auf eins gesetzt und $\frac{1}{\alpha\sigma^2}$ auf Null. Oben: $\rho^* = 0.75, \frac{a}{\sigma} = 1.7471$. Im ΓK -Pfad treten bei einem Zweig imaginäre Frequenzen (dargestellt als null) auf. Unten: $\rho^* = 0.5, \frac{a}{\sigma} = 2$

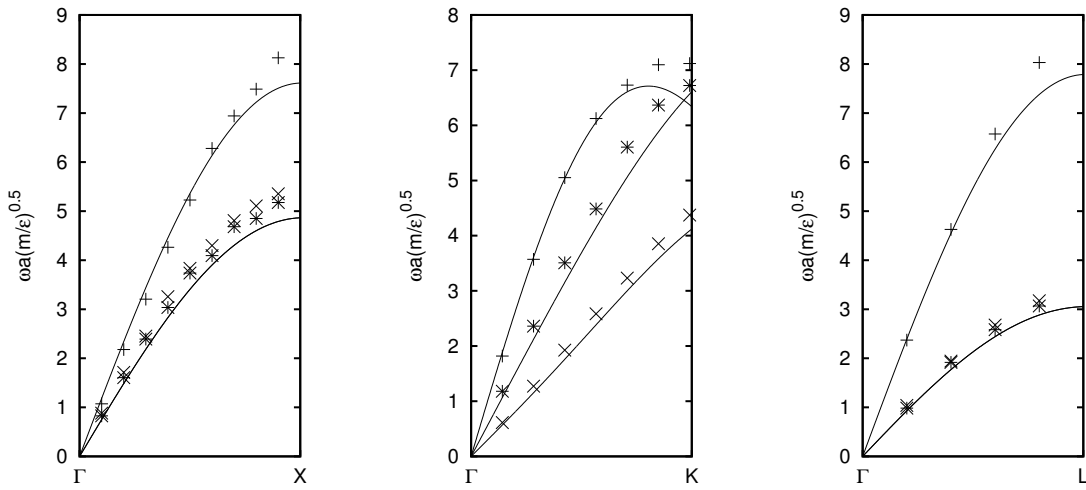


Figure 3.15: Dispersionsrelationen (FCC) bei $t^* = 0.01$ und $\rho^* = 0.51$ für die drei Symmetrierichtungen ΓK ([110]), ΓX ([100]) und ΓL ([111]). Die Punkte sind Simulationsergebnisse, die Kurven berechnet.

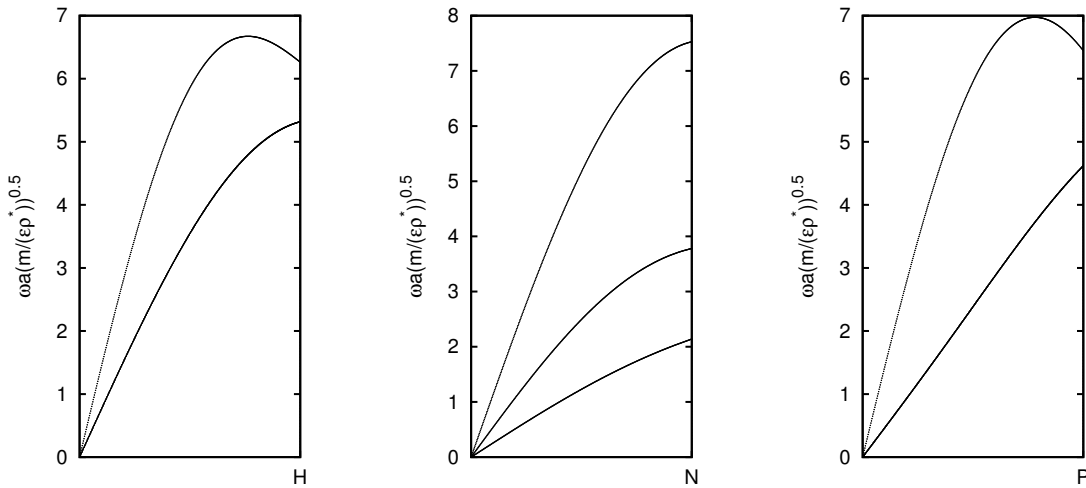


Figure 3.16: Dispersionsrelationen für das BCC-Gitter bei $\frac{t^*}{\rho^*} = 0.15$ für die drei Symmetrierichtungen ΓN ([110]), ΓH ([100]) und ΓP ([111])

