

*Strukturfaktoren,
Modenkopplungsgleichungen und
Glasübergang molekularer Kristalle*

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

D77

vorgelegt von

Michael Ricker,

geboren in Heilbronn-Sontheim

Mainz im Mai 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2004

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| Abkürzungen und wichtige Bezeichnungen | iii |
| Einleitung | 1 |
| 1 Molekulare und plastische Kristalle | 9 |
| 1.1 Kristallstrukturen molekularer Kristalle | 10 |
| 1.2 Eine einfach zu präparierende Substanz: Ethanol | 12 |
| 1.3 Ergebnisse für andere Molekülkristalle | 14 |
| 2 Verteilungs- und Korrelationsfunktionen von UMK | 17 |
| 2.1 Die Einteilchen-Orientierungsverteilungsfunktion | 19 |
| 2.2 Zweiteilchen-Verteilungs-, Paarkorrelations- und totale Korrelationsfunktion | 23 |
| 2.3 DD-Korrelationsfunktion und TS | 25 |
| 2.4 Symmetrien der Paarfunktionen | 28 |
| 2.5 MC-Simulation von HER auf einem sc-Gitter | 32 |
| 3 OZ-Gleichung und PY-Näherung für UMK | 37 |
| 3.1 Direkte Korrelationsfunktion und PY-Näherung von UMK | 41 |
| 3.2 Die OZ-Gleichung von UMK im Vergleich mit Flüssigkeiten | 44 |
| 3.3 Numerische Lösung der OZ/PY-Gleichungen | 47 |
| 3.4 Zustandsdiagramm von HER auf einem sc-Gitter | 53 |
| 3.5 OZ/PY- und MC-Strukturfaktoren von HER auf einem sc-Gitter: Ergebnis- se, Diskussion, Ausblick | 58 |
| 4 MCT-Gleichungen für UMK | 89 |
| 4.1 Die Bewegungsgleichung für die TS | 91 |
| 4.2 Die Modenkopplungsnäherung des Gitters | 98 |
| 4.3 Numerische Methode zur Berechnung der NEP | 104 |
| 4.4 Der MCT-Orientierungsglasübergang von HER auf einem sc-Gitter: Ergeb- nisse, Diskussion und Ausblick | 110 |
| Zusammenfassung | 133 |

| | | |
|----------|--|------------|
| A | Invarianten und Symmetrien | 135 |
| A.1 | Kubische Aufspaltung der $O(3)$ -irreduziblen Darstellungen | 135 |
| A.2 | Die kubisch invarianten KFF | 137 |
| A.3 | Punkte und Symmetrien der 1.BZ des sc-Gitters | 139 |
| A.4 | Explizite Form einiger tensorieller Korrelatoren für das sc-Gitter | 140 |
| A.5 | Vereinfachung der tensoriellen Mayer-Funktion | 143 |
| A.6 | Gittervektoren und KFF unter Rotation | 146 |
| B | Wichtige Beziehungen für Clebsch-Gordan-Koeffizienten | 149 |
| C | Die Einteilchen-Funktionen | 153 |
| C.1 | Invertierbarkeit von $d(\Omega, \Omega')$ und $D(\Omega, \Omega')$ | 154 |
| C.2 | Matrixelemente und Invertierbarkeit von $J(\Omega, \Omega')$ | 155 |
| D | Berechnung der vollen Korrelationsfunktionen | 161 |
| D.1 | Die volle totale Korrelationsfunktion aus ihrem physikalischen Anteil . . . | 161 |
| D.2 | Die volle direkte Korrelationsfunktion aus ihrem physikalischen Anteil . . . | 164 |
| E | Mehrfachkorrelationsfunktionen | 167 |
| E.1 | Mittelwerte der mikroskopischen Dichten | 168 |
| E.2 | Korrelationen von zwei Dichtefluktuationen | 169 |
| E.3 | Korrelationen von drei Dichtefluktuationen | 171 |
| E.4 | Korrelationen von vier Dichtefluktuationen | 182 |
| E.5 | Die Dreierkorrelation $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* Q \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ | 192 |
| F | Wenn die Teilchen unendlich hart sind | 199 |
| F.1 | OZ/PY-Lösungen für UHT | 201 |
| F.2 | Wie sich die MCT-Langzeitlösungen beim Grenzübergang verhalten | 204 |
| | Literaturverzeichnis | 207 |
| | Lebenslauf | 213 |

Abkürzungen und wichtige Bezeichnungen

| | |
|--------------------|--|
| 1.BZ | – erste Brillouin-Zone |
| irrep | – irreduzible Gruppendarstellung |
| reduzierter Vektor | – Vektor eines Minimalatzes direkter/reziproker Vektoren, aus dem alle anderen durch Symmetrioperationen folgen → Kap. 2.4 |
| sc-Gitter | – kubisch einfaches Gitter |
| Teilchen | – reales Molekül oder Modellobjekt (eine harte Kugel, ein HER etc.) |
| DD | – (Orientierungs-)Dichte-Dichte |
| HER | – unendlich hartes Rotationsellipsoid |
| KFF | – Kugelflächenfunktion |
| MC | – Monte Carlo |
| MCT | – Modenkopplungstheorie |
| MD | – Molekulardynamik |
| NEP | – Nichtergodizitätsparameter → Kap. 4.1 |
| NNEP | – normierter NEP → Kap. 4.1 |
| OSD | – Orientierungsstromdichte → Kap. 4 und Anhang C |
| OZ | – Ornstein-Zernike |
| PY | – Percus-Yevick |
| TS | – tensorielle Strukturfaktoren |
| UHT | – unendlich hartes Teilchen, z.B. ein HER |
| UMK | – ungeordneter Molekülkristall |
| a | – Länge eines HER in der Rotationsachse |
| b | – Abmessung eines HER senkrecht zur Rotationsachse |
| d | – $d = \max(a, b)$ → Kap. 3.3 |
| X | – Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ von HER |
| ϕ | – relative Packungsdichte von UHT, z.B. HER → Kap. 3.4 |
| L | – sc-Gitterkonstante, zur Unterscheidung von den HER-Achsen a, b |
| n | – ein Gitterplatz, indiziert durch $n \in \mathbb{N}$ |

| | |
|--------------------------------------|---|
| N | – Gesamtzahl aller Teilchen im System |
| \mathbf{x}_n | – Ortsvektor des Gitterplatzes n |
| $\mathbf{x}_{nn'}$ | – Differenzvektor $\mathbf{x}_{n'} - \mathbf{x}_n$, eindeutig durch das Paar nn' festgelegt |
| \mathbf{q} | – allgemeiner reziproker Vektor |
| $\Sigma'_{\mathbf{q}}$ | – Summation über alle Vektoren \mathbf{q} aus der 1.BZ |
| \mathbf{Q} | – Vektor des reziproken Gitters |
| ω | – allgemeine Orientierung (ϕ, θ, χ) im Raum |
| Ω | – Richtung (ϕ, θ) im Raum |
| $\Omega_n, \Omega_n(t)$ | – Richtung des axialsymmetrischen Teilchens n zu den Zeiten $0, t$ |
| $\rho^{(1)}(\Omega)$ | – Einteilchen-Verteilungsfunktion \rightarrow Kap. 2.1 |
| S^2 | – Oberfläche der Einheitskugel |
| K | – Teil von S^2 mit $\rho^{(1)}(\Omega) > 0 \rightarrow$ Kap. 2.1; in Formeln auch Flächeninhalt von $K \rightarrow$ Anhang D |
| \bar{K} | – Teil von S^2 mit $\rho^{(1)}(\Omega) = 0 \rightarrow$ Kap. 2.1 |
| λ | – Abkürzung für das Paar (lm) von Indizes für KFF bzw. Matrizen |
| Σ'_{λ} | – Summation über alle Paare $\lambda = (lm)$ außer $(lm) = (00)$ |
| gg, uu, gu, ug | – Bezeichnung für Teilmatrizen mit l, l' beide gerade, beide ungerade, l gerade und l' ungerade, l ungerade und l' gerade |
| $F_{nn'}(\Omega, \Omega')$ | – allgemeine Gitter-Paarfunktion in Winkeldarstellung, Matrix $\mathbf{F}_{nn'}$ |
| $F_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega')$ | – spezielle Funktion, als einstellige Funktion in Ω bzw. Ω' ohne Konstantanteil, $\mathbf{F}_{nn'}^{\circ}$ hat triviale erste Zeile und Spalte \rightarrow Kap. 2.3 |
| $F_{nn'}^K(\Omega, \Omega')$ | – allgemeine Funktion mit $\Omega, \Omega' \in K$, Matrix $\mathbf{F}_{nn'}^K \rightarrow$ Anhang D, F |
| $F_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega')$ | – spezielle Funktion mit $\Omega, \Omega' \in K$, in Ω bzw. Ω' ohne Konstantanteil, $\mathbf{F}_{nn'}^{K,\circ}$ hat triviale erste Zeile und Spalte \rightarrow Anhang D, F |
| $\langle A \rangle$ | – kanonischer Mittelwert der Phasenraumfunktion A |
| $H(\{\omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$ | – klassische Hamilton-Funktion |
| \mathbf{J}_n | – Drehimpuls von Teilchen n |
| $\omega_n, \omega_n(t)$ | – Winkelgeschwindigkeit des Teilchens n zu den Zeiten $0, t$ |
| \mathbf{L}_n | – Vektor mit den Drehimpulsoperatoren $L_{x,n}, L_{y,n}, L_{z,n}$ des Laborsystems, welche nach θ_n und ϕ_n ableiten |
| I | – Trägheitsmoment senkrecht zur C_{∞} -Achse bei Axialsymmetrie |
| \mathcal{L} | – Liouville-Operator |
| z | – allgemeiner Punkt in der komplexen Ebene |
| $\hat{f}(z)$ | – Laplace-Transformierte der Zeitfunktion $f(t) \rightarrow$ Kap. 4.1 |
| O_h | – Punktgruppe der kubischen Bravais-Gitter (Holoedrie) |
| O | – Rotations-Untergruppe von O_h |
| Γ | – allgemeine Bezeichnung für eine Gruppendarstellung |

Einleitung

Glas gehört zu den ältesten von Menschen benutzten Materialien [1, 2]. In der Steinzeit wurde der natürlich vorkommende, vulkanische Obsidian als Faustkeil benutzt. Die Herstellung künstlichen Glases gelang erstmals den Ägyptern 2000 v. Chr., und das Glasblasen geht auf die Phönizier und das erste Jahrhundert v. Chr. zurück. Die Römer entwickelten viele Arten von Gläsern, aber erst im 14. Jahrhundert n. Chr. gelang es in Italien, durchsichtiges Glas zu produzieren. Die Germanen lernten Glas erst durch die Römer kennen. Damals waren es Schmuckerzeugnisse aus Glas, die zu dem Namen „glasa“ (germanisch für „Bernstein, das Glänzende, das Schimmernde“) führten. Heute ist Glas nicht mehr aus unserem täglichen Leben wegzudenken. Man denke nur an die Silikatgläser, die in jedem Haushalt als Fensterglas und in Form von Gebrauchsgegenständen vorkommen. Aber auch die moderne Chemie, Medizin, Informationstechnik oder Bautechnik kommt ohne fortschrittliche Glastechnologien nicht aus. Hier seien als Beispiel die dünn ausgezogenen Glasfasern genannt, die der Datenübertragung dienen.

Unter einem Glas im herkömmlichen Sinne versteht man einen amorphen Feststoff. Es ist eine ohne wesentliche Kristallbildung erstarrte Schmelze und damit eine röntgenamorphe Substanz. Thermodynamisch spricht man von einer eingefrorenen, unterkühlten Flüssigkeit [1]. In der Tat ist der Verlauf der statischen Strukturparameter beim Durchlaufen der Glasstemperatur T_g stetig, womit die Struktur des Glases nicht von der der Schmelze zu unterscheiden ist. Das ändert sich, wenn man untersucht, wie sich Transport- und dynamische Eigenschaften beim Glasübergang verhalten [3, 4]. So nimmt die Scherviskosität η bei Annäherung an den Glasübergang aus der Schmelze nach dem Vogel-Fulcher-Tamman-Gesetz, also gemäß $\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right)$ mit $B > 0$ und $T_0 < T_g$ Werte an, wie sie für Festkörper typisch sind. Entsprechend können sich im Glas Scherwellen ausbreiten. Die Volumenabnahmerate bei Abkühlung verkleinert sich am Glaspunkt sprunghaft. Die spezifische Wärme $C_p(T)$ macht am Glaspunkt ebenfalls einen Sprung zu kleineren Werten, was das Einfrieren von Freiheitsgraden bei der Glasbildung andeutet. Diese verlangsamten sich zunächst innerhalb eines relativ kleinen Temperaturfensters um viele Größenordnungen, so dass bei spektroskopischen Untersuchungen ein ebenfalls sich über viele Größenordnungen erstreckendes Frequenzfenster abzudecken ist. Schließlich arretiert die Struktur völlig, so dass die Debye-Waller-Faktoren im Glas nichttriviale Werte haben, jedoch nicht wie in einem Kristall nur auf dem reziproken Gitter, sondern als Kontinuum im ganzen reziproken Raum. Diese Verlangsamung wird als glasige Dynamik bezeichnet. Hier hat u.a. die breitbandige dielektrische Spektroskopie (siehe z.B. [2, 5, 6]) in den letzten Jahren viel

Licht auf die involvierten Prozesse geworfen. Ungewöhnlich ist aber auch das Tieftemperaturverhalten von $C_p(T)$ in Gläsern, auf das wir in Kap. 1 etwas näher eingehen. Abb. 1 (links) zeigt, wie sich die mikroskopische Teilchendichte bei Annäherung an den Glaspunkt verhält: Es gibt schnelle Fluktuationen um eine immer langsamer werdende Schwankung um den Mittelwert, die schließlich zur glasigen Dynamik führt.

Trotz allem ist die Glasbildung, auf mikroskopischer Ebene betrachtet, immer noch eines der großen ungelösten Probleme aus Naturwissenschaft und Technik. Die phänomenologischen Theorien erklären jeweils nur bestimmte Aspekte des Glasübergangs [3, 4, 7]. So geht die Adam-Gibbs-Theorie von dynamisch kooperativen Bereichen aus, deren Anzahl mit abnehmender Temperatur abnimmt. Nimmt man die Anregung eines solchen Bereiches als aktivierten Prozess an, erhält man eine nach dem Vogel-Fulcher-Tamman-Gesetz anwachsende Übergangszeit. Bei der free-volume-Theorie hat jedes Teilchen ein bestimmtes Volumen als Bewegungsspielraum. Unter der Annahme, dass nur Teilchen mit freiem Volumen oberhalb eines bestimmten Mindestwertes zur Scherviskosität beitragen, erhält man für diese ebenfalls ein Vogel-Fulcher-Tamman-Gesetz. Die erweiterte free-volume-Theorie betrachtet die Diffusion von Teilchen und proklamiert, dass eine solche nur stattfinden kann, wenn das freie Volumen von Teilchen makroskopische Ausmaße annimmt. Damit ist das Problem der Glasbildung auf die Theorie der Perkolation zurückgeführt. Die Gibbs-DiMarzio-Theorie geht von Polymerketten aus, die verschiedene Konformationen mit unterschiedlichen Energien einnehmen können. Bestimmt man die Anzahl der Mikrozustände bei gegebener Gesamtenergie, kann man die Konfigurationsentropie des Systems berechnen, die schließlich unterhalb einer bestimmten Temperatur verschwindet, womit das System kristallisieren oder ins Glas übergehen muss.

Mit der MCT [9, 10] steht erstmals eine leistungsfähige, mikroskopische Theorie zur Verfügung, die die sich bei Erhöhung der Dichte und/oder Erniedrigung der Temperatur drastisch verlangsamenden Dichtefluktuationen beschreibt und komplette Spektren sowie Vorhersagen über das Verhalten in den einzelnen Frequenzbereichen in Abhängigkeit von den Kontrollparametern liefert, welche experimentell und in Computersimulationen verifiziert werden können (siehe z.B. [11, 12]). MCT-Gleichungen sind selbstkonsistente, gekoppelte Integro-Differenzialgleichungen für die zeitabhängigen Strukturfaktoren, mit den statischen Strukturfaktoren als einzige Input-Größen. Stark vereinfachte, schematische MCT-Modelle reproduzieren die wichtigsten Eigenschaften der MCT-Lösungen für beliebige Systeme. So zeigt Abb. 2 (links) die Korrelatoren, die sich als Lösung des sogenannten F_{12} -Modells $\ddot{\phi}(t) + \Omega^2 \phi(t) + \Omega^2 \int_0^t m(t-t') \dot{\phi}(t) dt' = 0$ mit $m(t) = v_1 \phi(t) + v_2 \phi(t)^2$ ergeben. Auf „flüssiger“ Seite durchlaufen die Korrelatoren bei abnehmendem Abstand zur Glaslinie ein zeitlich immer breiter ausgedehntes Plateau, das in der MCT als β -Relaxation bezeichnet wird und seine Ursache in dem in Abb. 1 (rechts) dargestellten Käfigeffekt hat. Dieser besagt, dass jedes Teilchen bei Annäherung an die Glaslinie immer länger in einem Käfig gefangen ist, der durch die umliegenden Teilchen gebildet wird und nur durch eine kollektive Bewegung dieser Teilchen entweichen kann, welche jedoch selbst in Käfigen gefangen sind. Durch Rückkopplung führt das schließlich zur sich immer weiter verlangsamenden Glasdynamik. Das Plateau ist anschaulich die Zeit, während der die Teilchen an ihren Käfigen rütteln, bevor diese aufbrechen. Der Abfall vom Plateau auf 0 ist die struktu-

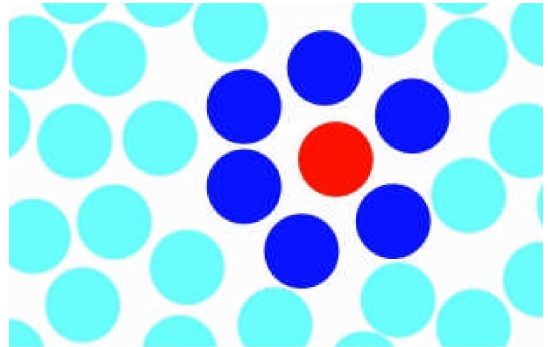
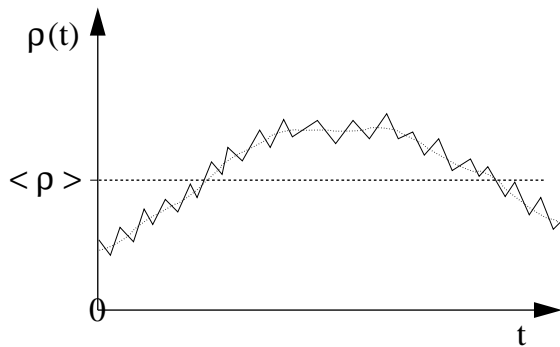


Abbildung 1: Links: Die mikroskopische Dichte $\rho(t)$ als langsame Variable. Einer langsamen Fluktuation (dünne gepunktete Kurve) um den Mittelwert $\langle \rho \rangle$ sind schneller fluktuierende Anteile überlagert. Letztere werden durch den Mori-Zwanzig-Projektionsformalismus in den sogenannten „Gedächtniskern“ für die zeitabhängigen Strukturfaktoren gepackt, für welchen die MCT einen Näherungsausdruck liefert. Nach [3]. Rechts: Veranschaulichung des Käfigeffekts bei einer einfachen Flüssigkeit. Das Teilchen in der Mitte des durch die dunkel markierten Teilchen gebildeten Käfigs kann aus diesem nur durch eine kollektive Bewegung aller umliegenden Teilchen entweichen. Diese sind jedoch selbst in Käfigen gefangen. Man erkennt die Möglichkeit zur Ausbildung einer langsamen, glasartigen Dynamik. Aus [8].

