

**Teoria funkcjonału gęstości
dla monowarstw zaadsorbowanych
na podłożu krystalicznym**

Łukasz Dębowski

praca magisterska pod opieką
prof. dr. hab. Marka Napiórkowskiego

Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Warszawa 1999

Spis treści

| | |
|--|-----------|
| Wstęp | 5 |
| 1 Proste przemiany fazowe | 7 |
| 1.1 Potencjał międzycząsteczkowy a przemiany fazowe | 7 |
| 1.2 Możliwości teoretycznego opisu przemian fazowych | 10 |
| 1.3 Topnienie w układach 3-wymiarowych | 11 |
| 1.4 Prosta teoria topnienia powierzchniowego | 12 |
| 1.5 Teorie topnienia układów 2-wymiarowych | 14 |
| 1.6 Układy 2-wymiarowe wyidealizowane | 17 |
| 1.7 Układy 2-wymiarowe na podłożu krystalicznym | 18 |
| 1.8 Topnienie krawędziowe | 19 |
| 2 Teoria funkcjonału gęstości | 21 |
| 2.1 Zasada wariacyjna | 21 |
| 2.2 Funkcje korelacji gęstość-gęstość | 24 |
| 2.3 Przybliżanie bezpośredniej funkcji korelacji | 25 |
| 2.4 Dyskusja metod przybliżania funkcjonału gęstości | 26 |
| 2.5 Przybliżenia nieperturbacyjne | 28 |
| 2.6 Rozwinięcie w potencjale międzycząsteczkowym | 30 |
| 2.7 Powierzchnie rozdziału faz | 31 |
| 3 Obliczenia i wyniki | 35 |
| 3.1 Uwagi wstępne | 35 |
| 3.2 Model gęstości i potencjału zewnętrznego | 35 |
| 3.3 Całka z potencjałem zewnętrznym | 37 |
| 3.4 Wartości fizyczne i parametry bezwymiarowe | 38 |
| 3.5 Funkcjonał gęstości gazu doskonałego | 39 |
| 3.6 Sploty z funkcjami sferycznie symetrycznymi | 41 |
| 3.7 Funkcjonał gęstości układu oddziałującego | 44 |
| 3.8 Wyznaczanie diagramu fazowego | 47 |
| 3.9 Dyskusja wyników | 49 |
| Podsumowanie | 60 |
| Podziękowania | 61 |
| A Funkcjonalny szereg Taylora i rozwinięcie gradientowe | 63 |
| A.1 Funkcjonalny szereg Taylora | 64 |
| A.2 Rozwinięcie gradientowe | 64 |

| | | |
|---|---|----|
| B | Termodynamika płynu twardych hipersfer | 67 |
| C | Przybliżenie podwójnej gęstości ważonej | 69 |
| D | Przybliżenia potencjału Lennarda-Jonesa | 73 |
| | Spis literatury | 75 |

Wstęp

Celem niniejszej pracy magisterskiej jest przedstawienie ogólnych metod teorii funkcjonału gęstości oraz zastosowanie tych metod do szczególnego przypadku monowarstw zaadsorbowanych na powierzchni krystalicznej.

Teoria funkcjonału gęstości stanowi uznane narzędzie mechaniki statystycznej, pozwalające na przybliżone odtwarzanie równowagowej termodynamiki układów niezdyskretyzowanych (tzn. nie będących modelami sieciowymi) wprost z informacji odnośnie postaci oddziaływań międzycząsteczkowych w tych układach.

Układy monowarstw, do których będę stosował teorię funkcjonału gęstości, to zaadsorbowane na podłożu krystalicznym układy o grubości mniejszej bądź równej grubości jednocząsteczkowej warstwy adsorbatu. Można przyjąć, że w takich układach cząsteczki adsorbatu uwięzione na powierzchni kryształu mogą poruszać się swobodnie tylko w dwóch wymiarach. Doświadczalne badanie układów monowarstw stanowi zatem cenne źródło informacji o termodynamice układów dwuwymiarowych.

Układ mojej pracy jest następujący: W pierwszej części rozdziału 1 pokrótce omawiam fenomenologię prostych przemian fazowych: skraplania, parowania, zamarzania i topnienia. Uwagę koncentruję zwłaszcza na procesach prowadzących do spontanicznego wytworzenia oraz zniszczenia sieci krystalicznej. W dalszych częściach rozdziału 1 stopniowo przechodzę do problematyki przemian fazowych w układach dwuwymiarowych. Omawiam teorię KTHNY oraz liczne kontrowersje teoretyczne w literaturze odnośnie przebiegu topnienia w układach dwuwymiarowych. Na końcu rozdziału dyskutuję doświadczenia wykonane na układach monowarstw na podłożu krystalicznym.

W rozdziale 2 przedstawiam podstawowe elementy teorii funkcjonału gęstości: zasadę wariacyjną, pojęcie całkowitej oraz bezpośredniej funkcji korelacji, perturbacyjne i nieperturbacyjne metody przybliżania funkcjonału gęstości. Przedstawienia teorii funkcjonału gęstości dokonuję dla układów cząsteczek identycznych o dowolnym wymiarze. Pomijam teorię funkcjonału gęstości dla mieszanin. Omówienie ogólnych metod perturbacyjnego przybliżania funkcjonałów, abstrahujące od fizycznego znaczenia, umieściłem w dodatku A.

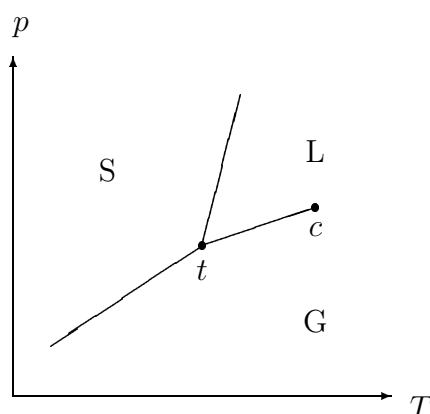
Rozdział 3 w całości poświęcony jest moim własnym obliczeniom. W rozdziale tym przy pomocy metod opisanych w rozdziale 2 wyznaczam diagramy fazowe dla prostego modelu monowarstwy zaadsorbowanej na podłożu krystalicznym. Diagramy fazowe wyznaczam w zależności od parametrów oddziaływań międzycząsteczkowych dla kilku różnych wartości tych parametrów, częściowo motywowanych doświadczalnie.

Rozdział 1

Proste przemiany fazowe

1.1 Potencjał międzycząsteczkowy a przemiany fazowe

Typowy diagram fazowy dla faz o dużej objętości (pomijam przemiany fazowe powierzchniowe) wygląda jak na rysunku 1.1.

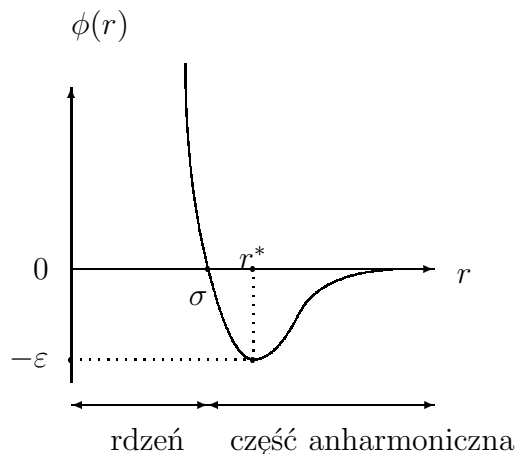


Rysunek 1.1: Typowy diagram fazowy (rysunek schematyczny). Objaśnienia: p – ciśnienie, T – temperatura, S – ciało stałe, L – ciecz, G – gaz, t – punkt potrójny, c – punkt krytyczny

Co rozumiem przez typowy diagram fazowy? Za typowy uznaję tutaj diagram, jaki dostaje się dla trójwymiarowej substancji, która na poziomie mikroskopowym składa się z identycznych, klasycznych cząsteczek oddziałujących za pośrednictwem dwucząsteczkowego, sferycznie symetrycznego potencjału $\phi(r)$. Jakościowy wykres potencjału $\phi(r)$ przedstawia rysunek 1.2.

W naturze źródłem efektywnego potencjału $\phi(r)$ są (dla cząsteczek niepolarnych i obojętnych) oddziaływania pomiędzy fluktuującymi wokół zera momentami dipolowymi cząsteczek. Po uśrednieniu, dla odległości $r > r^*$ przeważa kulombowskie przyciąganie, zaś dla $r < r^*$ przeważa kulombowskie odpychanie. Dobrym modelem tego potencjału, stosującym się najlepiej dla gazów szlachetnych, jest potencjał Lennarda-Jonesa:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad r_{LJ}^* = \sqrt[6]{2}\sigma_{LJ}. \quad (1.1)$$



Rysunek 1.2: Typowy potencjał międzycząsteczkowy (rysunek schematyczny). Objaśnienia: r – odległość między cząsteczkami

Zanim przejdę do omawiania zjawisk występujących na diagramie fazowym z rysunku 1.1, krótko wspomnę o bogactwie obserwowanych przemian fazowych, którego nakreślony powyżej model potencjału $\phi(r)$ nie obejmuje. Zjawiska pominięte w tym modelu to nie tylko efekty kwantowe, takie jak np. spontaniczna magnetyzacja bądź nadciekłość. Założenie dwucząsteczkowego sferycznie symetrycznego potencjału oddziaływania pomiędzy identycznymi cząsteczkami pomija także liczne efekty klasyczne. Mogą to być zjawiska związane z tym, że cząsteczki są niesferyczne (np. występowanie faz nematycznych), bądź też z tym, że cząsteczki nie są identyczne, tzn. układ składa się z wielu składników (np. występowanie faz bogatszych w określone składniki).

Wróćmy do rysunku 1.1. Widać na nim dwa typy faz. Pierwszy typ to fazy płynne (ciecz lub gaz). Drugi typ to fazy krystaliczne (fazy stałe). Fazy płynne charakteryzują się tym, że lokalny rozkład gęstości $\rho(\mathbf{r}) = \rho_m$ jest w nich jednorodny. Jedynym parametrem, którym mogą różnić się rozkłady gęstości dwóch współistniejących faz płynnych jest gęstość średnia ρ_m . Jeżeli będziemy się przesuwać wzdłuż krzywej współistnienia dwóch faz płynnych, w miarę wzrostu temperatury będzie zmniejszała się różnica ich gęstości średnich. W punkcie krytycznym dla skończonej temperatury krytycznej T_c różnica gęstości zniknie. Powyżej temperatury krytycznej fazy płynne są nierozróżnialne. Poprzez ciągłą zmianę parametrów stanu można przejść od fazy ciekłej do fazy gazowej nie natrafiając po drodze na żadną przemianę fazową.

Bez przemiany fazowej nie można przejść od fazy płynnej do krystalicznej. Dzieje się tak z powodu istotnej różnicy jakościowej pomiędzy tymi typami faz. W fazach krystalicznych lokalny rozkład gęstości jest silnie niejednorodny: $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_m$, gdzie ρ_m – gęstość średnia. Gdyby pominąć występujące w równowagowych kryształach defekty sieci, otrzymałoby się obraz ciała stałego, w którym gęstość jest silnie skupiona wokół węzłów regularnej sieci krystalograficznej. Należy zdawać sobie sprawę z tego, że tak samo, jak mogą istnieć różne fazy płynne, mogą istnieć także różne fazy stałe. Różne współistniejące fazy stałe mogą różnić się nie tylko średnią gęstością, ale także stałą sieci, skupieniem gęstości wokół węzłów sieci oraz układem krystalograficznym. Część diagramu fazowego obejmująca fazy stałe może być bardzo skomplikowana.

Wiadomo, że przemiany fazowe nie występują w gazie doskonałym, który składa się z cząsteczek nieoddziałujących. Skoro to niezerowy potencjał międzycząsteczkowy jest odpowiedzialny za istnienie przemian fazowych, czy można określić, które części potencjału

$\phi(r)$ odpowiadają za jakie przemiany fazowe? Wiele rozjaśniło w tej materii odtworzenie diagramu fazowego dla płynu twardych kul o skończonej średnicy. Płyn twardych kul o średnicy σ_{HS} to wyidealizowany 3-wymiarowy układ cząsteczek oddziałujących potencjałem $\phi_{HS}(r)$ postaci:

$$\phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma_{HS}, \\ 0, & r > \sigma_{HS}. \end{cases} \quad (1.2)$$

Potencjał twardych kul składa się wyłącznie z odpychającego rdzenia. Dla układu twardych kul część konfiguracyjna sumy statystycznej nie zależy od temperatury. Powoduje to, że także diagram fazowy nie zależy od temperatury. To, która faza będzie stabilna, zależy wyłącznie od średniego ułamka upakowania η_m . Dla układu 3-wymiarowych twardych kul η_m zdefiniowane jest wzorem (zob. (B.1)):

$$\eta_m = \frac{\pi\sigma_{HS}^3}{6}\rho_m. \quad (1.3)$$

Okazuje się, że na diagramie fazowym twardych kul występują wyłącznie niezróżnicowana na gaz i ciecz faza płynna (dla $\eta_m < 0.49$) oraz faza krystaliczna (dla $\eta_m > 0.54$) [CA85, CB86]. Spontaniczne porządkowanie się cząsteczek w ciele stałym jest spowodowane bezpośrednio tym, że dla dostatecznie dużej gęstości średniej nieprzenikających się twardych kul ilość konfiguracji regularnych staje się większa od ilości konfiguracji nieregularnych. Cząsteczki, próbując rozmieścić się bezładnie w ustalonej objętości, nawzajem się blokują. Zamarzanie płynu twardych kul nie jest zjawiskiem kwantowym, lecz najzupełniej klasycznym przejawem istnienia objętości wyłączonej z układu, który można zaobserwować w symulacjach numerycznych [CA85, LS92, Jas99].

Wprowadzenie do potencjału $\phi(r)$ części przyciągającej powoduje pojawienie się różniczenia pomiędzy ciekłą a gazową fazą płynną. Dla potencjału $\phi(r)$ z rysunku 1.2 otrzymuje się, że średnia odległość pomiędzy cząsteczkami dla fazy ciekłej i stałej jest rzędu r^* . Wydawać by się zatem mogło, że za powstawanie zarówno fazy ciekłej jak i stałej odpowiada głównie nie odpychający rdzeń potencjału $\phi(r) > 0$, lecz część anharmoniczna $\phi(r) < 0$. Na przekór takiemu naiwnemu rozumowaniu chemicy fizyczni doszukali się interesujących analogii pomiędzy zamarzaniem płynu twardych kul a zamarzaniem płynu cząstek, w którym $\phi(r)$ oprócz odpychającego rdzenia ma także niezerową część przyciągającą.

W 1967 roku Barker i Henderson [BH67] podali wzór na efektywną średnicę $\sigma_{HS}(T)$ twardej kuli dla dowolnego potencjału $\phi(r)$:

$$\sigma_{HS}(T) = \int_0^\sigma dr \{1 - \exp[-\phi(r)/k_B T]\}, \quad \phi(\sigma) = 0. \quad (1.4)$$

Dla małych gęstości termodynamika płynu z potencjałem $\phi(r)$ jest identyczna z termodynamiką płynu twardych kul o średnicy $\sigma_{HS}(T)$. O dziwo, przybliżenie płynu z potencjałem $\phi(r)$ przy pomocy płynu twardych kul o średnicy $\sigma_{HS}(T)$ dosyć dobrze przewiduje także gęstość fazy ciekłej, przy której następuje jej zamarzanie. Opracowane w połowie lat 80. przybliżenia gęstości ważonej, które szerzej omawiam w rozdziale 2, traktują rzeczywisty potencjał jako małą perturbację potencjału twardych kul, ale nie wnoszą do tych przewidywań znacznych poprawek [CA86, OLV91]. Wykorzystując bardzo dobrą zgodność prostego modelu efektywnych twardych kul z diagramem fazowym gazu Lennarda-Jonesa Hansen i Verlet pod koniec lat 60. [HV69] odtworzyli z danych numerycznych dla gazu Lennarda-Jonesa poprawny diagram fazowy dla gazu twardych kul.

Omawiając analogie, warto wspomnieć o empirycznym prawie zamarzania, które Hansen i Verlet sformułowali w tej samej pracy [HV69]. W myśl tego prawa, zamarzanie następuje, kiedy maksymalna wartość czynnika struktury $S(k_0)$ w cieczy osiąga wartość 2.85, niezależnie czy rozpatrujemy układ twardych kul, czy też np. układ z potencjałem Lennarda-Jonesa. Czynniki struktury $S(k)$ dla cieczy definiuje się jako:

$$S(k) = \sum_{i,j} \frac{\langle \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle}{N}, \quad (1.5)$$

gdzie: \mathbf{r}_i – położenia cząsteczek, N – ilość cząsteczek. Równoważnie [HM76]: $S(k) = 1/(1 - \rho\tilde{c}^{(2)}(k))$, gdzie ρ – gęstość cieczy, a $\tilde{c}^{(2)}(k)$ – transformata Fouriera bezpośredniej funkcji korelacji, o której więcej piszę w rozdziale 2. ¹

Zamarzanie objętościowe płynu z potencjałem odpychająco-przyciągającym jest zatem zjawiskiem zbliżonym jakościowo do zamarzania płynu twardych kul. Stabilność wnętrza kryształu jest głównie efektem istnienia objętości wyłączonej z układu. Obraz ten jest mało wrażliwy ze względu na dodawanie bądź usuwanie z potencjału części przyciągającej. Sytuacja zmienia się w pobliżu powierzchni ciała stałego. Faza krystaliczna układu twardych kul może istnieć tylko wtedy, gdy układ ograniczymy ściankami tak, by objętość kul podzielona przez objętość układu była większa od ułamka upakowania η_m , przy którym następuje zamarzanie. Bez nałożonych z zewnątrz ścianek, powierzchnia kryształu twardych kul jest niestabilna, gdyż dyfundowanie kul z powierzchni nie wiąże się z żadnym kosztem energetycznym. Jeżeli do potencjału międzycząsteczkowego włączy się przyciąganie, dyfuzję cząsteczek z powierzchni kryształu będzie powstrzymywać przyciąganie przez wnętrze ciała stałego.

W rezultacie stabilność ciała stałego o skończonych rozmiarach jest głównie efektem sprzężenia zwrotnego dwóch efektów: spontanicznego porządkowania się odpychających rdzeni w objętości ograniczonej przez powierzchnię kryształu (powierzchnię rozdziału faz) oraz stabilizacji powierzchni kryształu przez przyciągające ją wnętrze (w przypadku, gdy powierzchnia ta nie jest wyznaczona przez ścianki układu, lecz swobodna).

Podsumowując podrozdział, za powstawanie stabilnej objętościowej fazy stałej odpowiada głównie odpychająca część potencjału międzycząsteczkowego, natomiast część przyciągająca odpowiada głównie za powstawanie fazy ciekłej oraz stabilizację powierzchni fazy stałej.

1.2 Możliwości teoretycznego opisu przemian fazowych

W przeciwieństwie do topnienia i zamarzania, w parowaniu, skraplaniu i magnetycznych przemianach fazowych, fazy współistniejące cechują się tą samą symetrią, jeżeli chodzi o pozycyjne uporządkowanie przestrzenne cząsteczek. Układy, w których występują te fazy można opisywać przy pomocy teorii z wolnozmiennymi parametrami uporządkowania (mezoskopowa teoria Landaua-Ginzburga-Wilsona, teoria funkcjonału gęstości dla płynów itp.) bądź przy pomocy modeli sieciowych (model Isinga, gaz sieciowy itp.) Obydwa te podejścia okazały się bardzo płodne, jeżeli chodzi o opis zjawisk magnetycznych oraz przejść fazowych w płynach. Niestety oba te podejścia nie nadają się do naiwnego zastosowania w opisie topnienia i zamarzania.

¹Czynnik struktury pełni ważną rolę w teorii płynów, ponieważ jest wielkością, którą dla rzeczywistych płynów można mierzyć przy pomocy rozpraszania neutronów bądź promieniowania X [McD91, HM76].

W fazie stałej najprostszy parametr uporządkowania – lokalna gęstość równowagowa – nie jest wolnozmienny, co pociąga niestosowalność teorii z pojedynczym wolnozmiennym parametrem. Pewnym rozwiązaniem tego problemu jest wprowadzenie do opisu kryształu dodatkowych parametrów uporządkowania, określających np. globalną gęstość średnią, stałą sieci oraz stopień skupienia gęstości lokalnej wokół węzłów sieci. Parametry te można uważać za wolnozmiennie, a do opisu układów ze współistniejącymi fazami stałymi i płynnymi można stosować rozwinięcia tych parametrów w pochodnych przestrzennych. Pozostaje wszakże pytanie, jak konstruować teorie opisujące układ w terminach tak wyabstrahowanych parametrów. Jediną znaną współcześnie skuteczną metodą uzyskania takich teorii są nieperturbacyjne przybliżenia w ramach teorii funkcjonału gęstości. Metodami tym poświęcony jest podrozdział 2.5.

Jeżeli chodzi o modele sieciowe, są one mało przydatne do opisu zamarzania. Powstawanie fazy stałej wiąże się ze spontanicznym wytworzeniem niejednorodnego rozkładu gęstości na poziomie mikroskopowym: cząsteczki układają się w równowagową sieć krystaliczną. Dyskretyzacja przestrzeni jakiej dokonuje się a priori w modelach sieciowych nieodwracalnie zaburza ten proces wymuszając krystalizację na uprzywilejowanej sieci monokrystalicznej [Oxt91]. Sytuacja jest odmienna w przypadku opisu topnienia. Ponieważ w opisie tego zjawiska można praktycznie ograniczyć problem do topnienia monokryształu, istnieją modele sieciowe, które bardzo dobrze opisują to zjawisko [TT87, TT88].

Zarówno w przypadku zamarzania oraz zjawisk krytycznych pojawiają się silne fluktuacje i niejednorodności parametru uporządkowania. Powstaje pytanie, czy do opisu zamarzania można zastosować metody teorii grupy renormalizacji stosowane do opisu zjawisk krytycznych. Odpowiedź na to pytanie jest negatywna, ponieważ w przeciwieństwie do zjawisk krytycznych, w przypadku topnienia i zamarzania nie pojawia niezmienniczość ze względu na skalowanie układu [Oxt91].

1.3 Topnienie w układach 3-wymiarowych

Topnienie objętościowe w układach 3-wymiarowych, tak samo jak zamarzanie, jest przemianą fazową pierwszego rodzaju.² Obserwuje się skok entropii (ciepło topnienia jest większe od zera) oraz skok objętości układu. Potwierdzają ten fakt zarówno symulacje numeryczne układów twardych kul oraz Lennarda-Jonesa jak też przewidywania teoretyczne oparte na teorii funkcjonału gęstości [CA85, CA86, HV69].

Pomimo tego, że topnienie i zamarzanie w układach 3-wymiarowych są przemianami fazowymi pierwszego rodzaju, różnią się one istotnie od innych przemian fazowych pierwszego rodzaju takich jak skraplanie, parowanie bądź też zmiany kierunku magnetyzacji. Topnienie i zamarzanie są procesami o zupełnie odmiennych kinetykach. Topnienie jest procesem burzenia uporządkowania przestrzennego cząsteczek, zamarzanie jest procesem spontanicznego budowania tego uporządkowania. Proces zamarzania nie jest prostym odwróceniem procesu topnienia. Istotne różnice pomiędzy przebiegiem przeciwstawnych przemian fazowych nie pojawiają się tak silnie w przypadku przemian fazowych pierwszego rodzaju odmiennych od topnienia i zamarzania. Parowanie i skraplanie można prowadzić w takich warunkach, by nie różniły się one od siebie kinetyką. Pełna symetria przebiegu przeciwstawnych przemian fazowych pojawia się także w przypadku zmian kierunku magnetyzacji.

²Zgodnie z klasyfikacją Ehrenfesta przemianę fazową nazywa się przemianą n-tego rodzaju, jeżeli najniższą nieciągłą pochodną potencjału Gibbsa w tej przemianie jest pochodna n-ta.

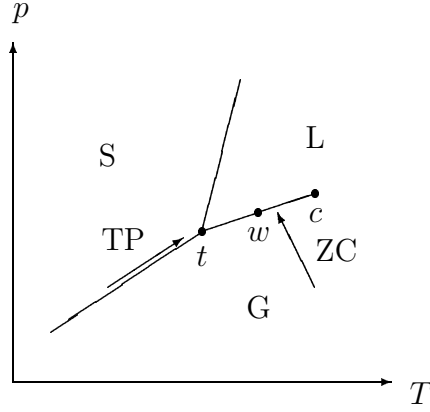
Jedną spośród asymetrii pomiędzy procesem zamarzania a procesem topnienia jest fakt, że ciecz można przechłodzić poniżej temperatury topnienia, natomiast niemożliwe jest przegrzanie ciała stałego powyżej tej temperatury [OLW91]. Wyjaśnienie tego faktu jest następujące: Ciecz zamarza wokół zanieczyszczeń bądź niejednorodności, które mogą pojawiać się w całej jej objętości. Monokryształ może topnieć jedynie na powierzchni. Jak pisałem już w podrozdziale 1.1, dla obu części kryształu: wnętrza i powierzchni, odmienny jest mechanizm stabilizacji. Wnętrze kryształu stabilizuje się dzięki odpychaniu (cząsteczki zachowują się jak twarde kule), za stabilność powierzchni kryształu odpowiedzialne jest przyciąganie jej przez wnętrze. Zgodnie ze wzorami (1.4) oraz (B.1), potrzeba relatywnie wysokiej temperatury, by zmniejszyć średni ułamek upakowania wnętrza kryształu do wartości rzędu $\eta_0 < 0.49$, dla których stabilna jest faza ciekła. Dyfundowanie cząsteczek z powierzchni kryształu wymaga temperatury znacznie niższej, rzędu ε/k_B (dla potencjału z rysunku 1.2). Należy zatem oczekiwać, że temperatura topnienia wnętrza kryształu będzie wyższa niż temperatura topnienia powierzchni. Kiedy temperatura fazy stałej dąży do temperatury topnienia, na powierzchni fazy pojawia się rosnąca mikroskopowa warstwa nadtopionej fazy krystalicznej. Zjawisko to, zachodzące poniżej temperatury topnienia objętościowego (makroskopowego), nazywa się topnieniem powierzchniowym. Przegrzanie rzeczywistego kryształu jest niemożliwe, ponieważ zawsze ma on powierzchnię, która zaczyna się topić jeszcze poniżej obserwowanej makroskopowo temperatury topnienia. Na odwrót, przechłodzenie cieczy jest możliwe dlatego, że zamarzanie inicjalizowane jest wokół zaburzeń w jej wnętrzu. Aby przechłodzić ciecz, wystarcza ją dostatecznie ostrożnie oziębiać.

1.4 Prosta teoria topnienia powierzchniowego

Istnieje prosta teoria przewidująca zależność grubości nadtopionej powierzchniowej warstwy kryształu od temperatury. Teoria ta zakłada analogię pomiędzy zjawiskiem topnienia powierzchniowego a zjawiskiem zwilżania całkowitego. Zwilżanie to zjawisko polegające na pokrywaniu się makroskopową warstwą cieczy ścianek naczynia wypełnionego gazem w warunkach, gdy ciecz jest fazą niestabilną jako faza objętościowa (z dala od ścianek). Makroskopowa warstwa cieczy na ściankach tworzy się na skutek oddziaływania ścianek naczynia, które preferują kontakt z fazą ciekłą. Dla odpowiednich ścianek zwilżanie całkowite zachodzi wtedy, gdy stan układu dąży do krzywej współistnienia ciecz-gaz, pozostając cały czas po stronie obszaru stabilności fazy gazowej (rysunek 1.3). Dla temperatur wyższych od odpowiedniej temperatury T_w , zwanej temperaturą zwilżania (temperatura punktu zwilżania w), grubość stale obecnej na styku ścianki mikroskopowej warstwy quasi-cieczy³ rozbiega się do grubości makroskopowej, kiedy stan układu zbliża się infinitezmalnie do krzywej współistnienia ciecz-gaz. Dla temperatur mniejszych od temperatury zwilżania, nawet gdy stan układu dąży do krzywej współistnienia gaz-ciecz, grubość warstwy quasi-cieczy pozostaje mikroskopowa. Różnica pomiędzy zwilżaniem a topnieniem powierzchniowym polega na tym, że w tym drugim zjawisku: a) rolę ścianki pełni faza stała, b) dążenie stanu do krzywej współistnienia gaz-ciecz należy zastąpić przez dążenie wzdłuż krzywej współistnienia gaz-ciało stałe do punktu potrójnego t (rysunek 1.3), c) rolę różnicy $|\Delta\mu|$ potencjałów chemicznych fazy quasi-ciekłej i gazowej, pełni różnica temperatur $|T_t - T|$.

Powstawanie mikroskopowej warstwy quasi-cieczy w zjawisku zwilżania całkowitego

³Quasi-cieczą nazywa się jednorodną fazę powierzchniową o gęstości zbliżonej do gęstości fazy ciekłej.