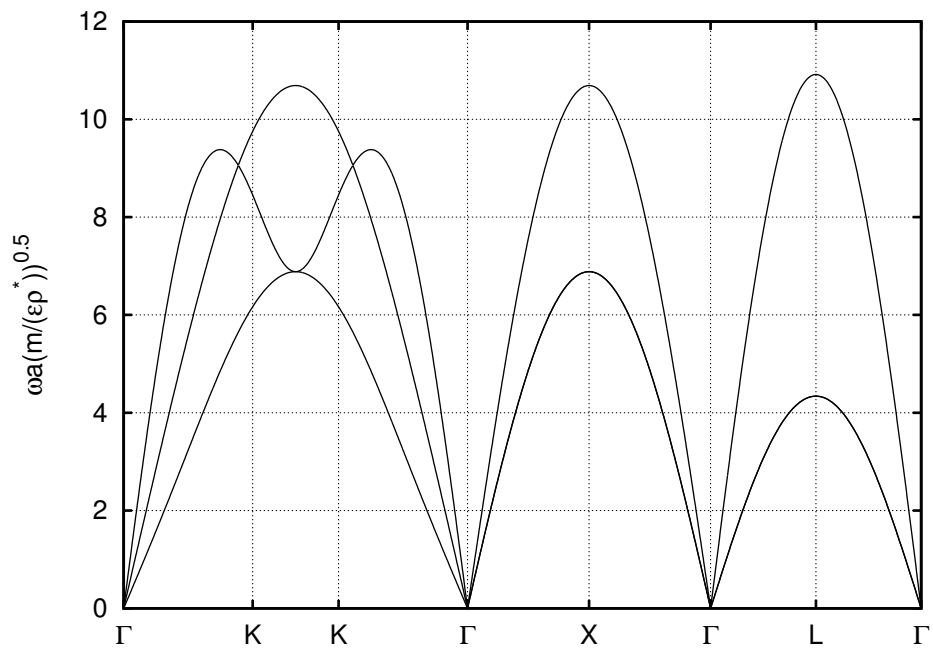


Figure 3.17: Dichteunabhängige Dispersionrelation des FCC-Gitters für $t^* = 0$, normiert auf die Gitterkonstante a . K, X, L sind Punkte hoher Symmetrie des reziproken FCC-Gitters. Der Pfad ΓK entspricht der $[110]$ -, ΓX der $[100]$ - und ΓL der $[111]$ -Richtung.

3.5 Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit in der FCC-Phase

In diesem Abschnitt soll der Blick auf Größen im $q \rightarrow 0$ -Bereich gerichtet werden. Für die Schallgeschwindigkeit(en) wäre dies auch schon leicht aus den Steigungen der Dispersionrelationen bei $q = 0$ möglich. Dies kann durch numerische Differentiation der Dispersionrelation $\omega(\vec{q})$ oder durch die analytischen Näherungen aus Abschnitt 2.3 geschehen, was zum gleichen Ergebnis führt. Durch diese ist die $\Lambda_{ab}(\vec{q})$ -Matrix

$$\Lambda_{ab}(\vec{q}) \approx \lambda_{abcd}q_cq_d + q_a\mu_{bc}q_c + q_b\mu_{ac}q_c + q_aq_b\nu \quad (3.6)$$

Um die Schallgeschwindigkeit für eine Richtung auszurechnen, kann einfach für \vec{q} der zugehörige Einheitsvektor eingesetzt und danach die Eigenwerte berechnet werden. Aus den Wurzeln der durch $m\rho$ geteilten Eigenwerte erhält man die Schallgeschwindigkeiten. In Abb. 3.18 sieht man die longitudinale und transversale Schallgeschwindigkeit für die [100]- und [111]-Richtung, wieder in nur von $\frac{t^*}{\rho^*}$ abhängiger Darstellung. Die Schallgeschwindigkeiten variieren nur leicht bei verschiedenen $\frac{t^*}{\rho^*}$, was ein Blick auf die Steigungen bei $q = 0$ der Dispersionrelationen von Abb. 3.13 nahelegt.