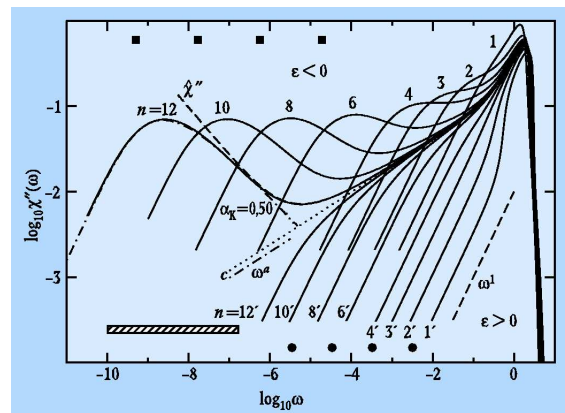
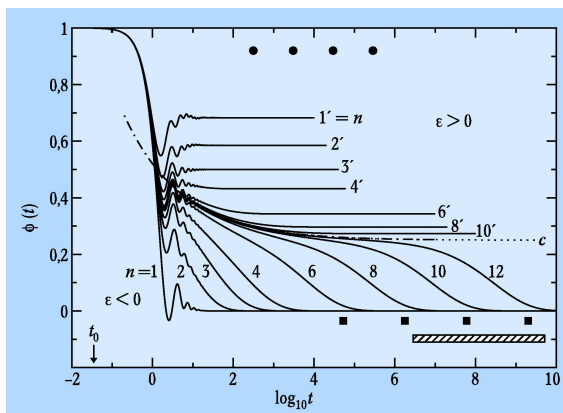


Abbildung 2: Links: Zeitliche Verläufe der Korrelationsfunktion des im Haupttext angegebenen schematischen F_{12} -Modells. Gezeigt sind die Korrelatoren, wie sie entlang eines die Typ B-Glaslinie schneidenden Pfades im (v_1, v_2) -Kontrollparameterraum dieses Modells auftreten. $\varepsilon > 0$ bedeutet Kontrollparameter auf diesem Pfad im Glasbereich, $\varepsilon < 0$ im ergodischen, „flüssigen“ Bereich. Größer werdende Zahlen an den Kurven kennzeichnen in beiden Fällen kürzer werdende Distanzen der Punkte (v_1, v_2) zur Glaslinie. Rechts: Die zugehörigen Suszeptibilitätsspektren, i.e. $\chi''(\omega) = \omega \phi(\omega)$ mit dem Imaginärteil $\chi''(\omega)$ der komplexen dynamischen Suszeptibilität und der reellen Fouriertransformierten $\phi(\omega)$ von $\phi(t)$. Weitere Erläuterungen finden sich im Haupttext. Aus [8].

relle oder α -Relaxation. In den zugehörigen Suszeptibilitätsspektren (Abb. 2 rechts) zeigt sie sich in den sich zu immer kleineren Frequenzen verschiebenden α -Peaks. Der Abfall der α -Peaks zu großen Frequenzen hin wird jeweils von einem β -Minimum unterbrochen. Es folgt der Anstieg zum Bosonenpeak im Terahertzbereich, der von der Glasbildung vollkommen entkoppelt ist und dessen genaue Ursache, bis auf seinen phononischen Ursprung, noch weitgehend ungeklärt ist. Auf der Glasseite hingegen fallen die Korrelatoren gar nicht mehr auf 0 ab, die Struktur ist eingeforen. Damit fällt auch der α -Peak im Suszeptibilitätsspektrum weg. Der auf der Glaslinie eintretende Nichtergodizitätsübergang des Systems ist der MCT-Glasübergang. Die MCT für einfache und die für molekulare Flüssigkeiten [13] sind aktuelles Forschungsthema verschiedener Arbeitsgruppen (siehe z.B. [14, 15]).

Besonders interessant ist der Glasübergang molekularer Substanzen mit Orientierungsfreiheitsgraden, die teilweise maßgeblich den Glasübergang treiben [16]. Hier hat man erkannt, dass UMK [17, 18], die einen Glasübergang bezüglich ihrer Orientierungsfreiheitsgrade eingehen, aufgrund der weitgehend unterdrückten Translationsbewegung der Teilchen einfach zu behandelnde „Modellsysteme“ darstellen, denn erstens gibt es Hinweise, dass der Glasübergang der Orientierungsmoden prinzipiell wie der Strukturglasübergang in Flüssigkeiten funktioniert (siehe hierzu z.B. [19, 20]), zweitens lässt sich die Bedeutung der Orientierungsmoden für den Glasübergang molekularer Flüssigkeiten anhand des Orientierungsglasübergangs von UMK noch besser verstehen. Hierbei ist eine spannende Frage, ob es eventuell sogar noch verschiedene Übergangsszenarien vom ungeordneten Kristall ins Orientierungsglas gibt. Eine Erweiterung der einfachen und der molekularen MCT auf UMK, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wird, ist also durchaus erwünscht und sinnvoll [21]. Weitere interessante Aspekte molekularer Kristalle sind Gleichgewichts-Phasenübergänge zwischen geordneter und ungeordneter Phase mit oder ohne Berücksichtigung der Translations-Rotations-Kopplung [22, 23] sowie die Orientierungs-Korrelationen der Teilchen an sich. Leider gibt es bisher wenige theoretische Arbeiten, die diese Fragen behandeln¹. Hier schließt diese Arbeit ebenfalls einen Teil der Lücken.

Die durch MC-Simulationen im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Einteilchen-Verteilungsfunktion $\rho^{(1)}(\Omega)$ [22, 25, 26, 27, 28, 29] harter Ellipsoide auf einem sc-Gitter und andere Beispiele für $\rho^{(1)}(\Omega)$ [30, 31, 32] deuten an, dass bei den UMK nicht alles einfacher ist als bei molekularen Flüssigkeiten. Das Gitter führt zu einer Anisotropie von $\rho^{(1)}(\Omega)$. Generell kann bei harten Teilchen der sterische Überlapp sogar dazu führen, dass auf bestimmten Bereichen der Kugeloberfläche $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ wird, so dass sich entlang bestimmter Raumwinkel niemals ein Teilchen orientieren kann. Auf diesen Bereichen werden bestimmte Korrelationsfunktionen des Gitters singulär und können nicht invertiert werden. In der Theorie führt das dazu, dass mit Projektionsoperatoren gearbeitet werden muss, die diese unphysikalischen Raumwinkel herausprojizieren. Wie wir in Kap. 2 und im Anhang F sehen werden, gibt es eine elegante Methode, dieses Problem zu umgehen. Zur analytischen Berechnung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ bietet sich beispielsweise für molekulare Kristalle mit HER eine Art Virialentwicklung um die Grenzfälle der Ellipsoide an, i.e. Nadeln, Kugeln und un-

¹Siehe jedoch die in Kap. 1 und [24] zitierten Arbeiten.

endlich flache Scheiben. Auch alle Paarkorrelationsfunktionen sind anisotrop. Daher sind die Transformationseigenschaften unter den Symmetrieoperationen der Punktgruppe des UMK wichtig.

Die MCT berechnet die Dynamik eines Systems aus seiner Statik. Das ist auch bei der MCT von UMK nicht anders. Die statischen TS sind $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) \equiv S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t = 0)$, und es stellt sich die Frage, wie man einen Satz dieser Korrelatoren für ein vorgegebenes Gitter in Abhängigkeit von Teilchengröße, Form und Wechselwirkung bestimmen kann. Einerseits kann man sie aus MC- oder MD-Simulationen berechnen und gegebenenfalls extrapolieren. Andererseits sollte es, wie in der Theorie der Flüssigkeiten, möglich sein, eine geeignete Integralgleichung zusammen mit der OZ-Gleichung für das Gitter selbstkonsistent zu lösen und daraus die $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ zu berechnen [33, 34, 35]. Dieser Zugang wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt. Hierzu wird das Konzept der direkten Korrelationsfunktion für Gitter benötigt. Als Integralgleichung wird die einfache Einschränkung der PY-Näherung auf Gitterplätze verwendet.

Bezüglich des Glasübergangs soll uns zunächst lediglich interessieren, ob die MCT-Gleichungen überhaupt einen Orientierungsglasübergang bei UMK beschreiben. Hierfür ist nur die Langzeitdynamik $F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \lim_{t \rightarrow \infty} S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ von Bedeutung. Weiterhin werden nur starre Gitter behandelt, also die Translations-Rotations-Kopplung vernachlässigt. Die $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ für $l = 0$ oder auch $l' = 0$, welche die Schwerpunktbewegung der Teilchen beschreiben, verschwinden daher. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur Theorie von Flüssigkeiten und führt zum neuen, in dieser Arbeit eingeführten Konzept von „physikalischer“ und „voller“ direkter und totaler Korrelationsfunktion. Ein weiterer Unterschied zu flüssigen Systemen ist bei den Mehrfachkorrelatoren die Möglichkeit von Umklapps im reziproken Raum, wie man sie von der Festkörpertheorie her kennt.

Harte Ellipsoide, vor allem HER, faszinieren die Forscher schon seit vielen Jahren [16, 34, 35, 36, 37, 38, 39]. Ihrer eleganten und scheinbar einfachen zu handhabenden Gestalt stehen mehrere nichttriviale Kriterien gegenüber, von denen eines angestrengt werden muss, um Überlapp zweier Ellipsoide festzustellen [36, 40]. In letzter Zeit wurden oblate HER sogar als relevantes Modell für biophysikalische Fragestellungen diskutiert [39]. Schließlich hat man erst vor kurzem entdeckt, dass die random-close-Packungsdichte von HER deutlich über der harter Kugeln liegt [41], und geordnete Ellipsoide auf einem fcc-kubischen Gitter packen mindestens bis zu einer Dichte von $\phi \approx 0.7707$ [42], was über einer dichtesten Kugelpackung liegt. Wegen dieser Gesichtspunkte und weil unpolare HER die gegenseitige sterische Behinderung echter Moleküle gut modellieren, werden sie in dieser Arbeit behandelt, obwohl sie als Modell für einen realen molekularen Kristall wenig Relevanz haben. Abb. 3 (links) zeigt eine Konfiguration prolater HER mit Rotationsachse $a = 1.6L$ und dazu senkrechter Achse $b = 0.6L$ zu Beginn eines MC-Laufs, wobei L die Gitterkonstante des sc-Gitters ist. Gezeigt ist mit $8 \times 8 \times 8$ Teilchen nur $\frac{1}{8}$ der gesamten würfelförmigen Simulationsbox von $16 \times 16 \times 16$ Teilchen, welche periodischen Randbedingungen unterliegt. Abb. 3 (rechts) zeigt dasselbe für oblate Ellipsoide mit Achsen $a = 0.4L$ und $b = 1.2L$. Die statischen TS des hier dargestellten prolateren Systems werden in Abb. 3.21 gezeigt, die der oblaten HER in den Schaubildern 3.9 und 3.10.

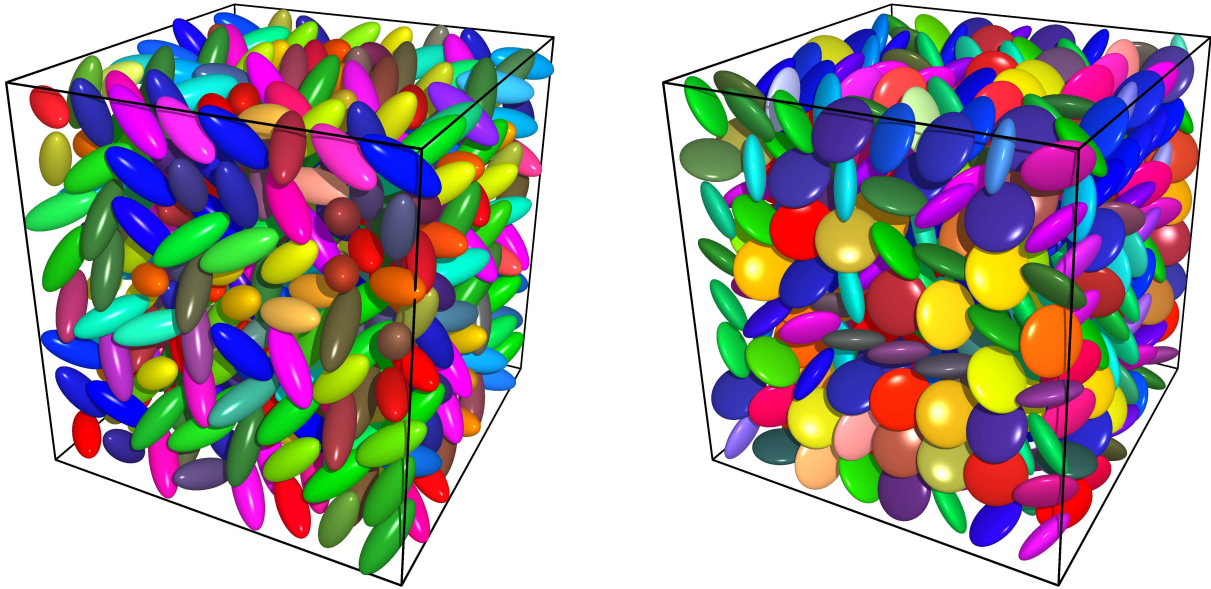


Abbildung 3: Links: Schnappschuss von prolaten HER mit Achsen $a = 1.6L$ und $b = 0.6L$ auf einem sc-Gitter mit Gitterkonstante L . Das Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ dieser HER beträgt etwa 2.67, ihre Packungsdichte ist $\phi = \frac{\pi}{6L^3} ab^2 \approx 0.302$. Rechts: Dasselbe für oblate HER mit $a = 0.4L$, $b = 1.2L$, $X \approx 0.333$ und $\phi \approx 0.302$. Die Orientierungen in diesen 3d-Darstellungen sind farbcodiert.

Die Arbeit gliedert sich in vier Kapitel:

- Das erste Kapitel enthält wichtige Definitionen und Grundlagen zu den molekularen Kristallen. Dazu gehören die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, Ordnungsprinzipien und Kristallstrukturen ebenso wie das Phasendiagramm von Ethanol und aktuelle Forschungsergebnisse zu Struktur und Relaxationsdynamik verschiedener UMK.
- In Kapitel 2 kommen die Grundlagen zur theoretischen Beschreibung von UMK. Hierzu gehören die Einteilchen-Verteilung $\rho^{(1)}(\Omega)$, die Zweiteilchen-Verteilung, die Paar- und die totale Korrelationsfunktion, die Korrelationsfunktion der Orientierungsdichte-Fluktuationen („DD-Korrelationsfunktion“) und die Definition der TS. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der korrekten Behandlung der Selbstanteile sowie den Symmetrieeigenschaften. Abschließend werden die durchgeführten MC-Simulationen von HER auf dem sc-Gitter erläutert.
- Kapitel 3 behandelt die OZ-Gleichung von UMK, die PY-Näherung auf dem Gitter sowie die Berechnung von Struktur Faktoren durch selbstkonsistente Lösung beider Gleichungen. Dazu muss noch die direkte Korrelationsfunktion des Gitters eingeführt werden. Die Unterschiede zu den Gleichungen flüssiger Systeme werden diskutiert und die numerische Lösungsmethode erläutert. Ein Unterkapitel beschäftigt sich mit

dem in dieser Arbeit ermittelten Phasendiagramm von HER auf einem sc-Gitter. Im ausführlichen letzten Teil dieses Kapitels werden die OZ/PY-Strukturfaktoren im Vergleich mit denen der MC-Simulationen gezeigt und diskutiert.

- In Kapitel 4 werden die MCT-Gleichungen für UMK hergeleitet und die Unterschiede zu molekularen Flüssigkeiten erörtert. Die Anisotropie des Gitters führt dazu, dass die Faltung des MCT-Gedächtniskerns im Gitterraum berechnet werden muss, wozu der Gedächtniskern erstmalig auf das Gitter umgerechnet wird. Im letzten Unterkapitel werden die Ergebnisse für die ermittelten NEP und NNEP besprochen, das Einfrieren von 180° -Flips der Teilchen [35] mit eingeschlossen.

Zu guter Letzt gibt es sechs Kapitel im Anhang. Anhang A enthält die kubischen Invarianten bis $l = 16$, die explizite Darstellung einiger Korrelationsfunktions-Matrizen für Vektoren in der 1.BZ sowie die vereinfachten Matrixelemente der Mayerschen f -Funktion. Die umfangreichen Umformungen mit Clebsch-Gordan-Koeffizienten wurden in den Anhang B gepackt. Einteilchen-Funktionen wie der Selbstanteil der DD-Korrelationsfunktion und die OSD-OSD-Korrelationsfunktion werden im Anhang C genauer analysiert. Wie die volle totale bzw. die volle direkte Korrelationsfunktion aus dem jeweiligen physikalischen Anteil berechnet werden kann, steht im Anhang D. Im Anhang E werden die benötigten Mehrpunktkorrelatoren auf dem Gitter ausgerechnet und genähert. Der letzte Anhang F zeigt, wie sich die OZ/PY-Strukturfaktoren sowie die MCT-Lösungen für sehr, aber nicht unendlich harte Teilchen beim Übergang zu UHT verhalten.

Aufgrund des durch die vielen Anhänge ohnehin außergewöhnlichen Umfangs der Arbeit haben wir beschlossen, diese nicht durch den Abdruck der Quellcodes der verwendeten Computerprogramme weiter zu überladen. Die Programme können direkt vom Autor bezogen werden, der gerne auch dabei hilft, sie zum Laufen zu bringen.

Kapitel 1

Molekulare und plastische Kristalle

Unter molekularen Kristallen oder auch Molekülkristallen versteht man Kristalle, deren Basis aus Molekülen besteht, nicht lediglich aus Atomen, wie dies z. B. bei Ionenkristallen wie NaCl der Fall ist. Prominente Vertreter von Molekülkristallen sind die Kristalle von Adamantan und seinen Derivaten, Anthrazen, C₆₀-Fulleren, Ethanol, Hexanol, Naphtalin, Pyren, Pyridin sowie Kampfer. Selbstverständlich ist auch das Eis in jeder seiner vielen Modifikationen ein Molekülkristall.

Innerhalb des Begriffs Molekülkristall muss weiter unterschieden werden. Ein wichtiger Aspekt des geordneten Zustands von Molekülkristallen ist neben der Periodizität der Molekülanordnung die periodische Ordnung der Molekülorientierungen. Bei vielen Molekülkristallen, hauptsächlich denen bestehend aus unpolaren Molekülen, gibt es direkt unterhalb des Schmelzpunktes eine Phase, in welcher die Molekülorientierungen ungeordnet sind und die bei weiterer Abkühlung schließlich in den geordneten Molekülkristall übergeht. In ihr befindet sich der Molekülkristall im ungeordneten oder plastisch kristallinen Zustand und wird auch als plastischer Kristall bezeichnet. Diese Bezeichnung rührt daher, dass, bedingt durch die oft fast kugelförmige Gestalt der Moleküle, diese Phase meist ausgeprägtes plastisches Verhalten aufweist. Bei Molekülen mit großen Dipolmomenten verhindern diese die Orientierungsunordnung, womit keine plastische Phase auftritt.