Rysunek 1.3: Zwilżanie całkowite i topnienie powierzchniowe (rysunek schematyczny).
 Objaśnienia: p – ciśnienie, T – temperatura, S – ciało stałe, L – ciecz, G – gaz, t – punkt potrójny, w – punkt zwilżania, c – punkt krytyczny, ZC – zwilżanie całkowite, TP – topnienie powierzchniowe

jest efektem konkurencji pomiędzy wkładem objętościowym energii swobodnej, który preferuje fazę gazową, a wkładem powierzchniowym, który preferuje fazę ciekłą. W równowadze suma wkładu objętościowego i powierzchniowego musi być minimalna. Okazuje się, że sposób przyrastania grubości quasi-cieczy w miarę zbliżania się stanu układu do krzywej współlistnienia gaz-ciecz zależy od asymptotycznego zachowania się potencjału międzycząsteczkowego $\phi(r)$, gdy $r \rightarrow \infty$. Oznaczam przez $V(l)$ wkład na jednostkę powierzchni, jaki dodaje do potencjału wielkiego kanonicznego układu wytworzenie warstwy quasi-cieczy o grubości l . Jeżeli $\phi(r) \sim \frac{1}{r^n}$, a układ jest D -wymiarowy (powierzchnia kryształu jest $(D - 1)$ -wymiarowa):

$$V(l) \approx \frac{a}{l^{(n-D-1)}} + cl|\Delta\mu|, \quad a, c > 0. \quad (1.6)$$

Dla $\phi(r) \sim \exp[-r/\zeta]$:

$$V(l) \approx a \exp[-l/\zeta] + cl|\Delta\mu|, \quad a, c, \zeta > 0. \quad (1.7)$$

Pierwszy składnik w powyższych wzorach na $V(l)$ jest dominującym członem całki (z – kierunek prostopadły do powierzchni) $\frac{1}{2} \int dz_1 d\mathbf{r}_2 \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_2) \phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$, gdzie $\Delta\rho(\mathbf{r})$ jest różnicą pomiędzy lokalną gęstością układu z warstwą quasi-cieczy, a lokalną gęstością układu bez tej warstwy. Składnik $cl|\Delta\mu|$ opisuje w najniższym, liniowym rzędzie koszt utworzenia warstwy quasi-cieczy w warunkach, gdy faza ta jest niestabilna. Wyraz $|\Delta\mu|$ oznacza różnicę potencjałów chemicznych pomiędzy niestabilną fazą ciekłą a stabilną i gazową. Kiedy stan układu dąży do krzywej współlistnienia gaz-ciecz, $|\Delta\mu| \rightarrow 0$. W równowadze $V(l) = \min$, co prowadzi do wniosku, że dla potencjału znikającego algebraicznie:

$$l \sim |\Delta\mu|^{1/(n-D)}, \quad (1.8)$$

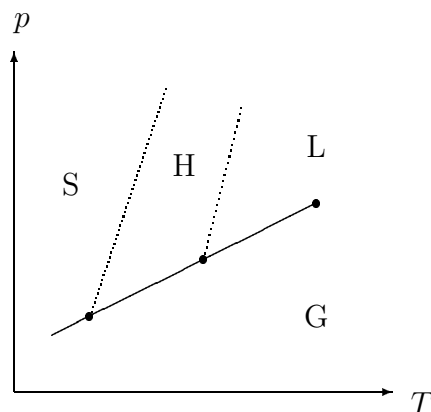
zaś dla potencjału znikającego wykładniczo:

$$l \sim -\log |\Delta\mu|. \quad (1.9)$$

Założenie analogii pomiędzy zwilżaniem całkowitym a topnieniem powierzchniowym pozwala przenieść powyższe wzory na przypadek topnienia powierzchniowego po zastąpieniu $|\Delta\mu|$ przez $|T_t - T|$. Zachowania typu [1.8], [1.9] dla układów 3-wymiarowych zostały potwierdzone przez doświadczenia [DD86], obliczenia w ramach teorii funkcjonału gęstości [OLW91], oraz obliczenia oparte o modele sieciowe [TT87, TT88].

1.5 Teorie topnienia układów 2-wymiarowych

W przeciwieństwie do topnienia w układach 3-wymiarowych, którego przebieg różne teorie opisują w sposób zgodny, przebieg topnienia w układach 2-wymiarowych budzi kontrowersje już od dwudziestu lat. Z różnym powodzeniem, ciągle bez ostatecznego rozstrzygnięcia co do kryteriów ich stosowalności, rywalizują ze sobą dwie hipotezy. Pierwsza z hipotez zakłada, że w układach 2-wymiarowych topnienie jest pojedynczą przemianą fazową pierwszego rodzaju, tak jak topnienie w układach 3-wymiarowych. Druga hipoteza wspiera się na sformułowanej pod koniec lat 70. teorii Kosterlitz-Thoulessa-Halperina-Nelsona-Younga (KTHNY) i przewiduje, że układy 2-wymiarowe topnieją w dwóch etapach. Najpierw faza stała topi się w specyficzną fazę ciekłokrystaliczną, zwaną fazą heksatyczną. W nieco wyższej temperaturze faza heksatyczna topi się w fazę ciekłą. Obie te przemiany fazowe nie są przemianami pierwszego rodzaju lecz przemianami ciągłymi.⁴ Schemat diagramu fazowego przewidywanego przez teorię KTHNY dla potencjału międzycząsteczkowego z niezerową częścią przyciągającą przedstawia rysunek 1.4.

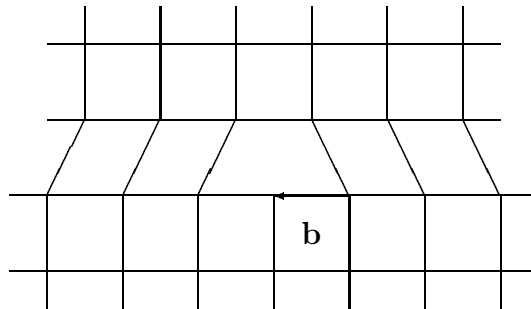


Rysunek 1.4: Diagram fazowy według teorii KTHNY (rysunek schematyczny na podstawie [NH79]). Objasnienia: p – ciśnienie, T – temperatura, S – ciało stałe, H – faza heksatyczna, L – ciecz, G – gaz, linie ciągłe – przejścia fazowe I rodzaju, linie przerywane – przejścia fazowe ciągłe

Podstawą teorii KTHNY [Str88, NH79, You79] jest rozróżnienie pomiędzy fazami stałą (krystaliczną), heksatyczną oraz ciekłą. Czym faza heksatyczna różni się od fazy stałej i ciekłej? Na poziomie mikroskopowym w dwuwymiarowych fazach można wyróżnić dwa rodzaje przestrzennego uporządkowania cząsteczek. Pierwszy rodzaj to uporządkowanie pozycyjne (positional order). Uporządkowanie pozycyjne polega na tym, że nie pojawiają się ślepo zakończone płaszczyzny krystaliczne. Zaburzenia uporządkowania krystalicznego,

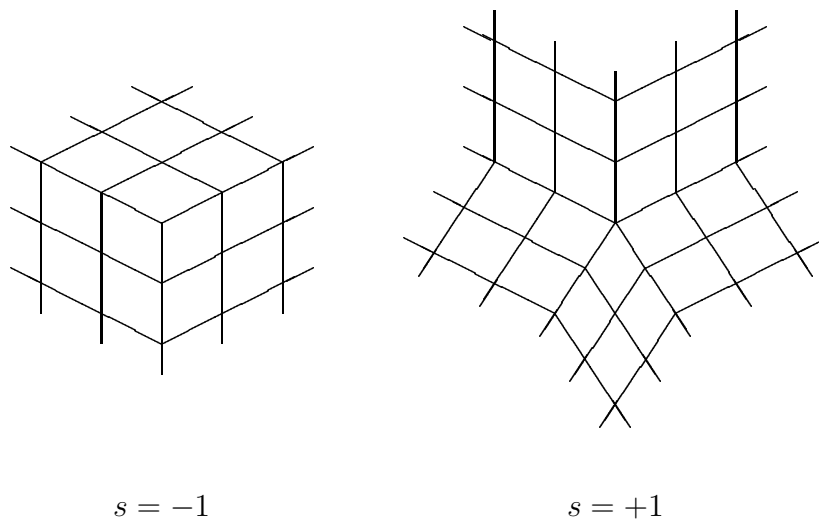
⁴Przemianami ciągłymi nazywa się przemiany fazowe spoza klasyfikacji Ehrenfesta. Przemianom tym nie towarzyszy ani skok entropii, ani skok objętości.

czyli ślepe zakończenia płaszczyzn krystalicznych nazywa się dyslokacjami. Miarę dyslokacji charakteryzuje lokalnie wektor Burgersa $\mathbf{b}(\mathbf{r})$. Wektor Burgersa jest to wektor, o jaki trzeba przesunąć lokalnie płaszczyzny krystaliczne, by zlikwidować dyslokację (rysunek 1.5).



Rysunek 1.5: Dyslokacja i wektor Burgersa \mathbf{b}

Drugim rodzajem uporządkowania przestrzennego jest uporządkowanie orientacyjne (bond-orientational order). Uporządkowanie orientacyjne polega na tym, że we wnętrzu fazy wszystkie cząsteczki mają tę samą ilość najbliższych sąsiadów. Zaburzenia uporządkowania orientacyjnego nazywa się dysklinacjami. Miarę dysklinacji charakteryzuje lokalnie ładunek dysklinacji $s(\mathbf{r})$. Ładunek dysklinacji to ilość nadmiarowych sąsiadów (rysunek 1.6). Pojedynczą dyslokację można interpretować jako parę dysklinacji o przeciwnych ładunkach umieszczonych w sąsiadujących węzłach sieci.



Rysunek 1.6: Dysklinacje i ładunki s dla sieci kwadratowej

W każdej równowagowej fazie pojawiają się zaburzenia uporządkowania zarówno pozycyjnego jak też orientacyjnego. Można zadać pytanie jak znikają korelacje pomiędzy uporządkowaniem pozycyjnym oraz orientacyjnym w dwóch punktach $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ w zależności od odległości $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Miarą korelacji pozycyjnych jest $g_k(r) = \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_1) - i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)] \rangle$, gdzie $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ – wektor odkształcenia, \mathbf{k} – najmniejszy niezerowy wektor niezaburzonej sieci odwrotnej. Miarą korelacji orientacyjnych jest $g_f(r) = \langle \exp [if\theta(\mathbf{r}_1) - if\theta(\mathbf{r}_2)] \rangle$, gdzie

$\theta(\mathbf{r})$ – kąt pomiędzy wiązaniem z dowolnym spośród f najbliższych sąsiadów a ustaloną osią, f – ilość najbliższych sąsiadów dla sieci niezaburzonej. Okazuje się, że zachowanie funkcji $g_k(r)$ oraz $g_f(r)$ pozwala rozróżnić pomiędzy fazą stałą, heksatyczną i ciekłą.⁵ Dla dużych r , w fazie stałej $g_f(r) \sim \text{const} \neq 0$, $g_k(r) \sim r^{-\eta}$, w fazie ciekłej $g_f(r) \sim \exp[-r/\zeta]$, $g_k(r) \sim \exp[-r/\zeta]$, natomiast w fazie heksatycznej $g_f(r) \sim r^{-\eta}$, $g_k(r) \sim \exp[-r/\zeta]$.

Dlaczego w ogóle topnienie układów 2-wymiarowych miałyby przebiegać odmiennie niż topnienie układów 3-wymiarowych? Jako przyczynę ewentualnej rozbieżności teoria KTHNY wskazuje następujące fakty [Str88]: Dla D -wymiarowego układu w przybliżeniu harmonicznym energia oddziaływania E_v pojedynczego zaburzenia sieci krystalicznej z niezaburzoną resztą sieci jest rzędu:

$$E_v \approx \frac{J}{2} \int_a^L \frac{1}{r^2} dr, \quad (1.10)$$

gdzie: J – stała sprężenia (inna dla dysklinacji, inna dla dyslokacji), L – rozmiary liniowe układu, a – stała sieci, całkowanie odbywa się po przestrzeni D -wymiarowej. Dla tego samego układu, wkład S_v do entropii jaki daje pojedyncze zaburzenie sieci jest rzędu:

$$S_v \approx k_B \log \left(\frac{L}{a} \right)^D. \quad (1.11)$$

Ostatecznie całkowity wkład do energii swobodnej, jaki wnosi pojedyncze zaburzenie dla układu 2-wymiarowego jest rzędu: $F_v = E_v - TS_v \approx (\pi J - 2k_B T) \log \left(\frac{L}{a} \right)$. Dokładnie dla układu 2-wymiarowego człon oddziaływania E_v jest proporcjonalny do członu entropowego $-TS_v$. To właśnie ten fakt przesądza o możliwości odmiennego scenariusza topnienia dla układów 2-wymiarowych. Stanowi równowagi odpowiada minimum całkowitej energii swobodnej układu. Wynika stąd, że w granicy termodynamicznej pojawi się przejście fazowe w temperaturze $T_i = \pi J / 2k_B$. Poniżej temperatury T_i zaburzenia sieci nie będą występowały, powyżej temperatury T_i pojawią się w bardzo dużych ilościach. Obserwowane przejście fazowe będzie przejściem ciągłym. Trzeba zauważyć, że ponieważ stałe sprężenia są różne, inna jest temperatura T_i dla dyslokacji, a inna dla dysklinacji. Scenariusz topnienia KTHNY zajdzie wtedy, kiedy pojawienie się swobodnych dyslokacji (przejście od fazy stałej do heksatycznej) zajdzie w niższej temperaturze niż pojawienie się swobodnych dysklinacji (przejście do fazy ciekłej). W odmiennym przypadku oba przejścia zleją się w jedno przejście pierwszego rodzaju.

W rzeczywistości obraz 2-wymiarowego topnienia nie jest tak prosty, jak sugerowałyby to argumentacja przedstawiona powyżej. W powyższym wywodzie pominięte zostały oddziaływania zaburzeń ze sobą. Poniżej temperatury T_i odpowiednie zaburzenia sieci także mogą się pojawiać pod warunkiem wszakże, że są związane w pary.

Pełna teoria KTHNY opisuje fazy dwuwymiarowe wyłącznie w terminach oddziałujących pól wektorów Burgersa $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ oraz ładunków dysklinacji $s(\mathbf{r})$. Dla powyższych pól zaburzeń sieci konstruuje się zredukowane hamiltoniany. Hamiltoniany zredukowane otrzymuje się z hamiltonianu całego układu (zaburzenia + węzły niezaburzone) przy pomocy teorii renormalizacji. Zastosowanie teorii renormalizacji polega na wysumowaniu po stopniach swobody odpowiadających niezaburzonym węzłom sieci. Ponieważ wysumowanie odbywa się na poziomie sumy statystycznej, efektem tego wysumowania jest pojawienie się w zredukowanych hamiltonianach stałych sprężenia zależnych od temperatury.

⁵Ścisłe rzecz biorąc nazwa "faza heksatyczna" zarezerwowana jest dla fazy ciekłokrystalicznej o sześciokrotnej anizotropii: $f = 6$. Fazę ciekłokrystaliczną o anizotropii czterokrotnej: $f = 4$ nazywa się fazą tetratyczną [NH79].

Jak już pisałem, pojedynczą dyslokację można interpretować jako parę dysklinacji o przeciwnych ładunkach umieszczonych w sąsiadujących węzłach sieci. Jeżeli dysklinacje są związane w pary – dyslokacje, zredukowany hamiltonian dla układu ma postać:

$$H_{disloc} = -\frac{K}{8\pi} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} \left[\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}') \log \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a} \right) + \frac{\mathbf{b}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{b}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \right] + E_c \sum_{\mathbf{r}} |\mathbf{b}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.12)$$

Jeżeli dysklinacje są swobodne, zredukowany hamiltonian dla układu ma postać:

$$H_{disclin} = -\frac{\pi K_A}{36} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'} s(\mathbf{r}) s(\mathbf{r}') \log \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{a} \right) + E_{cd} \sum_{\mathbf{r}} s^2(\mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Objaśnienia: a – stała sieci, $K = K(T)$ – stała elastyczna⁶, $K_A = K_A(T)$ – stała Franka. W fazie ciekłej dysklinacje są swobodne: $K = 0$, $K_A = 0$. W fazie heksatycznej dysklinacje są związane w swobodne pary – dyslokacje: $K = 0$, $K_A \neq 0$. W fazie stałej w pary związane są także dyslokacje: $K \neq 0$, $K_A = \infty$.

1.6 Układy 2-wymiarowe wyidealizowane

Wobec kontrowersji odnośnie przebiegu dwuwymiarowego topnienia, o których pisałem w podrozdziale 1.5, ciągle nierozstrzygnięta pozostaje kwestia, jak wygląda diagram fazowy dla układu twardych dysków (dwuwymiarowy odpowiednik układu twardych kul). Czy w układzie tym występuje pojedyncze przejście fazowe pierwszego rodzaju, czy też topnienie zachodzi według scenariusza KTHNY? Równoważnie, jest to pytanie o to, jak wygląda odpowiednio przeskalowany diagram fazowy z rysunku 1.4 dla nieskończonej liczby dysków. Czy jeżeli będzie się zwiększać ciśnienie, krzywe współistnienia faz stałej i heksatycznej oraz heksatycznej i ciekłej połączą się w jedną krzywą współistnienia fazy stałej i ciekłej, czy nie? Na potwierdzenie każdej z tych dwu wykluczających się hipotez można by zapewne zacytować podobną ilość artykułów, niekiedy nawet tych samych autorów (np. [Str88, LS92]). Za aktualny przewodnik po tym rozgardiaszu może służyć wstęp do artykułu [Jas99]. Interesujące jest to, że również symulacje Monte Carlo dają bardzo różne rezultaty, np. [LS92] (przemiana I rodzaju) kontra [AF99] (scenariusz KTHNY). Symulacje prowadzone dla liczby twardych dysków N rzędu 1.6×10^4 w zależności od autorów potwierdzały jedną bądź drugą hipotezę [Jas99]. Najświeższe symulacje dla $N = 65536$ zdaniem autora [Jas99] zdecydowanie potwierdzają przewidywania teorii KTHNY. Na razie nikt jeszcze nie zdążył przeprowadzić kontrsymulacji dla tak dużej ilości twardych dysków.

Jeżeli chodzi o teoretyczne przewidywania diagramu fazowego układu twardych dysków, rozrzut opinii jest duży. O teorii KTHNY pisałem w podrozdziale 1.5. Warto wspomnieć o przewidywaniach teorii funkcjonału gęstości. Teoria funkcjonału gęstości pozwala uzyskiwać przybliżone równowagowe profile gęstości jednocząstkowej w zależności od parametrów stanu układu. Jest to teoria oparta o metody wariacyjne, szerzej piszę na jej temat w rozdziale 2. Efektywne zastosowanie teorii funkcjonału gęstości wymaga uzupełnienia jej o dwa rodzaje przybliżeń. Pierwszy rodzaj przybliżeń stanowią rozsądne przybliżenia

⁶Stała K wyraża się przez współczynniki Lamégo μ , λ : $K = \frac{4\pi\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$

postaci funkcjonału gęstości dla niejednorodnych profili gęstości. Drugim rodzajem przybliżeń są przybliżenia samych próbnych profili gęstości. Na obecnym etapie rozwoju teorii znane są sposoby efektywnego parametryzowania gęstości jedynie dla jednorodnego płynu oraz pozbawionego zaburzeń uporządkowania przestrzennego monokryształu. Z powodu kłopotów ze sparametryzowaniem gęstości dla fazy heksatycznej, współczesna teoria funkcjonału gęstości nie jest w stanie potwierdzić bądź obalić występowania w układzie tej fazy, chyba że skorzysta z niektórych narzędzi wypracowanych w ramach teorii KTHNY [RT95]. Wnioskiem z teorii KTHNY, którego zgodność z czystą teorią funkcjonału gęstości można testować, jest rodzaj topnienia jako przemiany fazowej. Teoria KTHNY przewiduje przemianę ciągłą, natomiast teorie funkcjonału gęstości dla układu twardych dysków z reguły przewidują przemianę pierwszego rodzaju, jakkolwiek rozmiar nieciągłości gęstości silnie zależy od poczynionych przybliżeń. Wyliczone gęstości współistniejącego płynu i ciała stałego wynoszą:

$$\eta_m^{gas} = 0.713, \quad (1.14)$$

$$\eta_m^{sol} = 0.730 \quad (1.15)$$

według [CB86] oraz:

$$\eta_m^{gas} = 0.6330, \quad (1.16)$$

$$\eta_m^{sol} = 0.6337 \quad (1.17)$$

według [MTN87]. Drugi wynik w świetle kilkuprocentowych niedokładności zastosowanych metod teorii funkcjonału gęstości można już interpretować jako zgodny z teorią KTHNY. Niektórzy autorzy (posługujący się syntezą teorii funkcjonału gęstości i teorii KTHNY) formułują hipotezę, iż charakter przemiany fazowej topnienia w układach dwuwymiarowych zależy od postaci potencjału międzycząsteczkowego. Niech $\phi(r) \sim r^{-n}$ dla dużych r , według [RT95, Wee81] dla $n \leq 2$ zachodzi scenariusz KTHNY, a dla $n \geq 3$ występuje pojedyncze przejście fazowe pierwszego rodzaju.

1.7 Układy 2-wymiarowe na podłożu krystalicznym

W symulacjach numerycznych możliwe jest badanie termodynamiki wyidealizowanych układów ściśle dwuwymiarowych: z zadaną postacią potencjału międzycząsteczkowego, bez podłoża generującego w układzie potencjał zewnętrzny. Jakkolwiek wiarygodność symulacji numerycznych może budzić wątpliwości (zob. podrozdział 1.6), często pomocna w zrozumieniu skomplikowanych zjawisk bywa sama możliwość jakiegokolwiek badania układów uproszczonych.

Sytuacja dramatycznie komplikuje się w przypadku prób doświadczalnego zweryfikowania teorii dwuwymiarowego topnienia. Ponieważ w rzeczywistości nie istnieją układy ściśle dwuwymiarowe, wszelkie doświadczalne weryfikacje teorii 2-wymiarowego topnienia opierają się na badaniu układów substancji zaadsorbowanych na podłożu krystalicznym. Jako adsorbatu używa się głównie gazy szlachetne, czasem węglowodory o krótkim łańcuchu (etylen) bądź freony (CF_4). Najpopularniejszym substratem jest grafit, ale czasem stosuje się także inne (srebro). W specyficznych warunkach termodynamicznych (obszar

występowania objętościowej fazy gazowej) można uzyskać w takich układach monowarstwy adsorbentu, które występują w różnych dwuwymiarowych stanach skupienia (gaz, ciecz, ciało stałe).

W układach monowarstw adsorbentu na podłożu krystalicznym zawsze obecny jest periodyczny potencjał zewnętrzny pochodzący od substratu. Nie można zaniedbać wpływu tego potencjału na obserwowane w doświadczeniach diagramy fazowe. Jakie efekty powoduje wprowadzenie do układu potencjału zewnętrznego? Podstawowym skutkiem jest pojawienie się oprócz zwykłej fazy stałej, zwanej fazą niewspółmierną, faz stałych współmiernych. Fazy współmierne charakteryzują się tym, że ich struktura krystaliczna jest współmierna ze strukturą krystaliczną podłoża. Fazy współmierne mogą pojawić się tylko wtedy, gdy periodyczne niejednorodności potencjału podłoża są dostatecznie duże. Ponieważ w układach mogą pojawiać się różne fazy współmierne, dla rozróżnienia fazy te oznaczają się symbolami $n \times n$, gdzie n jest stosunkiem stałej sieci odpowiedniej fazy współmiernej do stałej sieci podłoża.

Istnienie silnego potencjału zewnętrznego, jeżeli podłoże wykazuje podobną symetrię jak faza heksatyczna (jest to przypadek gazów szlachetnych na graficie), powoduje niestety także zatarcie przejścia fazowego od fazy heksatycznej do fazy ciekłej (faza ciekła na podłożu wykazuje anizotropię podobną do anizotropii fazy heksatycznej). Jeżeli wszakże potencjał zewnętrzny jest słaby, pozostałości przejścia można zaobserwować, podobnie jak można zaobserwować pozostałości zachowań krytycznych ferromagnetyka umieszczonego w słabym polu magnetycznym [Str88].

W dotychczasowych eksperymentach zgromadzono duży zasób diagramów fazowych układów typu adsorbent + podłoże, np. [LT80, BLS80, S⁺84, ZKC86]. Interesujące omówienie tych, a także innych doświadczeń znajduje się w artykule [Str88]. Interpretacja danych doświadczalnych jest skomplikowana, w układach mogą pojawiać się także inne przejścia fazowe oprócz tych, które już wymieniłem. Potwierdzeniem teorii KTHNY dla ksenonu mogą być doświadczenia przeprowadzone z tym gazem i różnymi podłożami. W układzie ksenon + srebro amplituda potencjału zewnętrznego jest o jeden rząd wielkości mniejsza niż w układzie ksenon + grafit. Porównanie bardzo podobnych diagramów fazowych dla układów ksenon + grafit oraz ksenon + srebro sugeruje, że ksenon na podłożu istotnie topnieje poprzez fazę heksatyczną [Str88, G⁺87].

1.8 Topnienie krawędziowe

Kolejne interesujące doświadczenia przeprowadzane z układami monowarstw na podłożu krystalicznym, dotyczą obserwacji zjawiska topnienia krawędziowego. Topnienie krawędziowe jest dwuwymiarowym odpowiednikiem topnienia powierzchniowego układów trójwymiarowych. Nadtopianie się krawędzi dwuwymiarowych kryształów adsorbentu było obserwowane w układach neon+grafit oraz $Fe(CO)_5$ + grafit [DPD88, PD92, SBS88]. Eksperymentatorzy nie byli w stanie pomierzyć zależności grubości nadtopionej warstwy od temperatury, także nadal nie wiadomo, czy dla układów dwuwymiarowych stosują się odpowiedniki wzorów (1.8),(1.9).

Czy istnienie topnienia krawędziowego w układach dwuwymiarowych potwierdza teorię analogii pomiędzy topnieniem 2-wymiarowym a topnieniem 3-wymiarowym? Nie sądzę, by istnienie topnienia krawędziowego musiało koniecznie wykluczać scenariusz KTHNY. A nuż na powierzchni kryształu tworzy się warstwa nie quasi-cieczy, lecz fazy quasi-heksatycznej. Żeby wszakże oddać sprawiedliwość pluralizmowi opinii na temat dwuwymiarowego topnienia, pozwolę sobie wspomnieć także o dość starych symulacjach Monte

Carlo topnienia krawędziowego dwuwymiarowego kryształu Lennarda-Jonesa [Abr81]. Pomimo tego, że w układzie obserwowane było topnienie krawędziowe, a przemiana fazowa kryształu następowała w warunkach termodynamicznych zgodnych z kryterium niestabilności według teorii KTHNY, obserwowane objętościowe przejście fazowe było przejściem pierwszego rodzaju, a w układzie nie pojawiał się żaden ślad fazy heksatycznej.

Rozdział 2

Teoria funkcjonału gęstości

2.1 Zasada wariacyjna

Klasyczna teoria funkcjonału gęstości jest bardzo silnym i użytecznym narzędziem mechaniki statystycznej stanów równowagowych. W ramach formalizmu tej teorii w sposób prosty i przejrzysty można konstruować przybliżenia, które pozwalają na efektywne wyprowadzenie diagramów fazowych oraz innych informacji odnośnie termodynamiki układów wprost z założenia odnośnie postaci mikroskopowych oddziaływań międzycząsteczkowych. Szczegółowe omówienie podstaw teorii funkcjonału gęstości zawiera klasyczny już artykuł Evansa [Eva79], a mniej szczegółowe także wykład Oxtoby'ego [Oxt91].