Die isotherme Kompressibilität κ (Gl. 28 aus [6]) mit den Ausdrücken im $q \rightarrow 0$ -Limes ν , μ_{ab} und λ_{abcd} (siehe Theorie, Abschnitt 2.3) lautet

$$\kappa = \frac{1}{\nu} + \frac{\mu_{ab}}{\nu} \left[\lambda_{abcd} - \frac{\mu_{ab}\mu_{cd}}{\nu} \right]^{-1} \frac{\mu_{cd}}{\nu} \quad (3.7)$$

Diese ist das inverse Bulkmodul $\frac{1}{B} = \kappa$. In Abb. 3.19 ist ein Vergleich mit Simulationen ([5], Fig.2) zu sehen, die eine Übereinstimmung von ca. 15% zeigen. Da die Temperaturen nicht nahe null sind, wurden zur Berechnung der Kompressibilität die DFT-Optimalwerte für $\frac{n_c}{\rho^*}$ und α^* benutzt. Interessant ist aber auch der Fall sehr niedriger Temperaturen, da hier die Gitterkonstante stark variiert (siehe Abb. 3.12). In Abb. 3.20 wurde die Kompressibilität über einen größeren Bereich der Gitterkonstanten aufgetragen. Zu sehen sind zwei Divergenzen. Die kleinere bei $\frac{a}{\sigma} \approx 1.75$ wird nicht realisiert wie ein Blick auf Abb. 3.12 bestätigt, da das System sich in einer Phasenkoexistenz befindet. Falls man dies ignorieren würde, würde man ein Dispersionrelation wie in Abb. 3.14 oben erhalten. Die zweite Divergenz dagegen ist für die Besetzungszahl eins bei niedrigen Dichten durchaus möglich. Fig. 1 links aus [7] lässt erkennen, dass die feste Phase mit Besetzungszahl eins bei extrem niedrigen Temperaturen bei der Dichte $\rho^* \approx 0.3$ in die fluide Phase übergeht. Dies entspricht gerade einer Gitterkonstanten von $\frac{a}{\sigma} \approx 2.37$, also der zweiten Divergenz der Kompressibilität bei sehr niedrigen Temperaturen.

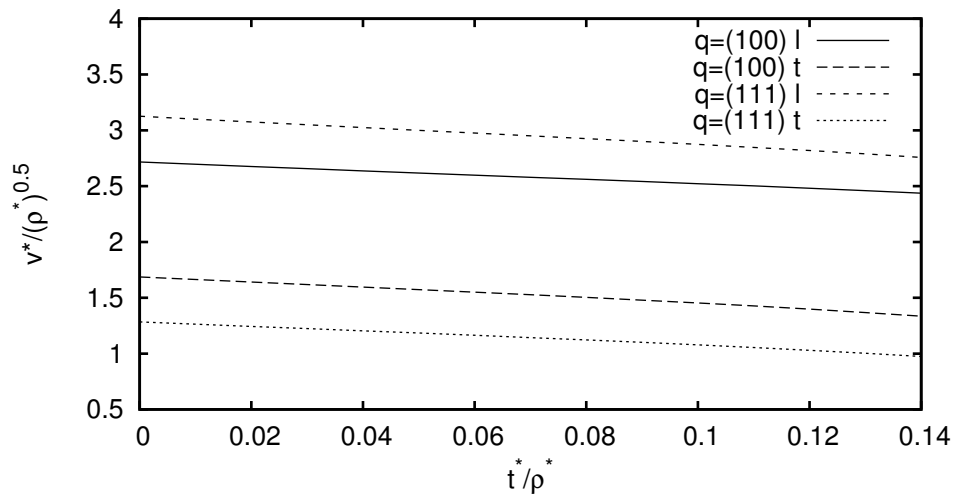


Figure 3.18: Longitudinale (l) und transversale (t) Schallgeschwindigkeit für zwei Symmetrierichtungen. Für die dimensionslose Geschwindigkeit gilt $v^* = \frac{w}{q} \left(\frac{m}{\epsilon}\right)^{0.5}$.