Da der Übergang plastischer Kristall → orientierungsgeordneter Molekülkristall gewöhnlich von erster Ordnung ist [31], lässt er sich oft leicht umgehen, das System sich also unterkühlen. Starke Unterkühlung führt zu einem Zustand, bei dem die Molekülorientierungen ungeordnet eingefroren sind. Dieser wird als Orientierungsglas oder glasiger Kristall bezeichnet. In der Nähe des Übergangs plastischer Kristall → Schmelze zeigen NMR-Untersuchungen [43], dass bereits deutlich unterhalb der Schmelztemperatur flüssige Domänen vorliegen können. Die bisher am meisten untersuchten plastischen Kristalle sind die von Adamantan und Derivaten sowie Ethanol.

Abb. 1.1 zeigt links eine Übersicht über die verschiedenen Zustände, in denen Moleküle vorliegen können, und wie diese ineinander übergehen, sowie rechts ein Zustandsdiagramm von Ethanol, auf welches weiter unten noch näher eingegangen wird.

Molekülkristalle können mit den üblichen Kristallzüchtungsmethoden erzeugt werden. Das sind verschiedene Verfahren der Züchtung aus der Dampfphase, der Schmelze und

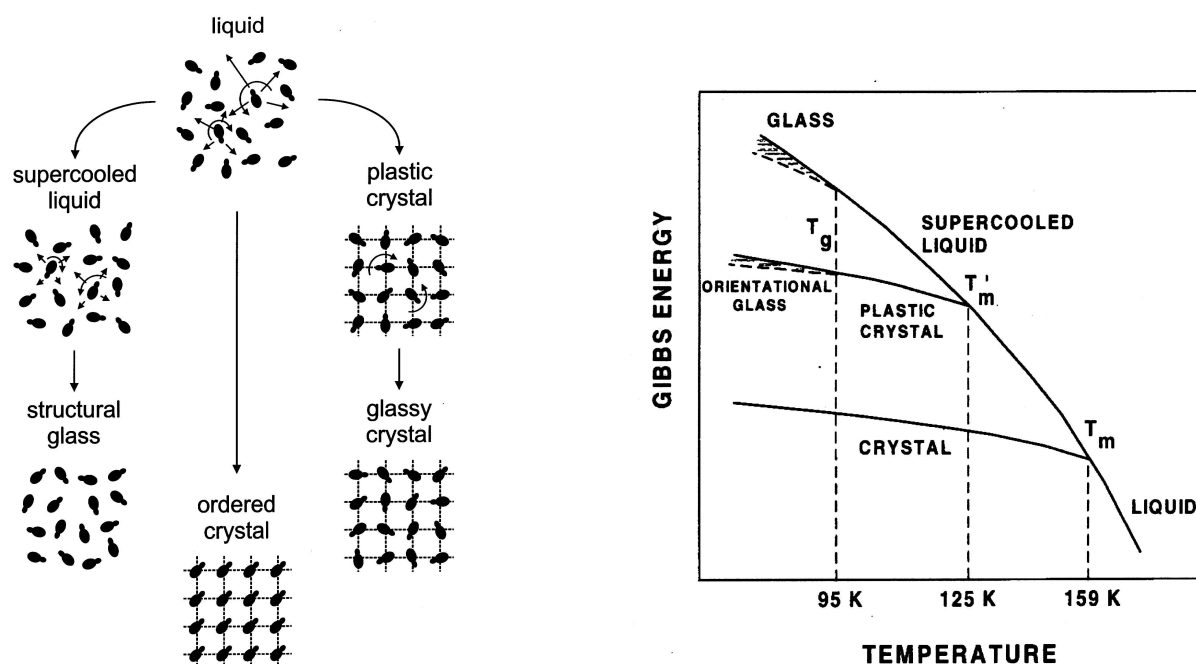


Abbildung 1.1: Übersicht über die möglichen Zustände, in denen Moleküle vorliegen können (links) sowie Phasendiagramm von Ethanol (C_2H_5OH , rechts). Aus [6] bzw. [19].

aus Lösungen. Für viele physikalische Messungen sind Proben höchster Reinheit nötig. Hier bedient man sich der Umkristallisation, der Sublimation, des Zonenschmelzens und verschiedener chromatographischer Verfahren. Da die intermolekularen Kräfte in der Regel schwach sind und überdies die Moleküle oft lichtempfindlich oder leicht zu oxidieren, ist die Molekülkristall-Züchtung relativ schwierig, und man muss bei der Reinigung mit großer Vorsicht vorgehen [18].

1.1 Kristallstrukturen molekularer Kristalle

Für die Kristallstruktur sind intermolekulare und indirekt auch intramolekulare Kräfte wichtig. Letztere bestimmen die Molekülgestalt und legen damit eine günstigste Packung der Moleküle fest. Diese kann durch die intermolekularen Kräfte modifiziert werden, zu welchen die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei permanenten ($\sim r^{-3}$) bzw. einem permanenten und einem induzierten Dipol ($\sim r^{-6}$), anziehende van der Waals-Kräfte zwischen unpolaren, polarisierbaren Molekülen ($\sim c_6 r^{-6} + c_8 r^{-8} + c_{10} r^{-10} + \dots$) sowie die rein quantenmechanische, anziehende Ladungsaustauschwechselwirkung gehören. Außerdem gibt es eine abstoßende Kraft, wenn die Moleküle sich sehr nahe kommen, die vom Pauli-Prinzip, aber auch von der abstoßenden Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronenhüllen herrührt und in Lennard-Jones-Systemen oft als $\sim r^{-12}$ angenommen wird [18].

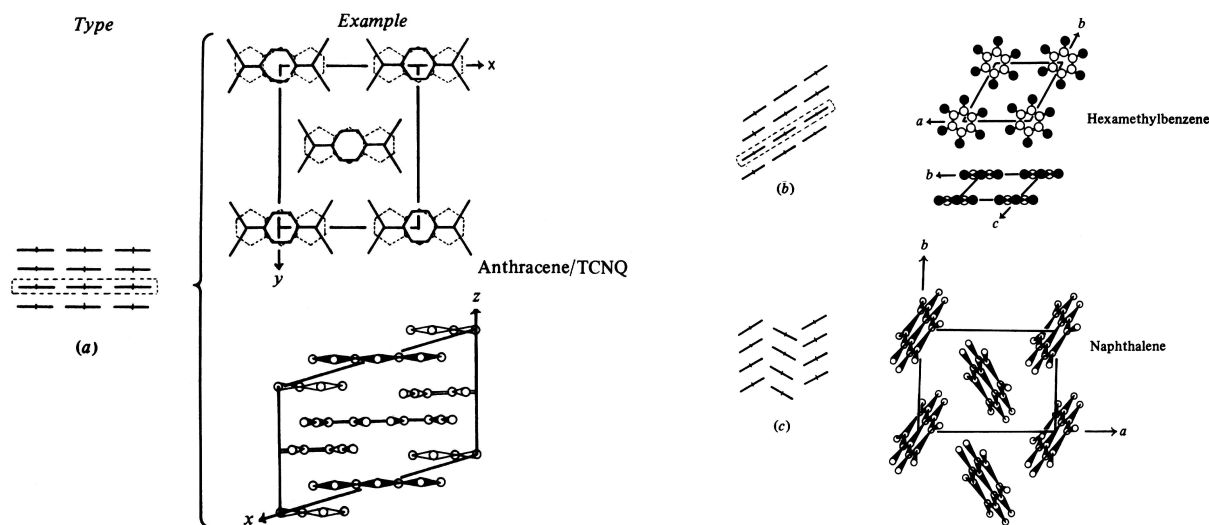


Abbildung 1.2: Beispiele für geordnete Molekülkristalle aus unpolaren, flachen, aromatischen Molekülen. Neben einer dichten Packung sind hier gleichzeitig die günstige Anordnung der Teilchen in Stapeln und, bedingt durch die gegenseitigen Molekülorientierungen, eine optimale van der Waals-Anziehung verwirklicht. Aus [18].

Im Modellsystem für plastische Kristalle, welches in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht wird, also HER auf einem sc-Gitter, wird nur eine Art der Wechselwirkung angenommen, nämlich der Extremfall der repulsiven Wechselwirkung, die Harte-Kern-Wechselwirkung. Die Teilchen sind hierbei das Innere einer einfachen geometrischen Gestalt (Ellipsoide), und ein Überlapp zweier Teilchen ist nicht erlaubt. Dies führt vor allem bei langen prolaten Ellipsoiden zu einer deutlichen Frustration bei den Orientierungsmöglichkeiten der Teilchen, wie wir später noch sehen werden.

Die Einteilung der Kristallstrukturen erfolgt danach, ob nur von der Waals-Kräfte wirken oder ob es nebenbei noch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (wozu auch die Wasserstoffbrückenbindung gezählt wird) oder Ladungsaustauschwechselwirkung gibt [18].

Zur ersten Gruppe gehören unpolare Moleküle ohne Ladungsaustausch, mit starken repulsiven Kräften bei Annäherung. Hier scheint es in der Tat oft so zu sein, dass die Kristallstruktur ausschließlich von einer dichtesten Packung diktiert wird. Abb. 1.2 zeigt hierzu drei geordnete Beispiele von flachen Molekülen, welche sich gerne in Stapeln anordnen. Beim Anthracen a) und Hexamethylbenzen b) handelt es sich um eine Aneinanderreihung von Schichten dichtgepackter Moleküle. Beim Naphthalin c) hingegen scheint eine Fischgrätenarchitektur die im Bezug auf die freie Energie günstigste zu sein. Neben einer dichten Packung wird bei diesen Beispielen gleichzeitig eine Maximierung der van der Waals-Kräfte zwischen den beteiligten, delokalisierten π -Elektronensystemen erreicht.

Bei der zweiten Gruppe, den Molekülkristallen polarer Moleküle, erwartet man zunächst, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit ihrer r^{-3} -Abhängigkeit durch die angestrebte Minimierung der Dipol-Dipol-Energie zu offeneren Strukturen führt. Dies tritt jedoch nur

bei Wasserstoffbrückenbindungen auf. Sind solche nicht vorhanden, wird weiterhin von den meisten Substanzen im Wesentlichen eine dichte Packung eingenommen. Lediglich richten sich innerhalb dieser die Moleküle so aus, dass die Dipol-Dipol-Energie minimiert wird. Auch in der dritten Gruppe sind die meisten Beispiele so geartet, dass gleichzeitig eine dichte Packung, eine günstige Dipol-Dipol-Anordnung (falls Dipolmomente vorhanden sind) und eine größtmögliche Stabilisierung durch Ladungsaustausch erreicht wird, ohne dass dabei eines dieser drei Ordnungskriterien zu stark verletzt wird.

1.2 Eine einfach zu präparierende Substanz: Ethanol

Abb. 1.1 (rechts) zeigt das Zustandsdiagramm von Ethanol. Ethanol bildet Molekülkristalle, bei denen Wasserstoffbrücken maßgeblich die Struktur bestimmen. Man sieht, dass über 159 K die Flüssigkeit die thermodynamisch stabile Phase ist. Unter 159 K ist der geordnete, monokline Molekülkristall die stabile Gleichgewichtsphase. Bis höchstens 95 K kann die Flüssigkeit unterkühlt werden. Im Temperaturbereich zwischen 95 K und 125 K können parallel zur unterkühlten Flüssigkeit metastabile, plastisch kristalline bcc-Kristalle existieren. Diese gewinnt man dadurch, dass man das durch schnelle Unterkühlung aus der Flüssigkeit erhaltene Strukturglas langsam erwärmt, wodurch sich die plastisch kristalline Ordnung einstellt. Es ist die hohe Viskosität, die die plastische Phase gegen Kristallisation in den geordneten, monoklinen Molekülkristall stabilisiert. Plastischer Kristall als auch unterkühlte Flüssigkeit gehen beide unterhalb 95 K in Glasphasen über. Ausgehend von der Flüssigkeit bekommt man ein Strukturglas mit eingefrorenen Schwerpunkten und Orientierungen, beim plastischen Kristall erhält man ein Orientierungsglas (glasiger Kristall). Der geordnete, monokline Molekülkristall im Grundzustand hat eine etwa 1.15 mal so hohe Dichte wie die Gläser, da hier die Ordnung der Orientierungen eine höhere Packungsdichte bewirkt. Interessanterweise kann man das chemisch homologe Methanol nicht in ein Orientierungsglas überführen, eine Tatsache, die eventuell auf die Möglichkeit des Ethanols zu einer Torsionsschwingung entlang der C-C-Bindung zurückzuführen ist [20].

Dieser Polymorphismus macht Ethanol zu einem attraktiven System für Experimente, da die Relaxationsdynamiken verschiedener Glasarten hier direkt miteinander verglichen werden können [6, 19, 20]. Beide Gläser haben nicht nur ihre Glastemperatur gemein. So sind die Relaxationsprozesse in diesen Gläsern einander sehr ähnlich. Dies trifft auch für die Relaxationsprozesse im plastischen Kristall im Vergleich mit der unterkühlten Flüssigkeit zu [19], wenn auch die Relaxationszeiten in genügendem Abstand von den Glaspunkten um bis zu einer Größenordnung differieren [6]. Verblüffende Ähnlichkeiten gibt es auch bei den thermischen Eigenschaften [20]. Als Grund werden jeweils die ähnlichen lokalen Umgebungen der Moleküle auf dem Gitter und im translationsungeordneten Zustand vermutet [19]. Ein anderes Beispiel für ausgeprägten Polymorphismus ist Cycloheptanol [44]. Hier wird er durch eine große Anzahl von Konformationsisomeren verursacht.

Die bei der langsamen Relaxationsdynamik von plastisch kristallinem Ethanol involvierten Prozesse wurden in [19] mittels Neutronenstreuung und parallel dazu mit MD für ein einfaches Modell von Ethanol genauer untersucht. Prinzipiell gilt: Die Anzahl der Re-

laxationsmöglichkeiten wird durch niedrige Molekül- und/oder Gittersymmetrie erhöht. Besonders hoch ist sie, wenn die Molekülsymmetrie deutlich unter der des Kristalls liegt, wie dies beim plastisch kristallinen Ethanol der Fall ist. MD liefert, dass sich die Ethanol-Moleküle mit ihrer C-O-Bindung entlang einer vierzähligen Richtung und mit der C-C-Bindung entlang einer hierzu um 125.3° entfernten dreizähligen Richtung orientieren. Es treten fünf verschiedene Rotationsmöglichkeiten auf, die eine solche Einstellung in eine symmetrieäquivalente überführen. Zwei davon erweisen sich als sehr schnell, die anderen sind deutlich langsamer. Es gibt eine erstaunlich gute Übereinstimmung des Existenzbereiches der modellierten plastischen Phase mit der Realität. In [19] werden auch die zeitabhängigen Einteilchen-(Winkel)Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen berechnet. Ein Fit für diese Funktionen benötigt mindestens vier Exponentialfunktionen für die verschiedenen Zeitbereiche, worin sich die Anzahl der Relaxationsmöglichkeiten durch Rotation widerspiegelt. Eine Fouriertransformation liefert die Zustandsdichten. Hier zeigt das Phononenspektrum bei kleinen ω Abweichungen vom Debye-Verhalten $Z(\omega) \sim \omega^2$ zu größeren Werten. Dies ist möglicherweise auf die Translations-Rotations-Kopplung zurückzuführen, die wohldefinierte, propagierende phononische Moden verhindert. Diese Abweichungen sind auch für den Bosonenpeak verantwortlich, der im Verlustspektrum z.B. bei dielektrischen Messungen auftritt.

In [20] werden die thermischen Eigenschaften von Ethanol als Strukturglas, Orientierungsglas, unterkühlte Flüssigkeits sowie als plastischer Kristall vorgestellt und miteinander verglichen. Mit Neutronenstreuung wurden die Zustandsdichten von Phononen ermittelt und zur Berechnung von spezifischen Wärmen bei kleinen T benutzt, die mit kalorisch gemessenen Werten verglichen werden. Zusätzlich wird der Isotopeneffekt untersucht, der nicht und voll deuteriertes Ethanol unterscheidet. Kühlt man die Proben ab, so treten bei den spezifischen Wärmen C_p in der Nähe der Glasübergangspunkte plastischer Kristall \rightarrow glasiger Kristall sowie unterkühlte Flüssigkeit \rightarrow Strukturglas relativ schmale Maxima in C_p auf, welche Sprüngen der spezifischen Wärmen zu niedrigeren Werten in den Glaszuständen vorauslaufen. Hier zeigt sich das Einfrieren von Freiheitsgraden besonders deutlich. Als kalorimetrische Glastemperatur T_g wird gewöhnlich die Temperatur angegeben, bei der die Hälfte des auftretenden Sprunges in C_p erreicht ist. Der quantitative Verlauf der C_p ist in der Nähe beider Glasübergangspunkte verblüffend ähnlich, lediglich sind bei den translationsgeordneten Strukturen die Sprünge in C_p etwas kleiner, da weniger Freiheitsgrade vorliegen. Misst man C_p im Glas bei sehr tiefen Temperaturen (etwa im Bereich 1 K - 30 K), so zeigen sich beim Strukturglas wie beim glasigen Kristall andere typische Phänomene von Gläsern. Dies ist erstens eine Abweichung bei C_p vom Debyeschen T^3 -Gesetz bei Temperaturen $\lesssim 1$ K. C_p verläuft hier proportional zu T , was durch Tunneln von Atomen oder kleinen Atomgruppen erklärt werden kann, welches zu keinem Zusatzbeitrag in der Zustandsdichte führt. Zweitens zeigen die Gläser ein Maximum in C_p/T^3 zwischen 5 K und 10 K, welches deutlich ausgeprägter als das entsprechende Maximum bei der monoklinen Gleichgewichtsphase ist und von den zusätzlichen Moden herrührt, die in $Z(\omega)$ bei kleinen ω vorliegen. In der Zustandsdichte des glasigen Kristalls finden sich bei einigen THz markante Peaks, die von intramolekularen Schwingungen stammen und mit Peaks beim stabilen monoklinen geordneten Kristall korrespondieren. In der plasti-

schen Phase dagegen sind sie aufgrund von Temperaturverbreiterung und freier Rotation praktisch verschwunden.

Um die Natur des Glasübergangs vom plastischen Kristall zum Orientierungsglas zu klären, wurden in [45] die temperaturabhängigen relativen Anteile elastischer und quasielastischer Neutronenstreuung an der Gesamtstreuung bei plastisch kristallinem Ethanol bestimmt. Bei der quasielastischen Streuung wurde auch die Linienbreite bestimmt. Beides wird mit entsprechenden MD-Ergebnissen für ein athermales System harter, rotierender Nadeln auf einem bcc-Gitter verglichen, deren Dynamik mit MD zuerst in [30] für ein fcc-Gitter untersucht wurde. Bei einem bestimmten Verhältnis l von Nadellänge zu Gitterkonstante zeigt dieses System einen dynamischen Glasübergang. Ein zugrunde liegender Phasenübergang ist hier wegen fehlender statischer Korrelationen ausgeschlossen. Mittels einer einfachen Formel lässt sich l in eine Temperatur umrechnen. Die beim Harte-Nadel-System berechneten Linienbreiten und relativen Streuanteile zeigen eine gute Übereinstimmung mit den an Ethanol gemessenen Werten, woraus die Autoren schließen, dass auch der Glasübergang von Ethanol rein dynamisch sein muss.