Prezentację teorii funkcjonału gęstości należy rozpocząć od wyprowadzenia zasady wariacyjnej. Rozpatruje się układ N identycznych, klasycznych cząsteczek opisywany hamiltonianem H_N :

$$H_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = H_N^{in}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) + H_N^{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.1)$$

Hamiltonian wewnętrzny (intrinsic) H_N^{in} opisuje energię kinetyczną układu oraz energię potencjalną oddziaływań międzycząsteczkowych. Rozumowanie przedstawione w tym podrozdziale nie wymaga uściślenia postaci H_N^{in} . Hamiltonian zewnętrzny (external) H_N^{ext} opisuje oddziaływanie cząsteczek z potencjałem zewnętrznym $V_{ext}(\mathbf{r})$:

$$H_N^{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i). \quad (2.2)$$

Definiuje się operator klasycznego śladu:

$$\text{tr}_{cl} := \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N. \quad (2.3)$$

Dowolny rozkład $f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ prawdopodobieństwa w zespole wielkim kanonicznym musi spełniać warunki:

$$f \geq 0, \quad (2.4)$$

$$\text{tr}_{cl} f = 1. \quad (2.5)$$

Operator uśredniania po rozkładzie f ma postać:

$$\langle \cdot \rangle_f := \text{tr}_{cl}(f \cdot). \quad (2.6)$$

Wielka suma statystyczna $\Xi(T, V, \mu)$, równowagowy rozkład $f_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ w zespole wielkim kanonicznym oraz potencjał wielki kanoniczny $\Omega(T, V, \mu)$ dane są wzorami:

$$\Xi = \text{tr}_{cl} \exp [-\beta(H_N - \mu N)], \quad (2.7)$$

$$f_0 = \Xi^{-1} \exp [-\beta(H_N - \mu N)], \quad (2.8)$$

$$\Omega = -\beta^{-1} \log \Xi, \quad (2.9)$$

gdzie: $\beta = 1/k_B T$, T – temperatura, V – objętość, μ – potencjał chemiczny. Potencjał Ω można uogólnić jako funkcjonał $\Omega[f]$ dla dowolnego rozkładu f :

$$\begin{aligned} \Omega[f] &:= \text{tr}_{cl} f(H_N - \mu N + \beta^{-1} \log f) = \\ &= \langle H_N \rangle_f - \mu \langle N \rangle_f - T S_f, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$S_f := -k_B \langle \log f \rangle_f. \quad (2.11)$$

Widać, że funkcjonał $\Omega[f]$ zdefiniowany jest tak samo jak potencjał Ω przy użyciu energii średniej $\langle H_N \rangle_f$, średniej liczby cząstek $\langle N \rangle_f$ oraz entropii S_f . Jediną różnicą jest zastąpienie rozkładu równowagowego f_0 przez dowolny rozkład f . Istotnie dla $f = f_0$ odtwarza się wartość potencjału wielkiego kanonicznego:

$$\Omega[f_0] = \text{tr}_{cl} f_0(-\beta^{-1} \log \Xi) = \Omega. \quad (2.12)$$

Rozkład równowagowy f_0 jest także jedynym rozkładem, który globalnie minimalizuje wartość $\Omega[f]$. Rozpatrzmy $f \neq f_0$:

$$\begin{aligned} \Omega[f] &= \text{tr}_{cl} f(H_N - \mu N + \beta^{-1} \log f) = \\ &= \text{tr}_{cl} f(-\beta^{-1} \log f_0 - \beta^{-1} \log \Xi + \beta^{-1} \log f) = \\ &= \Omega[f_0] + \beta^{-1} \text{tr}_{cl} f \log(f/f_0) > \\ &> \Omega[f_0] + \beta^{-1} \text{tr}_{cl} f(1 - f_0/f) = \\ &= \Omega[f_0]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

W powyższym wyprowadzeniu wykorzystana została nierówność Gibbsa: $\log x > 1 - 1/x$, dla $x \neq 1$. Uzyskane w ten sposób twierdzenie wariacyjne nie jest jeszcze przydatne do znajdowania stanów równowagowych, ponieważ operuje się w nim zbyt dużą przestrzenią rozkładów. Istnieje wszakże sposób, aby rozmiary tej przestrzeni znacząco zredukować. Definiuje się operator gęstości $\hat{\rho}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, gęstość jednocząstkową $\rho(\mathbf{r})$ oraz równowagową gęstość jednocząstkową $\rho_0(\mathbf{r})$:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.14)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_f, \quad (2.15)$$

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{f_0}, \quad (2.16)$$

$$H_N^{ext} = \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Dla ustalonej postaci hamiltonianu wewnętrznego H_N^{in} , wielkości f_0 oraz $\rho_0(\mathbf{r})$ są jednoznacznie funkcjami $V_{ext}(\mathbf{r})$. Można pokazać, że także potencjał zewnętrzny $V_{ext}(\mathbf{r})$

jest jednoznaczna funkcją $\rho_0(\mathbf{r})$. Aby to udowodnić, zakłada się, że jest inaczej: temu samemu $\rho_0(\mathbf{r})$ odpowiadają różne $V_{ext}(\mathbf{r})$ oraz $V'_{ext}(\mathbf{r})$. Niech primowane wielkości oznaczają wielkości uzyskiwane z $V'_{ext}(\mathbf{r})$, a nieprimowane – uzyskiwane z $V_{ext}(\mathbf{r})$. Wtedy:

$$\begin{aligned}\Omega' &= \text{tr}_{cl} f'_0(H'_N - \mu N + \beta^{-1} \log f'_0) < \\ &< \text{tr}_{cl} f_0(H'_N - \mu N + \beta^{-1} \log f_0) = \\ &= \Omega + \text{tr}_{cl} f_0(H_N^{ext'} - H_N^{ext}) = \\ &= \Omega + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})].\end{aligned}\tag{2.18}$$

Powyższą nierówność można zsymetryzować ze względu na zamianę wielkości primowanych i nieprimowanych. Ponieważ z założenia $\rho'_0(\mathbf{r}) \equiv \rho_0(\mathbf{r})$, otrzymuje się sprzeczność:

$$\Omega' + \Omega < \Omega + \Omega'.\tag{2.19}$$

Założenie było fałszywe. Zatem dla dowolnej gęstości jednocząstkowej $\rho(\mathbf{r})$ istnieje co najwyżej jeden hipotetyczny potencjał zewnętrzny $V_{ext}^{hyp}(\mathbf{r})$, dla którego gęstość $\rho(\mathbf{r})$ jest gęstością równowagową. Niech f oznacza równowagowy rozkład wielki kanoniczny jaki dostaje się dla potencjału $V_{ext}^{hyp}(\mathbf{r})$. Definiuje się wielki kanoniczny funkcjonał gęstości $\Omega_v[\rho]$:

$$\Omega_v[\rho] := \Omega[f] = \text{tr}_{cl} f(H_N - \mu N + \beta^{-1} \log f).\tag{2.20}$$

Twierdzenie wariacyjne (2.13) dla $\Omega[f]$ przenosi się na $\Omega_v[\rho]$. Dzieje się tak, ponieważ dla $\rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r})$ otrzymuje się $V_{ext}^{hyp}(\mathbf{r}) \neq V_{ext}(\mathbf{r})$, a stąd $f \neq f_0$. Z kolei dla $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_0(\mathbf{r})$ otrzymuje się $V_{ext}^{hyp}(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r})$, a stąd $f = f_0$. Zasada wariacyjna dla funkcjonału gęstości $\Omega_v[\rho]$ ma postać:

$$\Omega_v[\rho] > \Omega_v[\rho_0] = \Omega, \text{ dla } \rho(\mathbf{r}) \neq \rho_0(\mathbf{r}).\tag{2.21}$$

Twierdzenie wariacyjne można zapisać także przy pomocy pochodnej funkcjonalnej:

$$\left. \frac{\delta \Omega_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_0} = 0.\tag{2.22}$$

Do czego przydaje się twierdzenie wariacyjne? Jeżeli byłaby znana postać funkcjonału $\Omega_v[\rho]$, poprzez skorzystanie ze wzoru (2.21) można by odtworzyć profile gęstości równowagowej $\rho_0(\mathbf{r})$ w zależności od parametrów stanu, a stąd uzyskać na przykład objętościowy diagram fazowy bądź też inne informacje o termodynamice i strukturze układu.

Warto pamiętać, że na efektywne zastosowanie twierdzenia wariacyjnego nałożone są dwa typy ograniczeń. Po pierwsze dla układów cząsteczek oddziałujących $\Omega_v[\rho]$ można wyznaczać tylko w sposób przybliżony: $\Omega_v[\rho] \approx \Omega_v^{approx}[\rho]$. Po drugie, nikt nie jest w stanie dla takich układów przeprowadzić minimalizacji funkcjonału gęstości w pełnej, nieskończeniowym wymiarowej przestrzeni $\rho(\mathbf{r})$. Postępuje się jak w kwantowomechanicznej metodzie wariacyjnej. W mechanice kwantowej stan podstawowy w sposób przybliżony wyznacza się poprzez minimalizację elementu macierzowego hamiltonianu w przestrzeni próbnymi funkcjami falowymi $\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}; \Gamma)$, gdzie Γ – ciąg zmiennych parametryzujących funkcję falową. Podobnie parametryzuje się gęstość w teorii funkcjonału gęstości: $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \Gamma)$. Przybliżoną gęstość równowagową $\rho_0^{approx}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \Gamma_0)$ wyznacza się z warunku:

$$\left. \frac{\partial \Omega_v[\rho(\Gamma)]}{\partial \Gamma} \right|_{\Gamma=\Gamma_0} = 0. \quad (2.23)$$

Dla nieskończonych faz płynnych i monokrystalicznych najczęściej stosowanym sposobem parametryzowania gęstości jest model gausjanów:

$$\rho(\mathbf{r}; \Gamma) = \rho_m \left[\frac{\alpha}{\pi} \right]^{D/2} V_{cell} \sum_{\mathbf{x}_i} \exp \left[-\alpha |\mathbf{r}/a - \mathbf{x}_i|^2 \right]. \quad (2.24)$$

W powyższym modelu: $\Gamma = \{\rho_m, \alpha, a\}$, ρ_m – gęstość średnia, α – bezwymiarowy parametr określający niejednorodność układu, a – stała sieci, D – wymiar układu, \mathbf{x}_i – węzły znormalizowanej regularnej sieci krystalicznej (o stałej sieci równej 1), V_{cell} – objętość elementarnej komórki sieci znormalizowanej.

Pomimo takich przybliżeń, w ramach teorii funkcjonału gęstości jesteśmy w stanie poprawnie odtworzyć termodynamikę dla bardzo wielu układów: gazów, cieczy, faz monokrystalicznych, powierzchni rozdziału faz, układów ograniczonych ścianami, mieszanin. W następnych podrozdziałach omawiam, jak do tego się dochodzi.

2.2 Funkcje korelacji gęstość-gęstość

Oprócz wielkiego kanonicznego funkcjonału gęstości $\Omega_v[\rho]$ wygodne jest zdefiniowanie funkcjonału wewnętrznej energii swobodnej (intrinsic free energy) $F[\rho]$ oraz uogólnionego potencjału zewnętrznego $u(\mathbf{r})$:

$$u(\mathbf{r}) := \mu - V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

$$F[\rho] := \text{tr}_{cl} f(H_N^{in} + \beta^{-1} \log f), \quad (2.26)$$

$$H_N - \mu N = H_N^{in} - \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}), \quad (2.27)$$

$$\Omega_v[\rho] = F[\rho] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

Łatwo pokazać, że:

$$\frac{\delta \Omega_v[\rho]}{\delta u(\mathbf{r})} = -\rho(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Bardzo dobrym pomysłem jest przedstawienie $F[\rho]$ jako sumy funkcjonału wewnętrznej energii swobodnej gazu doskonałego $F_{ideal}[\rho]$ oraz części nadwyżkowej $F_{exc}[\rho]$:

$$F[\rho] = F_{ideal}[\rho] + F_{exc}[\rho]. \quad (2.30)$$

Dla gazu doskonałego: $H_N^{in} = \sum_{i=1}^N |\mathbf{p}_i|^2 / 2m$. Stąd:

$$F_{ideal}[\rho] = \beta^{-1} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\log(\lambda^D \rho(\mathbf{r})) - 1 \right], \quad (2.31)$$

gdzie: D – wymiar układu, $\lambda = h / \sqrt{2\pi m k_B T}$.

Definiuje się dwa rodzaje funkcji korelacji:

$$G[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] := -\beta^{-1} \frac{\delta^2 \Omega_v[\rho]}{\delta u(\mathbf{r}_1) \delta u(\mathbf{r}_2)} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \hat{\rho}(\mathbf{r}_2) \rangle_f - \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2), \quad (2.32)$$

$$c^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] := -\beta \frac{\delta^2 F_{exc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1) \delta \rho(\mathbf{r}_2)}. \quad (2.33)$$

Funkcja $G[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$ mierzy całkowite korelacje gęstość-gęstość i ma wymiar gęstości do kwadratu. Funkcja $c^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$ jest bezwymiarowa. Aby rozstrzygnąć interpretację tej funkcji, wygodnie jest zdefiniować bezwymiarową funkcję korelacji gęstość-gęstość $h^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$ oraz gęstość dwucząstkową $\rho^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$:

$$\rho^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] := \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}_1) \hat{\rho}(\mathbf{r}_2) \rangle_f - \rho(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} h^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] &:= \frac{\rho^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]}{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)} - 1 = \\ &= \frac{G[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]}{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)} - \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Wykorzystując zasadę wariacyjną (2.21) można pokazać, że (dla skrótu opuszczam we wzorach zależności funkcjonalne $h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ i $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ od gęstości ρ):

$$\begin{aligned} h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3) h^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \equiv \\ &\equiv c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3) c^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) + \\ &+ \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3) c^{(2)}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \rho(\mathbf{r}_4) c^{(2)}(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_2) + \dots \end{aligned} \quad (2.36)$$

Powyższe równanie nosi nazwę równania Ornsteina-Zernickego (1914). Funkcja korelacji $h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ opisuje całkowite korelacje pomiędzy gęstością w punkcie \mathbf{r}_1 i gęstością w punkcie \mathbf{r}_2 (z pominięciem osobliwego zachowania dla $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$). Zgodnie z równaniem (2.36) całkowita funkcja korelacji $h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ wyrażona jest przez sumę po wszystkich splotach funkcji $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ z samą sobą pomnożoną przez gęstość. Stąd wynika interpretacja funkcji $c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Funkcja ta opisuje "bezpośrednie" korelacje pomiędzy gęstością w punkcie \mathbf{r}_1 i gęstością w punkcie \mathbf{r}_2 . Dlatego $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ nazywana jest bezpośrednią funkcją korelacji.

Całkowita funkcja korelacji $h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ jest funkcją o znacznie większym zasięgu niż potencjał międzycząsteczkowy $\phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Bezpośrednia funkcja korelacji $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ zgodnie z definicją (2.33) zeruje się dla układu cząsteczek nieoddziałujących. Jeżeli cząsteczki oddziałują: $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx -\beta \phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ dla dużych $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Bezpośrednia funkcja korelacji ma zasięg taki sam jak potencjał międzycząsteczkowy.

2.3 Przybliżanie bezpośredniej funkcji korelacji

Ścisłe wyrażenia na funkcjonały gęstości $\Omega[\rho]$ oraz $F[\rho]$ dla dowolnego $\rho(\mathbf{r})$ znane są tylko dla układu cząsteczek nieoddziałujących. Dla innych układów trzeba się posługiwać

przybliżeniami, w wielu przypadkach doskonałymi, ale jednak przybliżeniami. Z uwagi na krótkozasięgowość oraz znaczną łatwość aproksymacji idealnym kandydatem do przybliżenia jest bezpośrednia funkcja korelacji.

Najbardziej znanym przybliżeniem na postać bezpośredniej funkcji korelacji jest przybliżenie Percusa-Yevicka. Przybliżenie to obowiązuje wyłącznie dla płynu jednorodnego. Wtedy: $\rho(\mathbf{r}) = \rho$, $h^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h^{(2)}(r)$, $c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c^{(2)}(r)$, gdzie $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Dla jednorodnego układu, w którym pojedynczą cząsteczkę umieszcza się w punkcie $\mathbf{r} = 0$ jako źródło potencjału zewnętrznego $V_{ext}(r) = \phi(r)$, otrzymuje się ścisły wzór na zaburzoną gęstość jednocząstkową $\rho(r|V_{ext})$:

$$\rho(r|V_{ext}) = \rho(1 + h^{(2)}(r)). \quad (2.37)$$

Rozwijając $\rho(r|V_{ext})/\lambda^d \exp[\beta\mu - \beta\phi(r)]$ według funkcjonalnego szeregu Taylora (zob. (A.8)) w potęgach $\rho(\mathbf{r}|V_{ext}) - \rho$, przy obcięciu do wyrazów liniowych uzyskuje się przybliżenie:

$$(1 + h^{(2)}(r)) \exp[\beta\phi(r)] = 1 + h^{(2)}(r) - c^{(2)}(r). \quad (2.38)$$

Układ równań (2.36), (2.38) na parę nieznanymi funkcji $h^{(2)}(r)$, $c^{(2)}(r)$ nosi nazwę przybliżenia Percusa-Yevicka. Dla układu twardych kul znane jest analityczne rozwiązanie układu równań (2.36), (2.38) podane przez Wertheima (1963). Pomimo, że ogólne analityczne rozwiązanie dla jednorodnego płynu hipersfer nie jest znane (znane są rozwiązania tylko dla układów o wymiarze nieparzystym), Baus i Colot w pracy [BC87] podali bardzo dobre przybliżenie postaci bezpośredniej funkcji korelacji dla jednorodnego płynu hipersfer o dowolnym wymiarze D . Ansatz Bausa-Colota stanowi następujący postulat skalowania ($x = r/\sigma_{HS}$, zob. dodatek B):

$$c^{(2)}(r, \eta) = c^{(2)}(0, \eta) \left\{ 1 + a^D(\eta)\eta [\omega_D(x/a(\eta)) - 1] \right\} \theta(1 - x), \quad (2.39)$$

gdzie: $\omega_D(x) := \int d\mathbf{x}' \theta(1/2 - x') \theta(1/2 - |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) / \int d\mathbf{x}'' \theta(1/2 - x'')$, natomiast funkcja skalująca $a(\eta)$ oraz wartość $c^{(2)}(0, \eta)$ wyznaczone są z termodynamicznych tożsamości:

$$-c^{(2)}(0, \eta) = 1 - \rho \int d\mathbf{x} c^{(2)}(r, \eta) = \frac{\partial}{\partial \eta} \eta Z(\eta). \quad (2.40)$$

Funkcja skalująca $a(\eta)$ dla wartości skrajnych zachowuje się w prosty sposób: $a(0) = 2$, $a(1) = 1$. Dla innych argumentów $a(\eta)$ otrzymuje się efektywnie poprzez numeryczne rozwiązywanie równania zawierającego elementarne funkcje $a(\eta)$ oraz η .

2.4 Dyskusja metod przybliżania funkcjonału gęstości

Dysponując dobrym przybliżeniem na bezpośrednią funkcję korelacji dla dowolnego $\rho(\mathbf{r})$, teoretycznie można by było odtworzyć funkcjonał gęstości $F_{exc}[\rho]$ także dla dowolnego $\rho(\mathbf{r})$ (zob. całkowanie względem gęstości w [Eva79]):

$$F_{exc}[\rho] = -\beta^{-1} \int_0^1 d\alpha (1 - \alpha) \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 c^{(2)}[\alpha\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2). \quad (2.41)$$

Dla płynu jednorodnego o gęstości ρ można zdefiniować energię swobodną na jedną cząsteczkę $\psi(\rho)$:

$$\psi(\rho) := \frac{F_{exc}(\rho)}{\rho V} \quad (2.42)$$

Odtworzenie $\psi(\rho)$, a stąd $F_{exc}(\rho)$, wymaga znajomości bezpośredniej funkcji korelacji wyłącznie dla płynu jednorodnego:

$$\psi(\rho) = -\beta^{-1} \rho \int_0^1 d\alpha (1 - \alpha) \int d\mathbf{r} c^{(2)}(\alpha\rho, r). \quad (2.43)$$

Przy całkowitym braku innych informacji funkcję $\psi(\rho)$ można próbować odtwarzać także ze znajomości równania stanu (zobacz np. dodatek B).

Dopóki zainteresowania nasze ograniczają się do opisu wyłącznie termodynamiki jednorodnych faz płynnych, dane doświadczalne odnośnie równania stanu, a także przybliżenia typu Percusa-Yevicka bądź ansatzu Bausa-Colota dają wszystko, czego potrzeba. Nic zatem dziwnego, że teoria funkcjonału gęstości dla cieczy i gazów jest bardzo dobrze rozwinięta. Aż do połowy lat osiemdziesiątych nie było wszakże wiadomo jak, choćby w najbardziej przybliżony sposób, obliczać funkcjonał gęstości dla faz silnie niejednorodnych takich jak na przykład fazy stałe.¹

Dla faz słabo niejednorodnych dwie podstawowe metody perturbacyjnego obliczania funkcjonału gęstości znane były już w latach siedemdziesiątych. Metody te to: a) funkcjonalne rozwinięcie Taylora wokół gęstości średniej, b) kwadratowe rozwinięcie gradientowe w gęstości lokalnej. Dokładniejsze omówienie obu metod umieściłem w dodatku A (zob. też [Eva79]). Każda spośród tych dwóch metod perturbacyjnych opiera się na odmiennych założeniach odnośnie dopuszczalnych postaci niejednorodności gęstości lokalnej. Żadne spośród tych założeń nie jest wszakże spełnione dla profili gęstości charakterystycznych dla fazy krystalicznej.

Przyjrzyjmy się najpierw funkcjonalnemu rozwinięciu Taylora wokół gęstości średniej. Rozwinięcie to ma postać (A.8), gdzie rolę $J[\Gamma]$ i jego pochodnych funkcjonalnych pełni $F_{exc}[\rho]$ i jego pochodne funkcjonalne, rolę $\Gamma(\mathbf{r})$ pełni $\rho(\mathbf{r})$, zaś rolę $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c = \Gamma_m$ pełni gęstość średnia $\rho_m(\mathbf{r})$. Podstawowym założeniem wymaganym przy obcinaniu takiego rozwinięcia jest małość odchyłań $|\rho(\mathbf{r}) - \rho_m(\mathbf{r})|$. Warunek ten w sposób oczywisty nie jest spełniony w ciele stałym. Lokalna gęstość jednocząstkowa $\Gamma(\mathbf{r})$ w ciele stałym zmienia się od prawie zera do kilkunastu gęstości średnich.

Kwadratowe rozwinięcie gradientowe w gęstości lokalnej ma postać (A.15), gdzie tak jak poprzednio rolę $J[\Gamma]$ i jego pochodnych funkcjonalnych pełni $F_{exc}[\rho]$ i jego pochodne funkcjonalne, zaś rolę $\Gamma(\mathbf{r})$ pełni gęstość lokalna $\rho(\mathbf{r})$. Podstawowym założeniem wymaganym przy stosowaniu tego rozwinięcia jest wolnozmiennność $\rho(\mathbf{r})$ na odległościach rzędu zasięgu bezpośredniej funkcji korelacji. Niestety, warunek ten także nie jest spełniony w ciele stałym. W fazie stałej gęstość zmienia się gwałtownie na długościach rzędu połowy zasięgu bezpośredniej funkcji korelacji, co całkowicie wyklucza sensowność rozwinięcia (A.15) w $\Gamma(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r})$.

Jasno widać, że zastosowanie metod perturbacyjnych do wyznaczenia funkcjonału gęstości dla objętościowej fazy krystalicznej nie ma sensu. Jedyne wyjście są przybli-

¹Wszelkie znane dotychczas przybliżenia (zarówno perturbacyjne jak nieperturbacyjne) postaci funkcjonału gęstości dla jakichkolwiek faz niejednorodnych (zarówno silnie niejednorodnych jak słabo niejednorodnych) bazują zawsze na jakimś wykorzystaniu informacji o funkcjonalne gęstości i jego pochodnych funkcjonalnych (bezpośredniej funkcji korelacji) dla faz jednorodnych. Informacje o termodynamice i strukturze znane są względnie dokładnie jedynie dla płynów jednorodnych. Wobec sukcesów teorii funkcjonału gęstości, pytaniem nie jest to, czy informacje te mogą być w jakikolwiek sposób wartościowe dla układów niejednorodnych, lecz to, jak najlepiej ekstrapolować te informacje na owe układy.

zenia nieperturbacyjne. W połowie lat osiemdziesiątych [Bau90] opracowane zostały dwa rodzaje takich przybliżeń. Pierwszy rodzaj nosi nazwę przybliżeń gęstości ważonej WDA (weighted density approximation), drugi rodzaj to przybliżenia płynu efektywnego ELA (effective liquid approximation). Oprócz pierwotnych przybliżeń WDA i ELA stosowane są także liczne modyfikacje: MWDA, HWDA [LW93], MELA. W następnym podrozdziale omówię pokrótce trzy: WDA (pierwotne), MWDA oraz MELA.

Kwadratowe rozwinięcie gradientowe, pomimo tego, że samo jest nieużyteczne do wyznaczania funkcjonału gęstości dla faz krystalicznych, sprzęgnięte z prostymi metodami nieperturbacyjnymi stanowi bardzo wygodne narzędzie do wyznaczania profili gęstości dla powierzchni rozdziału faz zarówno płynnych jak też krystalicznych. Dokładniej zastosowanie to omawiam w podrozdziale 2.7.

2.5 Przybliżenia nieperturbacyjne

Dlaczego niejednorodna faza krystaliczna w pewnych warunkach może być w ogóle stabilniejsza od jednorodnej fazy płynnej? Na poziomie funkcjonału gęstości stabilność fazy krystalicznej równoważna jest temu, że funkcjonał gęstości $\Omega_v[\rho]$ dla fazy niejednorodnej jest mniejszy niż dla fazy jednorodnej. Rozpatrzmy najprostsze możliwe przybliżenie funkcjonału $F_{exc}[\rho]$, tzw. przybliżenie gęstości lokalnej LDA (local density approximation):

$$F_{exc}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.44)$$

Wielkość $\psi(\rho)$ to po prostu nadwyżkowa energia swobodna na jedną cząsteczkę jednorodnego płynu o gęstości ρ . Ponieważ w przybliżeniu gęstości lokalnej cały funkcjonał $\Omega_v[\rho]$ zależy od gęstości wyłącznie lokalnie, z twierdzenia wariacyjnego (2.21) wynika, że jedynym równowagowym profilem gęstości jest profil jednorodny $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_0$.

Widać zatem, że rozsądne przybliżenie funkcjonału gęstości musi być silnie nielokalne na odległościach rzędu odległości międzycząsteczkowych w kryształach. Warto zwrócić uwagę, że na odległościach znacznie większych idealne przybliżenie $F_{exc}[\rho]$ dla faz dowolnie niejednorodnych powinno być lokalne, jeśli chcemy pozostać w zgodzie z ideą istnienia granicy termodynamicznej. Nazwijmy ten warunek warunkiem asymptotycznej lokalności. Najprostszym koncepcyjnie przybliżeniem spełniającym obydwie te warunki jest przybliżenie, w którym jako argumentu $\psi(\rho)$ używa się nie gęstości lokalnej, lecz gęstości ważonej:

$$F_{exc}[\rho] \approx \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\hat{\rho}(\mathbf{r})), \quad (2.45)$$

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) := \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w[\rho; \mathbf{r}, \mathbf{r}']. \quad (2.46)$$

Funkcja wagowa $w[\rho; \mathbf{r}, \mathbf{r}']$, najogólniej zależąca funkcjonalnie od gęstości, powinna mieć zasięg zbliżony do zasięgu bezpośredniej funkcji korelacji bądź równoważnie potencjału międzycząsteczkowego. Jak wybrać właściwą postać funkcji wagowej? Po pierwsze, by wzór (2.45) miał właściwą granicę dla płynu jednorodnego, żąda się a priori spełnienia warunku normalizacji:

$$\int d\mathbf{r}' w[\rho; \mathbf{r}, \mathbf{r}'] \equiv 1. \quad (2.47)$$

Ideę przybliżeń gęstości ważonej wymyślił Tarazona, który w swoich pracach z 1985 roku [Oxt91], a także późniejszych [MTN87] zakładał, że funkcja wagowa jest proporcjonalna do funkcji Mayera $f(r) := \exp[-\beta\phi(r)] - 1$:

$$w[\rho; \mathbf{r}, \mathbf{r}'] := \frac{f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\int d\mathbf{r}'' f(r'')}. \quad (2.48)$$

W powyższym przybliżeniu funkcja wagowa nie zależy w ogóle od gęstości. Pomimo tego przybliżenie Tarazony daje rozsądne wyniki jakościowe. W 1985 Curtin i Ashcroft [CA85] znacząco ulepszyli zgrubny ansatz (2.48) proponując doskonałe, aczkolwiek bardzo trudne rachunkowo do praktycznej realizacji przybliżenie WDA (weighted density approximation). W przybliżeniu tym funkcjonal gęstości zadany jest równaniem (2.45), natomiast funkcja wagowa spełnia $w[\rho; \mathbf{r}, \mathbf{r}'] := w(\hat{\rho}(\mathbf{r}), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Gęstość ważona zadana jest zatem samozgodnym równaniem:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(\hat{\rho}(\mathbf{r}), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (2.49)$$

Oprócz warunku samozgodności nakłada się warunek, by w granicy gęstości jednorodnej odtworzona była właściwa postać bezpośredniej funkcji korelacji dla płynu:

$$c^{(2)}(\rho, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \equiv -\beta \left. \frac{\delta^2 F_{exc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \right|_{\rho=\text{const}}. \quad (2.50)$$

Podsumowując, przybliżenie WDA (pierwotne) polega zatem na koniunkcji warunków (2.45), (2.47), (2.49) oraz (2.50). Z założeń tych wynika, że $w(\rho; r)$ dane jest jako transformata Fouriera rozwiązania $\tilde{w}(\rho; k)$ równania różniczkowego w przestrzeni odwrotnej:

$$\begin{aligned} -\beta^{-1}\tilde{c}^{(2)}(\rho, k) &= 2\psi'(\rho)\tilde{w}(\rho, k) + \\ &+ 2\rho\psi'(\rho)\tilde{w}'(\rho, k)\tilde{w}(\rho, k) + \rho\psi''(\rho)\tilde{w}^2(\rho, k). \end{aligned} \quad (2.51)$$

Pierwotne przybliżenie WDA jest przybliżeniem bardzo pracochłonnym. Wymaga: a) numerycznego rozwiązania równania (2.51), b) numerycznego przetransformowania funkcji wagowej do przestrzeni prostej, c) numerycznego rozwiązania równania (2.49) na gęstość ważoną, d) numerycznego policzenia całki (2.45). Nic dziwnego, że szybko zaczęto poszukiwać sposobów uproszczenia WDA przy zachowaniu jego dokładności.

Bardzo wiele pracy można zaoszczędzić rezygnując z założenia o asymptotycznej lokalności funkcjonału $F_{exc}[\rho]$. Z założenia tego można zrezygnować, jeżeli rozpatruje się wyłącznie profile gęstości, które są jednorodne po uśrednieniu przy pomocy funkcji wagowych o zasięgu znacznie większym od zasięgu bezpośredniej funkcji korelacji. Oznacza to, że ograniczamy się wyłącznie do profili idealnie jednorodnych bądź idealnie monokryształicznych. Kładzie się wtedy [Bau90]:

$$F_{exc}[\rho] \approx \psi(\hat{\rho}) \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

$$\hat{\rho} := \frac{\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') w(\hat{\rho}, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.53)$$

Przybliżenie MWDA sprowadza się do koniunkcji (2.52), (2.47), (2.53) oraz (2.50). Daje to proste równanie na funkcję wagową ($\text{const}(\rho)$ – stała normalizacyjna):

$$-\beta^{-1}c^{(2)}(\rho, r) = 2\psi'(\rho)w(\rho, r) + \text{const}(\rho). \quad (2.54)$$

Bardzo podobną strukturę okazuje się mieć także przybliżenie MELA (modified effective liquid approximation) [Bau90]. Żąda się w nim (2.52), (2.53) oraz:

$$w(\rho, r) = \frac{\int_0^1 d\alpha (1 - \alpha) c^{(2)}(\alpha\rho, r)}{\int d\mathbf{r}' \int_0^1 d\alpha (1 - \alpha) c^{(2)}(\alpha\rho, r')}. \quad (2.55)$$

Przybliżenie MELA nazywane jest przybliżeniem płynu efektywnego (o gęstości $\hat{\rho}$), ponieważ oryginalnie zostało wyprowadzone z przyrównania do siebie trzech wyrażeń: a) literalnego, szukanego (2.41), b) (2.41) z gęstościami bez zmian, ale z bezpośrednią funkcją korelacji $c^{(2)}(\alpha\hat{\rho}, r)$ jak dla efektywnego płynu, c) (2.41) z gęstościami $\hat{\rho}$ oraz z bezpośrednią funkcją korelacji $c^{(2)}(\alpha\hat{\rho}, r)$ jak dla efektywnego płynu.