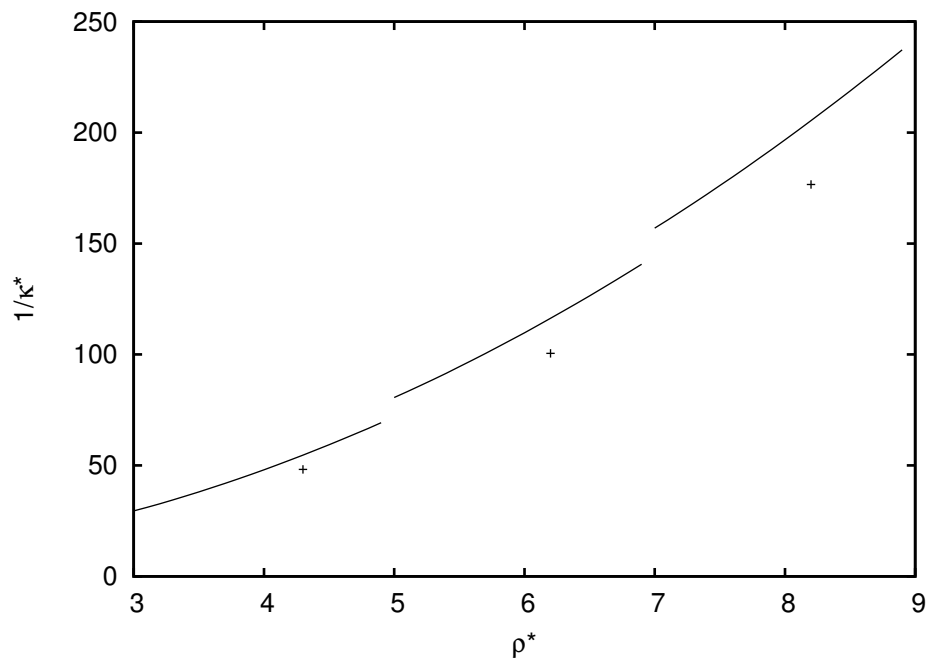


Figure 3.19: Das Bulkmodul $B = \frac{1}{\kappa}$ im Vergleich zur Simulation (Punkte). Die Temperatur ist je nach Bereich verschieden: linker Bereich $t^* = 0.5$, mittlerer Bereich $t^* = 0.8$, rechter Bereich $t^* = 1.1$

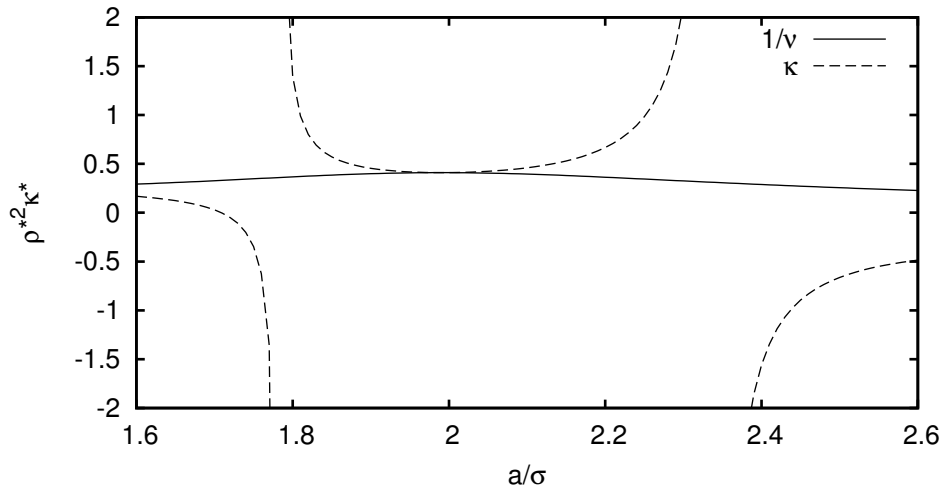


Figure 3.20: Die Kompressibilität bei $t^* = 0$ in Abhängigkeit der Gitterkonstante und ihr dominierender Anteil $\frac{1}{\nu}$

3.6 Übergang von der ganzzahligen zur kontinuierlichen Besetzungszahl

Vergleiche der Ausdrücke zur Fluktuation der Freien Energie in Gl. 5 aus [5] und Gl.A15 aus [6] legen die Beziehungen $\delta c = \rho_l \Delta n_c$ (Mit Der Dichte der der Gitterplätze ρ_l) und $\frac{\nu}{2\rho} = c_{11}$ (c_{11} dortige Notation) nahe. Letzteres deckt sich nach [5] mit ca. 10% Genauigkeit. $\langle \delta c \delta c \rangle$ ist analog $\langle \delta n \delta n \rangle$ in [6] hergeleitet.