1.3 Ergebnisse für andere Molekülkristalle

Um die Gültigkeit der Aussagen der einfachen MCT für Systeme mit Orientierungsfreiheitsgraden zu prüfen, wurde in [21] MD verwendet, um ein einfaches Modellsystem für den plastischen fcc-Kristall Chloroadamantan zu simulieren. Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit der kritischen Amplituden sowie der α -Relaxationszeiten für verschiedene Werte des Wellenvektors \mathbf{q} untersucht. Es kann eine einheitliche MCT-Glastemperatur T_c bestimmt und die Gültigkeit der MCT-Vorhersagen für das simulierte System bestätigt werden. Weiterhin beweist das Auftreten von Plateaus bei den untersuchten Selbstkorrelationsfunktionen die Existenz des Käfig-Effekts für Molekülorientierungen, während die Abweichung der α -Relaxationszeiten von der MCT-Vorhersage bei Temperaturen über T_c auf ein stark durch das Potentialgebirge beeinflusstes Verhalten zurückzuführen sein könnte.

Ebenfalls mit MD konnte an einem Modell für die dipolaren Moleküle im plastischen fcc-Kristall Cyanoadamantan gezeigt werden [32], dass die Relaxationsdynamik dreistufig verläuft: Für sehr kleine Zeiten gibt es eine schnelle Vibrations-Librationsbewegung der dipolaren Achsen um die vierzähligen Gitterrichtungen, die von Cyanoadamantan am häufigsten eingenommen werden. Bei mittleren Zeiten versuchen die Moleküle zunächst, sich entlang einer dreizähligen Richtung auszurichten, was misslingt, um sich endgültig nach langen Zeiten wieder in einer der vierzähligen Richtungen einzufinden. Das Verhalten zu mittleren Zeiten wird als Rütteln am durch die anderen Moleküle gebildeten Käfig und das Langzeitverhalten schließlich als das Aufbrechen desselben interpretiert, also als die Ursache für die β - bzw. α -Relaxation in dieser Substanz. In derselben Arbeit wird auch die Translations-Rotations-Kopplung [22] genauer untersucht. Bei den berechneten Zustandsdichten zeigt sie sich bei kurzen Zeiten anhand eines Maximum der Rotations-Zustandsdichte dort, wo auch die Phononen-Zustandsdichte ihr Maximum hat. Bei langen Zeiten zeigt sie sich an der Ausbildung eines β -ähnlichen Plateaus in der Korrelationsfunk-

tion für lokale Dichteschwankungen.

Die beiden Arbeiten [21, 32] behandeln Adamantan-Derivate, die durch eine Seiten-
gruppe deutlich von der unpolaren Kugelform abweichen. Für Cyanoadamantan wurde
auch ein mean field-Modell benutzt, um die Neutronenstreuamplituden zu berechnen [46].
Die möglichen Molekülorientierungen wurden als diskret angenommen. Die berechneten
Streuamplituden sind in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen.

Ebenfalls für Cyanoadamantan wurde MC verwendet [31], um die Bildung und Stabilität
verschiedener metastabiler kristalliner Zustände bei zwei verschiedenen Potentialmodellen
zu verfolgen und zu vergleichen. In der Realität entsteht das plastisch kristalline Cyanoa-
damantan bei 465 K aus der Schmelze und geht bei 283 K in einen geordneten, monoklinen
Molekülkristall über, mit antiferroelektrisch angeordneten Molekülorientierungen. Die Si-
mulationen liefern, dass die plastische Phase bei hohen Temperaturen die stabilste ist,
was auf die Entropiezunahme durch den Übergang zur Orientierungsunordnung bedingt
wird. Allerdings tritt bei niedrigen Temperaturen, wo der Entropiebeitrag kleiner wird,
eine deutliche Tendenz zur Bildung einer geordneten, tetragonalen Phase auf. Startet man
andererseits von einer solchen, bildet sich durch Verkippen der Dipole gegeneinander unter
Bildung von Dimeren eine orthorhombische Fischgrätenstruktur aus, was die Wichtigkeit
der elektrostatischen Kräfte betont. Die untersuchten geordneten monoklinen Phasen hin-
gegen sind bei beiden Potentialmodellen metastabil, da sie eine höhere freie Energie als
der plastische Kristall und die anderen geordneten Phasen haben. Das widerspricht den
experimentellen Beobachtungen.

Derzeit ist die breitbandige dielektrische Spektroskopie die einzige Möglichkeit, die Re-
laxationsspektren von Substanzen in einem Umfang von bis zu 20 Größenordnungen in
der Frequenz zu vermessen [2, 5]. Diese Methode wurde kürzlich auch erstmals systema-
tisch auf plastische Kristalle angewandt [6, 44]. Hierbei greifen die elektromagnetischen
Felder an den permanenten Dipolen der Moleküle an. Gemessen werden die dynamischen
TS zu $l = l' = 1$ [13, 33]. Was den temperaturabhängigen α -Verlustpeak betrifft, so
weicht er bei Strukturgläsern von einem einfachen Debye-Verhalten ab, was auf Inhomoge-
nitäten der Teilchenpositionen und/oder die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen
ist. Wichtig bei plastischen Kristallen ist, dass zusätzlich die sterische Behinderung der Mo-
lekülbewegungen zu einer Verbreiterung führen kann. Vor allem die Niederfrequenzflanke
des α -Peaks weicht deutlich vom Verhalten bei Strukturgläsern ab. Das wichtigste Ergebnis
jedoch, das sich aus den dielektrischen Untersuchungen plastischer Kristalle bisher ergeben
hat, ist, dass es in diesen Substanzen keine Hochfrequenzflanke des α -Peaks gibt, sondern
eine zweite Relaxation, genannt β -Relaxation, deren Relaxationszeit mit der der assozi-
ierten α -Relaxation korreliert [6]. Weiterhin ungeklärt bleibt die genaue mikroskopische
Ursache der β -Relaxation. Einige Autoren behaupten, sie könne nicht durch intramoleku-
lare Freiheitsgrade erklärt werden [5], während andere genau das Gegenteil behaupten [44].

Zum Schluss dieses Kapitels über Molekülkristalle bleibt zu sagen, dass der Glasüber-
gang plastischer Kristalle auf der einen Seite vieles mit der Bildung von Strukturgläsern
gemein hat, die Untersuchung und das Verständnis der langsamen Rotationsdynamik aber
momentan noch in Kinderschuhen steckt [6]. Da man mittlerweile die Einfachheit dieser
Materialklasse bei Simulationen und in der Theorie erkannt hat, nicht nur im Hinblick auf

den Glasübergang, bleibt zu erwarten, dass die Zahl der Arbeiten und Untersuchungen zu plastischen Kristallen in nächster Zeit noch beträchtlich anwachsen wird.

Kapitel 2

Verteilungs- und Korrelationsfunktionen von UMK

Nach dem einleitenden Kapitel werden nun die für die OZ/PY-Theorie und die MCT relevanten Korrelationsfunktionen von UMK eingeführt. Die Translations-Rotations-Kopplung wird vernachlässigt, indem die Orte $\{\mathbf{x}_i\}$ der Teilchen durch ein starres Gitter vorgegeben werden. Es verbleiben als Zufallsvariablen in der statistischen Beschreibung allgemeiner Teilchen somit ihre Orientierungen, die man durch $\{\omega_i = (\phi_i, \theta_i, \chi_i)\}$, den drei Euler-Winkeln für jedes Teilchen, kennzeichnet [47] (zur Unterscheidung von $\{\Omega_i = (\phi_i, \theta_i)\}$ bei axialsymmetrischen Teilchen wie in Abb. 2.1). $\{p_{\omega_i}\}$ sind die dazu kanonisch konjugierten Impulse, welche umkehrbar eindeutig in die gewohnten kartesischen Drehimpulskomponenten umgerechnet werden können. Letztere sind jedoch keine kanonischen Impulse mehr [47]. Die Hamilton-Funktion des Systems lautet, wenn das System aus N Teilchen besteht,

$$H(\{\omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) = \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} \mathbf{J}_n^T \mathbf{I}^{-1}(\omega_n) \mathbf{J}_n + V(\{\omega_i\}). \quad (2.1)$$

Hierin ist \mathbf{J}_n der Drehimpuls von Teilchen n am Gitterplatz \mathbf{x}_n , $\mathbf{I}(\omega_n)$ sein orientierungsabhängiger Trägheitstensor und $V(\{\omega_i\})$ die von den Teilchenorientierungen abhängige potentielle Energie.

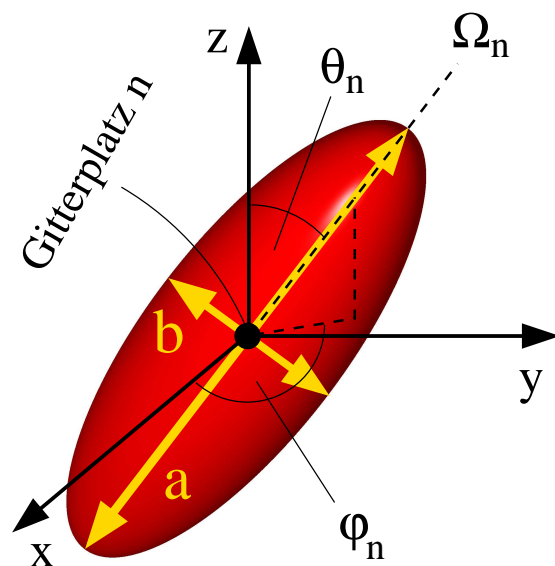


Abbildung 2.1: Die Euler-Winkel $\Omega_n \equiv (\phi_n, \theta_n)$ für ein HER am Gitterplatz n .

In dieser Arbeit werden nur axialsymmetrische Teilchen behandelt. Bei ihnen ist der dritte Euler-Winkel überflüssig und die Orientierungen sind schon vollständig durch $\{\Omega_i\}$ gekennzeichnet. Der Impuls $p_{\chi_n} = J_{z',n}$ von Teilchen n , mit $J_{z',n}$ seiner Drehimpulskomponente in Richtung der Symmetrieachse, ist für alle n als konstant anzusehen. Alle kommenden Gleichungen sind für axialsymmetrische Teilchen. Ihre Verallgemeinerung auf beliebige Teilchen ist einfach [47] (siehe z.B. auch [48, 49]). Abb. 2.1 zeigt zur Veranschaulichung ein HER, das mit seinem Schwerpunkt am Gitterplatz n befestigt ist.

Wir haben es oft mit Integralen der Art $\int_{S^2} f_1(\Omega) f_2(\Omega) d\Omega$ zu tun, wobei S^2 die 2-Sphäre, also die Kugeloberfläche ist. Will man solche Integrale nicht im Winkelraum auswerten, was bei den in dieser Arbeit durchgeführten numerischen Iterationen der OZ/PY- bzw. MCT-Gleichungen ohnehin nicht mit hinreichender Genauigkeit erfolgen könnte, transformiert man alle von Ω bzw. dem Paar (Ω, Ω') abhängigen Funktionen nach KFF, die auf S^2 ein vollständiges Orthonormalsystem darstellen [47]:

$$f_\lambda = i^l \int_{S^2} f(\Omega) Y_\lambda(\Omega) d\Omega, \quad f(\Omega) = \sum_\lambda (-i)^l f_\lambda Y_\lambda^*(\Omega), \quad (2.2)$$

$$F_{nn',\lambda\lambda'} = i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} F_{nn'}(\Omega, \Omega') Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega') d\Omega d\Omega', \quad (2.3a)$$

$$F_{nn'}(\Omega, \Omega') = \sum_{\lambda\lambda'} (-i)^{l'-l} F_{nn',\lambda\lambda'} Y_\lambda(\Omega) Y_{\lambda'}^*(\Omega'). \quad (2.3b)$$

Hier findet die Abkürzung $\lambda \equiv (lm)$ Verwendung. Obige Transformationen unterscheiden sich von denen aus [47] unter anderem in den imaginären Vorfaktoren, welche aus [13] stammen. Sie führen bei der Behandlung von Flüssigkeiten axialsymmetrischer Teilchen zur Realität der Strukturfaktoren $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ im q -frame [13], dem Koordinatensystem, in dem \mathbf{q} parallel zur q_z -Achse ist¹. Mit (2.2), (2.3) sowie den Rechenregeln für KFF [47] stellt sich jede Integration eines Produkts zweier Funktionen als Summation über unendlich viele Indizes λ dar. Man ordnet die durch λ bzw. $\lambda\lambda'$ gekennzeichneten Entwicklungskoeffizienten als Vektoren bzw. Matrizen an und arbeitet dann einfach mit unendlichdimensionaler Matrix-Matrix- und Matrix-Vektor-Multiplikation. Diese Operationen sind numerisch zwar ebensowenig exakt ausführbar, man bricht die Summation jedoch bei einem vorgegebenen l_{\max} ab und hat somit ein klar vorgegebenes Kontrollkriterium. Zudem erwartet man, dass die Koeffizienten f_λ bzw. $F_{nn',\lambda\lambda'}$ wie bei einer Taylor-Entwicklung mit zunehmenden Indizes l, l' mehr und mehr abnehmen, was den Abbruch bei l_{\max} rechtfertigt.

Zusätzlich kann man alle Paarfunktionen, die von zwei Gitterplätzen nn' abhängen, noch in den \mathbf{q} -Raum transformieren, z.B. um die Resultate besser mit Neutronen- oder Lichtstreuemessungen vergleichen zu können. Wegen des starren Gitters kann man sich

¹Wegen der Anisotropie des Gitters gibt es bei den UMK kein solch ausgezeichnetes Koordinatensystem. Das q -frame spielt jedoch bei der Berechnung der Mayer f -Funktion auf dem Gitter (siehe Kap. 3.1 und Anhang A.5) eine Rolle.

hierbei auf \mathbf{q} -Vektoren aus der 1.BZ beschränken:

$$F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{x}_{nn'}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{nn'}} F_{nn',\lambda\lambda'}, \quad F_{nn',\lambda\lambda'} = \frac{1}{V_{\text{BZ}}} \int_{\text{1.BZ}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_{nn'}} F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) d^3q. \quad (2.4)$$

Mit V_{BZ} ist das Volumen der 1.BZ gemeint. Der Gittervektor $\mathbf{x}_{nn'} = \mathbf{x}_{n'} - \mathbf{x}_n$ wird in völliger Äquivalenz zum Paar nn' benutzt, das zwei Gitterplätze bezeichnet. Im diskreten Fall, der für $N < \infty$ Teilchen mit periodischen Randbedingungen im Gitterraum auftritt (siehe Anhang A.3), muss die rechte Gleichung (2.4) durch eine Summe über alle aufgrund der Periodizität erlaubten \mathbf{q} -Vektoren und gleichzeitig V_{BZ} durch die Teilchenzahl N ersetzt werden.

2.1 Die Einteilchen-Orientierungsverteilungsfunktion

In die mikroskopische Beschreibung des Systems geht die Orientierungsdichte-Verteilung $\rho_n(\Omega, t)$ zur Zeit t für jedes Teilchen n ein. Ebenso wichtig ist die Fluktuation von $\rho_n(\Omega, t)$ um den eigenen Mittelwert $\langle \rho_n(\Omega, t) \rangle$:

$$\rho_n(\Omega, t) = \delta(\Omega | \Omega_n(t)), \quad (2.5a)$$

$$\delta\rho_n(\Omega, t) = \rho_n(\Omega, t) - \langle \rho_n(\Omega, t) \rangle, \quad (2.5b)$$

Hierbei bedeutet $\langle \dots \rangle$ kanonische Mittelung einer Größe. Für t -unabhängige Hamilton-Funktionen wie (2.1) ist $\langle \rho_n(\Omega, t) \rangle$ ebenfalls nicht von t abhängig. Mit $\rho_n(\Omega) \equiv \rho_n(\Omega, t=0)$ gilt für ein N -Teilchen-System, in Analogie zu einem flüssigen, isotropen System [33],

$$\begin{aligned} \langle \rho_n(\Omega) \rangle &= \frac{\iint \rho_n(\Omega) \exp[-\beta H(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})] d\Omega^N d\mathbf{J}^N}{\iint \exp[-\beta H(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})] d\Omega^N d\mathbf{J}^N} \\ &= \frac{\iint \exp[-\beta V(\{\Omega_i | \Omega_n \equiv \Omega\})] d\Omega_1 \cdots d\Omega_{n-1} d\Omega_{n+1} \cdots d\Omega_N}{\iint \exp[-\beta V(\{\Omega_i\})] d\Omega^N}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Wegen $J_{z',n} = \text{const}$ für alle n handelt es sich in (2.6) lediglich um zwei Drehimpulskomponenten je Teilchen, die integriert werden. Dies zu berücksichtigen ist bei Drehimpulskomponenten im Laborsystem umständlich. Am besten transformiert man den kinetischen Anteil von (2.1) in die Hauptachsensysteme der Teilchen, wo er unabhängig von den Orientierungen ist, und wählt danach für jedes Teilchen $J_{x',n}$ sowie $J_{y',n}$, i.e. die beiden Drehimpulskomponenten senkrecht zur Symmetrieachse, zur Integration. Hiermit sieht man leicht, dass sich diese Integrale in Zähler und Nenner wegkürzen. Hiernach erst sollte die wegen $\rho_n(\Omega) = \delta(\Omega | \Omega_n)$ triviale Ω_n -Integration ausgeführt werden.