Jeżeli chodzi o porównanie ze sobą trzech przybliżeń: WDA, MWDA i MELA, można stwierdzić, że: a) wszystkie trzy przybliżenia z dokładnością rzędu 5% przewidują gęstości współistniejącego płynu oraz kryształów twardych kul, b) najlepiej objętościową termodynamikę układu twardych kul odtwarza przybliżenie MELA, dokładność przybliżeń WDA i MWDA jest porównywalna (zob. [Bau90]).

W dodatku C przedstawiam samodzielnie zdefiniowane przybliżenie podwójnej gęstości ważonej, które stanowi pewne uproszczenie rachunkowe MWDA dla układów 2-wymiarowych. Z uwagi na jego rachunkową prostotę, przybliżenia tego chciałem użyć do obliczeń w rozdziale 3. W trakcie obliczeń okazało się wszakże, że w nie asymptotycznie lokalnych przybliżeniach typu MWDA dla twardych dysków faza stała nigdy nie jest nawet metastabilna. Zmusiło mnie to do szybkiego wymyślenia innego sposobu uproszczenia przybliżenia WDA – takiego, by faza stała byłaby stabilna w warunkach zbliżonych do warunków opisywanych w innych pracach. Nowe przybliżenie szerzej omawiam w rozdziale 3 – tak samo, jak uzyskane przy jego pomocy wyniki.

2.6 Rozwinięcie w potencjale międzycząsteczkowym

W rozdziale 1 pisałem o wzorze Barkera-Hendersona (1.4) na efektywną średnicę twardej sfery dla dowolnego potencjału odpychająco-przyciągającego. Zgodność tego wzoru z doświadczeniem, jeżeli chodzi o lokalizację na diagramie fazowym przejścia fazowego pomiędzy fazą ciekłą a stałą układu Lennarda-Jonesa, sugeruje by rzeczywisty potencjał międzycząsteczkowy $\phi(r)$ potraktować jako małą perturbację potencjału twardych kul $\phi_{HS}(r)$ o promieniu zadanym przez (1.4). Jeżeli założy się, że oddziaływania międzycząsteczkowe w układzie są opisywane przez skalarny potencjał oddziaływania dwucząsteczkowego $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(r)$, gdzie $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, wtedy hamiltonian wewnętrzny będzie miał postać:

$$H_N^{in} = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.56)$$

Z powyższego wynika, że:

$$2 \frac{\delta^2 \Omega_v[\rho|\phi]}{\delta\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \rho^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\phi]. \quad (2.57)$$

Z dokładnością do liniowych członów funkcjonalnego rozwinięcia Taylora funkcjonału $\Omega_v[\rho]$ w $\phi(r) - \phi_{HS}(r)$ (zob. (A.8)):

$$\begin{aligned} \Omega_v[\rho|\phi] &\approx \Omega_v[\rho|\phi_{HS}] + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho^{(2)}[\rho; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2|\phi_{HS}] [\phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - \phi_{HS}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)]. \end{aligned} \quad (2.58)$$

Dla układu twardych hipersfer gęstość dwucząstkowa spełnia oczywisty warunek: $\rho^{(2)}(r) = 0$ dla $r < \sigma_{HS}$.² Jeżeli we wzorze (2.58) pominie się korelacje gęstości dla $r > \sigma_{HS}$, otrzyma się proste przybliżenie na wkład przyciągającej części potencjału $\phi(r)$ do funkcjonału gęstości:

$$\begin{aligned} \Omega_v[\rho|\phi] &\approx \Omega_v[\rho|\phi_{HS}] + \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \theta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - \sigma), \quad \phi(\sigma) = 0. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Ściśle rzecz biorąc, zgodnie z moim słownym opisem w powyższym wzorze zamiast $\theta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - \sigma)$ powinno stać $\theta(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| - \sigma_{HS})$. Sądzę wszakże, że ta niewielka zmiana, motywowana uproszczeniami rachunkowymi, może pogarszać wyniki znacznie mniej niż samo brutalne pominięcie korelacji gęstość-gęstość dla $r > \sigma_{HS}$ w tym samym wzorze.

2.7 Powierzchnie rozdziału faz

Jak sparametryzować gęstość tak, by teorię funkcjonału gęstości można było zastosować do opisu termodynamiki powierzchni rozdziału faz? Do badania nieskończonych faz objętościowych używa się zwykle modelu gausjanów (2.24). Model ten łatwo przystosować do opisu np. topnienia powierzchniowego uzależniając w nim wartości wszystkich parametrów Γ oprócz stałej sieci a od współrzędnej z prostopadłej do powierzchni rozdziału faz:

$$\rho[\mathbf{r}; \Gamma] = \rho_m(z) \left[\frac{\alpha(z)}{\pi} \right]^{D/2} V_{cell} \sum_{\mathbf{x}_i} \exp \left[-\alpha |\mathbf{r}/a - \mathbf{x}_i|^2 \right]. \quad (2.60)$$

W takim ujęciu $\Gamma(z) = \{\rho_m(z), \alpha(z)\}$ nie są zmiennymi lecz funkcjami.³ Twierdzenie wariacyjne trzeba zatem zapisać nie w formie (2.23), ale jako:

$$\left. \frac{\delta \Omega_v[\rho[\Gamma]]}{\delta \Gamma(z)} \right|_{\Gamma(z)=\Gamma_0(z)} = 0. \quad (2.61)$$

Dla niejednorodnych rozkładów parametrów $\Gamma(z) \neq \text{const}$ do twierdzenia (2.61) można wstawiać tylko takie przybliżenia funkcjonału $\Omega_v[\rho]$, które są asymptotycznie lokalne (zob. uwagi o asymptotycznej lokalności w podrozdziale 2.5). Oznacza to, że możemy zastosować albo WDA pierwotne, albo syntezę któregoś z nielokalnych przybliżeń np. MWDA/MELA z rozwinięciem gradientowym nie w gęstości $\rho(\mathbf{r})$, lecz w parametrach $\Gamma(z)$. W obu podejściach dostaje się sensowne przybliżenia funkcjonału gęstości, które są asymptotycznie lokalne. Pierwsze podejście, czyli zastosowanie pierwotnego WDA jest obliczeniowo na tyle skomplikowane, że nikt z tej metody nie korzysta. Podejście drugie zaś daje się efektywnie zrealizować [LBW89, OLW91].

²W przybliżeniu Percusa-Yevicka bezpośrednia funkcja korelacji dla tego samego układu spełnia warunek odwrotny: $c^{(2)}(r) = 0$ dla $r > \sigma_{HS}$.

³W otoczeniu powierzchni rozdziału faz globalne wartości średnie parametrów uporządkowania nie są dobrze określone – po obu stronach powierzchni rozdziału dążą one do różnych wartości. Powoduje to, że do opisu powierzchni rozdziału faz nie nadają się takie metody perturbacyjne, jak funkcjonalne rozwinięcie Taylora wokół pojedynczej globalnej wartości średniej (zob. uwagi po (A.8)).

Na czym polega synteza nielokalnych przybliżeń typu MWDA/MELA z rozwinięciem gradientowym? Jak pisałem w podrozdziale 2.4, lokalna gęstość $\rho(\mathbf{r})$ w kryształach jest parametrem zbyt szybkozmennym, by w niej dokonywać rozwinięcia gradientowego. Można natomiast dokonać rozwinięcia gradientowego funkcjonału gęstości w parametrach $\Gamma(z)$ z modelu (2.60).⁴

$\Gamma(z)$ zależą tylko od jednej współrzędnej, zatem rozwinięcie $\Omega_v[\rho[\Gamma]]$ w $\Gamma(z)$ będzie wyglądało tak jak rozwinięcie (A.15) z $D = 1$. Ponieważ wyższe wyrazy są trudne do policzenia, rozwinięcie gradientowe obcina się na wyrazie $|\frac{\partial\Gamma}{\partial z}|^2$. W rezultacie do wyznaczenia funkcjonału gęstości dla powierzchni rozdziału faz wystarczy znać funkcjonał gęstości i jego drugą pochodną po $\Gamma(z)$ wyłącznie dla stałych $\Gamma(z) = \Gamma$. Te zaś wielkości można bezpiecznie policzyć przy pomocy MWDA/MELA. Liczenie $\Omega_v(\Gamma) := \Omega_v[\rho(\Gamma)]$ w ramach MWDA/MELA omawiałem w podrozdziale 2.5. Przy liczeniu drugiej pochodnej trzeba dodatkowo troszkę uważać. Niech: $\mathbf{r} = (\mathbf{R}, z)$. Wtedy:

$$\frac{\delta^2\Omega_v(\Gamma)}{\delta\Gamma(z_1)\delta\Gamma(z_2)} = \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{\delta^2\Omega_v(\Gamma)^{short}}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_1, \Gamma)}{\partial\Gamma} \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_2, \Gamma)}{\partial\Gamma}. \quad (2.62)$$

Zgodnie z wymogami rozwinięcia gradientowego wartości pochodnej funkcjonalnej $\delta^2\Omega_v(\Gamma)/\delta\Gamma(z_1)\delta\Gamma(z_2)$ oraz bezpośredniej funkcji korelacji $\delta^2\Omega_v(\Gamma)/\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)$ powinny zależeć od $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ i dążyć do zera dla $r \rightarrow \infty$. Bezpośrednia funkcja korelacji dla niejednorodnego profilu gęstości w przybliżeniu MWDA/MELA nie ma tej własności, a naprawienie feleru polega na opuszczeniu w $\delta^2\Omega_v(\Gamma)/\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)$ wszystkich składników, które nie zależą od r (zob. [OLW91]). Operację tę symbolizuje napis "short" we wzorze (2.62). Ostatecznie funkcjonał gęstości dla powierzchni rozdziału faz przybiera postać ($S = \int d\mathbf{R}$, $L = \int dz$, $\Omega_v[\Gamma] := \Omega_v[\rho[\Gamma]]$, $\dot{\Gamma} = \frac{\partial\Gamma}{\partial z}$):

$$\frac{\Omega_v[\Gamma]}{S} = \int dz \left[\omega(\Gamma) - \frac{1}{4} g_{jk} \dot{\Gamma}_j \dot{\Gamma}_k \right], \quad (2.63)$$

$$\omega(\Gamma) := \frac{\Omega_v(\Gamma)}{SL}, \quad (2.64)$$

$$g_{jk}(\Gamma) := \frac{1}{SL} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (z_1 - z_2)^2 \frac{\delta^2\Omega_v(\Gamma)^{short}}{\delta\rho(\mathbf{r}_1)\delta\rho(\mathbf{r}_2)} \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_1, \Gamma)}{\partial\Gamma_j} \frac{\partial\rho(\mathbf{r}_2, \Gamma)}{\partial\Gamma_k}. \quad (2.65)$$

W powyższym wzorze oznaczyłem $\Gamma = \{\Gamma_j\}$ i zastosowałem konwencję sumacyjną. Zasada wariacyjna (2.61) zastosowana do (2.63) prowadzi do równań Eulera-Lagrange'a [OLW91]:

$$\frac{1}{2} g_{ki} \ddot{\Gamma}_i + \left[\frac{1}{2} \frac{\partial g_{ki}}{\partial\Gamma_j} - \frac{1}{4} \frac{\partial g_{ij}}{\partial\Gamma_k} \right] \dot{\Gamma}_i \dot{\Gamma}_j + \frac{\partial\omega}{\partial\Gamma_k} = 0. \quad (2.66)$$

Ponieważ w powyższych równaniach $\Omega[\Gamma]$ można zinterpretować jako działanie, z jako czas, $\Gamma(z)$ jako trajektorię fikcyjnej cząstki, a $\omega(\Gamma)$ jako potencjał działający na tę cząstkę, przyjęło się nazywać wielkość $g_{jk}(\Gamma)$ tensorem masy.

⁴W fazie stałej parametr uporządkowania $\Gamma(\mathbf{r}) := \rho(\mathbf{r})$ zmienia się gwałtownie na długościach rzędu połowy zasięgu bezpośredniej funkcji korelacji, co całkowicie wyklucza sensowność rozwinięcia (A.15). Na powierzchniach rozdziału faz, nawet na powierzchniach faz krystalicznych, parametry uporządkowania $\Gamma(z) := \{\rho_m(z), \alpha(z)\}$ zmieniają się na długościach rzędu od kilku do kilkunastu zasięgów bezpośredniej funkcji korelacji, co jeszcze zapewnia rozwinięciu gradientowemu jakąś sensowność.

Wyznaczenie równowagowego profilu gęstości $\Gamma(z)$ dla powierzchni rozdziału faz polega na rozwiązaniu układu równań (2.66) z warunkami brzegowymi $\Gamma(z) \rightarrow \Gamma_1, z \rightarrow -\infty$ oraz $\Gamma(z) \rightarrow \Gamma_2, z \rightarrow \infty$, gdzie Γ_1, Γ_2 – parametry uporządkowania dla dwóch stabilnych współistniejących faz, spełniające:

$$\left. \frac{\partial \omega[\rho(\Gamma)]}{\partial \Gamma} \right|_{\Gamma=\Gamma_1} = \left. \frac{\partial \omega[\rho(\Gamma)]}{\partial \Gamma} \right|_{\Gamma=\Gamma_2} = 0. \quad (2.67)$$

Równania Eulera-Lagrange’a (2.66) z zadanymi warunkami początkowymi i końcowymi rozwiązuje się numerycznie metodą strzelania.

Przedstawione powyżej wyprowadzenie postaci funkcjonału gęstości oraz równań Eulera-Lagrange’a jest poprawne jedynie dla krótkozasięgowego potencjału oddziaływania międzycząsteczkowego, tzn. znikającego wykładniczo. Jeżeli potencjał oddziaływania znika algebraicznie (np. potencjał Lennarda-Jonesa), w funkcjonale gęstości nie można pominąć nie tylko zależności od pochodnych przestrzennych $\dot{\Gamma}(z)$, jak przypadku krótkozasięgowym, ale także nie można pominąć zależności od długozasięgowego oddziaływania międzycząsteczkowego pomiędzy $\Gamma(z)$ i $\Gamma(z')$. Jeżeli uwzględni się także tę długozasięgową zależność, równania Eulera-Lagrange’a stają się równaniami różniczkowo-całkowymi (z pamięcią). Nieuwzględnienie zależności długozasięgowej, nawet jeżeli w miarę dokładnie policzy się dla potencjału algebraicznego masy $g_{jk}(\Gamma)$ ze wzoru (2.65), powoduje że w otrzymanych rozwiązaniach grubość quasi-cieczy zachowuje jak (1.9). Jest to wynik właściwy dla potencjałów krótkozasięgowych i sprzeczny z doświadczeniami dla potencjałów algebraicznych. Jeżeli wszakże uwzględnić sprzężenie pomiędzy $\Gamma(z)$ i $\Gamma(z')$, grubość quasi-cieczy w rozwiązaniach będzie spełniać właściwą zależność (1.8). Omówienie wymaganych modyfikacji przybliżeń funkcjonału gęstości oraz uzyskanych rozwiązań dla potencjałów algebraicznych zawarte jest w pracy [OLW91].

Rozdział 3

Obliczenia i wyniki

3.1 Uwagi wstępne

Rozdział ten poświęcony jest wyznaczeniu diagramu fazowego dla monowarstwy substancji o cząsteczkach sferycznie symetrycznych (np. gazu szlachetnego) zaadsorbowanej na podłożu krystalicznym tworzącym sieć sześciokątną (np. na graficie). Do wyznaczenia diagramu fazowego posługiwać się będą przybliżonymi metodami teorii funkcjonału gęstości, które omówiłem w rozdziale 2.

Zakładam, że układ, jaki stanowi zaadsorbowana monowarstwa, można potraktować jako układ dwuwymiarowy z hamiltonianem H_N zadany wzorem (2.1). Zakładam, że hamiltonian wewnętrzny H_N^{in} ma postać (2.56), gdzie $\phi(r) = \phi_{LJ}(r)$ jest potencjałem Lennarda-Jonesa danym przez (1.1). Hamiltonian zewnętrzny H_N^{ext} ma postać (2.2), gdzie potencjał zewnętrzny $V_{ext}(\mathbf{r})$ opisuje oddziaływanie pomiędzy krystalicznym substratem a pojedynczą cząsteczką adsorbatu.

Diagram fazowy dla monowarstwy twardych dysków na podłożu krystalicznym o sieci trójkątnej, układu bardzo podobnego do rozpatrywanego przeze mnie, został policzony w ramach teorii funkcjonału gęstości przez Mederosa, Tarazonę i Navascuésa w 1987 roku [MTN87].

Pomimo tego, że przejrzałem stosunkowo dużo prac dotyczących zastosowań teorii funkcjonału gęstości, we wszystkich tych pracach przedstawianie sposobów przybliżonego obliczania funkcjonału kończyło się na poziomie ogólności mojego rozdziału 2. W rezultacie znaczną część technologii efektywnego liczenia funkcjonału musiałem wymyślić na nowo sam dla siebie. Odtworzenie tej technologii spośród wszystkich czynności związanych z pisanie pracy zajęło mi najwięcej czasu i szkoda, że było to wyważanie otwartych drzwi. Z całą pewnością wartości różnych całek potrzebne do wyznaczenia funkcjonału można byłoby oszacować dokładniej. W sytuacji, gdy na oślep poszukiwałem właściwych sposobów przybliżania funkcjonału gęstości, postawiłem sobie za priorytet maksymalne uproszczenie metod i skrócenie czasu liczenia, nawet kosztem pewnych niedokładności. Ostatecznie po przygotowaniu wszystkich potrzebnych narzędzi, opisane w dalszych częściach rozdziału obliczenia numeryczne potrzebne do wyprodukowania od podstaw w miarę rozsądnych diagramów fazowych zajmują sprawnemu komputerowi domowemu około godziny.

3.2 Model gęstości i potencjału zewnętrznego

Dla podłoża grafitowego uogólniony potencjał zewnętrzny $u(\mathbf{r}) = \mu - V_{ext}(\mathbf{r})$ ma symetrię sieci sześciokątnej. Dokładny jego przebieg i amplituda w elementarnej komórce sieci

prostej grafitu nie są jednak znane.

Jako model sieci niewspółmiernej fazy krystalicznej najczęściej przyjmuje się sieć o najgęstszym upakowaniu, ponieważ przeważnie ten typ sieci okazuje się być najstabilniejszy. Dla układów dwuwymiarowych najgęstszym upakowaniem cechuje się sieć trójkątna. Ponieważ założyłem, że identyczny typ sieci cechuje potencjał zewnętrzny (sieci trójkątna i sześciokątna są dualne), zarówno potencjał zewnętrzny, fazy współmierne oraz fazy niewspółmierne można próbować parametryzować jednolitym modelem typu (2.24) dla sieci trójkątnej.

Zakładam, że dobrym modelem potencjału $u(\mathbf{r})$ oraz gęstości lokalnej $\rho(\mathbf{r})$ może być następujący model $u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u)$ i $\rho(\mathbf{r}; \rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho)$, nawiązujący do modelu gausjanów (2.24):

$$u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u) = \mu_m g_m(\mathbf{r}/a_u) + \mu_c g_c(\mathbf{r}/a_u, \varepsilon_u), \quad (3.1)$$

$$\rho(\mathbf{r}; \rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho) = \rho_m g_m(\mathbf{r}/a_\rho) + \rho_c g_c(\mathbf{r}/a_\rho, \varepsilon_\rho), \quad (3.2)$$

gdzie $a_u, a_\rho \geq a_u$ – stałe sieci podłoża i monowarstwy, natomiast:

$$g_m(\mathbf{x}) = 1, \quad (3.3)$$

$$g_c(\mathbf{x}, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{x}_i} \exp[-\alpha |\mathbf{x} - \mathbf{x}_i|^2] - 1. \quad (3.4)$$

W powyższym modelu: ε, α – bezwymiarowe parametry rozmycia gausjanów powiązane tożsamością:

$$\varepsilon \equiv \frac{1}{V_{cell}} \left[\frac{\pi}{\alpha} \right]^{D/2}, \quad (3.5)$$

D – wymiar układu, \mathbf{x}_i – węzły znormalizowanej regularnej sieci krystalicznej (o stałej sieci równej 1), V_{cell} – objętość elementarnej komórki sieci znormalizowanej. Zakładam, że jeden z węzłów znajduje się w początku układu współrzędnych: $\exists_i \mathbf{x}_i = 0$. W tym rozdziale przyjmuję, że $D = 2$, natomiast \mathbf{x}_i tworzą sieć trójkątną. Wtedy $V_{cell} = \sqrt{3}/2$.

Ze względu na dodatnie określenie gęstości dla małych ε_ρ obowiązują warunek:

$$\rho_m \geq \rho_c. \quad (3.6)$$

Dla małych ε_ρ gęstość $\rho(\mathbf{r}; \rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho)$ można zinterpretować jako sumę gęstości płynu o gęstości średniej $\rho_l := \rho_m - \rho_c$ oraz gęstości kryształu o gęstości średniej ρ_c . Wielkość ρ_m ma interpretację sumarycznej gęstości średniej.

Model (3.2) różni się od modelu (2.24) wprowadzeniem dodatkowego parametru ρ_c . Motywacją tego pozornego skomplikowania były dla mnie znaczne uproszczenia rachunkowe, do jakich prowadzi wprowadzenie parametryzacji typu (3.2). Nieskończone sumy gausjanów pojawiające się we wzorach (2.24), (3.4) teoretycznie można sprowadzić do jakiejś kombinacji funkcji eliptycznych, wszakże dla dowolnego ε_ρ potrzebna całka energii swobodnej gazu doskonałego $F_{ideal}[\rho]$ (2.31) nie daje się łatwo policzyć, nawet w przybliżeniu, ani w przestrzeni prostej, ani w przestrzeni odwrotnej. Proste i doskonałe przybliżenie tej całki dla (2.24), ale tylko dla dostatecznie małych ε_ρ , uzyskuje się przy założeniu, że gausjany praktycznie się nie przekrywają (jest to spełnione wyłącznie dla silnie niejednorodnych faz krystalicznych). Dostatecznie dobry warunek przybliżonego nieprzekrywania się gausjanów ma postać (σ_{st} – odchylenie standardowe gausjanów):

$$6\sigma_{st} \leq a, \text{ gdzie } \sigma_{st}^2 = a^2/2\alpha. \quad (3.7)$$

Równoważnie:

$$\text{dla sieci trójkątnej: } \varepsilon \leq 0.201.. \quad , \quad (3.8)$$

$$\text{dla sieci kwadratowej: } \varepsilon \leq 0.174.. \quad . \quad (3.9)$$

Bardzo dobre analityczne przybliżenie $F_{ideal}[\rho]$ istnieje również, jeżeli założy się, że gęstość ma postać wypukłej kombinacji liniowej gęstości płynu oraz gęstości silnie niejednorodnego kryształu, dokładnie takiej kombinacji jak (3.2) z dostatecznie małym ε_ρ . Przy powyższym przybliżeniu łatwo można policzyć także inne człony funkcjonału $\Omega_v[\rho]$. Użycie modelu (3.2) pozwala także względnie łatwo i rozsądnie opisywać powierzchnię rozdziału dowolnej fazy krystalicznej oraz dowolnej fazy płynnej, jeżeli dokona się uzmiennienia tylko dwóch parametrów: $\rho_m = \rho_m(z)$, $\rho_c = \rho_c(z)$ (zob. przejście od (2.24) do (2.60)). Uboczną zaletą tej parametryzacji jest diagonalizowanie się tensora mas (2.65) dla $\Gamma(z) = \{\rho_m(z), \rho_c(z)\}$, ponieważ $g_m(\mathbf{x})$ i $g_c(\mathbf{x})$ nie mają wspólnych niezerowych współczynników fourierowskich.

Uwaga! Przez V oznaczam dwuwymiarową objętość układu, czyli jego całkowitą powierzchnię:

$$V := \int d\mathbf{r}. \quad (3.10)$$

3.3 Całka z potencjałem zewnętrznym

Jak dla parametryzacji (3.1), (3.2) policzyć całkę $-\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})u(\mathbf{r})/V$ pojawiającą się we wzorze (2.28)? Ponieważ $g_m(\mathbf{x})$ i $g_c(\mathbf{x})$ nie mają wspólnych niezerowych współczynników fourierowskich, otrzymuje się:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{V} \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}; \rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho)u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u) &= \\ &= -\rho_m\mu_m - \rho_c\mu_c \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}g_c(\mathbf{r}/a_\rho, \varepsilon_\rho)g_c(\mathbf{r}/a_u, \varepsilon_u). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Jeżeli zarówno sieć podłoża jak też sieć monowarstwy są sieciami trójkątnymi, warunek współmierności obu sieci (dla fazy $n \times n$) ma postać:

$$n := \frac{a_\rho}{a_u} = \sqrt{k_1^2 + k_1k_2 + k_2^2}, \text{ gdzie } k_1, k_2 \in \mathbf{Z}. \quad (3.12)$$

Dla wygody definiuję:

$$\text{comm}(n) := \begin{cases} 1, & n \text{ spełnia (3.12),} \\ 0, & n \text{ nie spełnia (3.12).} \end{cases} \quad (3.13)$$

Wtedy:

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r}g_c(\mathbf{r}/a_\rho, \varepsilon_\rho)g_c(\mathbf{r}/a_u, \varepsilon_u) = g_c(0, \varepsilon_{eff})\text{comm}(n), \quad (3.14)$$

$$\varepsilon_{eff} = \left[n^2 \varepsilon_\rho^{2/D} + \varepsilon_u^{2/D} \right]^{D/2}. \quad (3.15)$$

O przestrzennym przebiegu rzeczywistego potencjału $u(\mathbf{r})$ niewiele wiadomo. W tej sytuacji nie ma sensu rozważać zbyt skomplikowanej, wieloparametrowej postaci $u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u)$. Prawdopodobnie podłoże nie wpływa szczególnie silnie na stopień rozmycia gausjanów ε_ρ . Można szacować, że $0.2 > \varepsilon_u \gg \varepsilon_\rho$. Przy takim założeniu wzór (3.14) dla małych n przybiera bardzo wygodną postać, niezależną od ε_ρ :

$$\frac{1}{V} \int d\mathbf{r} g_c(\mathbf{r}/a_\rho, \varepsilon_\rho) g_c(\mathbf{r}/a_u, 0) \approx \left[\frac{1}{\varepsilon_u} - 1 \right] \text{comm}(n). \quad (3.16)$$

Wzór (3.16) jest dobry tylko dla małych n , wszakże stabilność faz współmiernych także zmniejsza się ze wzrostem n . Nie ma potrzeby martwić się na zapas o zależność całki gęstości z potencjałem od ε_ρ .

3.4 Wartości fizyczne i parametry bezwymiarowe

W rozpatrywanym modelu monowarstwy, wygodne jest przyjęcie β i σ_{LJ} za jednostki. W dobrym przybliżeniu stan układu z dokładnością do jednostek zadają cztery bezwymiarowe parametry $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$, $\tilde{\mu}_m$, ε_μ , \tilde{a}_u dane przez:

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_{LJ} &:= \beta \varepsilon_{LJ}, & \tilde{\mu}_m &:= \beta \mu_m - \log(\lambda^D / \sigma_{LJ}^D), \\ \varepsilon_\mu \tilde{\varepsilon}_{LJ} &:= \beta \mu_c (1/\varepsilon_u - 1), & \tilde{a}_u &:= a_u / \sigma_{LJ}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Parametr $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$ jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury układu, parametr ε_μ określa stosunek siły przyciągania przez węzły sieci podłoża do siły przyciągania pomiędzy cząsteczkami monowarstwy.

Bezwymiarowymi parametrami gęstości próbnej są także cztery zmienne $\tilde{\rho}_m$, $\tilde{\rho}_c$, ε_ρ , \tilde{a}_ρ dane przez:

$$\tilde{\rho}_m := \rho_m \sigma_{LJ}^D, \quad \tilde{\rho}_c := \rho_c \sigma_{LJ}^D, \quad \varepsilon_\rho, \quad \tilde{a}_\rho := a_\rho / \sigma_{LJ}. \quad (3.18)$$

Dla rzeczywistych substancji wartości parametrów a_u , σ_{LJ} , ε_{LJ} przedstawiają się następująco [Atk94], [Lid91], [DP86]:¹

$$\begin{aligned} a_u^{grafit} &= \sqrt{3} \cdot 0.246 \text{nm} = 0.426 \text{nm} \quad (\text{dualna sieć trójkątna}), \\ \sigma_{LJ}^{Ne} &= 0.279 \text{nm}, & \varepsilon_{LJ}^{Ne}/k_B &= 35.7 \text{K}, \\ \sigma_{LJ}^{Ar} &= 0.342 \text{nm}, & \varepsilon_{LJ}^{Ar}/k_B &= 124 \text{K}, \\ \sigma_{LJ}^{Kr} &= 0.370 \text{nm}, & \varepsilon_{LJ}^{Kr}/k_B &= 170 \text{K}, \\ \sigma_{LJ}^{Xe} &= 0.406 \text{nm}, & \varepsilon_{LJ}^{Xe}/k_B &= 229 \text{K}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Wartości bezwymiarowe stałych sieci podłoża dla układów gaz szlachetny + grafit wynoszą zatem odpowiednio:

$$\tilde{a}_u^{Ne} = 1.527, \quad \tilde{a}_u^{Ar} = 1.246, \quad \tilde{a}_u^{Kr} = 1.150, \quad \tilde{a}_u^{Xe} = 1.049. \quad (3.20)$$

Wartości stosunków ε_μ dla układów rzeczywistych nie znalazłem w literaturze.