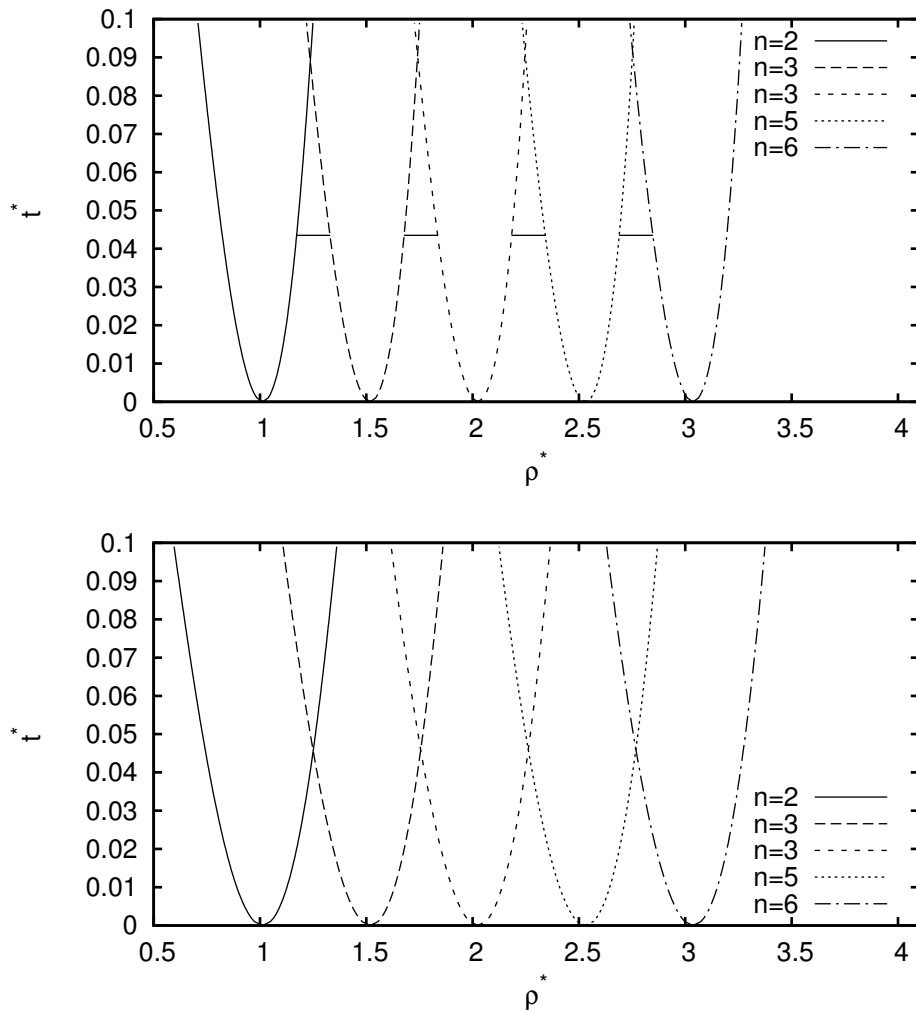


Figure 3.21: Zwei mögliche Übergänge vom System mit ganzzahliger Besetzungszahl bei $t = 0$ zu kontinuierlichen Besetzungszahlen bei $t > 0$. Oben: Die Bedingung der einzelnen Parabeln ist $n_c = n + \Delta n_c(\rho^*, t^*)$, wobei n_c der nach DFT optimale Wert an einem Punkt (ρ^*, t^*) , n der ganzzahlige Wert bei $t = 0$ und $\Delta n_c(\rho^*, t^*)$ aus der Defektfluktuation abgeleitet ist. Die horizontalen Linien geben die simulierten Breiten nahe des kritischen Punktes an. Unten: Die Bedingung der einzelnen Parabeln ist $n_c = n + \sqrt{2}\Delta n_c(\rho^*, t^*)$. n stellt somit den Erwartungswert einer Normalverteilung und $\langle \Delta n_c \Delta n_c \rangle$ deren Varianz dar.