Ist das System homogen, so ist $\langle \rho_n(\Omega) \rangle$ zusätzlich n -unabhängig. (2.6) stellt einerseits eine normierte, positiv semidefinite Funktion in Ω dar, d.h. $\int_{S^2} \langle \rho_n(\Omega) \rangle d\Omega = 1$ und $\rho_n(\Omega) \geq 0$, und ist somit eine Wahrscheinlichkeitsverteilung auf der Kugel. Andererseits entsteht die Ω -Abhängigkeit von (2.6) durch Ausintegration aller Teilchendrehimpulse und -orientierungen

bis auf die Orientierung eines Teilchens. Somit ist (2.6) multipliziert mit $d\Omega$ die Wahrscheinlichkeit, ein beliebig herausgegriffenes Teilchen im Raumwinkelement $d\Omega$ bei Ω zu finden. Dies ist die Einteilchen-Orientierungsverteilung $\rho^{(1)}(\Omega)$. Damit wird

$$\delta\rho_n(\Omega, t) \stackrel{(2.5)}{=} \rho_n(\Omega, t) - \langle \rho_n(\Omega, t) \rangle = \delta(\Omega|\Omega_n(t)) - \rho^{(1)}(\Omega). \quad (2.7)$$

Für eine isotrope molekulare Flüssigkeit mit axialsymmetrischen Teilchen muss $\rho^{(1)}(\Omega)$ ebenfalls isotrop sein, also konstant, und mit $\int_{S^2} d\Omega = 4\pi$ liefert die Normierung $\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$. Dies ist bei den UMK nicht mehr der Fall. Hier ist $\rho^{(1)}(\Omega)$ eine echte Funktion von Ω . Abb 2.2 zeigt hierzu drei Beispiele, die durch MC-Simulation von HER auf einem sc-Gitter gewonnen wurden. Die Wechselwirkung $V(\{\Omega_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} v_{nn'}(\Omega_n, \Omega_{n'})$ ist bei diesem Modell paarweise, wobei gilt

$$v_{nn'}(\Omega, \Omega') = \begin{cases} \infty, & \text{falls das Teilchenpaar } (n\Omega, n'\Omega') \text{ überlappt,} \\ 0, & \text{falls nicht.} \end{cases} \quad (2.8)$$

Ein wichtiger Aspekt von Systemen mit Harte-Kern-Wechselwirkungen ist der Folgende. Gibt es bei einem solchen System eine Teilchenorientierung $\Omega_{\bar{K}}$ am Gitterplatz n derart, dass die anderen Teilchen keine Orientierungen mehr finden, so dass im Gesamtsystem paarweise Überlappfreiheit besteht, ist $V(\{\Omega_i|\Omega_n = \Omega_{\bar{K}}\}) = \infty$ und damit nach (2.6) $\rho^{(1)}(\Omega_{\bar{K}}) = 0$. Die Teilchenorientierung $\Omega_{\bar{K}}$ tritt also in Wirklichkeit gar nicht auf und ist somit „unphysikalisch“. Solche Winkel $\Omega_{\bar{K}}$ können z.B. die sein, die ein HER in Richtung eines nächsten Nachbarn zeigen lassen. Ist dann die Summe $\frac{a+b}{2}$ von halber Rotationsachse und halber dazu senkrechter Achse größer als der Abstand zwischen den benachbarten Gitterplätzen, gibt es für das Nächste-Nachbar-Ellipsoid keine Orientierung mehr, die zu Überlappfreiheit bei diesen zwei Ellipsoiden führt. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten MC-Simulationen ist es immer so, dass ein solches \bar{K} -Loch entlang einer bestimmten Richtung auf der Kugel genau dann auftritt, sobald diese Situation zwischen zwei Nächste-Nachbar-Ellipsoiden entlang dieser Richtung eintritt. Das ist nicht selbstverständlich, da ja auch die übrigen Ellipsoide Orientierungsmöglichkeiten reduzieren, was zum Auftreten eines \bar{K} -Lochs führen könnte noch bevor $\frac{a+b}{2}$ die kritische Größe überschreitet. Bei den Beispielen in Abb 2.2 treten entlang der vier-, zwei- oder dreizähligen Gitterrichtungen Bereiche mit $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ auf, und zwar genau abhängig davon, ob $\frac{a+b}{2}$ größer als L , $\sqrt{2}L$, oder $\sqrt{3}L$ ist, welches die Nächste-Nachbar-Abstände im sc-Gitter mit Gitterkonstante L in eben diesen Richtungen sind. Raumwinkelbereiche mit $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ werden in dieser Arbeit mit \bar{K} bezeichnet. Dann besteht $K = S^2 \setminus \bar{K}$ aus den Raumwinkeln, in denen $\rho^{(1)}(\Omega) > 0$ ist. In Abb. 2.2 sind diese Bezeichnungen ebenfalls enthalten. Weitere Beispiele für $\rho^{(1)}(\Omega)$ von UMK finden sich in der Literatur [17, 19, 22, 31, 32]. Der Grenzfall, bei dem eine vierzählige Richtung von HER gerade noch erreicht werden kann, ist in Abb. 3.14 dargestellt. Bei diesem Beispiel ist $\frac{a+b}{2} = L$.

Im weiteren Verlauf der Arbeit tritt häufiger $\rho^{(1)}(\Omega)^{-1}$ auf. Deshalb stellen die Raumwinkel mit $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ ein ernstes Problem dar. Man muss sie a priori ausschließen. Ein Ausweg aus dieser Situation besteht darin, den unendlich harten Überlapp zweier Teilchen

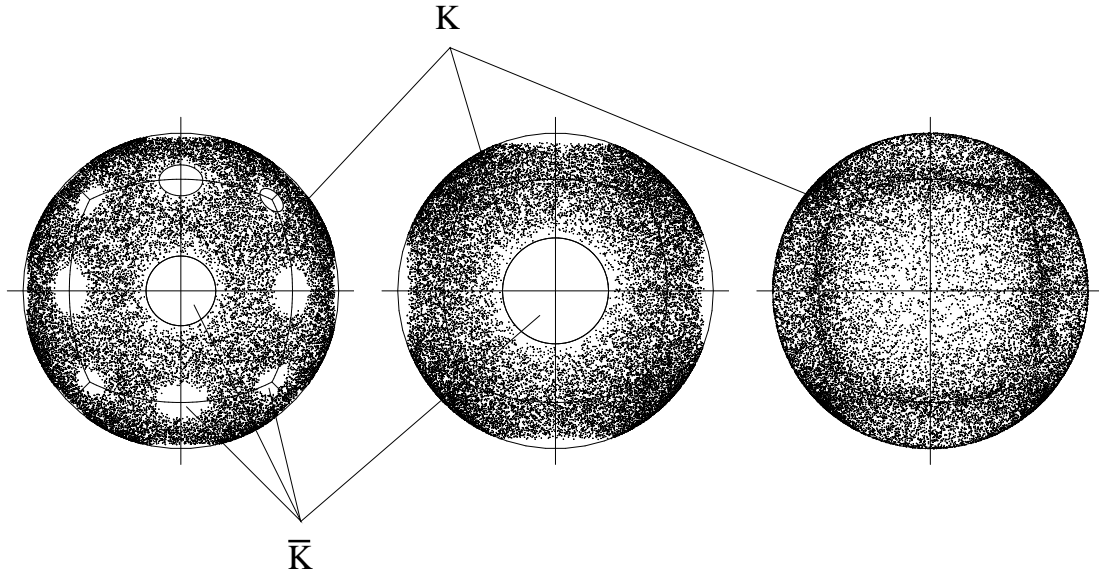


Abbildung 2.2: MC-Ergebnisse für die Einteilchen-Verteilungsfunktion von HER mit Achsen $a = 3.6L$, $b = 0.24L$ (links), $a = 1.6L$, $b = 0.6L$ (Mitte) und $a = 0.4L$, $b = 1.2L$ (rechts) auf einem sc-Gitter mit Gitterkonstante L . Gezeigt sind entlang einer vierzähligen Richtung in die Ebene projizierte Orientierungsvektoren auf der Kugel, die während der MC-Läufe aufgetreten sind. Es gibt Flächen, die zu \bar{K} gehören, entlang zwei-, drei- und vierzähliger Gitterrichtungen (zur Erklärung siehe Abschnitt nach Gl. (2.8)). Einige Kreise, die die Ränder der verschiedenen Stücke von \bar{K} gut nähern, sind ebenfalls gezeigt. Zu den rechts und in der Mitte zu sehenden Verteilungen zeigt Abb. 3 Konfigurationen, wie sie bei den MC-Läufen aufgetreten sind.

auszuschließen und ihn anstattdessen durch eine sehr große, aber endliche Wechselwirkung zu modellieren, welche $\rho^{(1)}(\Omega) > 0$ auf ganz S^2 garantiert. Die Ergebnisse, die man unter dieser Prämisse erzielt, sollten, wenn man die Überlappwechselwirkung immer größer werden lässt, gegen diejenigen streben, die man mit der Theorie erhält, die die unendlich harte Wechselwirkung explizit einbezieht, indem sie \bar{K} nicht berücksichtigt. Diese Strategie wird in der vorliegenden Arbeit verfolgt. In den Anhängen D und F wird gezeigt, wie sich die Gleichungen ändern, wenn man unendlich harten Überlapp einbezieht, und dass der oben angesprochene Grenzübergang wirklich die korrekten Ergebnisse liefert.

Da viele Einteilchengrößen des Gitters wie z.B. Selbstkorrelatoren von $\rho^{(1)}(\Omega)$ abhängen, muss auch die Einteilchen-Verteilung nach KFF entwickelt werden. $\rho^{(1)}(\omega)$ allgemeiner Teilchen ist eine Funktion über dem Raum aller Rotationen in 3d, also über der Gruppe $SO(3)$. Die Symmetriegruppe von $\rho^{(1)}(\omega)$ kann daher nur aus Rotationen, also eigentlichen Operationen bestehen. Hingegen enthält die Gruppe $O(3) = SO(3) \times \{e, i\}$, wobei e das identische Element und i die Inversion ist, mit den Drehinversionen weitere, uneigentliche Operationen. Spezialfälle sind hierbei die Inversion selbst und alle in 3d möglichen Spiegelebenen (siehe z.B. [50, 51]). In [25] wird gezeigt, wie sich $\rho^{(1)}(\omega)$ unter eigentlichen Symmetrie-

operationen eines Teilchens sowie seines Ortes transformiert. Dabei muss $\rho^{(1)}(\omega)$ invariant bleiben. Die Symmetrieoperationen für das Teilchen müssen dieses und seinen als fix angenommenen Ort invariant lassen. Das kann eine geringere Symmetrie bedeuten als die, die das Teilchen als solches hat. Ist z.B. ein an sich inversionssymmetrisches Teilchen nicht in seinem i -Zentrum fixiert, hat es in der Sprache dieser Arbeit keine Inversionssymmetrie. Zusätzlich ist die Hintereinanderausführung je einer uneigentlichen Symmetrieoperation von Ort und Teilchen wieder eine erlaubte Operation, die $\rho^{(1)}(\omega)$ invariant lassen muss².

Hieraus folgen wichtige weitere Eigenschaften für $\rho^{(1)}(\Omega)$ axialsymmetrischer Teilchen, welche stets unendlich viele Spiegelebenen m_Ω haben, von denen jede die Rotationsachse enthält. Ist der Teilchenort invariant unter einer uneigentlichen Symmetrieoperation $iR = Ri$ mit Rotationsanteil R , liefert die oben zuletzt genannte Invarianzforderung $\rho^{(1)}(iR m_\Omega \Omega) = \rho^{(1)}(R 2_{m_\Omega} \Omega) = \rho^{(1)}(-R \Omega) = \rho^{(1)}(iR \Omega) = \rho^{(1)}(\Omega)$. Hier ist 2_{m_Ω} die zweizählige Drehung am Teilchenort, für die $i 2_{m_\Omega} = 2_{m_\Omega} i = m_\Omega$ gilt, und $-\Omega$ entsteht aus Ω durch Inversion. $\rho^{(1)}(iR \Omega) = \rho^{(1)}(\Omega)$ besagt, dass $\rho^{(1)}(\Omega)$ sogar unter der vollen Symmetriegruppe des Ortes invariant sein muss, da sich jede Punktgruppe mit uneigentlichen Operationen stets als direktes Produkt ihrer Rotations-Untergruppe und der Gruppe $\{e, iR\}$ mit einem geeigneten R der Rotations-Untergruppe darstellen lässt. Ist die Wahl $R = e$ zulässig, hat der Ort Inversionssymmetrie. Da die KFF Parität $(-1)^l$ haben, können in der Entwicklung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ in diesem Fall a priori nur Funktionen mit geraden l -Werten vorkommen. Die Funktionen zu ungeraden l fallen auch dann weg, wenn die Teilchen inversionssymmetrisch sind, ihre Orte jedoch nicht, da dann 2_{m_Ω} eine eigentliche Symmetrieoperation des Teilchens ist, die von Ω zu $-\Omega$ führt und unter der $\rho^{(1)}(\Omega)$ invariant sein muss.

Insgesamt muss daher $\rho^{(1)}(\Omega)$ axialsymmetrischer Teilchen unter beliebigen Symmetrieoperationen von Ort und Teilchen sowie Kombinationen hiervon invariant sein, im Gegensatz zum allgemeinen Fall (siehe hierzu auch [22] und Fußnote 2). Somit hat man in zu (2.2) analoger Schreibweise folgende Entwicklung [22, 25, 26, 27, 28, 29]:

$$\rho^{(1)}(\Omega) = \sum_{ln_l} (-i)^l \rho_{ln_l}^{(1)} \hat{Y}_{ln_l}^*(\Omega). \quad (2.9)$$

Die Summe läuft über alle l -Werte, und für jedes l über die Anzahl n_l der Einsdarstellungen in der durch die eingeschränkte $O(3)$ -Darstellung zum Index l etablierten, im Allgemeinen reduziblen Darstellung der vollen Punktgruppe \mathcal{P} des Ortes. Mit $\hat{Y}_{ln_l}^*(\Omega)$ werden die invarianten, zur Einsdarstellung gehörenden Funktionen bezeichnet, welche für jedes Paar (ln_l) mit $n_l \geq 1$ Linearkombinationen der KFF zum jeweiligen l sind. Bei Inversionssymmetrie

²In der Entwicklung von $\rho^{(1)}(\omega)$ können auch Funktionen des vollständigen Basissatzes (der hier aus den Wignerschen Drehmatrizen besteht, siehe [47]) vorkommen, die nicht zur Einsdarstellung des Produkts $\mathcal{P} \times \mathcal{P}_{\mathcal{M}}(\omega)$ gehören, wobei \mathcal{P} die Symmetriegruppe des Teilchenortes und $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}(\omega)$ die orientierungsabhängige Teilchensymmetriegruppe ist, sondern zur Produktdarstellung der irreduziblen eindimensionalen Darstellungen von \mathcal{P} und $\mathcal{P}_{\mathcal{M}}(\omega)$, die Charakter 1 für eigentliche Operationen und -1 sonst haben. Die zugehörigen Koeffizienten heißen zweiter Art [25, 26, 27]. Das kommt daher, weil nur die Untergruppe eigentlicher Operationen in $\mathcal{P} \times \mathcal{P}_{\mathcal{M}}(\omega)$ Symmetriegruppe von $\rho^{(1)}(\omega)$ ist, und für diese sind auch Funktionen zum oben genanntem Produkt zweier Nichteinsdarstellungen invariant.

der Teilchen fallen in (2.9) alle Glieder mit ungeradem l weg, wenn sie dies nicht schon wegen der Inversionssymmetrie des Ortes tun.

Speziell gilt bei axialsymmetrischen Teilchen auf einem kubischen Gitter, also $\mathcal{P} = O_h$,

$$\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \hat{Y}_{01}(\Omega) + \rho_{41}^{(1)} \hat{Y}_{41}(\Omega) - \rho_{61}^{(1)} \hat{Y}_{61}(\Omega) + \rho_{81}^{(1)} \hat{Y}_{81}(\Omega) + O(l=10). \quad (2.10)$$

Erst bei $l = 12$ tritt eine Entartung der invarianten Funktionen zu gegebenem l auf. Dies ist aus den Gruppen- und Reduktionstabellen ersichtlich, die im Anhang A.1 angegeben sind. Im Anhang A.2 finden sich die kubisch invarianten Funktionen bis $l = 16$. Es ist $\hat{Y}_{01}(\Omega) = Y_{00}(\Omega) = (4\pi)^{-1/2}$. Die Funktionen $\hat{Y}_{41}(\Omega)$, $\hat{Y}_{61}(\Omega)$ sowie $\hat{Y}_{81}(\Omega)$ sind auch in [52] angegeben, allerdings muss dort, wie es scheint, im Ausdruck für $\hat{Y}_{81}(\Omega)$ der Faktor $\frac{1}{6}$ durch $\frac{1}{3}$ ersetzt werden. Die Zahlen $(-i)^l \rho_{l m_l}^{(1)}$ in (2.9) bzw. (2.10) ergeben sich gemäß (2.2) als Integral über das Produkt von $\rho^{(1)}(\Omega)$ mit der entsprechenden Invarianten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die $\rho_{l m_l}^{(1)}$ für $l = 4, 6, 8$ durch MC-Simulationen ermittelt. Für schwache Abweichungen von der Isotropie, i.e. $\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$, ist als analytische Methode zur Bestimmung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ auch eine Art Virialentwicklung denkbar [53].

2.2 Zweiteilchen-Verteilungs-, Paarkorrelations- und totale Korrelationsfunktion

Die Definition der zeitabhängigen Zweiteilchen-Verteilungsfunktion $\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t)$ molekularer Kristalle kann mit kleinen Modifikationen von der molekularen Flüssigkeit [33] übernommen werden. So müssen z.B. die Faktoren, die die Ununterscheidbarkeit der Teilchen beschreiben, weggelassen werden, und man bekommt

$$\begin{aligned} \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) &= \langle \rho_n(\Omega(t)) \rho_{n'}(\Omega') \rangle \\ &= \frac{\iint \delta(\Omega|\Omega_n(t)) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \exp[-\beta H(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})] d\Omega^N d\mathbf{J}^N}{\iint \exp[-\beta H(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})] d\Omega^N d\mathbf{J}^N} \quad (n \neq n'). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Das ist die Korrelation zweier Orientierungsdichten gemäß (2.5a) an unterschiedlichen Gitterplätzen, d.h. $\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t)$ ist nur für $n \neq n'$ definiert. $\Omega_n(t)$ ist für $t \neq 0$ in Wirklichkeit eine Funktion der Anfangsbedingungen, also $\Omega_n(t) = \Omega_n(t, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$. Daher ist die Ausintegration von Ω_n nur für $t = 0$ trivial, und von den Drehimpulsintegrationen kann nur noch die im Nenner einfach behandelt werden. Man macht sich leicht klar, dass $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ oder $\rho^{(1)}(\Omega') = 0$ notwendig zu $\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) = 0$ führt, die Umkehrung jedoch nicht gilt. Man denke hier z.B. für $t = 0$ an dünne prolata HER auf einem sc-Gitter. Wenn ihre Länge beispielsweise zwei Gitterkonstanten beträgt, kann sich jedes Stäbchen zwar entlang einer der dreizähligen Gitterrichtungen orientieren, zwei in dieser Richtung benachbarte Teilchen gleichzeitig können das jedoch nicht.

Zeitunabhängig müssen hingegen die folgenden Integrale sein, die in der Hierarchie der Teilchenverteilungen eine Stufe höher zu $\rho^{(1)}(\Omega)$ führen:

$$\int_{S^2} \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) d\Omega = \rho^{(1)}(\Omega'), \quad \int_{S^2} \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) d\Omega' = \rho^{(1)}(\Omega) \quad (n \neq n'). \quad (2.12)$$

Zeitunabhängigkeit gilt auch für den Grenzfall unendlich weit entfernter Teilchen, während eine zweite Grenze sich auf unendlich lange Zeiten bezieht, die in unten angegebener Form nur gilt, wenn das System ergodisch ist, dann jedoch unabhängig von der Wahl von nn' :

$$\lim_{|\mathbf{x}_{nn'}| \rightarrow \infty} \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) = \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega') \quad (n \neq n'). \quad (2.13)$$

Paar- und totale Korrelationsfunktion molekularer Kristalle lassen sich ebenfalls völlig analog zu molekularen Flüssigkeiten definieren:

$$g_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \frac{\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t)}{\rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega')}, \quad h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = g_{nn'}(\Omega, \Omega', t) - 1 \quad (n \neq n'). \quad (2.14)$$

Hier tritt das in Kap. 2.1 angesprochene Problem auf, das man hat, wenn Ω oder Ω' aus \bar{K} gewählt wird. Dann sind die oben eingeführten Korrelationsfunktionen nicht definiert, und man muss Ω und Ω' auf K einschränken, was die nachfolgenden Rechnungen und Notationen mühsam gestaltet. Wenn das auch noch nicht für das zweite Kapitel nötig ist, da alle hier benutzten Beziehungen nennerfrei geschrieben werden können, so doch spätestens ab dem dritten Kapitel. Daher wird ab sofort $\rho^{(1)}(\Omega) > 0 \quad \forall \Omega$ vorausgesetzt. Wie das erreicht wird, steht in Kap. 2.1, und weshalb die Divergenz auf \bar{K} hiermit trotzdem korrekt behandelt werden kann im Anhang F.