¹Wartości σ_{LJ}^{Kr} oraz $\varepsilon_{LJ}^{Kr}/k_B$ dla kryptonu odtworzyłem przy wykorzystaniu wartości powyższych parametrów dla innych gazów szlachetnych podanych w [Atk94] oraz tabeli ciśnień i temperatur krytycznych dla wszystkich gazów szlachetnych zawartej w [DP86].

3.5 Funkcjonał gęstości gazu doskonałego

Dla $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, a_\rho, \varepsilon_\rho)$, $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u)$ zdefiniowanych wzorami (3.2) oraz (3.1) wprowadzam bezwymiarowy intensywny funkcyjonał gęstości gazu doskonałego $\tilde{\omega}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u)$ oraz odpowiednią energię swobodną $\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u) &:= \frac{\beta\sigma_{LJ}^D}{V} \left[F_{ideal}[\rho] - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \right] = \\ &= \tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho) - \tilde{\rho}_m \tilde{\mu}_m - \tilde{\rho}_c \varepsilon_\mu \tilde{\varepsilon}_{LJ} \text{comm}(\tilde{a}_\rho / \tilde{a}_u). \end{aligned} \quad (3.21)$$

Jeżeli spełniony jest warunek (3.7), można założyć, że w każdej komórce sieci prostej znajduje się dokładnie jeden gausjan. Wtedy zgodnie z (2.31) niezależnie od wymiaru układu i typu sieci krystalicznej można przybliżyć:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho) &:= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \sigma_{LJ}^D \left[\log(\rho(\mathbf{r}) \sigma_{LJ}^D) - 1 \right] \approx -\tilde{\rho}_m + \tilde{\rho}_l \log \tilde{\rho}_l + \\ &+ \frac{1}{V_{cell}} \int d\mathbf{x} \left[\left(\tilde{\rho}_l + \frac{\tilde{\rho}_c}{\varepsilon_\rho} e^{-\alpha_\rho x^2} \right) \log \left(\tilde{\rho}_l + \frac{\tilde{\rho}_c}{\varepsilon_\rho} e^{-\alpha_\rho x^2} \right) - \tilde{\rho}_l \log \tilde{\rho}_l \right], \end{aligned} \quad (3.22)$$

gdzie gęstość płynu $\tilde{\rho}_l := \tilde{\rho}_m - \tilde{\rho}_c$. Dla układu dwuwymiarowego $\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)$ można wyznaczyć korzystając z całki:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \left[(a + be^{-x}) \log(a + be^{-x}) - a \log a \right] dx &= \\ = -b + (a + b) \log(a + b) - a \log a - a \text{Li}_2 \left(-\frac{b}{a} \right), \end{aligned} \quad (3.23)$$

gdzie dilogarytm $\text{Li}_2(x)$ jest zdefiniowany jako:²

$$\text{Li}_2(x) := - \int_0^x \frac{\log(1-t)}{t} dt = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^2}, \quad \text{Li}_2(1) = \frac{\pi^2}{6}. \quad (3.27)$$

Po uporządkowaniu, dla układu dwuwymiarowego o dowolnej sieci krystalicznej:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho) &\approx \underbrace{\tilde{\rho}_m [\log(\tilde{\rho}_m) - 1]}_{\tilde{f}_{homog}(\tilde{\rho}_m)} + \underbrace{\tilde{\rho}_c [\log(1/\varepsilon_\rho) - 1]}_{\tilde{f}_{gauss}(\tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)} + \\ &+ \underbrace{\tilde{\rho}_m s_{mix} \left(\frac{\tilde{\rho}_c}{\tilde{\rho}_m} \right)}_{\tilde{f}_{mix}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c)} + \underbrace{\tilde{\rho}_c s_{inter} \left(\frac{\varepsilon_\rho (\tilde{\rho}_m - \tilde{\rho}_c)}{\tilde{\rho}_c} \right)}_{\tilde{f}_{inter}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

²Asymptotyczne zachowanie $\text{Li}_2(x)$ dla $x \rightarrow -\infty$ oraz $x \rightarrow 1$ określają własności:

$$\text{Li}_2(-x) + \text{Li}_2(-1/x) + \frac{\pi^2}{6} + \frac{1}{2} \log^2 x = 0, \quad (3.24)$$

$$\text{Li}_2(x) + \text{Li}_2(1-x) - \frac{\pi^2}{6} + \log x \log(1-x) = 0, \quad (3.25)$$

$$\text{Li}_2(x) + \text{Li}_2(x/(1-x)) + \frac{1}{2} \log^2(1-x) = 0. \quad (3.26)$$

Więcej informacji odnośnie własności dilogarytmu można znaleźć np. w [AAR99].

$$s_{mix}(x) := (1-x) \log(1-x) + x \log x, \quad (3.29)$$

$$s_{inter}(x) := (1+x) \log(1+x) - x \log x - x \operatorname{Li}_2 \left[-\frac{1}{x} \right]. \quad (3.30)$$

Interpretacja poszczególnych członów przybliżenia (3.28) jest następująca. Dla $\tilde{\rho}_c = 0$, jak należy, otrzymuje się:

$$\tilde{f}_{gauss}(0, \varepsilon_\rho) = \tilde{f}_{mix}(\tilde{\rho}_m, 0) = \tilde{f}_{inter}(\tilde{\rho}_m, 0, \varepsilon_\rho) = 0, \quad (3.31)$$

a jedynym niezerowym członem jest $\tilde{f}_{homog}(\tilde{\rho}_m)$ – energia swobodna jednorodnego płynu. Dla $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_m$, także jak trzeba:

$$\tilde{f}_{mix}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m) = \tilde{f}_{inter}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \varepsilon_\rho) = 0, \quad (3.32)$$

gdyż $\tilde{f}_{homog}(\tilde{\rho}_m) + \tilde{f}_{gauss}(\tilde{\rho}_m, \varepsilon_\rho)$ to energia swobodna dla nieprzekrywających się gausjanów bez płynu ($\rho_l = 0$).

Interesujące jest to, co dzieje się dla $0 < \tilde{\rho}_c < \tilde{\rho}_m$. Ponieważ funkcja $x \mapsto x \log x$ jest ściśle wypukła, dla ustalonego $\tilde{\rho}_m$ funkcjonal $F_{ideal}[\rho]$ także jest ściśle wypukły. Stąd funkcja $\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)$ musi być rosnącą oraz ściśle wypukłą funkcją $\tilde{\rho}_c$:

$$\frac{\partial \tilde{f}_{ideal}}{\partial \tilde{\rho}_c} > 0, \quad \frac{\partial^2 \tilde{f}_{ideal}}{\partial \tilde{\rho}_c^2} > 0 \quad (3.33)$$

Czy warunek ten spełnia przybliżenie (3.28)? Najgrubsze przybliżenie, suma $\tilde{f}_{homog}(\tilde{\rho}_m) + \tilde{f}_{gauss}(\tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)$ jest rosnąca oraz wypukła jako liniowa funkcja $\tilde{\rho}_c$, ale nie jest ściśle wypukła. Dodanie następnej poprawki: $\tilde{f}_{mix}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c)$, sprawia że przybliżenie staje się ściśle wypukłe, ale przestaje być monotonicznie rosnące. Poprawka $\tilde{f}_{mix}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c)$ ma prostą postać: jest to entropia podziału "odcinka" o długości $\tilde{\rho}_m$ na "odcinki" o długości ρ_l oraz $\tilde{\rho}_c$.

Dodanie ostatniej, najmniejszej poprawki: $\tilde{f}_{inter}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho)$, dla małych ε_ρ zdaje się całkowicie likwidować zarówno brak ścisłej wypukłości oraz monotoniczności. W szczególności dla małych $\tilde{\rho}_c/\tilde{\rho}_m$ przybliżenie (3.28) jest funkcją analityczną:

$$\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho) \approx \tilde{f}_{homog}(\tilde{\rho}_m) + \left(-1 + \frac{1}{2\varepsilon_\rho}\right) \frac{\tilde{\rho}_c^2}{\tilde{\rho}_m} + .. \quad (3.34)$$

i jest monotonicznie rosnące oraz ściśle wypukłe już dla $\varepsilon_\rho \leq \frac{1}{2}$. Dla ε_ρ spełniającego warunek (3.7) na wykresach przybliżenie (3.28) pozornie wygląda na funkcję monotonicznie rosnącą i ściśle wypukłą na całym przedziale $\tilde{\rho}_c \in [0, \tilde{\rho}_m]$. Dokładniejsza analiza przebiegu wskazuje wszakże, że w otoczeniu $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_m$ przybliżenie to maleje nieanalitycznie. Efektywny spadek wartości (3.28) w otoczeniu $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_m$ jest jednak niewielki, gdyż dla $\varepsilon_\rho = 0$ zachodzi:

$$\tilde{f}_{inter}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, 0) = 0. \quad (3.35)$$

Wydaje się zatem, że przybliżenie (3.28) dla (3.7) można stosować do wyznaczania funkcjonału gęstości faz objętościowych bez popełniania poważniejszego błędu.

3.6 Sploty z funkcjami sferycznie symetrycznymi

Aby policzyć efektywnie funkcjonal gęstości $\Omega_v[\rho]$ dla zadanego $\rho(\mathbf{r})$, należy między innymi umieć liczyć sploty typu $\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})H(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho(\mathbf{r})/V$, gdzie $H(r)$ reprezentuje pewne znane sferycznie symetryczne funkcje. Sploty tego typu pojawiają się np. we wzorach (2.53), (2.59), a dla parametryzacji (3.2) także w (2.65). Wygodnie jest zdefiniować gęstość splecioną $\rho_{con}(\mathbf{r})$:

$$\rho_{con}(\mathbf{r}) := \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}+\mathbf{r}'), \quad (3.36)$$

$$H_{con} := \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})H(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\rho(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}\rho_{con}(\mathbf{r})H(r). \quad (3.37)$$

W roli funkcji $H(r)$ występują odpowiednio przeskalowane (C.13), (C.14), (D.1):

$$I^1(r) := \frac{\pi\sigma_{HS}^2}{4}w_1(r), \quad (3.38)$$

$$I^2(r) := \frac{\pi\sigma_{HS}^2}{4}w_2(r), \quad (3.39)$$

$$I^\phi(r) := \frac{1}{2\varepsilon_{LJ}}\phi_{LJ}(r)\theta\left(\frac{r}{\sigma_{LJ}}-1\right) \quad (3.40)$$

oraz:

$$Q^i(r) := r^2I^i(r). \quad (3.41)$$

Dla parametryzacji typu (3.2):

$$\rho_{con}(\mathbf{r}; \rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho) = \rho_m^2 g_m(\mathbf{r}/a_\rho) + \rho_c^2 g_c(\mathbf{r}/a_\rho, 2\varepsilon_\rho), \quad (3.42)$$

ponieważ $g_m(\mathbf{x})$ i $g_c(\mathbf{x})$ nie mają wspólnych niezerowych współczynników fourierowskich, a w $\mathbf{r} = 0$ według mojego założenia znajduje się węzeł sieci.

Dalej rozpisuję i definiuję:

$$H_{con}(\rho_m, \rho_c, a_\rho, \varepsilon_\rho) = \rho_m^2 H_m + \rho_c^2 H_c(a_\rho, \varepsilon_\rho), \quad (3.43)$$

$$H_m := \int d\mathbf{r}H(r), \quad (3.44)$$

$$H_c(a_\rho, \varepsilon_\rho) := \frac{1}{2\varepsilon_\rho} \left[H_{zer}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho) + \sum_{\mathbf{x}_i \neq 0} H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, \mathbf{x}_i) \right] - H_m, \quad (3.45)$$

$$H_{zer}(a_\rho, \varepsilon_\rho) := \int d\mathbf{r} \exp[-\alpha_\rho(r/a_\rho)^2] H(r), \quad (3.46)$$

$$H_{tra}(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) := \int d\mathbf{r} \exp[-\alpha_\rho|\mathbf{r}/a_\rho - \mathbf{x}|^2] H(r). \quad (3.47)$$

Całki typu H_m i $H_{zer}(a_\rho, \varepsilon_\rho)$ jako całki funkcji sferycznie symetrycznych policzyć można łatwo. Całka $H_{tra}(a_\rho, \varepsilon_\rho, \mathbf{x}_i)$ jest znacznie trudniejsza do ścisłego wyznaczenia. Dla spełnionego warunku (3.7), czyli kiedy gausjany są silnie skupione, oplaca się przybliżyć:

$$H_{tra}(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) \approx \left(\frac{\pi a_\rho^2}{\alpha_\rho} \right)^{(D-1)/2} \int_0^\infty dr \exp \left[-\alpha_\rho (r/a_\rho - x)^2 \right] H(r). \quad (3.48)$$

Powyższe przybliżenie jest dozwolone wyłącznie dla $x \geq 1$.

Korzystając z przybliżenia (3.48) otrzymujemy następujące wyrażenia dla funkcji $I^1(r)$ i $Q^1(r)$ oraz $I^2(r)$ i $Q^2(r)$:

$$I_m^1 = \frac{\pi}{4} \sigma_{HS}^2, \quad (3.49)$$

$$Q_m^1 = \frac{\pi}{8} \sigma_{HS}^4, \quad (3.50)$$

$$I_{zer}^1(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{1}{4} \cdot 2\pi F^1(0) \sigma_{HS}^2, \quad (3.51)$$

$$Q_{zer}^1(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{1}{4} \cdot 2\pi F^3(0) \sigma_{HS}^4, \quad (3.52)$$

$$I_{tra}^1(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\tilde{\alpha}}} F^0(\tilde{x}) \sigma_{HS}^2, \quad (3.53)$$

$$Q_{tra}^1(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\tilde{\alpha}}} F^2(\tilde{x}) \sigma_{HS}^4, \quad (3.54)$$

$$I_m^2 = \frac{\pi}{6} \sigma_{HS}^2, \quad (3.55)$$

$$Q_m^2 = \frac{\pi}{20} \sigma_{HS}^4, \quad (3.56)$$

$$I_{zer}^2(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{1}{2} \cdot 2\pi \left[F^1(0) - F^2(0) \right] \sigma_{HS}^2, \quad (3.57)$$

$$Q_{zer}^2(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{1}{2} \cdot 2\pi \left[F^3(0) - F^4(0) \right] \sigma_{HS}^4, \quad (3.58)$$

$$I_{tra}^2(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\tilde{\alpha}}} \left[F^0(\tilde{x}) - F^1(\tilde{x}) \right] \sigma_{HS}^2, \quad (3.59)$$

$$Q_{tra}^2(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\tilde{\alpha}}} \left[F^2(\tilde{x}) - F^3(\tilde{x}) \right] \sigma_{HS}^4, \quad (3.60)$$

gdzie:

$$\tilde{x} := x \frac{a_\rho}{\sigma_{HS}}, \quad \tilde{\alpha} := \alpha_\rho \frac{\sigma_{HS}^2}{a_\rho^2}. \quad (3.61)$$

$$F^0(\tilde{x}) := G^0(\tilde{x}), \quad (3.62)$$

$$F^1(\tilde{x}) := G^1(\tilde{x}) + \tilde{x} G^0(\tilde{x}), \quad (3.63)$$

$$F^2(\tilde{x}) := \tilde{x} G^1(\tilde{x}) + G^2(\tilde{x}) + \left[\frac{1}{2\tilde{\alpha}} + \tilde{x}^2 \right] G^0(\tilde{x}), \quad (3.64)$$

$$F^3(\tilde{x}) := \frac{1 + \tilde{\alpha} \tilde{x}^2}{2\tilde{\alpha}} G^1(\tilde{x}) + \frac{1 + \tilde{x}}{2} G^2(\tilde{x}) + \left[\frac{3\tilde{x}}{2\tilde{\alpha}} + \tilde{x}^3 \right] G^0(\tilde{x}), \quad (3.65)$$

$$F^4(0) := \left[\frac{3}{2\tilde{\alpha}} + 1 \right] G^2(0) + \frac{3}{4\tilde{\alpha}^2} G^0(0), \quad (3.66)$$

$$G^0(\tilde{x}) := \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tilde{\alpha}}} \left(\operatorname{erf} \left[\sqrt{\tilde{\alpha}}\tilde{x} \right] + \operatorname{erf} \left[\sqrt{\tilde{\alpha}}(1 - \tilde{x}) \right] \right), \quad (3.67)$$

$$G^1(\tilde{x}) := \frac{1}{2\tilde{\alpha}} \left(\exp \left[-\tilde{\alpha}\tilde{x}^2 \right] - \exp \left[-\tilde{\alpha}(1 - \tilde{x})^2 \right] \right), \quad (3.68)$$

$$G^2(\tilde{x}) := -\frac{1}{2\tilde{\alpha}} \exp \left[-\tilde{\alpha}(1 - \tilde{x})^2 \right]. \quad (3.69)$$

Dla funkcji $I^\phi(r)$ i $Q^\phi(r)$ oraz $I^2(r)$ i $Q^2(r)$ korzystając z przybliżenia (3.48) otrzymujemy:

$$I_m^\phi = -\frac{3\pi}{5}\sigma_{LJ}^2, \quad (3.70)$$

$$Q_m^\phi = -\frac{3\pi}{2}\sigma_{LJ}^4, \quad (3.71)$$

$$I_{zer}^\phi(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{a_1}{2} \cdot 2\pi [A(b_1, 0) - A(b_2, 0)] \sigma_{LJ}^2, \quad (3.72)$$

$$Q_{zer}^\phi(a_\rho, \varepsilon_\rho) = \frac{a_1}{2} \cdot 2\pi [B(b_1, 0) - B(b_2, 0)] \sigma_{LJ}^4, \quad (3.73)$$

$$I_{tra}^\phi(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{a_2 \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\tilde{\alpha}}} [A(b_3, \tilde{x}) - A(b_4, \tilde{x})] \sigma_{LJ}^2, \quad (3.74)$$

$$Q_{tra}^\phi(a_\rho, \varepsilon_\rho, x) = \frac{a_2 \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{\tilde{\alpha}}} [B(b_3, \tilde{x}) - B(b_4, \tilde{x})] \sigma_{LJ}^4, \quad (3.75)$$

gdzie:

$$\tilde{x} := x \frac{a_\rho}{\sigma_{LJ}}, \quad \tilde{\alpha} := \alpha_\rho \frac{\sigma_{LJ}^2}{a_\rho^2}, \quad (3.76)$$

$$A(b, \tilde{x}) := \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tilde{\alpha}}} \exp \left[b \left(1 + \frac{b}{4\tilde{\alpha}} - \tilde{x} \right) \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left[\sqrt{\tilde{\alpha}} \left(1 + \frac{b}{2\tilde{\alpha}} - \tilde{x} \right) \right] \right], \quad (3.77)$$

$$B(b, \tilde{x}) := -\frac{b}{\tilde{\alpha}^2} \exp \left[-\tilde{\alpha}(1 - \tilde{x})^2 \right] + \left[\frac{1}{2\tilde{\alpha}} + \left(\frac{b}{2\tilde{\alpha}} - \tilde{x} \right)^2 \right] A(b, \tilde{x}). \quad (3.78)$$

Uwaga! Do wyznaczenia I_{tra}^ϕ oraz Q_{tra}^ϕ zamiast $\phi_{LJ}(r)$ w (3.40) używam $\phi_{EE}(r)$ danego przez (D.4), a do wyznaczenia I_{zer}^ϕ oraz Q_{zer}^ϕ zamiast $\phi_{LJ}(r)$ używam $\phi_{YY}(r)$ danego przez (D.3).

Używane przeze mnie funkcje $I^i(r)$ i $Q^i(r)$ są praktycznie równe zeru dla $r > 3\sigma_{LJ}$. Ponieważ w równowadze $a_\rho > \sigma_{LJ}$, dlatego aby otrzymać dobre przybliżenie $I_c^i(a_\rho, \varepsilon_\rho)$ i $Q_c^i(a_\rho, \varepsilon_\rho)$, nieskończone sumowanie w (3.45) dla sieci trójkątnej obcinam do:

$$\begin{aligned} H_c(a_\rho, \varepsilon_\rho) \approx & \frac{1}{2\varepsilon_\rho} [H_{zer}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho) + 6H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, 1) + \\ & + 6H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, \sqrt{3}) + 6H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, 2) + \\ & + 12H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, \sqrt{7}) + 6H_{tra}(a_\rho, 2\varepsilon_\rho, 3)] - H_m. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Na koniec wygodnie jest wprowadzić następujące wielkości bezwymiarowe:

$$\tilde{I}_{m,c}^i(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) := \frac{I_{m,c}^i(a_\rho, \varepsilon_\rho)}{\sigma_{LJ}^2}, \quad \tilde{Q}_{m,c}^i(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) := \frac{Q_{m,c}^i(a_\rho, \varepsilon_\rho)}{\sigma_{LJ}^4}, \quad (3.80)$$

3.7 Funkcjonał gęstości układu oddziałującego

Dla $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}; \tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho)$, $u(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}; \mu_m, \mu_c, a_u, \varepsilon_u)$ zdefiniowanych wzorami (3.2) oraz (3.1) definiuję bezwymiarowy intensywny funkcyjonał gęstości gazu Lennarda-Jonesa $\tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u)$ oraz odpowiedni funkcyjonał nadwyżkowy $\tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ})$:

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u) &:= \frac{\beta \sigma_{LJ}^D}{V} \Omega[\rho] = \\ &= \tilde{\omega}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u) + \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}), \end{aligned} \quad (3.81)$$

gdzie $\tilde{\omega}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u)$ obliczam ze wzorów (3.21), (3.28).

Wkład do tensora mas daje wyłącznie nadwyżkowa część funkcyjonału gęstości. Ponieważ $g_m(\mathbf{x})$ i $g_c(\mathbf{x})$ nie mają wspólnych niezerowych współczynników fourierowskich, tensor mas dla $\Gamma(\tilde{z}) = \{\tilde{\rho}_m(\tilde{z}), \tilde{\rho}_c(\tilde{z})\}$, $\tilde{z} = z/\sigma_{LJ}$ diagonalizuje się. Jeżeliby potraktować potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego jako krótkozasięgowy i pominąć oddziaływania pomiędzy $\Gamma(\tilde{z})$ i $\Gamma(\tilde{z}')$ (zob. podrozdział 2.7), bezwymiarowe równania Eulera-Lagrange'a (2.66) przybrałyby postać:

$$\frac{1}{2} \tilde{g}_{mm} \ddot{\tilde{\rho}}_m + \frac{1}{4} \frac{\partial \tilde{g}_{mm}}{\partial \tilde{\rho}_m} \dot{\tilde{\rho}}_m \dot{\tilde{\rho}}_m + \frac{1}{2} \frac{\partial \tilde{g}_{mm}}{\partial \tilde{\rho}_c} \dot{\tilde{\rho}}_m \dot{\tilde{\rho}}_c - \frac{1}{4} \frac{\partial \tilde{g}_{cc}}{\partial \tilde{\rho}_m} \dot{\tilde{\rho}}_c \dot{\tilde{\rho}}_c + \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial \tilde{\rho}_m} = 0, \quad (3.82)$$

$$\frac{1}{2} \tilde{g}_{cc} \ddot{\tilde{\rho}}_c + \frac{1}{4} \frac{\partial \tilde{g}_{cc}}{\partial \tilde{\rho}_c} \dot{\tilde{\rho}}_c \dot{\tilde{\rho}}_c + \frac{1}{2} \frac{\partial \tilde{g}_{cc}}{\partial \tilde{\rho}_m} \dot{\tilde{\rho}}_c \dot{\tilde{\rho}}_m - \frac{1}{4} \frac{\partial \tilde{g}_{mm}}{\partial \tilde{\rho}_c} \dot{\tilde{\rho}}_m \dot{\tilde{\rho}}_m + \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial \tilde{\rho}_c} = 0. \quad (3.83)$$

Ponieważ rozpatruję układ 2-wymiarowy, w pierwszym podejściu część nadwyżkową funkcyjonału gęstości chciałem wyznaczyć przy pomocy przybliżenia podwójnej gęstości ważonej (C.18) wyprowadzonego w dodatku C. Aby uwzględnić przyciągającą część potencjału Lennarda-Jonesa dokonałem rozwinięcia perturbacyjnego (2.58). Wykorzystując notację oraz wartości splotów gęstości z podrozdziału 3.6, funkcyjonał gęstości oraz krótkozasięgowy tensor mas zapisałem jako (dla uproszczenia pominąłem część długozasięgową tensora mas):

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx \tilde{\rho}_m [\Psi(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2) + \tilde{\varepsilon}_{LJ} \hat{\eta}_\phi], \end{aligned} \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{mm}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx \frac{\partial \Psi(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2)}{\partial \hat{\eta}_1} \tilde{Q}_m^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \tilde{\varepsilon}_{LJ} \tilde{Q}_m^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho), \end{aligned} \quad (3.85)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{cc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx \frac{\partial \Psi(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2)}{\partial \hat{\eta}_1} \tilde{Q}_c^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \frac{\partial \Psi(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2)}{\partial \hat{\eta}_2} \tilde{Q}_c^2(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \tilde{\varepsilon}_{LJ} \tilde{Q}_c^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho), \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$\hat{\eta}_1(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) := \tilde{\rho}_m \tilde{I}_m^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \frac{\tilde{\rho}_c^2}{\tilde{\rho}_m} \tilde{I}_c^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho), \quad (3.87)$$

$$\hat{\eta}_2(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) := \frac{\tilde{\rho}_c^2}{\tilde{\rho}_m} \tilde{I}_c^2(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho), \quad (3.88)$$

$$\hat{\eta}_\phi(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) := \tilde{\rho}_m \tilde{I}_m^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \frac{\tilde{\rho}_c^2}{\tilde{\rho}_m} \tilde{I}_c^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho). \quad (3.89)$$

W powyższych wzorach: $\Psi(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2) := \Psi(\hat{\eta}(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2))$, gdzie $\Psi(\hat{\eta})$ oblicza się w przybliżeniu (B.6), zaś $\hat{\eta}(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2)$ wyznacza się w przybliżeniu (C.18). Nieobcięte $\hat{\eta}(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2)$ nie jest rzeczywiste dla zbyt dużych $\hat{\eta}_2$. Własność ta utrudnia numeryczną minimalizację przybliżonego funkcjonału gęstości. Dla uproszczenia procedury zdecydowałem się na obcięcie (C.18) jako szeregu w $\hat{\eta}_2$. Okazało się, że niezależnie od stopnia obciążenia równowagowe $\hat{\eta}_2$ jest zwykle bardzo małe i wartości funkcjonału gęstości nie zależą istotnie od stopnia obciążenia.

Niestety przybliżenie podwójnej gęstości ważonej nie spełniło pokładanych przeze mnie w nim nadziei. Kiedy dla dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa policzyłem w tym przybliżeniu funkcjonał gęstości odpowiednio dla faz niewspółmiernej, płynnej i współmiernej 1×1 :

$$\tilde{\omega}^{sol,eq}(\tilde{\mu}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) := \min_{\tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho} \tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, 0, \cdot), \quad (3.90)$$

$$\tilde{\omega}^{gas,eq}(\tilde{\mu}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) := \min_{\tilde{\rho}_m} \tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, 0, \cdot, \cdot; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, 0, \cdot), \quad (3.91)$$

$$\tilde{\omega}^{com,eq}(\tilde{\mu}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \varepsilon_\mu) := \min_{\tilde{\rho}_m, \varepsilon_\rho} \tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \tilde{a}_u, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u), \quad (3.92)$$

okazało się, że w tym przybliżeniu równowagowy funkcjonał dla fazy niewspółmiernej nie tylko nigdy nie jest mniejszy od funkcjonału dla jednorodnego płynu, ale także zawsze spełnia $\partial^2 \tilde{\omega}^{sol,eq} / \partial \tilde{\mu}_m^2 > 0$. Oznacza to, że faza stała nigdy nie jest nawet metastabilna. Funkcjonał fazy współmiernej także nigdy nie spełnia warunku metastabilności.

Dlaczego warunek $\partial^2 \tilde{\omega}^{eq}(\tilde{\mu}_m) / \partial \tilde{\mu}_m^2 > 0$ równoważny jest brakowi metastabilności fazy? Jest to trywialne:

$$\frac{\partial \tilde{\omega}^{eq}(\tilde{\mu}_m)}{\partial \tilde{\mu}_m} = -\tilde{\rho}_m^{eq}(\tilde{\mu}_m), \quad (3.93)$$

a $\tilde{\rho}_m^{eq}(\tilde{\mu}_m)$ to średnia gęstość równowagowa. Jeżeli układ jest metastabilny, to nie może on samoistnie implodować. Dla ciśnienia i objętości warunek ten tłumaczy się jako $\partial p / \partial V < 0$, dla potencjału chemicznego i ilości cząsteczek analogicznie $-\partial \mu / \partial N < 0$. Stąd dla faz metastabilnych:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_m^{eq}(\tilde{\mu}_m)}{\partial \tilde{\mu}_m} > 0. \quad (3.94)$$

Funkcja $\tilde{\omega}^{eq}(\tilde{\mu}_m)$ dla faz metastabilnych musi być wklęsła.