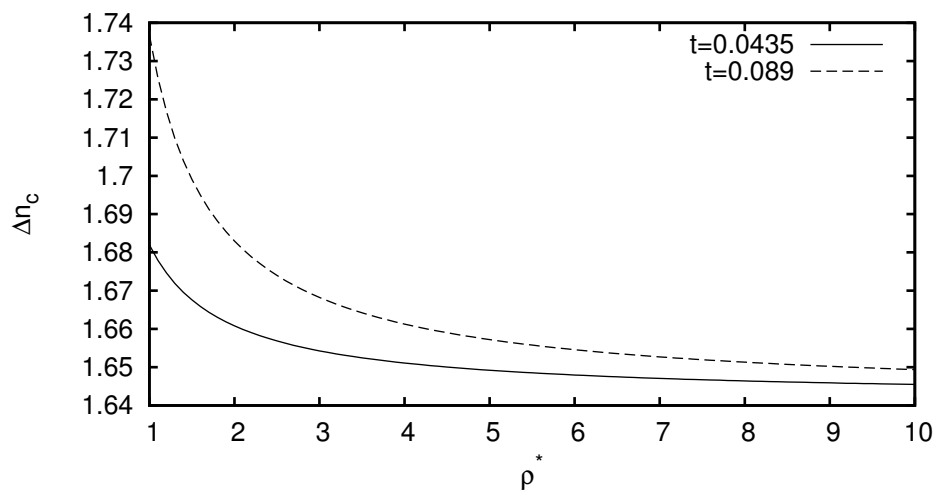


Figure 3.22: Die Fluktuation der Besetzungszahl Δn_c bei zwei Temperaturen in Abhängigkeit von ρ^*

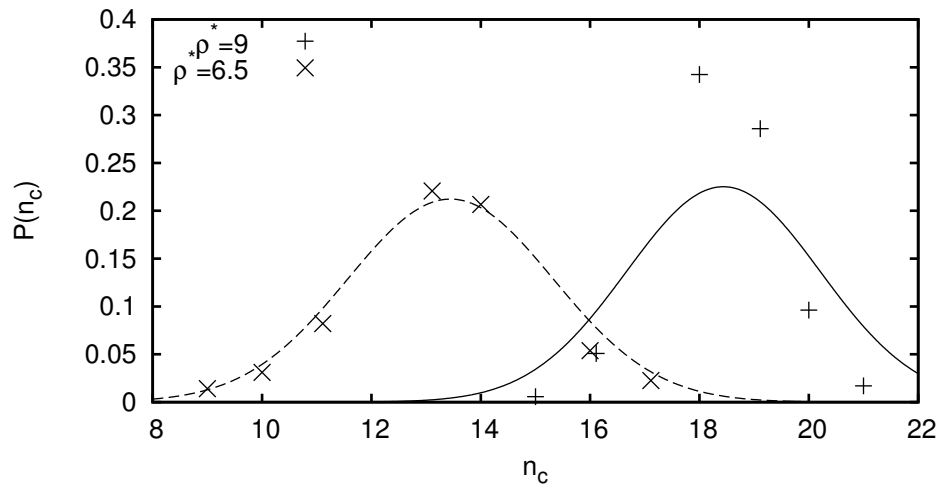
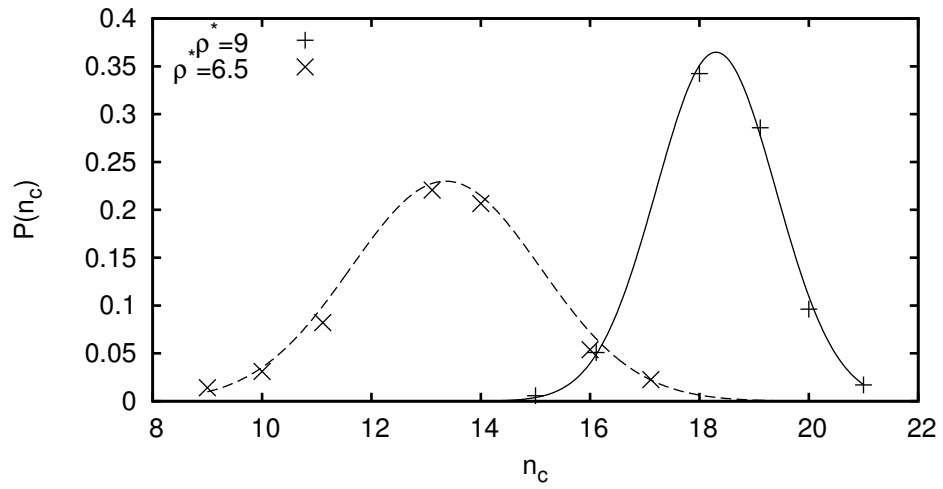


Figure 3.23: Verteilung der Besetzungszahlen n_c . Die Punkte sind Simulationsergebnisse für zwei Dichten bei $t^* = 1$. Oben: Die Kurven sind gefittete Normalverteilungen mit den Breiten $\Delta n_c = 1.73475$ für $\rho^* = 6.5$ und $\Delta n_c = 1.09372$ für $\rho^* = 9$. Unten: Die Kurven sind Normalverteilungen mit den aus der Defektfluktuation berechneten Δn_c .