Die Eigenschaften (2.13) übertragen sich auf die Paar- und die totale Korrelationsfunktion wie folgt:

$$\lim_{|\mathbf{x}_{nn'}| \rightarrow \infty} g_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \lim_{t \rightarrow \infty} g_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = 1 \quad (n \neq n'), \quad (2.15a)$$

$$\lim_{|\mathbf{x}_{nn'}| \rightarrow \infty} h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \lim_{t \rightarrow \infty} h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = 0 \quad (n \neq n'). \quad (2.15b)$$

Wichtige weitere Eigenschaften der totalen Korrelationsfunktion sind

$$\int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) d\Omega = \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) \rho^{(1)}(\Omega') d\Omega' = 0 \quad (n \neq n'), \quad (2.16)$$

sowie im Allgemeinen

$$\int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega') d\Omega \neq 0, \quad \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega') d\Omega' \neq 0 \quad (n \neq n'). \quad (2.17)$$

Der Beweis von (2.16) benutzt, dass mit (2.14) z.B. $\rho^{(1)}(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) \times \rho^{(1)}(\Omega')^{-1} - \rho^{(1)}(\Omega)$ gilt, was mit (2.12) und der Normierung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ zum Resultat führt. Die Symmetrieeigenschaften der Zweiteilchen-Verteilung, der Paar- und totalen Korrelationsfunktion sowie der im nächsten Kapitel eingeführten Strukturfaktoren werden in Kap. 2.4 behandelt.

2.3 DD-Korrelationsfunktion und TS

Eine noch größere praktische Bedeutung als die Zweiteilchen-Verteilung haben die Korrelationen der Dichtefluktuationen (2.5b). Man spricht von der (Orientierungs)Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion. Die aus ihr abgeleiteten TS für $l, l' \leq 2$ sind die Größen, die bei der Lichtstreuung (siehe z.B. [54, 55, 56, 57]) und der dielektrischen Spektroskopie [2, 5, 6, 13, 33] direkt gemessen werden³. Sie ist definiert für beliebige, also auch identische Gitterplätze n, n' als

$$G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \langle \delta\rho_n(\Omega(t)) \delta\rho_{n'}(\Omega') \rangle$$

$$\stackrel{(2.5b)}{=} \delta_{nn'} \langle \delta(\Omega|\Omega_n(t)) \delta(\Omega'|\Omega_n) \rangle + (1 - \delta_{nn'}) \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t) - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega'). \quad (2.18)$$

Im statischen Fall kann der Selbstanteil noch weiter vereinfacht werden. Mit $G_{nn'}(\Omega, \Omega') \equiv G_{nn'}(\Omega, \Omega', t = 0)$ sowie $\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega') \equiv \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega', t = 0)$ wird

$$G_{nn'}(\Omega, \Omega') = \delta_{nn'} \rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega') + (1 - \delta_{nn'}) \rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega'). \quad (2.19)$$

Schreibt man Selbst- und distinct-Anteil explizit aus, so lauten diese im statischen Fall

$$G_{nn'}^{(s)}(\Omega, \Omega') = \delta_{nn'} [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega')], \quad (2.20a)$$

$$G_{nn'}^{(d)}(\Omega, \Omega') = (1 - \delta_{nn'}) [\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega')]. \quad (2.20b)$$

In den Ω/Ω' -Integralen von $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$ spiegelt sich die verschwindende Schwerpunktbe-
wegung der Teilchen wider. Man hat für die DD-Korrelation allgemein, aber auch getrennt für Selbst- ($\alpha = s$) und distinct-Anteil ($\alpha = d$)

$$\int_{S^2} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) d\Omega = \int_{S^2} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) d\Omega' = 0, \quad (2.21a)$$

$$\int_{S^2} G_{nn'}^{(\alpha)}(\Omega, \Omega', t) d\Omega = \int_{S^2} G_{nn'}^{(\alpha)}(\Omega, \Omega', t) d\Omega' = 0. \quad (2.21b)$$

Man sieht das auch schon direkt auf der Stufe der Dichte-Fluktuationen (2.7), denn wegen der Eigenschaften von $\delta(\Omega|\Omega_n)$ [47] sowie der Normierung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ verschwinden diese, wenn die Orientierung ausintegriert wird.

Da er in folgenden Kapiteln eine wichtige Rolle spielen wird, wollen wir im Hinblick auf den Selbstanteil $G_{nn'}^{(s)}(\Omega, \Omega')$ eine praktische Abkürzung einführen:

$$D(\Omega, \Omega') = 4\pi [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega')]. \quad (2.22)$$

³Die Streuquerschnitte für die Neutronenstreuung (siehe z.B. [54]) hingegen setzen sich aus TS zu allen Paaren von l, l' zusammen [58].

Drücken wir außerdem $\rho_{nn'}^{(2)}(\Omega, \Omega') - \rho^{(1)}(\Omega)\rho^{(1)}(\Omega')$ für $n \neq n'$ noch durch $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ nach (2.14) aus, erhalten wir

$$G_{nn'}^{(s)}(\Omega, \Omega') = \frac{1}{4\pi} \delta_{nn'} D(\Omega, \Omega'), \quad (2.23a)$$

$$G_{nn'}^{(d)}(\Omega, \Omega') = (1 - \delta_{nn'}) \rho^{(1)}(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega'). \quad (2.23b)$$

Alternativ ist das Produkt in (2.23b) mit (2.22) sowie (2.16) auch wie folgt darstellbar:

$$\rho^{(1)}(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega') = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint_{S^2 S^2} D(\Omega, \Omega'') h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') D(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega'''. \quad (2.24)$$

Die zeitabhängigen TS $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ sind nun bis auf einen Faktor 4π die gemäß (2.3a) nach Matrizen und nach (2.4) Fourier-transformierten DD-Korrelationen:

$$S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}, t) \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle = 4\pi G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t). \quad (2.25)$$

Man macht sich leicht klar, dass \mathbf{q} auf die 1.BZ eingeschränkt werden kann, da (2.25) translationsperiodisch bezüglich allen reziproken Gittervektoren ist. Darauf, woher der Vorfaktor 4π stammt, werden wir in Kap. 3 genauer eingehen. Der mittlere Teil von (2.25) benutzt $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}) = i^l \sum_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n) (Y_\lambda(\Omega_n) - \langle Y_\lambda \rangle)$, was man durch doppelte Transformation von (2.7) erhält⁴. Anhand dieser Schreibweise erkennt man sofort, dass die Diagonalelemente $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}, t)$ nach Gl. (2.33a) nicht nur reell, sondern sogar nicht negativ sind, da es sich um Autokorrelationsfunktionen handelt [33].

Da nach (2.21) die Integrale der DD-Korrelationen verschwinden und die KFF zum Index $\lambda = (00)$ eine Konstante, nämlich $(4\pi)^{-1/2}$ ist, verschwinden auch die Matrixelemente von $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ für $l = 0$ oder auch $l' = 0$. Im Folgenden soll eine Matrix mit hochgestelltem Kreis ^o explizit betonen, dass die erste Zeile/Spalte trivial ist und daher auch im reduzierten Matrizenraum zu $l, l' > 0$ gerechnet werden kann. Diese Bezeichnung wird aber nicht immer konsequent mitgeschleppt. Ob die erste Zeile und Spalte verschwinden, sollte immer auch aus dem Kontext klar sein. Als ein Beispiel dienen die statischen TS in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{S}^{\circ}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}^{\circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}^{\circ} \mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{\circ} = 4\pi \mathbf{G}^{\circ}(\mathbf{q}) \quad (\mathbf{h}_{nn}^{\circ} \equiv \mathbf{0}). \quad (2.26)$$

Hier ist also mit α° , $\alpha \in \{\mathbf{S}(\mathbf{q}), \mathbf{D}, \mathbf{h}(\mathbf{q}), \mathbf{G}(\mathbf{q})\}$ gemeint, dass die Matrix α folgende

⁴Der Teil $i^l \sum_n \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n) \langle Y_\lambda \rangle$ von $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})$ kann berechnet werden und ergibt $N i^l \langle Y_\lambda \rangle \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}}$, wobei Kronecker-Deltas bei allen reziproken Gittervektoren \mathbf{Q} auftauchen, im Gegensatz zur Flüssigkeit. Das führt in Kap. 4 zu Umklappprozessen, die berücksichtigt werden müssen. Das Ergebnis $N i^l \langle Y_\lambda \rangle \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}}$ setzt voraus, dass der Ursprung ein Gitterplatz ist. Andernfalls müssen Phasenfaktoren berücksichtigt werden.

Gestalt hat:

$$\boldsymbol{\alpha} = \left(\begin{array}{c|ccc} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & & & \\ 0 & & \boldsymbol{\alpha}_{ll'>0} & \\ \vdots & & & \end{array} \right) \quad (2.27)$$

In Hinblick auf Gl. (2.26) sind einige Dinge wichtig:

- Die Fouriertransformierte $\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q})$ muss die angegebene Nebenbedingung erfüllen, i.e. der Selbstanteil \mathbf{h}_{nn}° der Rücktransformierten muss verschwinden. Diese NB kann zunächst beliebig gewählt werden, da ja $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ für $n \neq n'$ nicht definiert ist und bei der Fourier-Transformation des Ausdrucks (2.24) bei $n = n'$ irgendein Wert benutzt werden muss. Nur mit $\mathbf{h}_{nn}^\circ = \mathbf{0}$ allerdings nehmen die TS die in (2.26) angegebene einfache Form an.
- In (2.26) taucht die Matrix $\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q})$ auf. Dies ist aber nur ein scheinbarer Widerspruch zu (2.17). $\mathbf{h}(\mathbf{q})$ vereinfacht sich durch das Anfügen von \mathbf{D}° gemäß (2.24) von links und rechts zu $\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q})$. Die Erklärung ist, dass die Funktion $D(\Omega, \Omega')$ invariant unter dem Projektionsoperator

$$R(\Omega, \Omega') = R^\circ(\Omega, \Omega') = \delta(\Omega|\Omega') - \frac{1}{4\pi} = \delta^\circ(\Omega|\Omega'), \quad R_{\lambda\lambda'} = \begin{cases} \delta_{\lambda\lambda'}, & l, l' > 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.28)$$

ist, der die Konstantanteile einer Winkelfunktion auf S^2 herausprojiziert. Es sind ausschließlich diese, die bei der Matrix einer zweistelligen Winkelfunktion zu nicht-trivialen ersten Zeilen/Spalten führen. Es gilt also $F_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') = (RF_{nn'}R)(\Omega, \Omega') := \iint_{S^2 S^2} R(\Omega, \Omega'') F_{nn'}(\Omega'', \Omega''') R(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega'''$ für jede Funktion $F_{nn'}(\Omega, \Omega')$, mit $\int_{S^2} F_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') d\Omega = \int_{S^2} F_{nn'}(\Omega, \Omega') d\Omega' = 0$. Da $D(\Omega, \Omega')$ nach (2.23a) mit (2.21b) a priori keine Konstantanteile hat, besteht Invarianz bei Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ von links und/oder rechts. Das kann auf der linken Seite von (2.24) ausgenutzt werden, um links und rechts von $h_{nn'}(\Omega'', \Omega''')$ einen Operator R anzubringen, der $h_{nn'}^\circ(\Omega'', \Omega''')$ liefert, also eine Winkelfunktion ohne Konstantanteile. $R(\Omega, \Omega')$ ist auf dem Unterraum dieser Winkelfunktionen der Einsoperator, wie man sofort auch an seiner Matrix erkennt.

- Für die Berechnung von \mathbf{D} macht es Sinn, mit der Hilfsfunktion

$$\begin{aligned} d(\Omega, \Omega') &= 4\pi \rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega'), \\ d_{\lambda\lambda'} &= 4\pi i^{l'-l} \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega) d\Omega \\ &= 4\pi i^{l'-l} (-1)^m \sum_{\lambda''} \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l''+1)} \right]^{1/2} C(l'l'', 000) C(l'l'', -mm'm'') \langle Y_{\lambda''} \rangle \end{aligned} \quad (2.29)$$

zu arbeiten. $C(l_1 l_2 l_3, m_1 m_2 m_3)$ sind Clebsch-Gordan-Koeffizienten, welche bei der Kopplung zweier KFF vorkommen [47]. Außerdem wird in (2.29) benutzt, dass die kanonischen Mittelwerte $\langle Y_\lambda \rangle$ als $\int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) Y_\lambda(\Omega) d\Omega$ geschrieben werden können. Man erkennt leicht, dass \mathbf{D} aus \mathbf{d} gemäß

$$D_{\lambda\lambda'} = d_{\lambda\lambda'} - d_{\lambda,00} d_{00,\lambda'} \quad (2.30)$$

berechnet werden kann. Zur Berechnung von \mathbf{d} sind die Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$ nötig, die ihrerseits für jedes l von den Mittelwerten $\langle \hat{Y}_{lm_i} \rangle$ der Invarianten abhängen (siehe hierzu Kap. A.2). Letztere wurden im Rahmen dieser Arbeit aus MC-Simulationen ermittelt. Wird z.B. \mathbf{d} für die numerischen Auswertungen bei l_{\max} abgeschnitten, gehen darin wegen der Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten die Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$ bzw. $\langle \hat{Y}_{lm_i} \rangle$ bis einschließlich $2l_{\max}$ ein.

Man sieht an der Definition, dass $d(\Omega, \Omega')$ wie $D(\Omega, \Omega')$ eine Selbstkorrelationsfunktion ist und daher auch alle Symmetrieeigenschaften einer solchen haben muss. Für die Matrixelemente gilt speziell $d_{00,00} = 1$ sowie $d_{00,lm} = i^l \sqrt{4\pi} \langle Y_{lm} \rangle = d_{lm,00}^*$. Hier nutzt man die speziellen Werte von Clebsch-Gordan-Koeffizienten, die in diese Matrixelemente eingehen [47]. Im isotropen Fall, d.h. $\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$, gilt $\langle Y_{lm} \rangle = (4\pi)^{-1/2} \delta_{l0} \delta_{m0}$. Dann reduziert sich \mathbf{d} zur (vollen) Einmatrix.

2.4 Symmetrien der Paarfunktionen

Betrachten wir die DD-Korrelationsfunktion $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$ in Gitter- und Winkelraum. Paar- und totale Korrelationsfunktion zeigen für $n \neq n'$ dieselben nun folgenden Symmetrieeigenschaften.

Zeitumkehr- und Zeittranslationsinvarianz [33] angewandt auf (2.18) liefern, falls sich das System hamiltonsch entwickelt,

$$\begin{aligned} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) &= \langle \delta\rho_n(\Omega(t)) \delta\rho_{n'}(\Omega') \rangle = \langle \delta\rho_n(\Omega(-t)) \delta\rho_{n'}(\Omega') \rangle \\ &= \langle \delta\rho_{n'}(\Omega') \delta\rho_n(\Omega(-t)) \rangle = \langle \delta\rho_{n'}(\Omega'(t)) \delta\rho_n(\Omega) \rangle = G_{n'n}(\Omega', \Omega, t). \end{aligned} \quad (2.31a)$$

Wenn die Inversion i zur Punktgruppe des Gitters gehört, muss $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$ unter i invariant sein:

$$G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = G_{n'n}(-\Omega, -\Omega', t). \quad (2.31b)$$

Das ist bei allen Bravais-Gittern in 2d und 3d der Fall. Man kann (2.31b) beweisen, indem man im Mittelungsintegral in der Hamilton-Funktion H alle dort nach (2.1) und (2.8) vorkommenden Paarvektoren $\mathbf{x}_{nn'}$ sowie alle Orientierungen durch die invertierten Größen ersetzt, wobei H invariant bleibt (andernfalls wäre i keine Symmetrieoperation des Gitters!). Nun ersetzt man die invertierten Koordinaten wieder durch die ursprünglichen, indem man die Invertierung auf die Mittelungsfunktion, hier $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$, überwälzt. Genauso zeigt

man, dass unter einer Rotation R , welche das Gitter invariant lässt, auch $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$ invariant bleibt:

$$G_{R(nn')}(R\Omega, R\Omega', t) = G_{nn'}(\Omega, \Omega', t). \quad (2.31c)$$

Mit $R(nn')$ ist ein Paar von Gitterplätzen gemeint, dessen Verbindungsvektor $R\mathbf{x}_{nn'}$ aus dem zu nn' , also $\mathbf{x}_{nn'}$, durch die aktive Rotation R hervorgeht. Das Transformationsverhalten unter beliebigen uneigentlichen Punktgruppenoperationen folgt aus einer geeigneten Kombination von (2.31b) mit (2.31c).

Die Symmetrieeigenschaften (2.31) übertragen sich auf die Korrelationsfunktions-Matrizen. Benutzt man zunächst (2.31a) in der Definition (2.3a) und danach die Realität von $G_{nn'}(\Omega, \Omega', t)$, so erhält man

$$\begin{aligned} G_{nn',\lambda\lambda'}(t) &= i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} G_{n'n}(\Omega', \Omega, t) Y_{\lambda'}^*(\Omega) Y_{\lambda}(\Omega') d\Omega d\Omega' \\ &= \left\{ i^{l-l'} \iint_{S^2 S^2} G_{n'n}(\Omega', \Omega, t) Y_{\lambda'}^*(\Omega') Y_{\lambda}(\Omega) d\Omega d\Omega' \right\}^* = G_{n'n,\lambda'\lambda}^*(t). \end{aligned} \quad (2.32a)$$

In derselben Manier ergibt sich, wenn das System Inversionssymmetrie hat, mit dem Transformationsverhalten der KFF unter Inversion [47]

$$G_{nn',\lambda\lambda'}(t) = (-1)^{l+l'} G_{n'n,\lambda'\lambda}(t). \quad (2.32b)$$

Das korrekte Transformationsverhalten unter einer Symmetrie-Rotation R des Gitters erfordert etwas mehr Sorgfalt. Die KFF transformieren wie $(RY_{lm})(\Omega) := Y_{lm}(R^{-1}\Omega) = \sum_{m'} D_{m'm}^l(R) Y_{lm'}(\Omega)$ unter Rotationen. $D_{mm'}^l(R)$ sind Komponenten der Wignerschen Drehmatrizen [47]. Eine genaue Erklärung, wie die Drehmatrizen dabei zu wählen sind, folgt im Anhang A.6. Unter Benutzung von (2.31c) bekommt man

$$\begin{aligned} G_{R(nn'),\lambda\lambda'}(t) &= i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} G_{R(nn')}(R\Omega, R\Omega', t) Y_{\lambda'}^*(R\Omega) Y_{\lambda}(R\Omega') d\Omega d\Omega' \\ &= i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) Y_{\lambda'}^*(R\Omega) Y_{\lambda}(R\Omega') d\Omega d\Omega' \\ &= D_{m''m}^{l*}(R^{-1}) D_{m''m}^{l'}(R^{-1}) i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) Y_{lm''}^*(\Omega) Y_{l'm'''}(\Omega') d\Omega d\Omega' \\ &= D_{mm''}^l(R) D_{mm''}^{l'*}(R) G_{nn',lm'',l'm'''}(t). \end{aligned} \quad (2.32c)$$

Im letzten Schritt wurde die Unitarität der Wigner-Matrizen ausgenutzt. Die Summenkonvention wird vorausgesetzt. Das Verhalten der KFF unter Konjugation, i.e $Y_{lm}(\Omega) = (-1)^m Y_{l-m}^*(\Omega)$ [47], liefert noch eine vierte Eigenschaft der $\mathbf{G}_{nn'}$ -Matrizen:

$$G_{nn',lm,l'm'}(t) = (-1)^{l+l'+m+m'} G_{nn',l-m,l'-m'}^*(t). \quad (2.32d)$$

Hat das System Inversionssymmetrie, erscheint es bequem, (2.32a) zu ersetzen durch

$$G_{nn',\lambda\lambda'}(t) = (-1)^{l+l'} G_{nn',\lambda'\lambda}^*(t), \quad (2.32e)$$

wonach anstatt der ursprünglichen Beziehung zwischen Matrixelementen zu einem Gittervektor und seinem Inversen eine Beziehung für nur noch einen Gittervektor verbleibt. Information über die Matrixsymmetrien geht dadurch nicht verloren, was durch die weiterhin bestehende Gültigkeit von (2.32b) sichergestellt wird.