Odwróćmy zależność: $\tilde{\rho}_m = \tilde{\rho}_m^{eq}(\tilde{\mu}_m) \Leftrightarrow \tilde{\mu}_m = \tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m)$. Z warunku (3.93) wynika, że spośród dwóch faz, współistniejących w pewnej gęstości ρ_m^{coex} , dla gęstości $\rho_m > \rho_m^{coex}$ ta faza będzie zawsze stabilniejsza, która będzie gęstsza, i dla której $\tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m)$ będzie funkcją wolniej rosnącą. Wniosek z tego jest taki, że dla faz najbardziej stabilnych $\tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m)$ na pewno musi rosnać z gęstością, ale powinno rosnać jak najwolniej. Powyższe oczekiwanie tłumaczy się na jak najsłabszą wypukłość, ale wszakże wypukłość energii swobodnej $\tilde{f}^{eq}(\tilde{\rho}_m)$:

$$\tilde{\omega}^{eq}(\tilde{\mu}_m) := \min_{\tilde{\rho}_m} [\tilde{f}^{eq}(\tilde{\rho}_m) - \tilde{\mu}_m \tilde{\rho}_m] \implies \frac{\partial \tilde{f}^{eq}(\tilde{\rho}_m)}{\partial \tilde{\rho}_m} = \tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m). \quad (3.95)$$

Explicite energia swobodna dla faz niewspółmiernej, płynnej i współmiernej 1×1 odpowiednio wyraża się jako:

$$\tilde{f}^{sol,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) := \min_{\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho} \tilde{f}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, 0, \cdot), \quad (3.96)$$

$$\tilde{f}^{gas,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) := \tilde{f}(\tilde{\rho}_m, 0, \cdot, \cdot; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, 0, \cdot), \quad (3.97)$$

$$\tilde{f}^{com,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \varepsilon_\mu) := \min_{\tilde{\varepsilon}_\rho} \tilde{f}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \tilde{a}_u, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u), \quad (3.98)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u) &:= \\ &:= \tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \varepsilon_\rho) + \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) - \tilde{\rho}_c \varepsilon_\mu \tilde{\varepsilon}_{LJ} \text{comm}(\tilde{a}_\rho/\tilde{a}_u). \end{aligned} \quad (3.99)$$

Okazuje się, że w przybliżeniu podwójnej gęstości ważonej dla twardych dysków energia swobodna dla faz stałych jest drastycznie mniejsza od energii swobodnej dla faz płynnych. Ta druga rozbiega się do $+\infty$ dla $\eta_m \rightarrow 1$, a ta pierwsza dla $\eta_m \rightarrow 1$ rośnie bardzo powoli, prawie liniowo, i pozostaje skończona, gdyż równowagowa $\hat{\eta}$ jest rzędu $\eta_m/2$. Włączenie choćby minimalnego przyciągania międzycząsteczkowego powoduje, że energia swobodna faz stałych staje się wklęsła, co odpowiada utracie metastabilności przez fazy stałe.

Widać zatem, że przybliżenia globalne typu MWDA – koniunkcje warunków (2.52) oraz (2.53) istotnie błędnie zaniżają wartości energii swobodnej dla faz krystalicznych. Prawdłowo energia swobodna jakiegokolwiek fazy dla układu twardych hipersfer powinna dążyć do $+\infty$ dla $\eta_m \rightarrow 1$. W literaturze powyższe zaniżanie energii przez MWDA wspomniane jest pod nazwą ”przekrywania się twardych kul”. W układach trójwymiarowych, które zamarzają dla znacznie mniejszego η_m niż układy dwuwymiarowe, owo zjawisko здаje się nie przeszkadza aż tak bardzo jak w moim problemie. Dopiero namacalnie błędny wynik, jaki otrzymałem, zwrócił mi na owo zjawisko uwagę.

W sytuacji, gdy przybliżenie typu MWDA okazało się niedobre, postanowiłem wypróbować jakieś przybliżenie dla płynu twardych dysków, pozostające bardziej w duchu pierwotnego WDA, w którym na pewno nie występuje problem ”przekrywania się twardych hipersfer”. Chciałem, by owo przybliżenie było maksymalnie proste rachunkowo i w jakiś sposób wykorzystywało wzory na sploty gęstości z podrozdziału 3.6, nad których komputerową implementacją się trochę napracowałem. Zgodnie z ideą WDA i ścisłym oszacowaniem różnicy w rozwinięciu Taylora napisałem:

$$\begin{aligned} F_{exc}[\rho] &\approx \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\hat{\rho}(\mathbf{r})) = \\ &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi(\rho_m) + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \psi'(\bar{\rho}(\mathbf{r})) [\hat{\rho}(\mathbf{r}) - \rho_m], \end{aligned} \quad (3.100)$$

gdzie na pewno istnieje odpowiednie $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \in [\hat{\rho}(\mathbf{r}), \rho_m]$, a gęstość lokalnie ważona wynosi:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) := \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (3.101)$$

Dla uproszczenia założyłem, że $\bar{\rho}(\mathbf{r}) \in [\hat{\rho}(\mathbf{r}), \rho_m] \approx \bar{\rho} = \text{const}$. Wtedy:

$$\frac{1}{V} F_{exc}[\rho] \approx \rho_m \psi(\rho_m) + \rho_m \psi'(\bar{\rho}) [\hat{\rho} - \rho_m], \quad (3.102)$$

gdzie pojawia się gęstość ważona globalnie:

$$\hat{\rho} := \frac{1}{\rho_m V} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}). \quad (3.103)$$

Pozostaje dokonać najlepszego prostego wyboru funkcji wagowej $w(r)$ oraz gęstości $\bar{\rho}$. Zgodnie z przepisem Tarazony najprostszym sensownym przybliżeniem funkcji wagowej dla układu twardych dysków jest $w(r) \equiv w_1(r)$ zadana przez (C.13). Jako proste $\bar{\rho}$ można wybrać ρ_m bądź $\hat{\rho}$. Położenie $\bar{\rho} = \rho_m$ to wylanie dziecka z kąpielą, gdyż $\psi(\rho_m)$ dąży do $+\infty$ znacznie wolniej niż $-\psi'(\rho_m)[\hat{\rho} - \rho_m]$. Energia swobodna faz niejednorodnych dla dużych gęstości maleje do $-\infty$ i jest wklęsła. Pozostaje zatem $\bar{\rho} \equiv \hat{\rho}$. Wydaje się to być najlepszy prosty kandydat. Energia swobodna kryształu dla dużych gęstości rośnie wtedy do $+\infty$ nieco wolniej niż dla płynu i jest wypukła. Dlatego też ostatecznie zdecydowałem się wypróbować tak dookreślone przybliżenie (3.102)

W przybliżeniu (3.102) funkcjonal gęstości oraz krótkozasięgowy tensor mas wynoszą:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx \tilde{\rho}_m [\Psi(\eta_m) + \Psi'(\hat{\eta}_1)[\hat{\eta}_1 - \eta_m] + \tilde{\varepsilon}_{LJ}\hat{\eta}_\phi], \end{aligned} \quad (3.104)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{mm}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx [\Psi''(\hat{\eta}_1)[\hat{\eta}_1 - \eta_m] + \Psi'(\hat{\eta}_1)] \tilde{Q}_m^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \tilde{\varepsilon}_{LJ} \tilde{Q}_m^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho), \end{aligned} \quad (3.105)$$

$$\begin{aligned} \tilde{g}_{cc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &\approx \\ &\approx [\Psi''(\hat{\eta}_1)[\hat{\eta}_1 - \eta_m] + \Psi'(\hat{\eta}_1)] \tilde{Q}_c^1(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho) + \tilde{\varepsilon}_{LJ} \tilde{Q}_c^\phi(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho). \end{aligned} \quad (3.106)$$

3.8 Wyznaczanie diagramu fazowego

Wobec bardzo dużej bo czterowymiarowej przestrzeni minimalizacji $(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho)$ funkcjonału $\tilde{\omega}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_c, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u)$ a także czterowymiarowej przestrzeni ciągłych parametrów stanu $(\tilde{\varepsilon}_{LJ}, \tilde{\mu}_m, \varepsilon_\mu, \tilde{a}_u)$, zdecydowałem się na pewne uproszczenia procedury minimalizacji.

Po pierwsze jako wartości stałej sieci podłoża \tilde{a}_u obierałem wyłącznie wartości (3.20) dla neonu, argonu i ksenonu na graficie. Rozpatrywałem wyłącznie fazy jednorodne oraz całkowicie krystaliczne niewspółmierne i współmierne 1×1 .

Wobec nieprzyjemnego numerycznie zachowania przybliżonego funkcjonału gęstości dla $\tilde{\rho}_c = 0$ oraz $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_m$ (nieanalityczności całego wyrażenia bądź tylko jego składników), zdecydowałem się położyć a priori $\tilde{\rho}_c = 0$ dla objętościowych faz płynnych oraz $\tilde{\rho}_c = \tilde{\rho}_m$ dla objętościowych faz krystalicznych (tak zresztą zwykle przyjmuje się w literaturze). Powyższe aprioryczne ustalenie $\tilde{\rho}_c$ dla równowagowych faz objętościowych pomija istnienie wszelkich słabo niejednorodnych faz płynnych, które na przyciągającym podłożu pojawiają się tak samo jak całkowicie skryształizowane fazy współmierne. Nie uwzględniam także jakichkolwiek namiastek parametryzacji gęstości dla ewentualnej fazy heksatycznej. Wymuszone ustalenie $\tilde{\rho}_c$ dla równowagowych faz objętościowych powoduje, że aby wykorzystać równania (3.82) do wyznaczania powierzchni rozdziału faz, należałoby dodać do tych równań odpowiednie siły reakcji w otoczeniu warunków początkowych i końcowych.

Średnica σ_{HS} efektywnej twardej kuli według wzoru (1.4) stosunkowo słabo zależy od temperatury w tym obszarze diagramu fazowego, w którym może pojawiać się interesujące

zróźnicowanie faz w układzie. Ponieważ moim celem było otrzymanie głównie tej części diagramu fazowego, zamiast użyć wzoru (1.4), położyłem dla uproszczenia $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$. Przy takim założeniu dla nieskończonej temperatury otrzymuje się diagram fazowy jak dla układu twardych dysków.

Minimalizację funkcjonału gęstości najwygodniej jest przeprowadzać w dwóch etapach. W pierwszym etapie dla faz krystalicznych znajduje się równowagowe wartości ε_ρ , \tilde{a}_ρ oraz funkcji:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_{inhecr}(\tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &:= \\ &= [\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \varepsilon_\rho) + \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ})] + \\ &- [\tilde{f}_{ideal}(\tilde{\rho}_m, 0, \cdot) + \tilde{f}_{exc}(\tilde{\rho}_m, 0, \cdot, \cdot; \tilde{\varepsilon}_{LJ})] \end{aligned} \quad (3.107)$$

poprzez minimalizację $\tilde{f}_{inhecr}(\tilde{\rho}_m, \tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho; \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ w przestrzeni $(\tilde{a}_\rho, \varepsilon_\rho)$ dla fazy niewspółmiernej oraz w przestrzeni ε_ρ z więzem $\tilde{a}_\rho = \tilde{a}_u$ dla faz współmiernych 1×1 . W rezultacie tej minimalizacji otrzymuje się odpowiednio $\varepsilon_\rho^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$, $\tilde{a}_\rho^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$, $\tilde{f}_{inhecr}^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$, odmienne dla każdego z typów fazy krystalicznej. Funkcje $\tilde{f}_{inhecr}^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ są analityczne, zachowują się bardzo spokojnie i doskonale dają się przybliżać prostymi wielomianami. Skwapliwie wykorzystałem ten fakt, używając w dalszych obliczeniach interpolacji owych funkcji splajnami trzeciego stopnia.

Dysponując dobrymi i szybkimi przybliżeniami $\tilde{f}_{inhecr}^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ bez większego trudu można już policzyć $\tilde{f}^{sol,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$, $\tilde{f}^{gas,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ oraz $\tilde{f}^{com,eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ}, \varepsilon_\mu)$. Na koniec, korzystając z tożsamości (3.95), wyznacza się dla poszczególnych faz odpowiednie $\tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ oraz $\tilde{\omega}^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$. Mając równowagowy funkcjonał gęstości i równowagowy potencjał chemiczny, można już przystępować do wyznaczania punktów krytycznych, krzywych współistnienia i punktów potrójnych na diagramie fazowym w zmiennych gęstość-temperatura $(\tilde{\rho}_m, 1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})$.

Aby dokładnie wyznaczyć położenie punktu krytycznego $(\tilde{\rho}_m, 1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})$ dla określonego rodzaju faz należy rozwiązać układ dwóch równań:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})}{\partial \tilde{\rho}_m} = \frac{\partial^2 \tilde{\mu}_m^{eq}(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})}{\partial \tilde{\rho}_m^2} = 0. \quad (3.108)$$

Teoretycznie do wyznaczenia krzywej współistnienia faz 1, 2 powinno wystarczyć rozwiązanie układu dwóch równań na parę zmiennych $(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\rho}_m^2)$:

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}^{eq,1}(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &= \tilde{\omega}^{eq,2}(\tilde{\rho}_m^2, \tilde{\varepsilon}_{LJ}), \\ \tilde{\mu}_m^{eq,1}(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &= \tilde{\mu}_m^{eq,2}(\tilde{\rho}_m^2, \tilde{\varepsilon}_{LJ}), \end{aligned} \quad (3.109)$$

zaś do wyznaczenia punktu potrójnego faz 1, 2, 3 – rozwiązanie układu czterech równań na cztery zmienne $(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\rho}_m^2, \tilde{\rho}_m^3, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}^{eq,1}(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &= \tilde{\omega}^{eq,2}(\tilde{\rho}_m^2, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) = \tilde{\omega}^{eq,3}(\tilde{\rho}_m^3, \tilde{\varepsilon}_{LJ}), \\ \tilde{\mu}_m^{eq,1}(\tilde{\rho}_m^1, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) &= \tilde{\mu}_m^{eq,2}(\tilde{\rho}_m^2, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) = \tilde{\mu}_m^{eq,3}(\tilde{\rho}_m^3, \tilde{\varepsilon}_{LJ}). \end{aligned} \quad (3.110)$$

W realizacji numerycznej okazało się, że rozwiązywanie powyższych układów równań usprawnia się zdecydowanie, gdy do zbioru zmiennych dodać jeszcze jedną, $\tilde{\mu}_m$, przyrównać ją do potencjałów chemicznych i zastąpić $\tilde{\omega}^{eq,i}(\tilde{\rho}_m^i, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$ przez $\tilde{f}^{eq,i}(\tilde{\rho}_m^i, \tilde{\varepsilon}_{LJ}) - \tilde{\rho}_m^i \tilde{\mu}_m$.

Dodatkowo, implementację numerycznego rozwiązywania równań (3.109), (3.110) usprawnia postawienie za szukane wartości $\log(\tilde{\rho}_m^i)$ zamiast $\tilde{\rho}_m^i$, a w przypadku poszukiwania wszelkiego rodzaju krzywych brań jako danych startowych dla nowego punktu krzywej rozwiązania dla poprzednio obliczonego punktu tej krzywej.

3.9 Dyskusja wyników

Wyznaczanie diagramu fazowego rozpocząłem od rozpatrzenia układu Lennarda-Jonesa bez podłoża, bądź równoważnie z pominięciem istnienia faz współmiernych. Rozpatrzenie tego osobnego przypadku jest wygodne, gdyż fazy jednorodna i niewspółmierna nie odczuwają niejednorodności podłoża. Przebiegi krzywych współistnienia tych dwu faz na diagramach układów z dowolnymi podłożami pozostają takie same jak dla układu bez podłoża. Z powodu pojawiania się faz współmiernych te krzywe współistnienia mogą co najwyżej gdzieś się urywać, ale nie mogą zmienić samego swojego przebiegu (nie mogą się przesuwać).

W trakcie badania diagramu fazowego dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa najpierw wyznaczyłem hipotetyczną krzywą współistnienia gaz-ciecz przy pominięciu występowania faz niejednorodnych. Otrzymałem prosty diagram fazowy (zob. rysunek 3.1) z pojedynczym hipotetycznym punktem krytycznym o współrzędnych:

$$\tilde{\rho}_m = 0.2741, \quad (3.111)$$

$$\tilde{\varepsilon}_{LJ} = 2.433. \quad (3.112)$$

Otrzymana hipotetyczna temperatura krytyczna $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} = 0.41$ dla układu dwuwymiarowego jest około 3 razy mniejsza niż temperatura krytyczna $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} = 1.26$ dla układu trójwymiarowego [HV69]. Dla układu trójwymiarowego gęstość krytyczna (trójwymiarowa) wynosi $\tilde{\rho}_m = 0.36$ [ibid.].

Kiedy wszakże uwzględniłem występowanie w układzie niewspółmiernej fazy stałej, okazało się, że faza stała zawsze jest stabilniejsza niż faza ciekła. W dwuwymiarowym układzie Lennarda-Jonesa istnieje tylko jedna, niezróżnicowana faza płynna. Hipotetyczny punkt krytyczny na diagramie $(\tilde{\rho}_m, 1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})$ znajduje się w obszarze współistnienia płynu i fazy stałej. Jediną pozostałością po punkcie krytycznym jest raptowny spadek gęstości płynu współistniejącego z kryształami dla temperatur rzędu $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} \approx 0.5$ (zob. rysunek 3.1). Spadek ten dla dokładnie takich temperatur (ok. 85K) a także nieistnienie punktu krytycznego są obserwowane dla monowarstw kryptonu na graficie [BLS80]. Dla porównania w trójwymiarowym układzie Lennarda-Jonesa fazy gazowa, ciekła i stała mogą współwystępować w punkcie potrójnym: $\tilde{\rho}_m = 0.85$, $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} = 0.68$ [HV69].

Parametry równowagowej niewspółmiernej fazy krystalicznej dla $\tilde{\varepsilon}_{LJ} > 7.5$ dają się bardzo dobrze przybliżyć prostymi funkcjami biliniowymi (zob. rysunki 3.3, 3.4):

$$\frac{1}{\varepsilon_\rho} = -2.2096 + 9.0042\tilde{\rho}_m + 0.7540\tilde{\varepsilon}_{LJ} + 17.7515\tilde{\rho}_m\tilde{\varepsilon}_{LJ}, \quad (3.113)$$

$$\frac{1}{\tilde{a}_\rho - \tilde{a}_{lim}} = 0.5011 + 2.2832\tilde{\rho}_m + 0.5467\tilde{\varepsilon}_{LJ} + 4.9956\tilde{\rho}_m\tilde{\varepsilon}_{LJ}, \quad (3.114)$$

$$\tilde{a}_{lim} = 1.154. \quad (3.115)$$

Dla wyższych temperatur \tilde{a}_ρ oraz ε_ρ nie dają się opisać tak prostą zależnością, jakkolwiek oba te parametry są malejącymi funkcjami $\tilde{\rho}_m$ oraz $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$. Dla $\tilde{\varepsilon}_{LJ} = 0$ (twarde

dyski) \tilde{a}_ρ waha się w granicach 1.44 ± 0.01 , natomiast ε_ρ jest rzędu 0.18 ± 0.02 . Dla wysokich temperatur wygodnie jest przedstawić diagram w skali $(\tilde{\rho}_m, \tilde{\varepsilon}_{LJ})$, zobacz rysunek 3.2. Przypominam, że dla wysokich temperatur mój model z powodu ustalenia σ_{HS} nie opisuje rzeczywistego układu Lennarda-Jonesa, lecz asymptotycznie dąży do układu twardych dysków o średnicy $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$.

Gęstości współlistniejącego płynu i ciała stałego, jakie otrzymałem dla układu twardych dysków bez podłoża, wynoszą: $\tilde{\rho}_m^{gas} = 0.8134$, $\tilde{\rho}_m^{sol} = 0.8727$. Dla ułamek upakowania odpowiednio:

$$\eta_m^{gas} = 0.6388, \quad (3.116)$$

$$\eta_m^{sol} = 0.6854. \quad (3.117)$$

Są to wartości, które mieszczą się w granicach dokładności zadanych przez (1.14), (1.16), jakkolwiek oznaczają znacznie silniejszą przemianę pierwszego rodzaju, być może znacznie silniejszą niż powinna być w rzeczywistości.

Po wyznaczeniu diagramu fazowego dla układu bez podłoża, przeszedłem do zbadania diagramu fazowego dla neonu, argonu i ksenonu. Wygląd diagramu fazowego w zależności od ε_μ dokładniej zbadałem tylko dla neonu. Dla argonu i ksenonu zależność diagramu od ε_μ przesondowałem bardzo pobieżnie. Diagramu dla kryptonu nie badałem w ogóle, gdyż zbyt późno zorientowałem się, że z dostępnych mi tablic mogę zgrubnie oszacować parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla tego gazu.

Kiedy do dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa wprowadza się oddziałujące podłoże, diagram fazowy typu rys. 3.1 modyfikuje się tak, że dla średnich gęstości, pomiędzy obszarami stabilności faz płynnej i niewspółmiernej, częściowo kosztem tych obszarów, pojawia się wyspa stabilnej fazy współmiernej (porównaj diagram fazowy z [BLS80]). Dla rozpatrywanych przeze mnie gazów szlachetnych na graficie, być może z wyjątkiem ksenonu, najbardziej stabilna jest faza 1×1 , dlatego w swoim modelu rozpatrywałem tylko tę fazę. Zakres temperatur stabilności fazy 1×1 ograniczony jest dwoma punktami potrójnymi. Są to punkty współwystępowania fazy współmiernej, niewspółmiernej i płynnej.

Górna temperatura potrójna $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{high}$ w moim modelu jest absurdalnie wysoka, rzędu od 10^1 do 10^2 . Przyczyną tych absurdalnie dużych wartości było użycie przeze mnie $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$. Dolna temperatura potrójna $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low}$ jest rozsądną, malejącą funkcją ε_μ oraz $|\tilde{a}_\rho^{(eq)} - \tilde{a}_w|$, gdzie $\tilde{a}_\rho^{(eq)}$ to stała sieci fazy niewspółmiernej. Dla neonu $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low}$ przebiega $[0.2, 0.05]$ dla $\varepsilon_\mu \in [0.7, 1.4]$, dla argonu $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low} < 0.05$ już dla $\varepsilon_\mu > 0.25$, zaś w przypadku ksenonu $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low}$ przebiega $[0.2, 0.05]$ dla $\varepsilon_\mu \in [1.2, 1.4]$. Zachowanie dla kryptonu prawdopodobnie jest bardzo zbliżone do zachowania dla argonu.

Temperaturę górnego i dolnego punktu potrójnego faz płynnej, niewspółmiernej i współmiernej 1×1 neonu na graficie dla $\varepsilon_\mu \in [0.4, 1.2]$ doskonale można przybliżyć prostymi wielomianami odpowiednio pierwszego i trzeciego stopnia:

$$(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{high} = 3.2575 + 30.3299\varepsilon_\mu, \quad (3.118)$$

$$(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low} = 0.6083 - 0.8798\varepsilon_\mu + 0.5439\varepsilon_\mu^2 - 0.1515\varepsilon_\mu^3. \quad (3.119)$$

Wykresy temperatur górnego i dolnego punktu potrójnego oraz gęstości współwystępujących w tych punktach faz współmiernej i niewspółmiernej dla neonu w zależności od ε_μ przedstawiają odpowiednio rysunki 3.5, 3.7, 3.6, 3.8. Uzyskane zależności dla temperatur są zgodne ze zdrowym rozsądkiem. Gdy ε_μ rośnie, powiększa się obszar stabilności fazy

współmiernej. Warto zwrócić uwagę na to, że różnica gęstości dwóch faz krystalicznych w dolnym punkcie potrójnym jest rzędu 0.05, natomiast w górnym punkcie potrójnym jest rzędu 0.001. Maksymalne, jakie udało mi się uzyskać, części diagramów fazowych przedstawiające obszary stabilności faz 1×1 oraz niewspółmiernej ukazane są na rysunkach 3.9, 3.10. Dla porównania w tej samej skali na rysunku 3.11 przedstawiłem analogiczny fragment diagramu dla układu bez podłoża.

Rysunki 3.6, 3.9, 3.10 sugerują, że dla neonu dla temperatury nieco wyższej od temperatury dolnego punktu potrójnego zmienia się charakter przejścia fazowego pomiędzy fazą współmierną a niewspółmierną. Poniżej tej hipotetycznej temperatury występuje przejście fazowe pierwszego rodzaju (skok gęstości), a powyżej – przejście fazowe ciągłe. Myśl o uniwersalności tej hipotezy dla wszystkich gazów szlachetnych nasuwa diagram fazowy z pracy [BLS80]. Jest to rzeczywisty diagram fazowy dla kryptonu na graficie obejmujący zakres temperatur $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} \in [0.4, 0.8]$. W całym ukazanym na tym diagramie zakresie temperatur przejście fazowe pomiędzy fazą niewspółmierną a współmierną jest ciągłe. Dolna temperatura potrójna dla kryptonu na graficie z uwagi na małość różnicy stałych sieci współmiernej i niewspółmiernej może być bardzo niska i nie mieścić się na diagramie [BLS80].

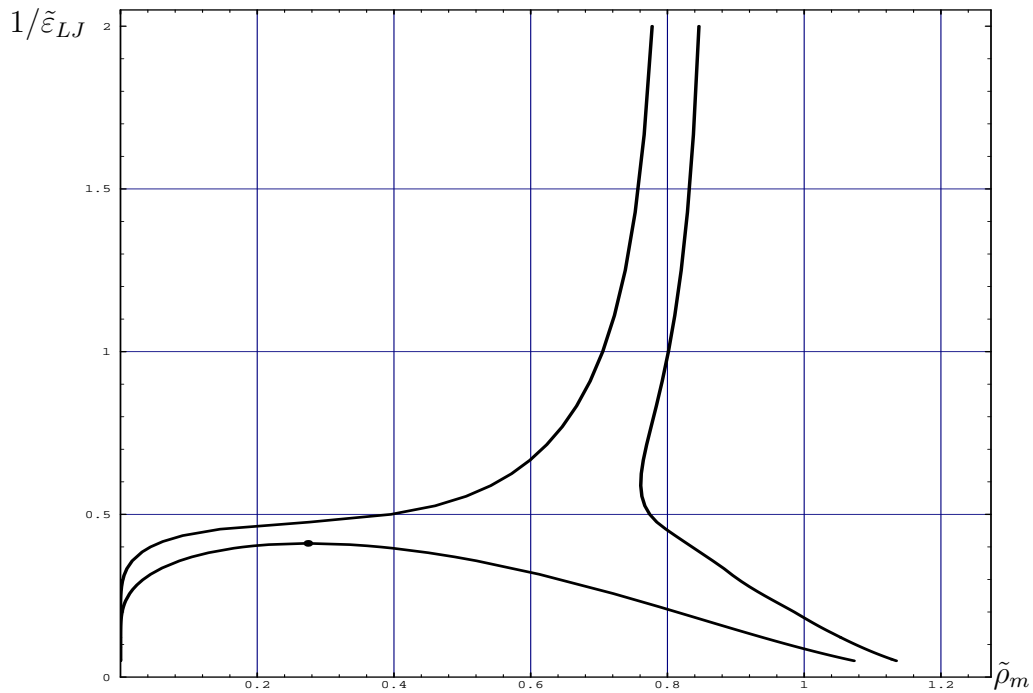
Oszacowanie $(1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})^{low} < 0.4$ na podstawie [BLS80] może dać bardzo słabe ograniczenie dolne na wartość ε_μ dla układu krypton + grafit. W przyszłości warto byłoby przy pomocy przedstawionych w mojej pracy przybliżeń wyznaczyć w zależności od ε_μ dolną temperaturę potrójną dla kryptonu na graficie. Porównanie uzyskanego wykresu z doświadczalnie zmierzoną dolną temperaturą potrójną pozwoliłoby na oszacowanie nieznannej rzeczywistej wartości ε_μ dla tego układu. Doświadczalne badanie układu krypton + grafit może być wygodniejsze niż badanie układu neon + grafit z uwagi na znacznie wyższą charakterystyczną temperaturę ε_{LJ}/k_B dla kryptonu niż dla neonu.

Znacznie lepsze oszacowanie górnej temperatury potrójnej dla dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa na podłożu powinno dać przybliżenie wartości średnicy twardego dysku wzorem (1.4) zamiast użytym przeze mnie wzorem $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$. Warto zdawać sobie sprawę, że uzyskiwane nawet w tym przybliżeniu górne temperatury potrójne oraz wysokotemperaturowe części diagramów fazowych także mogą mieć niewiele wspólnego z górnymi temperaturami potrójnymi dla rzeczywistych gazów szlachetnych na graficie. Rzeczywiste układy gazów szlachetnych na substratach nie zawsze są bowiem ściślymi (sub)monowarstwami, czyli układami ściśle dwuwymiarowymi. Dla małych gęstości powierzchniowych układy te istotnie można traktować jako układy dwuwymiarowe, czego dowodem jest bardzo dobre odtworzenie przeze mnie kształtu obszaru stabilności fazy płynnej na diagramie $(\tilde{\rho}_m, 1/\tilde{\varepsilon}_{LJ})$ dla $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} < 0.7$ – porównaj diagram w [BLS80]. Dla dostatecznie dużych gęstości powierzchniowych układy te stają się dwuwarstwowe, gdyż budowa drugiej warstwy nawet nad przyciągającym substratem kosztuje mniej niż nadmierne ściśnięcie twardych rdzeni.