4 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Eigenschaften eines Modells für einen Clusterkristall betrachtet. Die wesentlichen Punkte des Modells sind das GEM-4-Paarpotential

$$\tilde{\Phi}(r) = \epsilon e^{-\left(\frac{r}{\sigma}\right)^4} \quad (4.1)$$

mit dem Abstand r , der Reichweite des Potentials σ und der maximalen Energie ϵ und dem Ansatz für die Teilchendichte

$$n(\vec{r}) = n_c \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\vec{R}} e^{-\alpha(\vec{r}-\vec{R})^2} \quad (4.2)$$

mit der mittleren Besetzungszahl pro Gitterplatz n_c , den Gittervektoren \vec{R} und dem Quadrat der inversen Breite der Dichteverteilung um einen Gitterplatz α .

Durch die numerische Minimierung der Freien Energie sollten die optimalen Werte für n_c und α gefunden werden. Davor wurde aber erst das allgemeine Verhalten der Freien Energie betrachtet. Da im Ausdruck für die Freie Energie die Fouriertransformierte des GEM-4-Potentials vorkommt, war dies das Thema des ersten Abschnitts 3.1. Die Fouriertransformierte zeigte ein klares Minimum bei $q\sigma \approx 5.5$, was zur Vermutung führte, dass der Abstand der nächsten Nachbarn im reziproken Raum möglichst diesen Betrag annimmt. Dies hatte zur Folge, dass die Gitterkonstante weitgehend unveränderlich ist. Steigende Dichten erreicht das System somit über steigende Besetzungszahlen pro Gitterplatz.

In Abschnitt 3.2 wurde die Freie Energie genauer betrachtet, indem verschiedene Parameter fixiert und andere variiert wurden. Das machte plausibel warum trotz klarem Minimum der Fouriertransformierten des Potentials die Gitterkonstante nicht vollkommen konstant ist. Der Wert von α ist stark temperaturabhängig. Da dieser die Gewichtung der Beiträge der Nachbargenerationen im reziproken Raum zur Freien Energie beeinflusst, führt dies zu kleinen Veränderungen der Gitterkonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen und Dichten.

In Abschnitt 3.3 sollten die Phasenübergänge gefunden und die Optimalwerte numerisch berechnet werden. Eine enorme Vereinfachung ergab sich durch die Herleitung der Freien Energie in Abschnitt 2.1, indem die Differenz der Freien Energie der festen Phase mit der Freien Energie des Fluids betrachtet und durch die dimensionslose Dichte ρ^* geteilt wurde:

$$\tilde{f}\left(\frac{n_c}{\rho^*}, \alpha^*, \frac{t^*}{\rho^*}\right) = \frac{\Delta f}{\rho^*} = \frac{t^*}{\rho^*} \left(\ln \frac{n_c}{\rho^*} + \frac{3}{2} \ln \alpha^* - \frac{3}{2} \ln \pi - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{K} \neq 0} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} \Phi_{\vec{K}} \quad (4.3)$$

Damit war das Problem auf eine thermodynamische Zustandsgröße $\frac{t^*}{\rho^*}$ reduziert und die Minimierung erfolgte nach den dimensionslosen Variablen $\frac{n_c}{\rho^*}$ und α^* , wobei sich $\frac{n_c}{\rho^*}$ in die Gitterkonstante umrechnen lässt. Die Ergebnisse für die Phasenübergänge und Optimalwerte deckten sich mit vergleichbaren DFT-Rechnungen ([10]), nur der Wert des Phasenübergangs von der BCC zur FCC-Phase wich stark von Simulationsergebnissen ab, was sich aber leicht durch die sehr kleinen Unterschiede in den Werten der Freien Energie erklären ließ.

In Abschnitt 3.3.2 wurde der Bereich sehr tiefer Temperaturen betrachtet, in dem keine Sprünge der Teilchen zwischen den Gitterplätzen möglich sind. Deswegen muss die Besetzungszahl dort ganzzahlig sein. Der Vergleich der verschiedenen Freien Energien mit ganzzahligen Besetzungszahlen zeigte die Bereiche reiner Phasen mit ganzzahligen Besetzungszahlen und jeweils Phasenkoexistenzbereiche dazwischen.