Die Eigenschaften (2.32a)-(2.32d) übertragen sich auf die TS unter Ausnutzung der Eigenschaften der Fourier-Transformation (2.4) wie folgt:

$$S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = S_{\lambda'\lambda}^*(\mathbf{q}, t), \quad (2.33a)$$

$$S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = (-1)^{l+l'} S_{\lambda\lambda'}(-\mathbf{q}, t), \quad (2.33b)$$

$$S_{lm,l'm'}(R\mathbf{q}, t) = D_{mm''}^l(R) D_{m'm'''}^{l'*}(R) S_{lm'',l'm'''}(\mathbf{q}, t), \quad (2.33c)$$

$$S_{lm,l'm'}(\mathbf{q}, t) = (-1)^{l+l'+m+m'} S_{l-m,l'-m'}^*(-\mathbf{q}, t). \quad (2.33d)$$

Auch hier ist es bequem, die letzte Gleichung mittels (2.33b) zu ersetzen:

$$S_{lm,l'm'}(\mathbf{q}, t) = (-1)^{m+m'} S_{l-m,l'-m'}^*(\mathbf{q}, t) \quad (2.33e)$$

Man sieht an (2.33a), dass die TS hermitesche Matrizen bilden. Dies gilt wegen (2.32d) bei den $\mathbf{G}_{nn'}$ -Matrizen nur für Blöcke mit $l+l'$ gerade, die anderen Blöcke sind antihermitesch.

Wie im Anhang A.3 erläutert, kann man sich, falls die Punktgruppe des Gitters $\mathcal{P} = O_h$ ist, wegen der hier dargestellten Symmetriezusammenhänge bei der DD-Korrelationsfunktion auf Gittervektoren $\mathbf{x}_{nn'} = (x_{nn'}, y_{nn'}, z_{nn'})^T$ mit Zahlen $0 \leq x_{nn'} \leq y_{nn'} \leq z_{nn'}$ und bei den TS auf Vektoren $\mathbf{q} = (q_1, q_2, q_3)^T$ aus der 1.BZ mit Komponenten $0 \leq q_1 \leq q_2 \leq q_3$ beschränken. Diese Vektoren werden im Folgenden nur noch *reduzierte* Vektoren genannt. Zusätzlich sollten insbesondere die Eigenschaften (2.32a), (2.32d), (2.33a) sowie (2.33d) bei der Programmierung zur numerischen Auswertung intensiv zur Reduktion von Daten und Rechenaufwand benutzt werden. Hingegen die Transformationsgesetze (2.32c), (2.33c) unter Rotationen bringen für die reduzierten Vektoren praktisch kaum Vorteile. Zum einen geht die relative Anzahl von Vektoren, die Rotationssymmetrien aufweisen, mit der Gesamtzahl der betrachteten Gitterplätze/Stützstellen gegen null, zum anderen sind die aus den Rotationssymmetrien entstehenden Zusatzbeziehungen zwischen Matrixelementen vielfältig und unhandlich. Das wird im Anhang A.4 klar, wo die Blöcke zu $l, l' \in \{0, 2\}$ für Korrelationsfunktionen für verschiedene reduzierte Vektoren des (für die numerische Behandlung als periodisch angenommenen) sc-Gitters bzw. der 1.BZ aufgelistet sind. Hingegen braucht man die Rotations-Transformationen, um Korrelationen von den reduzierten auf alle Vektoren umzurechnen, was vor jeder Fouriertransformation nötig ist.

Nun kann noch eine eventuelle Kopf-Schwanz-Symmetrie ausgenutzt werden. Sie tritt auf, wenn die Teilchen als solche ein Inversionszentrum haben und damit auf dem Gitter fixiert sind. Dann ist $G_{nn'}^{(d)}(\Omega, \Omega', t) = G_{nn'}^{(d)}(-\Omega, \Omega', t) = G_{nn'}^{(d)}(\Omega, -\Omega', t) = G_{nn'}^{(d)}(-\Omega, -\Omega', t)$,

und für den Selbstanteil gilt $G_{nn}^{(s)}(\Omega, \Omega', t) = G_{nn}^{(s)}(-\Omega, -\Omega', t)$ ⁵. Daraus folgt mit (2.3a) sowie der Transformationseigenschaft der KFF unter Inversion [47], dass bei $\mathbf{G}_{nn}^{(s)}$ die Matrizenblöcke gu sowie ug verschwinden, und bei $\mathbf{G}_{nn'}^{(d)}$ verschwindet zusätzlich sogar noch der Block uu . $\mathbf{G}_{nn}^{(s)}$ hat also nichttriviale Matrixelemente höchstens für l, l' beide gerade oder beide ungerade, bei $\mathbf{G}_{nn'}^{(d)}$ gibt es nichttriviale Elemente nur für l, l' beide gerade. Das ist z.B. bei den in dieser Arbeit behandelten HER auf einem sc-Gitter der Fall, die mit ihren Mittelpunkten auf dem Gitter befestigt sind. Die Form des Blocks uu unter der kubischen O_h -Symmetrie, wie er bei $\mathbf{G}_{nn}^{(s)}$ auftritt, ist ebenfalls im Anhang A.4 für $l, l' \in \{1, 3\}$ angegeben.

Für die spätere Darstellung der Resultate ist es nützlich, die Steigungen der TS $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ in der Zonenmitte und am Zonenrand entlang der zwei-, drei- und vierzähligen Symmetrierichtungen im reziproken Raum zu kennen. Man sieht mit (2.33b), dass $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ auf jeder Ursprungsgeraden unter Spiegelung bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ eine Funktion der Parität $(-1)^{l+l'}$ ist. Für $l + l'$ gerade ist daher die Steigung der Zonenmitte null, für $l + l'$ ungerade dagegen unbestimmt. Am Zonenrand gilt beim Durchstoß der genannten Richtungen $\mathbf{q} \equiv -\mathbf{q}$. Sei $\Delta\mathbf{q}$ entlang einer dieser Richtungen. Dann liefert (2.33b) $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q} + \Delta\mathbf{q}, t) = (-1)^{l+l'} S_{\lambda\lambda'}(-\mathbf{q} - \Delta\mathbf{q}, t) \equiv (-1)^{l+l'} S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q} - \Delta\mathbf{q}, t)$. Die Folgerungen sind dieselben wie in der Zonenmitte. Wichtig für die Darstellung der Resultate ist auch, welche Korrelatoren entlang einer der drei hochsymmetrischen Richtungen auf dem Gitter oder im reziproken Raum rein reell sind. Hierzu einige Überlegungen:

- Sei \mathbf{q} ein Vektor entlang der vierzähligen z -Richtung. Die zweizählige Drehung R_2^y um die y -Achse überführt ihn nach $-\mathbf{q}$. Mit $D_{mm'}^l(R_2^y) = (-1)^{l+m'} \delta_{-mm'}$ [47] folgt

$$\begin{aligned} S_{lm, l'm'}(-\mathbf{q}, t) &= S_{lm, l'm'}(R_2^y \mathbf{q}, t) = D_{mm''}^l(R_2^y) D_{m'm''}^{l'*}(R_2^y) S_{lm'', l'm''}(\mathbf{q}, t) \\ &= (-1)^{l+l'+m+m'} S_{l-m, l'-m'}(\mathbf{q}, t) = S_{lm, l'm'}^*(-\mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (2.34a)$$

Zuletzt wurde hier (2.33d) angewendet. (2.34a) besagt $S_{lm, l'm'}(\mathbf{q}, t) = S_{lm, l'm'}^*(\mathbf{q}, t)$, weswegen die TS entlang der z -Richtung alle reell sind. Die entsprechende Beziehung für $G_{nn', lm, l'm'}(t)$ lautet mit (2.32b) und (2.32d)

$$G_{nn', lm, l'm'}(t) = (-1)^{l+l'} G_{nn', lm, l'm'}^*(t). \quad (2.34b)$$

- $\mathbf{q} = (0, q, q)$ ist ein zweizähliger Vektor. Vor der Anwendung von R_2^y wird er um $\frac{\pi}{2}$ um die z -Achse gedreht, danach um $\frac{\pi}{2}$ zurück, was ihn in sein Negatives transformiert.

⁵Maßgeblich neben $\rho^{(1)}(\Omega)$ und $\rho^{(1)}(\Omega')$ ist für $n \neq n'$ die Zweiteilchen-Verteilung $\rho^{(2)}(\Omega, \Omega', t)$. Um z.B. (2.11) bei $-\Omega'$ anstatt Ω' auszuwerten, ersetzt man im Integral des Zählers $\Omega_{n'}$ in der Hamilton-Funktion durch $-\Omega_{n'}$, was sie invariant lässt. Danach substituiert man alle Winkel $\Omega_{n'}$ durch $-\Omega_{n'}$, wodurch H wieder in die alte Form übergeht. Nun nutzt man $\delta(\Omega|\Omega_{n'}) = \delta(-\Omega|-\Omega_{n'})$ und die Invarianz von $\Omega_n(t)$ unter $\Omega_{n'} \longleftrightarrow -\Omega_{n'}$. $\rho^{(1)}(\Omega')$ kann man genauso behandeln. Damit hat man $G_{nn'}^{(d)}(\Omega, -\Omega', t) = G_{nn'}^{(d)}(\Omega, \Omega', t)$. Für $n = n'$ geht die rechte Seite von (2.11) in den korrekten Selbstanteil über, so dass man auch in diesem Fall hiermit argumentieren kann. Man muss jetzt gleichzeitig $-\Omega$ und $-\Omega'$ anstatt Ω und Ω' nehmen, um den alten Ausdruck zu reproduzieren.

Mit Drehmatrizen $D_{mm'}^l(R_4^z) = e^{-im\pi/2} \delta_{mm'}$ und $D_{mm'}^l((R_4^z)^{-1}) = e^{im\pi/2} \delta_{mm'}$ wird

$$\begin{aligned} S_{lm,l'm'}(-\mathbf{q}, t) &= S_{lm,l'm'}((R_4^z)^{-1} R_2^y R_4^z \mathbf{q}, t) \\ &= D_{mm''}^l((R_4^z)^{-1} R_2^y R_4^z) D_{m''m'''}^{l'*}((R_4^z)^{-1} R_2^y R_4^z) S_{lm'',l'm'''}(\mathbf{q}, t) \\ &= (-1)^{l+l'+m+m'} e^{i(m-m')\pi} S_{l-m,l'-m'}(\mathbf{q}, t) = (-1)^{m+m'} S_{lm,l'm'}^*(-\mathbf{q}, t), \end{aligned} \quad (2.35a)$$

$$G_{nn',lm,l'm'}(t) = (-1)^{l+l'+m+m'} G_{nn',lm,l'm'}^*(t). \quad (2.35b)$$

Hier wurde $e^{i(m-m')\pi} = (-1)^{m-m'}$ benutzt. Die TS entlang der zweizähligen $(0, q, q)$ -Richtung sind immer dann reell, wenn $m + m'$ gerade ist.

- Zum Schluss sei noch der dreizählige Vektor $\mathbf{q} = (q, q, q)$ betrachtet. Vor der Anwendung von R_2^y wird er um $\frac{3\pi}{4}$ um z gedreht, danach um denselben Winkel zurück. Das sind $\frac{3}{8}$ -Drehungen mit $D_{mm'}^l(R_{3/8}^z) = e^{-im3\pi/4} \delta_{mm'}$ bzw. $D_{mm'}^l((R_{3/8}^z)^{-1}) = e^{im3\pi/4} \delta_{mm'}$. Man erhält

$$\begin{aligned} S_{lm,l'm'}(-\mathbf{q}, t) &= S_{lm,l'm'}((R_{3/8}^z)^{-1} R_2^y R_{3/8}^z \mathbf{q}, t) \\ &= D_{mm''}^l((R_{3/8}^z)^{-1} R_2^y R_{3/8}^z) D_{m''m'''}^{l'*}((R_{3/8}^z)^{-1} R_2^y R_{3/8}^z) S_{lm'',l'm'''}(\mathbf{q}, t) \\ &= (-1)^{l+l'+m+m'} e^{i(m-m')3\pi/2} S_{l-m,l'-m'}(\mathbf{q}, t) = i^{m'-m} S_{lm,l'm'}^*(-\mathbf{q}, t), \end{aligned} \quad (2.36a)$$

$$G_{nn',lm,l'm'}(t) = (-1)^{l+l'} i^{m'-m} G_{nn',lm,l'm'}^*(t). \quad (2.36b)$$

Ist $m = m'$, sind die TS reell. Ferner gilt z.B. bei $m' - m = 1$ $S_{lm,l'm'}(\mathbf{q}, t) = s + is$, mit $s \in \mathbb{R}$. Man vergleiche mit den Matrizen im Anhang A.4.

2.5 MC-Simulation von HER auf einem sc-Gitter

Wie schon in den vorigen Kapiteln betont, werden als Input für die OZ/PY-Theorie und die MCT-Gleichungen (siehe Kap. 3 und 4) die Entwicklungskoeffizienten $\rho_{lm_l}^{(1)}$ aus (2.9) bzw. (2.10) benötigt. Dazu wurden mit ihren Schwerpunkten auf einem sc-Gitter fixierte HER verschiedener Größen mit MC simuliert. Die HER können wahlweise durch die Längen (a, b) der Rotations- und dazu senkrechten Achsen oder das Paar (X, ϕ) , also das Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ zusammen mit der Packungsdichte $\phi = \frac{\pi}{6L^3} ab^2$, gekennzeichnet werden. Welche Größen von HER simuliert wurden, geht aus dem Phasendiagramm 3.2 in Kap. 3.4 hervor. Gleichzeitig wurden bei jeder Simulation auch die Entwicklungskoeffizienten $\rho_{nn',\lambda\lambda'}^{(2)}$ der Zweiteilchen-Verteilung gemessen, welche zusammen mit den $\rho_{lm_l}^{(1)}$ mittels (2.19) zum Aufbau der DD-Korrelationsfunktion und damit zur Berechnung der statischen TS benutzt werden können.

In der Regel wurden die Simulationen für eine Systemgröße von $16 \times 16 \times 16$ Gitterplätzen mit periodischen Randbedingungen durchgeführt (siehe hierzu Anhang A.3). Für die $16 \times 16 \times 16$ -Systeme mit den größten Korrelationslängen bei den $G_{nn',\lambda\lambda'}$ wurden

Kontrollsimulationen für $32 \times 32 \times 32$ Teilchen durchgeführt, deren Ergebnisse sich jedoch qualitativ und quantitativ nur wenig von denen für die kleineren Systeme unterscheiden. Lediglich bei *einer* simulierten Ellipsoidgröße liegt die Korrelationslänge überhaupt in der Größenordnung der halben Abmessung der Simulationsbox. Sogar hier gibt es keine qualitative Änderung der Resultate, allerdings eine deutliche Vergrößerung (bis zu 70%) mancher Maxima der Diagonalelemente $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q})$ am Zonenrand. Für diese HER werden die Ergebnisse für die beiden Systemgrößen im Vergleich in Kap. 3 diskutiert (\rightarrow Abb. 3.11 und Abb. 3.12). Ansonsten werden nur die MC-Resultate für $16 \times 16 \times 16$ Teilchen gezeigt.

Die einzige Bewegungsmöglichkeit ist die Verkippung eines zufällig ausgewählten Teilchens i um den zufälligen Winkel θ , für den $0 \leq \theta \leq \theta_{\max} \leq \frac{\pi}{2}$ gilt⁶ und der als Arcuskosinus einer Zufallszahl zwischen 1 und $\cos \theta_{\max}$ ermittelt wird, aus seiner momentanen Orientierung, welche durch eine Drehung des Orientierungsvektors \mathbf{u}_i um eine zu \mathbf{u}_i senkrechte Achse erzeugt wird, mit einer anschließenden Rotation des Teilchens um den alten Orientierungsvektor \mathbf{u}_i mit einem zufälligen Winkel $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Führt die dadurch entstehende neue Konfiguration zu einem Überlapp, wird sie abgelehnt, sonst angenommen. Bei Ablehnung beginnt der nächste Bewegungsversuch wieder mit der zufälligen Wahl eines Teilchens. Zur Feststellung von Überlapp wird das exakte Kriterium von Viellard-Baron [36] dem aufwändigeren, ebenfalls exakten Kriterium von Perram-Wertheim [40] und dem oft anzutreffenden [34, 35], approximativen Kriterium, welches aus einem gaußförmigen Wechselwirkungspotential zwischen zwei Teilchen abgeleitet wird [59], vorgezogen.

Der nematische⁷ Ordnungsparameter $0 \leq S \leq 1$ [60] einer momentanen Konfiguration kann berechnet werden als größter Eigenwert der symmetrischen, spurfreien Matrix („Saupe-Tensor“ [61])

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{u}_i \mathbf{u}_i^T - \mathbf{1}}{2}. \quad (2.37)$$

Der nematische Direktor ist dann der zugehörigen Eigenvektor. Man kann leicht zeigen, dass die kanonischen Mittel der Eigenwerte von (2.37) dargestellt werden können als Linearkombination der Zahlen $\langle Y_{2m} \rangle$, $m = -2, \dots, 2$, die jedoch nach Anhang A.2 in der ungeordneten, kubischen Phase verschwinden. Daher müssen notwendig auch die Messwerte für S in jeder kubischen Konfiguration bei hinreichender Systemgröße klein sein (höchstens einige Prozent) und sich mit steigender Systemgröße immer weiter verkleinern⁸. Dies wurde als eines von drei Kriterien benutzt, um die kubische, ungeordnete Phase während der Simulationen zu identifizieren. Es handelt sich jedoch nicht um ein hinreichendes Kriterium,

⁶Die Beschränkung von θ_{\max} nach oben auf $\frac{\pi}{2}$ anstatt π kann mit Hinblick auf die Kopf-Schwanz-Symmetrie der Teilchen erfolgen.

⁷Der Begriff „nematisch“ ist im Zusammenhang mit UMK nicht ganz treffend, denn die Teilchen können sich nicht wie in einer nematischen Flüssigkeit frei bewegen, sondern sind an das Gitter gebunden. Dieses gibt eine Teilchenanordnung in Ebenen vor, so dass man ebenso gut von einer smektischen Ordnung sprechen könnte. Letztlich geht es lediglich darum, ob und wie stark die Teilchen zu einer gegenseitigen parallelen Ausrichtung tendieren.

⁸Im Grenzfall unendlicher Teilchenzahl genügt ja eine Konfiguration, um an ihr den kanonischen Mittelwert jeder beliebigen Größe exakt zu messen.

um kubische Symmetrie nachzuweisen.

Die Startkonfiguration für jeden MC-Lauf, gekennzeichnet durch die Achsen (a, b) der HER in Einheiten der Gitterkonstante, bilden parallele Ellipsoide auf dem ganzen Gitter. Zu Beginn wird jedes Teilchen im Schnitt 1000 Mal mit dem maximalen Verkippungswinkel $\theta_{\max} = \frac{\pi}{2}$ bewegt, um möglichst schnell in die ungeordnete, O_h -kubische Phase zu kommen, falls möglich. Ob das gelingt, wird in diesem Stadium der Simulation am Abfall von S mit der Zeit verfolgt. Danach wird während durchschnittlich 1000 Bewegungen pro Teilchen der Winkel θ_{\max} verändert, um eine Akzeptanzrate von etwa 25% einzustellen. In dieser Zeit ist die detaillierte Bilanz, die für MC-Messungen wichtig ist, nicht erfüllt.