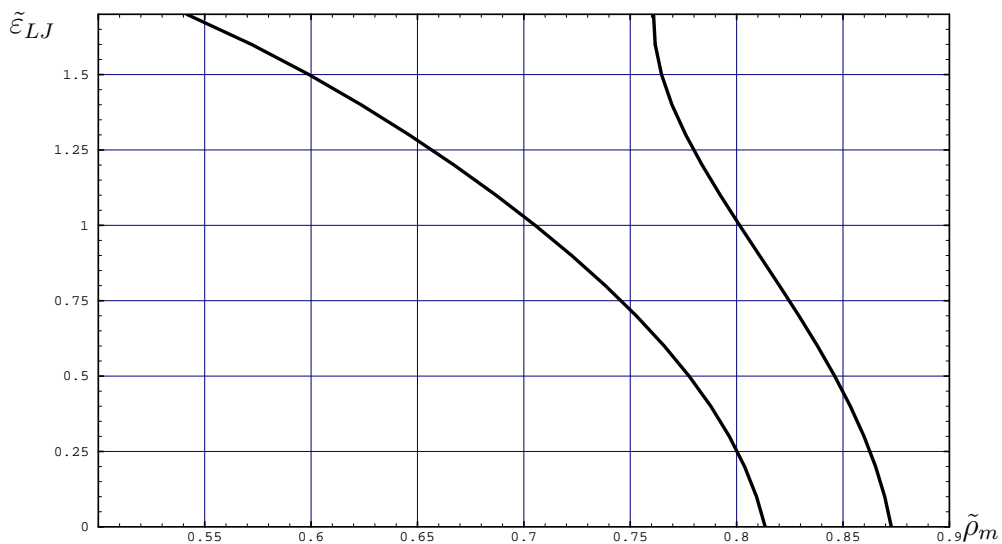
Według [BLS80] górna temperatura potrójna dla kryptonu na graficie wynosi około $1/\tilde{\varepsilon}_{LJ} \approx 0.75$, ale gęstości faz w tymże punkcie potrójnym odpowiadają 1.5 warstwy adsorbentu. Górne temperatury potrójne oraz gęstości potrójne uzyskiwane dla ściśle dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa mogą być istotnie inne.

Intrygującym zjawiskiem na diagramie z pracy [BLS80] jest zmiana rodzaju przejścia fazowego pomiędzy fazą współmierną a płynem, jaka zachodzi wraz ze wzrostem gęstości powierzchniowej adsorbentu: Dla monowarstwy występuje przejście pierwszego rodzaju (skok objętości), dla dwuwarstwy zachodzi przemiana ciągła. Zjawiska tego rozpatrywany przeze mnie prosty model ściśle dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa także nie jest

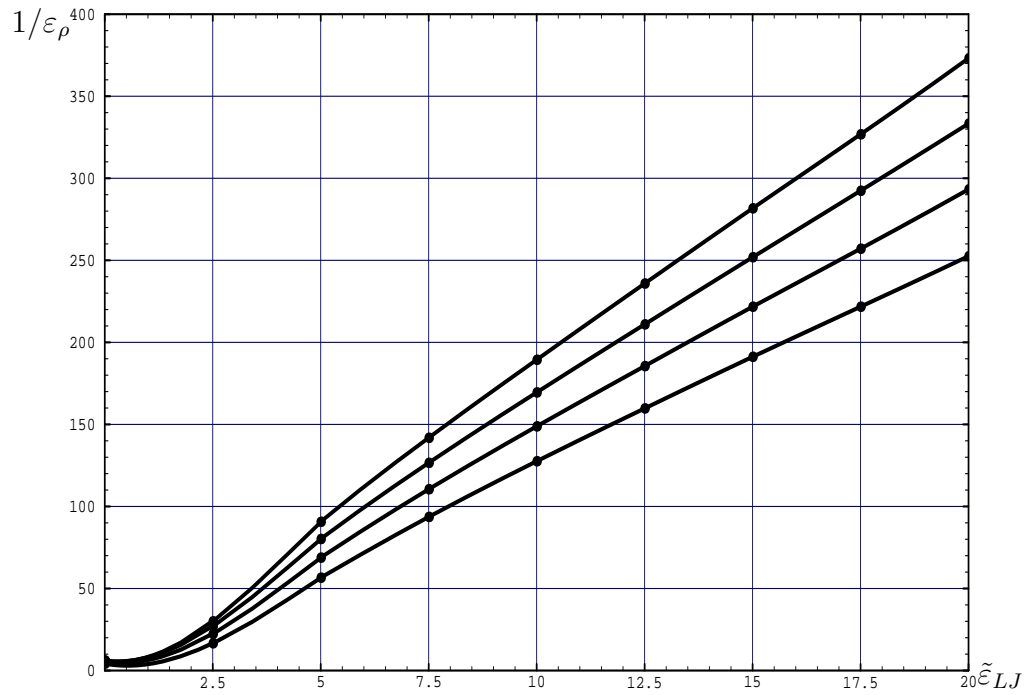
w stanie przewidzieć.



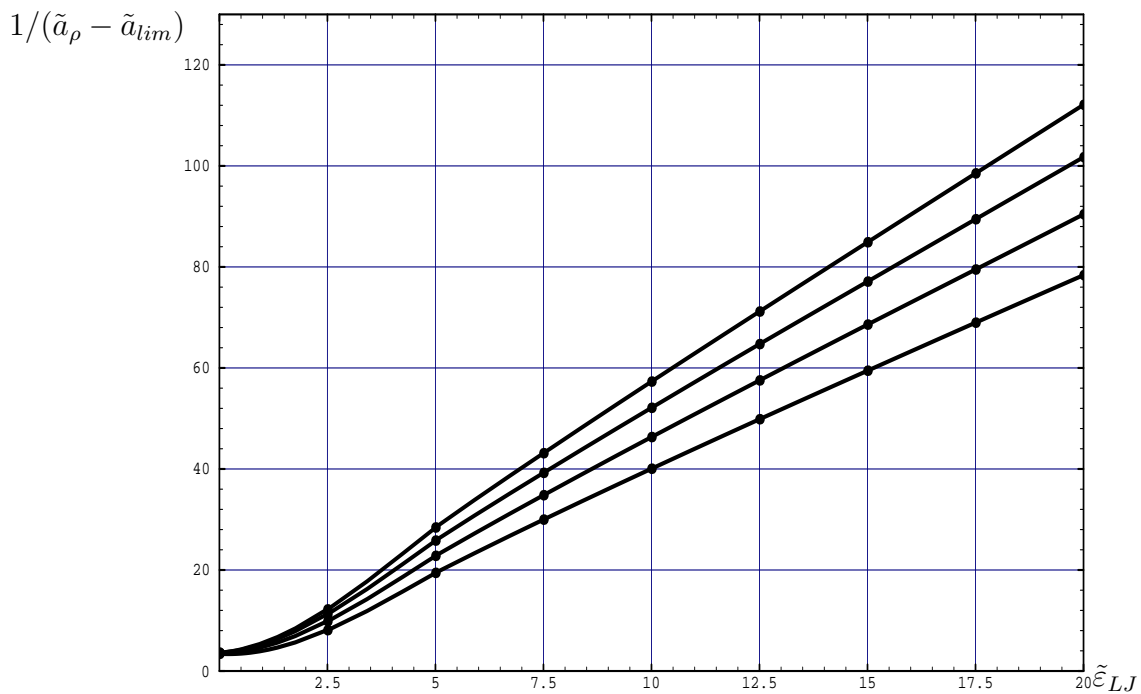
Rysunek 3.1: Niskotemperaturowy diagram fazowy dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa bez podłoża, przy założeniu $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$. Objasnienia: dolna krzywa – granica hipotetycznego obszaru stabilności fazy gazowej i ciekłej, lewa krzywa – granica obszaru stabilności fazy płynnej, prawa krzywa – granica obszaru stabilności fazy stałej. Zaznaczono hipotetyczny punkt krytyczny.



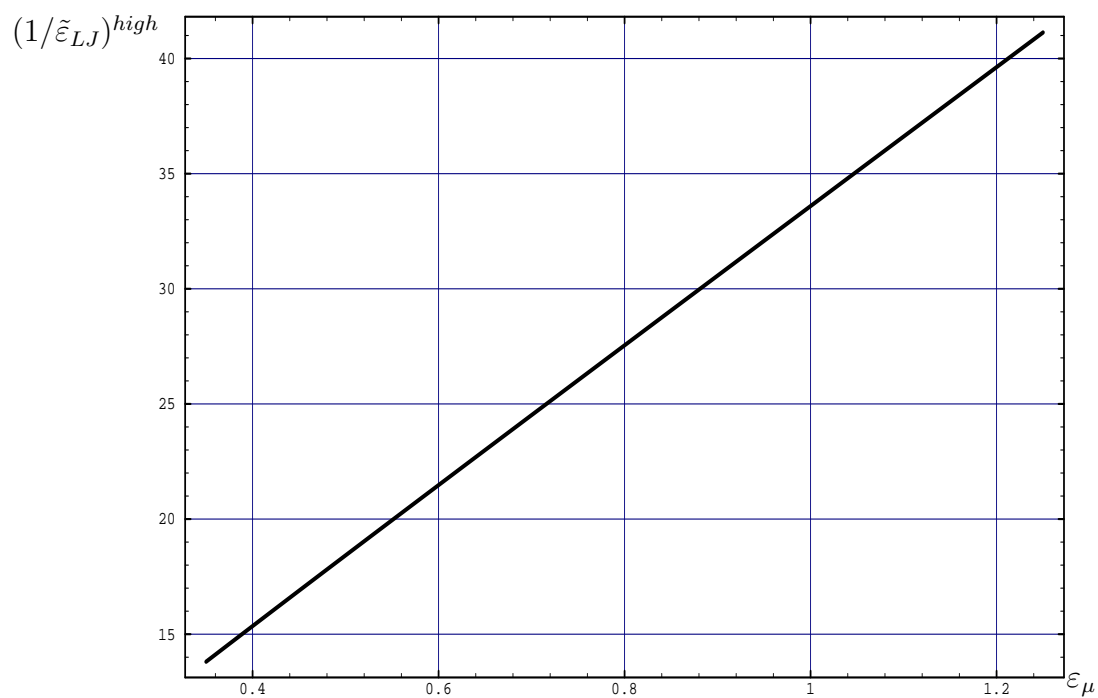
Rysunek 3.2: Wysokotemperaturowy diagram fazowy dwuwymiarowego układu Lennarda-Jonesa bez podłoża, przy założeniu $\sigma_{HS} = \sigma_{LJ}$. Objasnienia: lewa krzywa – granica obszaru stabilności fazy płynnej, prawa krzywa – granica obszaru stabilności fazy stałej.



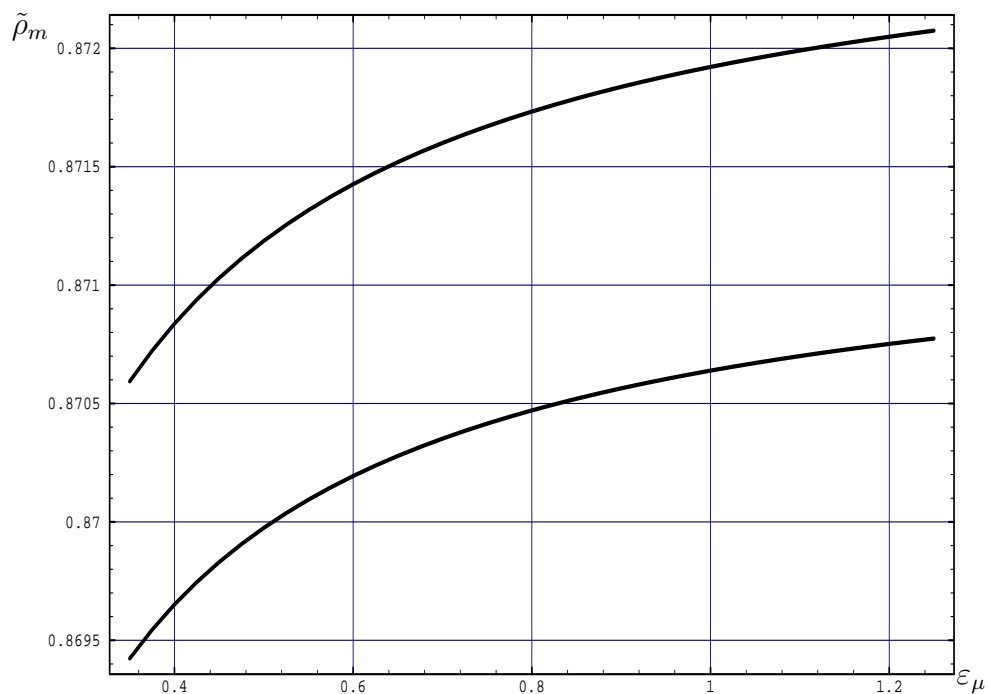
Rysunek 3.3: Równowagowa wielkość $1/\varepsilon_\rho$ dla fazy niewspółmiernej w funkcji $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$ dla $\tilde{\rho}_m \in \{0.66, 0.77, 0.88, 0.99\}$. Wielkość $1/\varepsilon_\rho$ jest rosnącą funkcją $\tilde{\rho}_m$ i $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$.



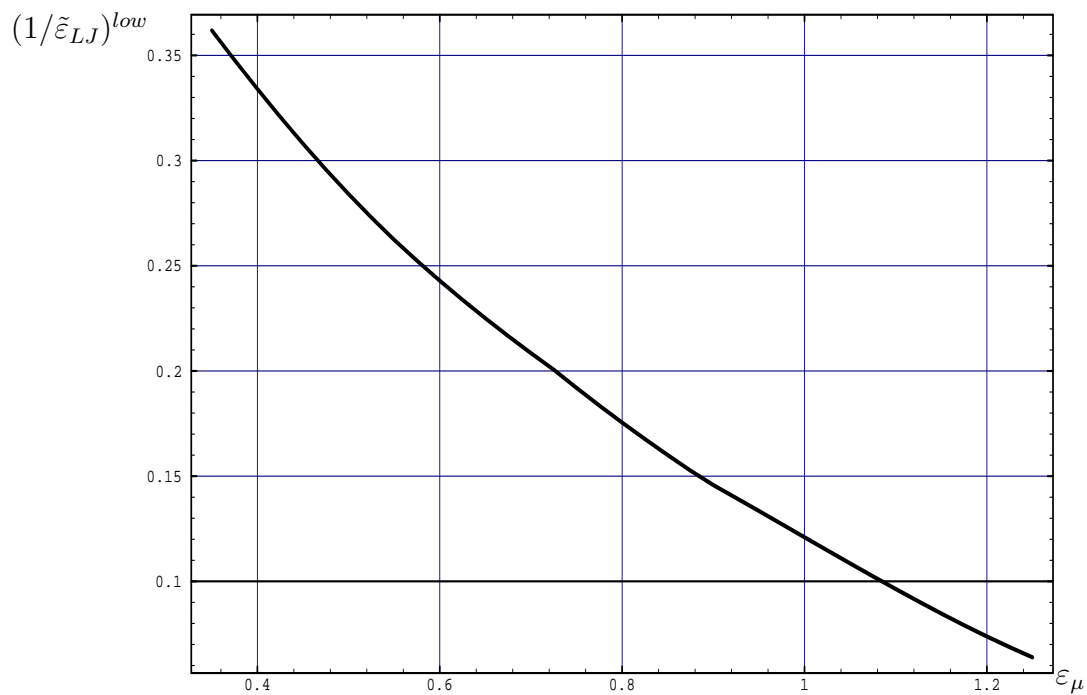
Rysunek 3.4: Równowagowa wielkość $1/(\tilde{a}_\rho - \tilde{a}_{lim})$ dla fazy niewspółmiernej w funkcji $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$ dla $\tilde{\rho}_m \in \{0.66, 0.77, 0.88, 0.99\}$. Wielkość $1/(\tilde{a}_\rho - \tilde{a}_{lim})$ jest rosnącą funkcją $\tilde{\rho}_m$ i $\tilde{\varepsilon}_{LJ}$.



Rysunek 3.5: Górna temperatura potrójna (współistnienia płynu, fazy niewspółmiernej i fazy 1×1) dla neonu w funkcji natężenia niejednorodności potencjału podłoża.



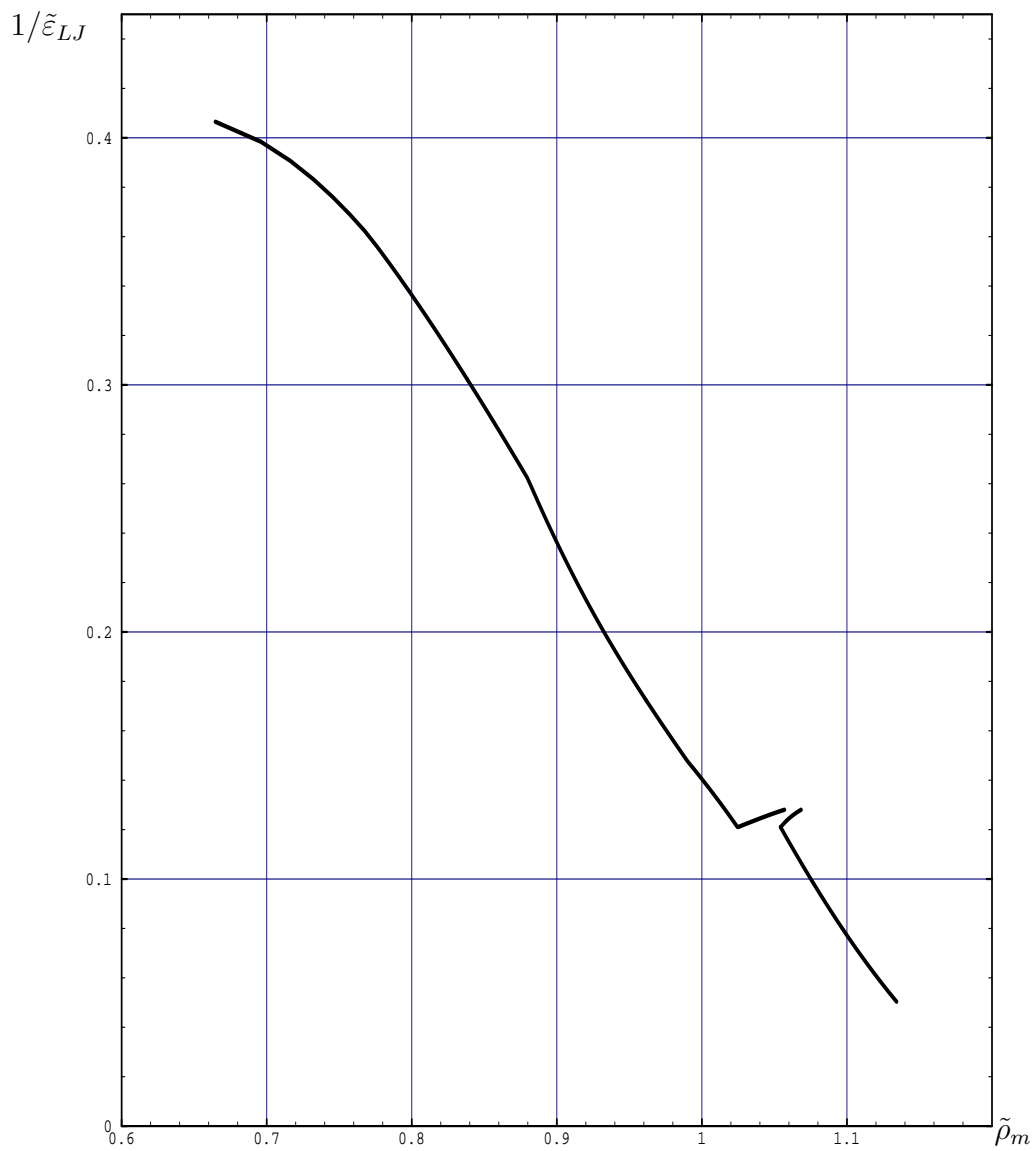
Rysunek 3.6: Gęstości fazy niewspółmiernej i fazy 1×1 w górnym punkcie potrójnym dla neonu w funkcji natężenia niejednorodności potencjału podłoża. Objaśnienia: górna krzywa – gęstość fazy niewspółmiernej, dolna krzywa – gęstość fazy 1×1 .



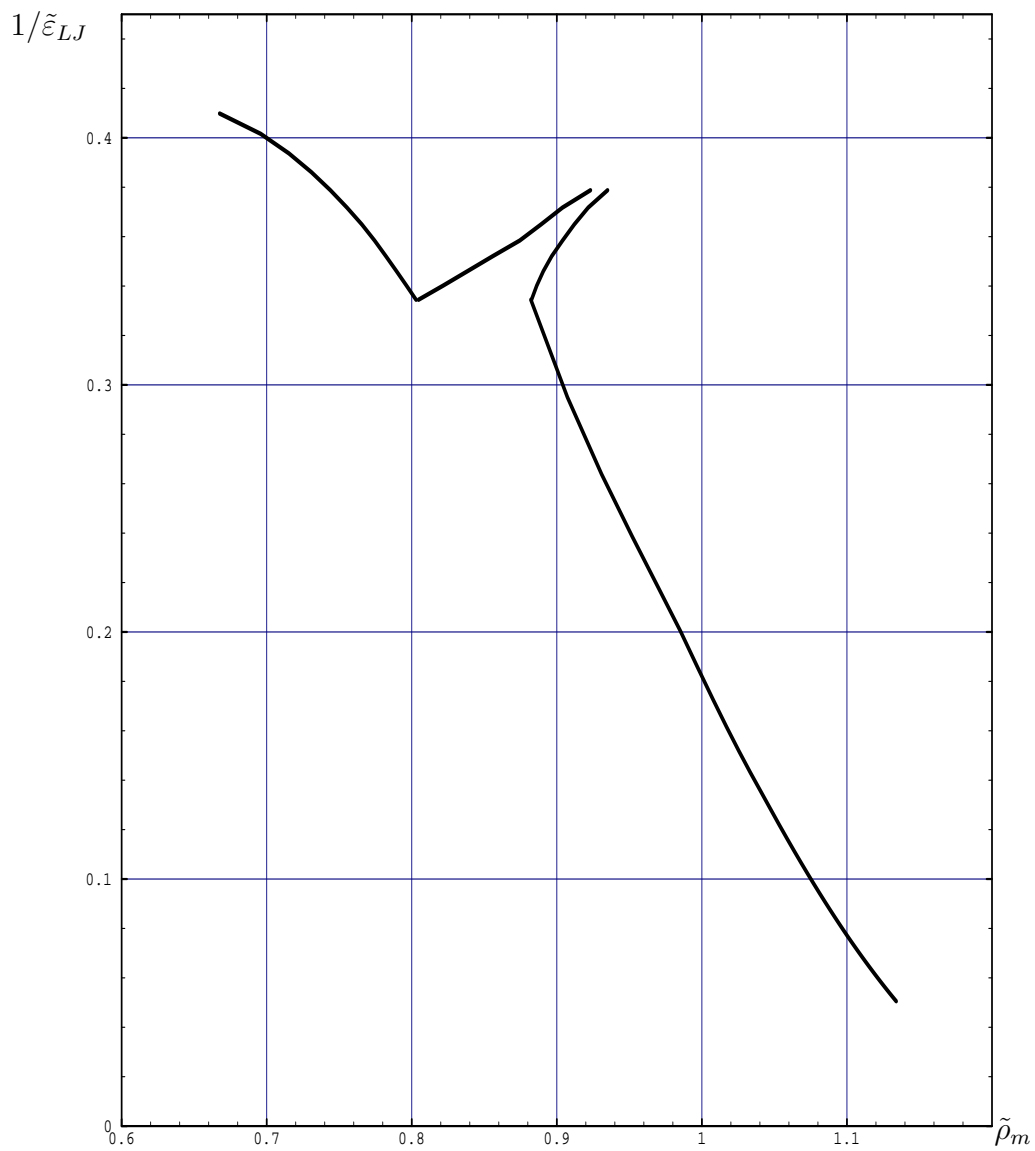
Rysunek 3.7: Dolna temperatura potrójna (współistnienia płynu, fazy niewspółmiernej i fazy 1×1) dla neonu w funkcji natężenia niejednorodności potencjału podłoża.



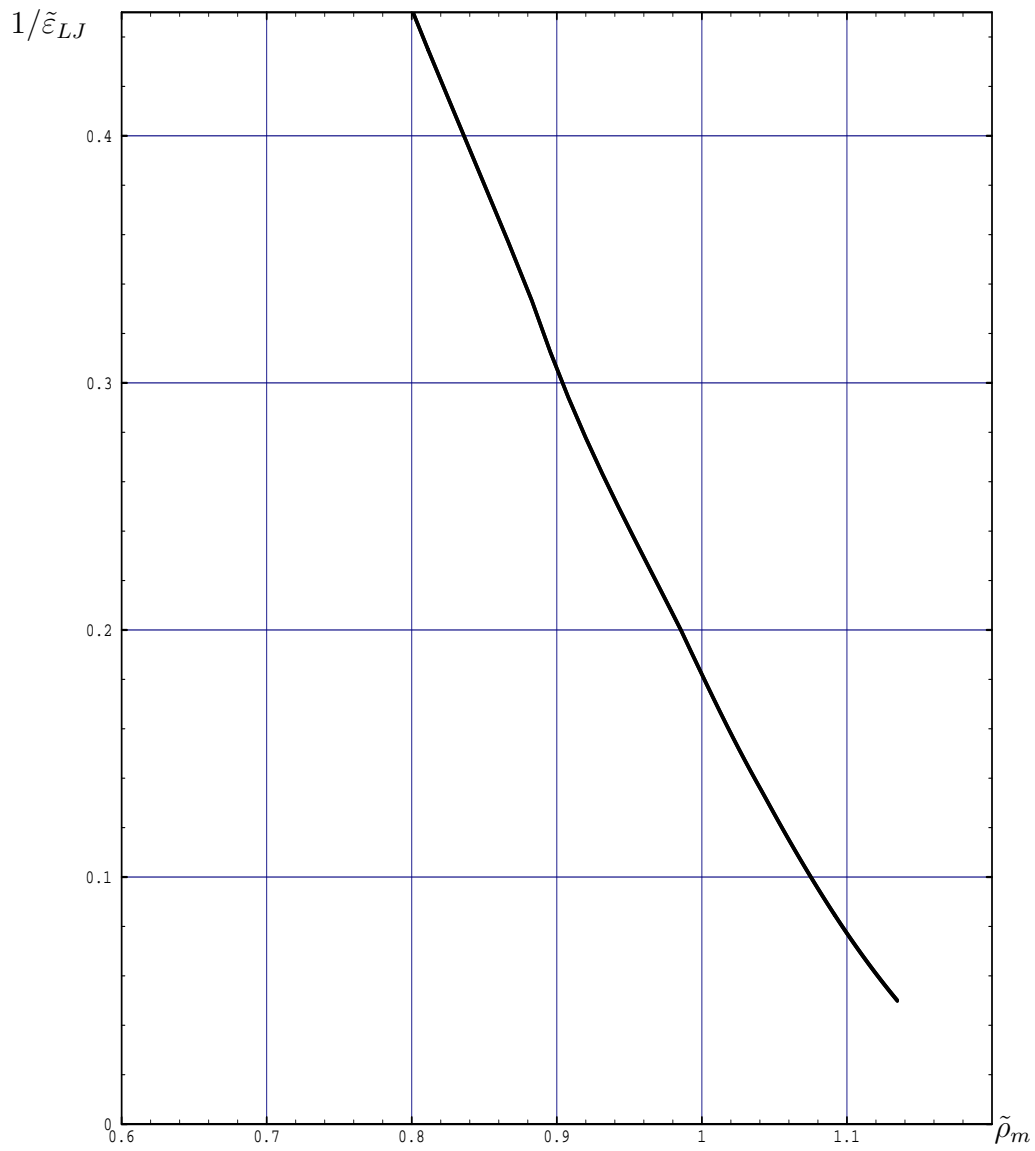
Rysunek 3.8: Gęstości fazy niewspółmiernej i fazy 1×1 w dolnym punkcie potrójnym dla neonu w funkcji natężenia niejednorodności potencjału podłoża. Objaśnienia: górna krzywa – gęstość fazy niewspółmiernej, dolna krzywa – gęstość fazy 1×1 .



Rysunek 3.9: Uzyskany fragment diagramu fazowego dla neonu przy $\varepsilon_\mu = 1.0$. Objasnienia: gorna krzywa – granica obszaru stabilnosci fazy 1×1 , dolna krzywa – granica obszaru stabilnosci fazy niewspolmiernej.



Rysunek 3.10: Uzyskany fragment diagramu fazowego dla neonu przy $\varepsilon_\mu = 0.4$. Objasnienia: gónna krzywa – granica obszaru stabilnoŹci fazy 1×1 , dolna krzywa – granica obszaru stabilnoŹci fazy niewspółmiernej.



Rysunek 3.11: Odpowiedni fragment diagramu fazowego układu Lennarda-Jonesa przy $\varepsilon_\mu = 0.0$. Objaśnienia: widoczna krzywa – granica obszaru stabilności fazy niewspółmiernej.