In Abschnitt 3.4 wurden schließlich mehrere Dispersionsrelationen berechnet. Dafür wurden die Eigenwerte der Λ_{ab} -Matrix benötigt, die Teil einer Wellengleichung (Gl. (26) aus [2]) ist. Durch die Division durch die dimensionslose Teilchendichte ρ^* hängt Gl. 2.79 wieder nur von $\frac{t^*}{\rho^*}$ ab:

$$\frac{\sigma^2}{\epsilon\rho\rho^*}\Lambda_{ab}(\vec{k}) = k_a k_b \frac{t^*}{\rho^*} + \sum_{\vec{K}} e^{-\frac{K^2}{2\alpha^*}} [(k_a K_b + k_b K_a + K_a K_b)(\Phi_{|\vec{K}+\vec{k}|} + \Phi_K) + k_a k_b \Phi_{|\vec{K}+\vec{k}|}] \quad (4.4)$$

Die Berechnung der Dispersionsrelationen funktioniert damit sowohl bei sehr niedrigen, als auch hohen Temperaturen. Vergleichsmöglichkeiten existieren bisher leider nur bei niedrigen Temperaturen. Dort ist vor allem die Übereinstimmung bei $t^* = 0$ mit [3] bemerkenswert. Simulationen für höhere Werte der Temperatur und Teilchendichte könnten auch zeigen, ob die Dispersionsrelationen bei gleichem $\frac{t^*}{\rho^*}$ so einfach ineinander überführbar sind.

In Abschnitt 3.5 wurden die Schallgeschwindigkeiten für zwei Ausbreitungsrichtungen und die isotherme Kompressibilität sowohl für höhere als auch sehr niedrige Temperaturen berechnet. Während die Schallgeschwindigkeiten die Richtigkeit der Näherungen aus Abschnitt 2.3 bestätigten, konnten die Kompressibilitäten auch Vergleiche mit anderen Arbeiten liefern und dies auch im Bereich hoher Temperaturen, was mit den Dispersionsrelationen bisher noch nicht möglich ist. Die Übereinstimmung mit den simulierten Bulkmodellen ist nicht perfekt, aber durchaus erkennbar. Die Kompressibilität bei sehr tiefer Temperatur zeigte zwei Divergenzen, wobei eine eher hypothetischer Natur ist. Die andere liefert aber einen Hinweis auf einen Bereich, der mit der hier verwendeten Dichtefunktionaltheorie nicht zugänglich ist, nämlich der sehr niedriger Temperaturen und Teilchendichten.

In Abschnitt 3.6 sollte im Grunde gezeigt werden, wie sich mit den hier genutzten Methoden Aussagen über den Übergangsbereich zwischen ganzzahligen und kontinuierlichen (mittleren) Besetzungszahlen treffen lassen. Durch die Tangentenkonstruktion lassen sich bei Temperatur $t^* = 0$ die Koexistenzbereiche der verschiedenen ganzzahligen Phasen berechnen, bei Temperaturen über ca. $t^* \gtrsim 0.1$ verschwinden die Koexistenzbere-

iche und es lässt sich einfach mit kontinuierlichen Besetzungszahlen rechnen. Durch die Verknüpfung der Defektfluktuation mit der Fluktuation der Besetzungszahl ergeben sich aber Hinweise darauf wie der Übergang stattfinden könnte. Auch für die Tatsache, dass die kritischen Temperaturen bei denen die Koexistenzbereiche verschwinden weitgehend konstant ist, lässt sich im Ausdruck für die Fluktuation der Besetzungszahl wiederfinden: Die Abhängigkeit von der Teilchendichte ist schwach, vor allem bei hohen Dichten.

5 Danksagung

Zu aller erst will ich meinen Eltern Georg und Martina Häring für den jahrelangen Rückhalt und die große Geduld danken, ebenso meiner Großmutter Frida Häring, die mich immer unterstützte. Ohne sie alle wäre mein Studium schlichtweg unmöglich gewesen.

Desweiteren gilt mein Dank allgemein der Universität Konstanz und speziell dem Fachbereich Physik, wo ich stets offene Türen und, wenn nötig, auch ein offenes Ohr gefunden habe.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Fuchs, der meine Neugierde für die Statistische Physik geweckt hat, mir immer ausgezeichnet weiterhelfen konnte und mir eine zweite Chance gegeben hat als es wichtig war. Für die besondere Unterstützung während der Diplomarbeitszeit danke ich Marianne Griesser, Fabian Weyßer und Tadeus Ras.

Es waren schwere Jahre für mich, die aber mit all der Hilfe trotzdem ihre schönen und interessanten Seiten hatten, auch wenn ich im Endeffekt nicht fähig war alles zu Papier zu bringen, was ich wollte und sollte.

Zum Schluss natürlich noch einen herzlichen Dank an meine P947-Zimmergenossen, besonders meiner Zimmergenossin Rabea Seyboldt für alle lustigen Momente und schließlich an die ganzen Leuten auf P9.