Podsumowanie

Jak pokazałem w rozdziale 3, nawet proste przybliżenia nieperturbacyjne poczynione w ramach teorii funkcjonału gęstości dla układów dwuwymiarowych pozwalają niewielkim trudem poprawnie odtwarzać jakościowo, a po części także ilościowo, diagramy fazowe dla monowarstw gazów szlachetnych zaadsorbowanych na powierzchni grafitu. Rzeczywiste układy gazów szlachetnych na graficie z powodzeniem można interpretować jako dwuwymiarowe monowarstwy wyłącznie dla niewielkich gęstości powierzchniowych adsorbatu. Dla większych gęstości powierzchniowych ilość warstw adsorbatu staje się większa od jedności. Wtedy układów takich nie można traktować ani jako w pełni dwuwymiarowych (powierzchniowych), ani jako w pełni trójwymiarowych (objętościowych). Wyprowadzenie termodynamiki takich przejściowych wymiarowo układów w ramach teorii funkcjonału gęstości nadal stanowi zbyt wielkie wyzwanie, ponieważ w tych układach nie dysponujemy informacjami ani o energii swobodnej, ani o bezpośredniej funkcji korelacji dla odpowiednika płynu jednorodnego. Samo pojęcie odpowiednika płynu jednorodnego dla takich układów wygląda na razie na mało precyzyjne. Z całą pewnością odpowiednikiem takim nie jest warstwa trójwymiarowego płynu jednorodnego o skończonej grubości.

Nieperturbacyjne przybliżone metody teorii funkcjonału gęstości, które przedstawiłem w rozdziale 2, ale także dyskutowałem w rozdziale 3, nadal wymagają ulepszeń. Jednym z kierunków ich pożądanej modyfikacji jest upraszczanie samej technologii liczenia. Trudno jest mi porównać zastosowaną przeze mnie technologię liczenia z metodami używanymi przez innych, bardziej doświadczonych autorów, gdyż ci zawsze pomijają w swoich publikacjach tak techniczne szczegóły. Na przekór temu obyczajowi (nie zawsze najlepszemu moim zdaniem), w niniejszej pracy pozwoliłem sobie przedstawić istotną część opracowanej przeze mnie maksymalnie uproszczonej metody liczenia.

Drugim pożądanym kierunkiem modyfikacji przybliżonych metod teorii funkcjonału gęstości jest zwiększanie bezpieczeństwa i dokładności tych metod. Zaproponowane przeze mnie przybliżenie (3.102) przy identycznym stopniu komplikacji rachunkowych jest znacznie bezpieczniejsze od przybliżeń typu MWDA i wygląda bardzo obiecująco. Warto byłoby ulepszyć to przybliżenie w oparciu o dokładniejsze informacje o bezpośredniej funkcji korelacji płynu jednorodnego, a po ulepszeniu wypróbować dla jakiegoś dobrze poznanego układu, np. trójwymiarowego układu Lennarda-Jonesa.

Teoria funkcjonału gęstości, podobnie jak symulacje Monte Carlo, nie osiągnęła ciągle dostatecznego stopnia wyrafinowania, aby ostatecznie i bezdyskusyjnie rozstrzygnąć o prawdziwości, fałszu, ewentualnie kryteriach stosowalności teorii KTHNY jako teorii topnienia układów dwuwymiarowych. O kontrowersjach wokół teorii KTHNY szerzej pisałem w rozdziale 1. Dopóki przybliżenia teorii funkcjonału gęstości nie będą w stanie jednoznacznie i zgodnie z symulacjami Monte Carlo przewidywać diagramu fazowego dla prostego układu twardych dysków, stosowanie tych przybliżeń dla bardziej złożonych układów dwuwymiarowych, takich jak monowarstwy, może uchodzić za mało przekonujące.

Podziękowania

Serdecznie chciałbym podziękować prof. dr. hab. Markowi Napiórkowskiemu za cenne uwagi merytoryczne, sugestie dotyczące bibliografii, a także cierpliwość w wysłuchiwanie moich cotygodniowych relacji.

Dodatek A

Funkcjonalny szereg Taylora i rozwinięcie gradientowe

Rozpatrzmy układ opisywany parametrem uporządkowania $\Gamma(\mathbf{r})$ oraz ekstensywnym funkcjonałem $J[\Gamma]$. Zakładamy, że umiemy policzyć nieperturbacyjnie $J[\Gamma_c]$ i jego pochodne funkcjonalne po $\Gamma(\mathbf{r})$ dla pewnej wyróżnionej klasy rozkładów $\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma_c(\mathbf{r})$. Zakładamy, że w szczególności umiemy policzyć $J[\Gamma_c] = J(\Gamma_c)$ oraz jego pochodne funkcjonalne dla jednorodnych rozkładów $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c$.

Szukamy ekstrapolacji $J[\Gamma]$ dla jak najbardziej ogólnych postaci $\Gamma(\mathbf{r})$. Dostępne są dwie podstawowe metody perturbacyjnego przedstawiania $J[\Gamma]$ (zob. [Eva79]):

- a) funkcyjonalny szereg Taylora,
- b) rozwinięcie gradientowe.

W dalszych rozważaniach dla skrót u oznaczam:

$$\Delta(\mathbf{r}) := \Gamma(\mathbf{r}) - \Gamma_c(\mathbf{r}). \quad (\text{A.1})$$

Oznaczam także:

$$j^{(1)}[\Gamma; \mathbf{r}_1] := \frac{\delta J[\Gamma]}{\delta \Gamma(\mathbf{r}_1)}, \quad (\text{A.2})$$

$$j^{(2)}[\Gamma; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] := \frac{\delta^2 J[\Gamma]}{\delta \Gamma(\mathbf{r}_1) \delta \Gamma(\mathbf{r}_2)}. \quad (\text{A.3})$$

$\Gamma_c(\mathbf{r})$ nie musi mieć rozkładu jednorodnego. Wszakże, jeśli $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c$, otrzymujemy:

$$j^{(1)}[\Gamma_c; \mathbf{r}_1] = j^{(1)}(\Gamma_c), \quad (\text{A.4})$$

$$j^{(2)}[\Gamma_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = j^{(2)}(\Gamma_c, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (\text{A.5})$$

Dla jednorodnych rozkładów Γ_c (i wyłącznie dla nich) można także ściśle i jednoznacznie zdefiniować intensywną funkcję $j(\Gamma_c)$:

$$j(\Gamma_c) := \frac{J(\Gamma_c)}{V}, \quad (\text{A.6})$$

$$V = \int d\mathbf{r}. \quad (\text{A.7})$$

A.1 Funkcjonalny szereg Taylora

Funkcjonalny szereg Taylora ma postać analogiczną do postaci szeregu Taylora dla funkcji:

$$J[\Gamma] = J[\Gamma_c] + \int d\mathbf{r}_1 j^{(1)}[\Gamma_c; \mathbf{r}_1] \Delta(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 j^{(2)}[\Gamma_c; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] \Delta(\mathbf{r}_1) \Delta(\mathbf{r}_2) + \dots \quad (\text{A.8})$$

Warunkiem sensowności obciążenia funkcjonalnego szeregu Taylora jest małość odchyień $\Delta(\mathbf{r}) \equiv |\Gamma(\mathbf{r}) - \Gamma_c(\mathbf{r})|$. Jeżeli jedynymi $\Gamma_c(\mathbf{r})$, dla których jesteśmy w stanie policzyć $J[\Gamma_c]$ nieperturbacyjnie, są rozkłady jednorodne $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c$, obciążenie funkcjonalnego szeregu Taylora możemy stosować jedynie dla takich $\Gamma(\mathbf{r})$ dla których:

a) istnieje dobrze określona wartość średnia Γ_m :

$$\Gamma_m = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \Gamma(\mathbf{r}). \quad (\text{A.9})$$

b) odchylenia $|\Gamma(\mathbf{r}) - \Gamma_m|$ są niewielkie.

Użycie $\Gamma_c = \Gamma_m$ powoduje, że z szeregu (A.8) wypada wyraz liniowy.

A.2 Rozwinięcie gradientowe

Rozwinięcie gradientowe jest próbą wyjścia poza ograniczenia na dopuszczalne rozkłady $\Gamma(\mathbf{r})$, jakie narzuca stosowanie rozwinięcia (A.8) wokół rozkładu jednorodnego $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c$. Jeżeli funkcjonał $J[\Gamma]$ jest ekstensywny, musi być on asymptotycznie lokalny dla dużych skal odległości. W najniższym rzędzie rozwinięcia gradientowego przyjmuje się, że funkcjonał ten jest po prostu lokalny:

$$J[\Gamma] = \int d\mathbf{r} j(\Gamma(\mathbf{r})) \quad (\text{A.10})$$

Kolejne poprawki w rozwinięciu gradientowym traktują nielokalność funkcjonału $J[\Gamma]$ jako lokalną zależność tego funkcjonału od $\Gamma(\mathbf{r})$ oraz coraz wyższych pochodnych $\nabla \otimes \dots \otimes \nabla \Gamma(\mathbf{r})$. Z powodu komplikacji rachunkowych w dalszych rzędach, zwykle rozwinięcie gradientowe obcina się na drugim rzędzie w pochodnych. Sposób uzyskiwania owego kwadratowego rozwinięcia gradientowego przedstawiam poniżej.

Położmy $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c$. Wyraz kwadratowy w funkcjonalnym szeregu Taylora (A.8) łatwo można zapisać w przestrzeni odwrotnej:

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 j^{(2)}(\Gamma_c, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \Delta(\mathbf{r}_1) \Delta(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{k} \tilde{j}^{(2)}(\Gamma_c, k) |\tilde{\Delta}(\mathbf{k})|^2. \quad (\text{A.11})$$

Rozwinięcie transformaty Fouriera $\tilde{j}^{(2)}(\Gamma_c, k)$ w potęgach k ma postać (D – wymiar układu):

$$\begin{aligned} \tilde{j}^{(2)}(\Gamma_c, k) &= \int d\mathbf{r} j^{(2)}(\Gamma_c, r) \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}] = \\ &= \left[\int d\mathbf{r} j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] - \frac{1}{2D} \left[\int d\mathbf{r} r^2 j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] k^2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Po wstawieniu powyższego do funkcjonalnego szeregu Taylora (A.8), otrzymuje się:

$$\begin{aligned}
J[\Gamma] = & J(\Gamma_c) + \\
& + \int d\mathbf{r}_1 \left\{ j^{(1)}(\Gamma_c) \Delta(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{2} \left[\int d\mathbf{r} j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] [\Delta(\mathbf{r}_1)]^2 - \right. \\
& \left. - \frac{1}{4D} \left[\int d\mathbf{r} r^2 j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] [\nabla_1 \Delta(\mathbf{r}_1)]^2 \right\} + \dots \quad (A.13)
\end{aligned}$$

Jeżeli w funkcjonalnym szeregu Taylora (A.8) podstawimy $\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r}_1)$, otrzymamy:

$$\begin{aligned}
j(\Gamma(\mathbf{r}_1)) = & j(\Gamma_c) + j^{(1)}(\Gamma_c) \Delta(\mathbf{r}_1) + \\
& + \frac{1}{2} \left[\int d\mathbf{r} j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] [\Delta(\mathbf{r}_1)]^2 + \dots \quad (A.14)
\end{aligned}$$

Widać stąd, że w najniższym rzędzie wzory (A.13) oraz (A.10) różnią się o nielokalny składnik $\frac{1}{4D} \left[\int d\mathbf{r} r^2 j^{(2)}(\Gamma_c, r) \right] [\nabla_1 \Delta(\mathbf{r}_1)]^2$. Γ_c pojawiające się w tym składniku jest jednak nieokreślone. Kwadratowe rozwinięcie gradientowe uzyskuje się z (A.13) przy założeniu $\Gamma_c(\mathbf{r}) = \Gamma_c \rightarrow \Gamma(\mathbf{r}_1)$. Otrzymuje się wtedy:

$$J[\Gamma] \approx \int d\mathbf{r}_1 \left\{ j(\Gamma(\mathbf{r}_1)) - \frac{1}{4D} \left[\int d\mathbf{r} r^2 j^{(2)}(\Gamma(\mathbf{r}_1), r) \right] [\nabla_1 \Gamma(\mathbf{r}_1)]^2 \right\}. \quad (A.15)$$

Rozwinięcie (A.15) to właśnie kwadratowe rozwinięcie gradientowe. Warunkiem stosowalności tego rozwinięcia nie jest istnienie dobrze określonej wartości średniej $\Gamma_m = \int d\mathbf{r} \Gamma(\mathbf{r})/V$, lecz wyłącznie wolnozmiennosc $\Gamma(\mathbf{r})$ w porównaniu z zasięgiem $j^{(2)}(\Gamma(\mathbf{r}), r)$.

Dodatek B

Termodynamika płynu twardych hipersfer

Dla D -wymiarowego płynu D -wymiarowych twardych hipersfer o średnicy σ_{HS} definiuje się ułamek upakowania η jako stosunek objętości hipersfer do objętości całego układu (ρ - gęstość płynu):

$$\eta = \frac{\pi^{D/2} \sigma_{HS}^D}{2^D \Gamma(1 + D/2)} \rho. \quad (\text{B.1})$$

Ciśnienie p , ściśliwość izotermiczna χ_T , oraz nadwyżkowa energia swobodna na jedną cząsteczkę ψ , wyrażają się jako znane funkcje czynnika ściśliwości $Z(\eta)$ oraz $\beta = 1/k_B T$:

$$\frac{\beta p}{\rho} = Z(\eta), \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\beta}{\rho \chi_T} = \frac{\partial}{\partial \eta} [\eta Z(\eta)], \quad (\text{B.3})$$

$$\beta \psi = \Psi(\eta) := \int_0^\eta d\eta' \frac{Z(\eta') - 1}{\eta'}. \quad (\text{B.4})$$

Najlepsze przybliżenia czynnika ściśliwości mają postać (wpółczynniki c_n zależą od wymiaru układu) [BC87]:

$$Z(\eta) = \frac{1 + \sum_{n=0}^k c_n \eta^n}{(1 - \eta)^D}. \quad (\text{B.5})$$

W przybliżeniu teorii cząsteczki skalowanej: $k = 0$ [BC87, HM76]. Przybliżenie to jest dokładnym wynikiem dla $D = 1$, a dla $D = 2$ także bardzo dobrze odtwarza termodynamikę płynu obserwowaną w symulacjach numerycznych. W przybliżeniu teorii cząsteczki skalowanej dla $D = 2$:

$$\Psi(\eta) = \frac{\eta}{1 - \eta} - \log(1 - \eta) \quad (\text{B.6})$$

Dodatek C

Przybliżenie podwójnej gęstości ważonej

Dla układów 2-wymiarowych można sformułować prostą modyfikację przybliżenia MWDA (2.52), która pozwala uniknąć numerycznego rozwiązywania równania na gęstość ważoną (σ_{HS} – średnica twardego dysku, $\rho_m = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')/V$ – gęstość średnia):

$$\hat{\eta} = \frac{\pi\sigma_{HS}^2}{4} \frac{1}{V\rho_m} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r})w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \hat{\eta})\rho(\mathbf{r}') \quad (\text{C.1})$$

(zobacz (2.53) oraz (B.1)).

Główna idea modyfikacji MWDA, którą nazywam przybliżeniem podwójnej gęstości ważonej polega na tym, by dokonując rozsądnych przybliżeń sprowadzić powyższe równanie do równania kwadratowego. Funkcja wagowa w przybliżeniu MWDA ma postać [Bau90]:

$$w(r, \eta) = \text{const}(\eta) - \frac{2}{\pi\sigma_{HS}^2} c^{(2)}(r, \eta) \left[\frac{\partial \Psi(\eta)}{\partial \eta} \right]^{-1}. \quad (\text{C.2})$$

Stałą $\text{const}(\eta)$ wyznacza się z warunku: $\int d\mathbf{r} w(r, \eta) = 1$. Bezpośrednią funkcję korelacji płynu twardych hipersfer doskonale przybliża ansatz Bausa-Colota (2.39) [BC87]. Dla płynu twardych dysków przyjmuje on postać ($x = r/\sigma_{HS}$):

$$c^{(2)}(r, \eta) = - \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \eta Z(\eta) \right] \left\{ 1 + a^2(\eta) \eta [\omega_2(x/a(\eta)) - 1] \right\} \theta(1 - x), \quad (\text{C.3})$$

gdzie:

$$\omega_2(x) := \frac{2}{\pi} \left[\arccos(x) - x\sqrt{1 - x^2} \right], \quad (\text{C.4})$$

natomiast $a = a(\eta)$ jest rozwiązaniem równania:

$$\frac{2}{\pi} \left[a^2(a^2 - 4) \arcsin\left(\frac{1}{a}\right) - (a^2 + 2)\sqrt{a^2 - 1} \right] = \frac{1}{\eta^2} \left\{ 1 - 4\eta - \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \eta Z(\eta) \right]^{-1} \right\}. \quad (\text{C.5})$$

Znane jest przybliżenie $a(\eta)$ następującym fitem [BC86]:

$$a(\eta) = (2 + \eta\alpha(\eta))/(1 + \eta + \eta\alpha(\eta)), \quad (\text{C.6})$$

$$\alpha(\eta) = -0.2836 + 0.2733\eta. \quad (\text{C.7})$$

Aby otrzymać wzór na gęstość ważoną w przybliżeniu podwójnej gęstości ważonej, dokonuję następujących przybliżeń. Po pierwsze, na czynnik ściśliwości $Z(\eta)$ płynu twar-
dych dysków przyjmuję wzór (B.5) w przybliżeniu teorii cząsteczki skalowanej ($k = 0$).
Po drugie przybliżam:

$$\omega_2(x) - 1 \approx -x, \quad a(\eta) \approx 2 - \eta. \quad (\text{C.8})$$

Stąd:

$$c^{(2)}(r, \eta) \approx -\frac{(1 + \eta)}{(1 - \eta)^3} [1 - \eta(2 - \eta)x] \theta(1 - x), \quad (\text{C.9})$$

$$w(r, \eta) - \text{const}(\eta) \approx \frac{2}{\pi\sigma_{HS}^2} \frac{(1 + \eta) [1 - \eta(2 - \eta)x] \theta(1 - x)}{(2 - \eta)(1 - \eta)}. \quad (\text{C.10})$$

Dla $\eta \in \{0, 1\}$ można sensownie przybliżyć:

$$\frac{(1 + \eta)}{(2 - \eta)} \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\eta + \eta^2 = \frac{1}{2}(1 - \eta) + \eta(1 + \eta). \quad (\text{C.11})$$

Wstawiając powyższe do funkcji wagowej, dostaję:

$$w(r, \eta) \approx w_1(r) + \eta \frac{(1 + \eta)}{(1 - \eta)} \left[w_2(r) - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}' w_2(r') \right], \quad (\text{C.12})$$

$$w_1(r) := \frac{1}{\pi\sigma_{HS}^2} \theta\left(1 - \frac{r}{\sigma_{HS}}\right), \quad (\text{C.13})$$

$$w_2(r) := \frac{2}{\pi\sigma_{HS}^2} \left(1 - \frac{r}{\sigma_{HS}}\right) \theta\left(1 - \frac{r}{\sigma_{HS}}\right). \quad (\text{C.14})$$

Definiuję pomocnicze gęstości ważone:

$$\hat{\eta}_1 := \frac{\pi\sigma_{HS}^2}{4} \frac{1}{V\rho_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) w_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}'), \quad (\text{C.15})$$

$$\hat{\eta}_2 := \frac{\pi\sigma_{HS}^2}{4} \frac{1}{V\rho_0} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' [\rho(\mathbf{r}) - \rho_m] w_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho(\mathbf{r}') - \rho_m]. \quad (\text{C.16})$$

Otrzymuję równanie kwadratowe na $\hat{\eta}$:

$$\hat{\eta} = \hat{\eta}_1 + \hat{\eta}_2 \hat{\eta} \frac{(1 + \hat{\eta})}{(1 - \hat{\eta})} \implies \hat{\eta}^2(1 + \hat{\eta}_2) + \hat{\eta}(\hat{\eta}_2 - \hat{\eta}_1 - 1) + \hat{\eta}_1 = 0. \quad (\text{C.17})$$

Ponieważ $\Psi(\eta)$ jest rosnącą funkcją η , gęstości ważonej odpowiada mniejszy pierwiastek równania kwadratowego:

$$\begin{aligned}
\hat{\eta}(\hat{\eta}_1, \hat{\eta}_2) &= \frac{1}{2(1 + \hat{\eta}_2)} \left[(\hat{\eta}_1 - \hat{\eta}_2 + 1) - \sqrt{(\hat{\eta}_1 + \hat{\eta}_2 - 1)^2 - 8\hat{\eta}_1\hat{\eta}_2} \right] = \\
&= \hat{\eta}_1 \left[1 + \frac{(1 + \hat{\eta}_1)}{(1 - \hat{\eta}_1)} \hat{\eta}_2 + \frac{(1 + 3\hat{\eta}_1 + \hat{\eta}_1^2 - \hat{\eta}_1^3)}{(1 - \hat{\eta}_1)^3} \hat{\eta}_2^2 + \mathcal{O}(\hat{\eta}_2^3) \right].
\end{aligned} \tag{C.18}$$

W dwuwymiarowym równowagowym ciele stałym $\hat{\eta}_2$ jest bardzo małe. Warto zauważyć, że jeżeli położy się $\hat{\eta}_2 = 0$, to otrzyma się $\hat{\eta} = \hat{\eta}_1$, czyli gęstość ważoną równą gęstości uśrednionej, której używał w swoich pracach Tarazona (np. [MTN87]). Były to właśnie te prace, które natchnęły Curtina i Ashcrofta do opracowania pierwszego przybliżenia gęstości ważonej WDA [CA85].

Dodatek D

Przybliżenia potencjału Lennarda-Jonesa

Potencjał Lennarda-Jonesa ma postać:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right], \quad r_{LJ}^* = \sqrt[6]{2}\sigma_{LJ}. \quad (D.1)$$

Miejsce zerowe i minimum:

$$\begin{aligned} \phi_{LJ}(\sigma_{LJ}) &= 0, & \phi'_{LJ}(\sigma_{LJ}) &= -24\varepsilon_{LJ}/\sigma_{LJ}, \\ \phi_{LJ}(r_{LJ}^*) &= -\varepsilon_{LJ}, & \phi'_{LJ}(r_{LJ}^*) &= 0. \end{aligned} \quad (D.2)$$

Definiuję przybliżenia:

$$\phi_{YY}(r) = \frac{a_1\varepsilon_{LJ}\sigma_{LJ}}{r} \left[\exp \left[b_1 - b_1 \frac{r}{\sigma_{LJ}} \right] - \exp \left[b_2 - b_2 \frac{r}{\sigma_{LJ}} \right] \right], \quad (D.3)$$

$$\phi_{EE}(r) = a_2\varepsilon_{LJ} \left[\exp \left[b_3 - b_3 \frac{r}{\sigma_{LJ}} \right] - \exp \left[b_4 - b_4 \frac{r}{\sigma_{LJ}} \right] \right]. \quad (D.4)$$

Stałe $a_1, a_2, b_1, b_2, b_3, b_4$ wyznaczam z warunków $\phi_{LJ}(r) = \phi_{YY}(r) = \phi_{EE}(r)$ oraz $\phi'_{LJ}(r) = \phi'_{YY}(r) = \phi'_{EE}(r)$ dla $r = \sigma_{LJ}$ oraz $r = r_{LJ}^*$:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2.19229, & a_2 &= 2.09600, \\ b_2 &= 2.98909, & b_4 &= 3.73672, \\ b_1 &= 13.93652, & b_3 &= 15.18710. \end{aligned} \quad (D.5)$$

Przybliżenia $\phi_{YY}(r)$ oraz $\phi_{EE}(r)$ są bardzo dobrymi krótkozasięgowymi przybliżeniami potencjału Lennarda-Jonesa w przedziale $r \in [\sigma_{LJ}, 3\sigma_{LJ}]$. Przybliżenie $\phi_{YY}(r)$ zaproponowane przeze mnie jest troszkę lepsze niż $\phi_{YY}(r)$ z parametrami: $a_1 = 2.0199$, $b_2 = 2.6793$, $b_1 = 14.735$ zaproponowane prze Foilesa i Ashcrofta [FA81].

Spis literaturey

- [AAR99] G. E. Andrews, R. Askey, and R. Roy. *Special Functions*. Cambridge University Press, 1999.
- [Abr81] F. F. Abraham. Two dimensional melting, solid-state stability, and the Kosterlitz-Thouless-Feynmann criterion. *Physical Review B*, 23:6145, 1981.
- [AF99] J. I. Alonso and J. F. Fernandez. Van der Waals loops and the melting transition in two dimensions. *Physical Review E*, 59:2659, 1999.
- [Atk94] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1994. Table 22. 4: Lennard-Jones (12-6) potential parameters.
- [Bau90] M. Baus. The present status of the density-functional theory of the liquid-solid transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2:2111, 1990.
- [BC86] M. Baus and J. L. Colot. Theoretical structure factors for hard-core fluids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19:L643, 1986.
- [BC87] M. Baus and J. L. Colot. Thermodynamics and structure of a fluid of hard rods, disks, spheres or hyperspheres from rescaled virial expansion. *Physical Review A*, 36:3912, 1987.
- [BH67] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids. *Journal of Chemical Physics*, 47:4714, 1967.
- [BLS80] D. M. Butler, J. A. Litzinger, and G. A. Stewart. Completion of the phase diagram for the monolayer regime of the krypton-graphite adsorption system. *Physical Review Letters*, 44:466, 1980.
- [CA85] W. A. Curtin and N. W. Ashcroft. Weighted-density-functional theory of inhomogeneous liquids and the freezing transition. *Physical Review A*, 32:2909, 1985.
- [CA86] W. A. Curtin and N. W. Ashcroft. Density-functional theory and freezing of simple liquids. *Physical Review Letters*, 56:2775, 1986.
- [CB86] J. L. Colot and M. Baus. The freezing of hard disks and hyperspheres. *Physics Letters A*, 119:135, 1986.
- [DD86] Da-Ming Zhu and J. G. Dash. Surface melting and roughening of adsorbed argon films. *Physical Review Letters*, 57:2959, 1986.

- [DP86] Z. Dobkowska and K. M. Pazdro. *Szkolny poradnik chemiczny*. Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1986.
- [DPD88] Da-Ming Zhu, D. Pengra, and J. G. Dash. Edge melting in two dimensional solid films. *Physical Review B*, 37:5586, 1988.
- [Eva79] R. Evans. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Advances in Physics*, 28:143, 1979.
- [FA81] S. M. Foiles and N. W. Ashcroft. Variation theory of phase separation in binary liquid mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 75:3594, 1981.
- [G⁺87] N. Greiser et al. Melting of monolayer xenon on silver: The hexatic phase in the weak-substrate limit. *Physical Review Letters*, 59:1709, 1987.
- [HM76] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 1976.
- [HV69] J. P. Hansen and L. Verlet. Phase transitions of the Lennard-Jones system. *Physical Review*, 184:151, 1969.
- [Jas99] A. Jaster. Computer simulations of the two-dimensional melting transition using hard disks. *Physical Review E*, 59:2594, 1999.
- [LBW89] H. Löwen, T. Beier, and H. Wagner. Van der Waals theory of surface melting. *Europhysics Letters*, 9:791, 1989.
- [Lid91] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1991. Table 12-9: Crystal structures and lattice parameters of allotropes of the metallic elements.
- [LS92] J. Lee and K. J. Strandburg. First-order melting transition of the hard disk system. *Physical Review B*, 46:11190, 1992.
- [LT80] Y. Larher and A. Terlain. Transition from fluid to registered solid of the krypton monolayer adsorbed on the basal face of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 72:1052, 1980.
- [LW93] R. Leidl and H. Wagner. Hybrid WDA: A weighted-density approximation for inhomogenous liquids. *Journal of Chemical Physics*, 98:4142, 1993.
- [McD91] I. R. McDonald. The structure of simple liquids. In J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, editors, *Les Houches 1989, Session LI, Liquids, Freezing and Glass Transition*. Elsevier Science Publishers B. V., 1991.
- [MTN87] L. Mederos, P. Tarazona, and G. Navascués. Density-functional approach to phase transitions of submonolayer films. I. The role of the intrinsic and extrinsic ordering forces. II. The role of the relaxation mechanisms. *Physical Review B*, 35:3376,3384, 1987.
- [NH79] D. R. Nelson and B. I. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Physical Review B*, 19:2457, 1979.

- [OLW91] R. Ohnesorge, H. Löwen, and H. Wagner. Density-functional theory of surface melting. *Physical Review A*, 43:2870, 1991.
- [Oxt91] D. W. Oxtoby. Crystallization of liquids: A density functional approach. In J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, editors, *Les Houches 1989, Session LI, Liquids, Freezing and Glass Transition*. Elsevier Science Publishers B. V., 1991.
- [PD92] D. Pengra and J. G. Dash. Edge melting in low-coverage adsorbed films. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4:7317, 1992.
- [RT95] V. N. Ryzhov and E. E. Tareyeva. Two-stage melting in two dimensions: First principles approach. *Physical Review B*, 51:8789, 1995.
- [S⁺84] E. D. Specht et al. Phase diagram and phase transitions of krypton on the graphite in the one-to-two-layer regime. *Physical Review B*, 30:1589, 1984.
- [SBS88] H. Shechter, R. Brener, and J. Suzanne. Edge melting of monolayers below 2D melting point. *Europhysics Letters*, 6:163, 1988.
- [Str88] K. Strandburg. Two-dimensional melting. *Reviews of Modern Physics*, 60:161, 1988.
- [TT87] A. Trayanov and E. Tosatti. Lattice theory of crystal surface melting. *Physical Review Letters*, 59:2207, 1987.
- [TT88] A. Trayanov and E. Tosatti. Lattice theory of surface melting. *Physical Review B*, 38:6961, 1988.
- [Wee81] J. D. Weeks. Volume change on melting for systems with inverse-power-law interactions. *Physical Review B*, 24:1530, 1981.
- [You79] A. P. Young. Melting and the vector Coulomb gas in two dimensions. *Physical Review B*, 19:1855, 1979.
- [ZKC86] Q. M. Zhang, H. K. Kim, and M. H. Chan. Phase diagram and phase transitions of monolayer and bilayer CF_4 on graphite. *Physical Review B*, 34:8050, 1986.