Bei Systemen, bei denen nach den oben genannten Schritten, eventuell mit einer nachgeschalteten ersten Stufe der Äquilibration, ein hinreichend kleiner Ordnungsparameter S erreicht wird, wird die eigentliche Äquilibration begonnen. Dazu wird jedes Teilchen zunächst im Schnitt 5×10^4 Mal mit dem auf eine Akzeptanz von 25% eingestellten θ_{\max} bewegt. Am Ende dieser Prozedur sind die simulierten Systeme i.d.R. gut äquilibriert, d.h. der Verlauf von S mit der Zeit weist keinen Drift, sondern nur noch Fluktuationen auf. In einem weiteren Äquilibrationslauf über durchschnittlich 10^5 Bewegungen pro Teilchen wird dann jeweils die Korrelationsfunktion

$$\phi(t) = \frac{\langle S(t)S \rangle - \langle S \rangle^2}{\langle S^2 \rangle - \langle S \rangle^2} \quad (2.38)$$

und ihre Korrelationszeit τ ermittelt. Jedesmal nach Ablauf einer Zeit τ werden in den sich anschließenden Produktionsläufen die Messungen vorgenommen.

Die Messgrößen sind bei den KFF die Werte

$$\langle Y_{lm} \rangle^{\text{MC}} = \frac{1}{M} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M Y_{lm}(\Omega_i^k) \quad (2.39)$$

für $l = 2, 4, 6, 8$ sowie $m = 0, \dots, l$. Hier ist M die Anzahl der Konfiguration, N die Anzahl der Teilchen und Ω_i^k die Orientierung von Teilchen i in der Konfiguration k . Diese Werte stellen gleichzeitig das zweite Kontrollkriterium für die kubische Symmetrie dar. Liegt eine solche vor, müssen die Werte (2.39) etwa in den Verhältnissen zueinander stehen, wie es im Anhang A.2 erklärt und angegeben wird. So müssen beispielsweise die Imaginärteile aller hier genannten Funktionen fast verschwinden. Das trifft z.B. auch bei den Realteilen aller Messwerte für $l = 2$ und den Realteilen von $\langle Y_{4m} \rangle^{\text{MC}}$ mit $m = 1, 2, 3$ zu, während die Messwerte $\langle Y_{44} \rangle^{\text{MC}}$ und $\langle Y_{40} \rangle^{\text{MC}}$ etwa im Verhältnis des exakten Werts $\frac{1}{14} \sqrt{70}$ zueinander stehen müssen.

Bei den Zweierkorrelationen werden die Werte

$$\rho_{nn',lm,l'm'}^{(2),\text{MC}} = i^{l'-l} \frac{1}{M} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M Y_{lm}^*(\Omega_i^k) Y_{l'm'}(\Omega_{i+(n'-n)}^k) \quad (2.40)$$

für $l, l' \in \{2, 4\}$ und alle Gittervektoren $\mathbf{x}_{nn'}$ in der Simulationsbox gemessen. Hier bedeutet $\Omega_{i+(n'-n)}^k$ die Orientierung des Teilchens in der Konfiguration k , das sich in seinem Platz

durch den Gittervektor $\mathbf{x}_{nn'}$ von Teilchen i unterscheidet. Wegen der Symmetrien (2.32a) und (2.32d), die unabhängig von der Existenz von Punktsymmetrien immer gelten, kann man sich für jedes nn' bzw. $\mathbf{x}_{nn'}$ auf die Messung der Korrelatoren mit $l \leq l' \leq 4$ und zusätzlich noch auf einen reduzierten Satz von (m, m') -Werten einschränken. Dies verdeutlicht die unten dargestellte Matrix, unterteilt in die (l, l') -Blöcke $(2, 2)$, $(2, 4)$, $(4, 2)$ und $(4, 4)$. Die zu messenden Matrixelemente sind explizit durch ihre Indizes benannt, während die durch * gekennzeichneten Matrixelemente aus den Symmetriebeziehungen berechnet werden können.

$$\left(\begin{array}{cccc|cccccccc}
 (2-2,2-2) & * & * & * & * & (2-2,4-4) & (2-2,4-3) & (2-2,4-2) & (2-2,4-1) & (2-2,40) & * & * & * & * \\
 (2-1,2-2) & (2-1,2-1) & * & * & * & (2-1,4-4) & (2-1,4-3) & (2-1,4-2) & (2-1,4-1) & (2-1,40) & * & * & * & * \\
 (20,2-2) & (20,2-1) & (20,20) & * & * & (20,4-4) & (20,4-3) & (20,4-2) & (20,4-1) & (20,40) & * & * & * & * \\
 (21,2-2) & (21,2-1) & * & * & * & (21,4-4) & (21,4-3) & (21,4-2) & (21,4-1) & * & * & * & * & * \\
 (22,2-2) & * & * & * & * & (22,4-4) & (22,4-3) & (22,4-2) & (22,4-1) & * & * & * & * & * \\
 \hline
 * & * & * & * & * & (4-4,4-4) & * & * & * & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (4-3,4-4) & (4-3,4-3) & * & * & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (4-2,4-4) & (4-2,4-3) & (4-2,4-2) & * & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (4-1,4-4) & (4-1,4-3) & (4-1,4-2) & (4-1,4-1) & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (40,4-4) & (40,4-3) & (40,4-2) & (40,4-1) & (40,40) & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (41,4-4) & (41,4-3) & (41,4-2) & (41,4-1) & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (42,4-4) & (42,4-3) & (42,4-2) & * & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (43,4-4) & (43,4-3) & * & * & * & * & * & * & * \\
 * & * & * & * & * & (44,4-4) & * & * & * & * & * & * & * & *
 \end{array} \right) \quad (2.41)$$

Im ersten Schritt der Auswertung dreht es sich darum, aus den $\langle Y_{lm} \rangle^{\text{MC}}$ die bestmöglichen Schätzwerte für die Mittelwerte $\rho_{41}^{(1)}$, $\rho_{61}^{(1)}$ und $\rho_{81}^{(1)}$ zu gewinnen. Hierzu wird die Kopplungsformel (2.29) benutzt, um aus den Zahlen $\langle Y_{lm} \rangle^{\text{MC}}$ den gg-Teil der Matrix \mathbf{d}^{MC} bis $l_{\text{max}} = 8$ aufzubauen. Bei den Matrixelementen, bei denen die Summe $l+l'$ den Wert l_{max} übersteigt, müssen verschwindende Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$ für $l > l_{\text{max}}$ angenommen werden, da diese Werte eingekoppelt werden, aber nicht vorliegen. Anschließend wird diese Matrix unter allen Operationen der kubischen Gruppe gemittelt, i.e.

$$\bar{d}_{lm,l'm'}^{\text{MC}} = \frac{1}{24} \sum_{R \in O} D_{mm''}^l(R) D_{m'm'''}^{l'*}(R) d_{lm'',l'm'''}^{\text{MC}}. \quad (2.42)$$

Die gemittelte Matrix erfüllt alle Eigenschaften (2.32). Es genügt die Summation über die Rotations-Untergruppe O von O_h (siehe hierzu Kap. A.1). Anwendung der Inversion (2.32b) liefert lediglich, dass die gu- und ug-Matrixelemente verschwinden, da sich \mathbf{d} wie eine Selbstkorrelationsfunktion verhält. Solche Matrixelemente treten aber bei den hier simulierten HER ohnehin nicht auf, wie in Kap. 2.4 erläutert. Benutzt man nun noch die im Paragraphen der Gleichungen (2.29) und (2.30) angegebenen speziellen Matrixelemente, so können aus der ersten Zeile/Spalte von $\bar{\mathbf{d}}^{\text{MC}}$ die besten Abschätzungen $\overline{\langle Y_{lm} \rangle}^{\text{MC}}$ von Mittelwerten der KFF bis auf Vorfaktoren direkt abgelesen und aus diesen nach Anhang A.2 die

Werte $\overline{\langle \hat{Y}_{lm} \rangle}^{\text{MC}} = (-i)^l \rho_{lm}^{(1)}$ der Invarianten berechnet und abgespeichert werden. Letzteren wurde dabei der Vorzug vor den äquivalenten $\langle Y_{lm} \rangle$ gegeben, da es zu jedem l weniger Invarianten als KFF gibt und die Mittelwerte der Invarianten linear unabhängig sind. Das ist bei der Extrapolation der $\langle \hat{Y}_{lm} \rangle$ von Nutzen, wie sie vor der Lösung der OZ/PY-Gleichungen in Kap. 3 durchgeführt werden muss.

Ähnlich wird mit den $\rho_{nn',lm,l'm'}^{(2),\text{MC}}$ verfahren. Hier wird zunächst (2.32d) sowie (2.32e) benutzt, um die in (2.41) noch fehlenden Matrixelemente zu berechnen. Danach wird symmetrisiert:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_{nn',lm,l'm'}^{(2),\text{MC}} &= \\ &= \frac{1}{24} \sum_{R \in O} D_{mm''}^l(R) D_{m'm'''}^{l'}(R) \left[\rho_{R^{-1}(nn'),lm'',l'm'''}^{(2),\text{MC}} + (-1)^{l+l'} \rho_{R^{-1}(n'n),lm'',l'm'''}^{(2),\text{MC}} \right]. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die derart gemittelte tensorielle Zweiteilchen-Verteilung erfüllt nun zusätzlich auch die Symmetrien (2.32b) und (2.32c). Zu $\bar{\mathbf{G}}_{nn'}^{\text{MC}}$ gelangt man schließlich durch

$$\bar{\mathbf{G}}_{nn',lm,l'm'}^{\text{MC}} = \bar{\rho}_{nn',lm,l'm'}^{(2),\text{MC}} - \bar{d}_{lm,00}^{\text{MC}} \bar{d}_{00,l'm'}^{\text{MC}}. \quad (2.44)$$

Der dritte Test für die kubische Symmetrie besteht im Vergleich der gemittelten Matrizen $\bar{\mathbf{G}}_{nn'}^{\text{MC}}$ mit den Matrizen $\mathbf{G}_{nn'}^{\text{MC}}$, die ohne vorausgegangene Symmetrisierung von \mathbf{d}^{MC} und $\rho_{nn'}^{(2),\text{MC}}$ berechnet sind, und im Vergleich der zugehörigen TS. Letzere können wie in (2.25) durch Fouriertransformation aus den DD-Korrelationen berechnet werden. MC-Ergebnisse für bestimmte Matrixelemente von $\mathbf{G}_{nn'}$ und $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ werden zusammen mit den OZ/PY-Ergebnissen in Kap. 3 gezeigt. Weitere Details zu den MC-Simulationen finden sich bei der Besprechung des Phasendiagramms in Kap. 3.4.

Kapitel 3

OZ-Gleichung und PY-Näherung für UMK

Wie bereits in den ersten beiden Kapiteln angedeutet, stellen bei molekularen Substanzen die zeitabhängigen TS $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ – genauer die hiermit via Fouriertransformation verknüpften dynamischen Strukturfaktoren $\tilde{S}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, \omega)$, welche bei Streueignissen, die an die $\lambda\lambda'$ -Größen koppeln, proportional zum Wirkungsquerschnitt für eine Streuablenkung der Größe \mathbf{q} bei einem Energieverlust $\hbar\omega$ sind – wichtige experimentelle Messgrößen dar. Sie enthalten Information über Orientierungs-Korrelationen und Bewegungsvorgänge auf mikroskopischer Ebene.

Aus theoretischer Sicht wäre es wünschenswert, die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für makroskopische Systeme (Teilchenzahl in der Größenordnung 10^{23}) für bestimmte Modellsysteme analytisch lösen zu können, woraus schließlich die dynamischen Strukturfaktoren exakt berechenbar wären. Das ist unmöglich, und man ist z.B. auf numerische Methoden wie MD oder MC angewiesen, mit denen jedoch nur relativ kleine Systeme auf kurzen Zeitskalen behandelt werden können. Dies ist die hauptsächliche Beschränkung solcher atomistischer Simulationen, bei denen es oft gilt, viele Dekaden in Raum und Zeit zu überbrücken, um die interessanten Phänomene wie die glasartige Dynamik oder Phasenseparation zu erfassen [62]. Nur dann jedoch, wenn die Korrelationslängen oder die typischen Längenskalen der zu untersuchenden Physik innerhalb der Lineardimension der Simulationsbox liegen, kann man damit rechnen, dass die ermittelten Ergebnisse sich nicht mehr wesentlich bei einer Systemvergrößerung ändern und somit ein makroskopisches System gut wiedergeben [63]. Andernfalls kann man versuchen, geeignete Extrapolationsmethoden wie das Verlet-Schema [64] zu benutzen, welches nichts anderes als eine Kombination von OZ-Gleichung und PY-Näherung mit den durch Simulation erzielten, auf die Box beschränkten Paarkorrelationen als Input benutzt.

Einen analytischen Zugang zu den zeitabhängigen Strukturfaktoren und anderen Korrelationsfunktionen bieten die mikroskopischen Theorien, über die [33] einen Überblick liefert. Dabei wird der Projektionsoperatorformalismus von Mori-Zwanzig benutzt [65]¹,

¹Für die Strukturfaktoren von UMK siehe Kap. 4.

um für die Korrelationsfunktionen Bewegungsgleichungen herzuleiten. Diese enthalten Gedächtniskerne, die man nicht kennt. Immerhin erscheint es einfacher, für sie Näherungsausdrücke zu finden als für die Ausgangskorrelatoren selbst, da die Gedächtniskerne als zeitabhängige Korrelationsfunktionen zwischen zufällig fluktuierenden, verallgemeinerten Kräften deren Einfluss auf die Ausgangskorrelatoren enthalten. Zerfällt z.B. ein Gedächtniskern schneller als die eigentliche Korrelationsfunktion, ist eine Markov-Näherung gerechtfertigt. Dies kann oft durch geschickte Wahl von „langsamen“ Variablen in den Korrelationsfunktion erreicht werden. Sozusagen separiert dann der Mori-Zwanzig-Formalismus die schnellen von den langsamen Anteilen des Systems ab. Eine andere Methode, den Gedächtniskern zu nähern, ist die Modenkopplungstheorie, welche in Kap. 4 erstmals für UMK ausgearbeitet wird. Mit ihr können die zeitabhängigen Strukturfaktoren aus den statischen berechnet werden, so dass man sich „nur noch“ Letztere beschaffen muss.

Die statischen Strukturfaktoren wiederum werden in dieser Arbeit für UMK auf zwei verschiedene Arten berechnet. Die erste Methode ist inspiriert von der Tatsache, dass es für die statischen Strukturfaktoren einfacher und molekularer Flüssigkeiten einige sehr bewährte Integralgleichungen [33, 47] gibt, die zusammen mit der jeweiligen OZ-Gleichung in Abhängigkeit der Kontrollparameter Dichte und Temperatur, aber auch des Modellpotentials, zu gut bis sehr gut mit experimentellen sowie Simulationsergebnissen übereinstimmenden selbstkonsistenten Lösungen für die statischen Strukturfaktoren führen. Mit der Anwendung der PY-Näherung zusammen mit der OZ-Gleichung des Gitters wird in diesem Kapitel die Methode der Integralgleichungen auf UMK ausgedehnt und zur Berechnung statischer Strukturfaktoren angewandt. Die zweite Methode sind MC-Simulationen (siehe Kap. 2.5). Diese waren anfangs nur dazu gedacht, die Einteilchen-Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$, welche als Input für die OZ-Gleichung von UMK benötigt werden, zu berechnen. Erst später wurde die Berechnung der DD-Korrelationen (2.44) in den Programmen implementiert, um die Qualität der OZ/PY-Strukturfaktoren für UMK zu testen. Im Kapitel 3.4 werden die MC-Ergebnisse mit den OZ/PY-Resultaten verglichen.

Zunächst wird eine kurze Übersicht darüber gegeben, wie die Korrelationsfunktionen und die OZ/PY-Gleichungen in der einfachen und der molekularen Flüssigkeit definiert sind sowie kurz skizziert, was die OZ/PY-Theorie für diese Systeme leistet, um danach die OZ/PY-Gleichungen für UMK herzuleiten und zu diskutieren.

- **Einfache Flüssigkeit:**

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - \rho, \quad \delta\rho(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} - N \delta_{\mathbf{q},\mathbf{0}}, \quad (3.1a)$$

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) &= \langle \delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}') \rangle = \rho \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle - \rho^2 \\ &= \rho \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \rho^{(2)}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \rho^2 = \rho \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \rho^2 h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (3.1b)$$

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho^*(\mathbf{q}) \delta\rho(\mathbf{q}) \rangle = 1 + \rho h(\mathbf{q}) = \rho^{-1} G(\mathbf{q}), \quad (3.1c)$$

$$c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) := G^{(s)^{-1}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \rho^{-1} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \quad (3.1d)$$

$$h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \rho \int c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) d^3 r'',$$

$$h(\mathbf{q}) = c(\mathbf{q}) + \rho c(\mathbf{q}) h(\mathbf{q}), \quad (3.1e)$$

$$c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \{1 - \exp[\beta v(\mathbf{r}' - \mathbf{r})]\} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \iff$$

$$c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \underbrace{\{\exp[-\beta v(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] - 1\}}_{f(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} [g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - c(\mathbf{r}' - \mathbf{r})]. \quad (3.1f)$$

(3.1a) sind die mikroskopischen Dichtefluktuationen, (3.1b) die DD-Korrelationsfunktion, (3.1c) der statische Strukturfaktor und (3.1d) die direkte Korrelationsfunktion. Die OZ-Gleichung (3.1e) erhält man aus dem Ansatz $\int G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') G(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) d^3 r'' = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ bei Ersetzung von $G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')$ nach (3.1d). Die PY-Näherung (3.1f) beinhaltet das Paarpotential $v(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$. Die Mayersche f -Funktion ist definiert als $f(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \exp[-\beta v(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] - 1$. Die Paarkorrelationsfunktion ist $g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + 1$.

Für nicht zu hohe Dichten und nicht zu niedrige Temperaturen liefert die selbstkonsistente Lösung von (3.1e) zusammen mit (3.1f) Resultate für $S(\mathbf{q})$, die in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen und Computersimulationen sind [33]. Das ist nicht verwunderlich, da die PY-Näherung in den Grenzen unendlicher Temperatur oder verschwindender Dichte sogar exakt wird. Andererseits verbessert sich die Qualität der Lösungen, wenn das Potential zwischen den Teilchen kurzreichweitiger wird. Oft wird dabei das bekannte Lennard-Jones-Potential benutzt. Man kann das verstehen, indem man eine Funktionalentwicklung i.W. der Einteilchendichte $\rho(\mathbf{r}; \phi)$ in Abhängigkeit des Störpotentials ϕ nach Potenzen von $\Delta\rho(\mathbf{r}'; \phi)$ durchführt [66]. Diese liefert bei geeigneter Wahl von ϕ in erster Ordnung die PY-Näherung (3.1f). Ein Phasenübergang wie die Kristallisation einfacher Flüssigkeiten lässt sich durch die OZ/PY-Theorie jedoch nicht beschreiben.

Ein Spezialfall bei den einfachen Flüssigkeiten sind harte Kugeln, die sich wie Flüssigkeitsteilchen im Raum bewegen. Hierfür ist die exakte Lösung der kombinierten OZ/PY-Gleichungen bekannt [33, 47]. Es handelt sich um ein athermales System, da die Mayer-Funktion, die als einzige den Temperaturparameter $\beta = \frac{1}{kT}$ beinhaltet, entweder 0 oder -1 ist:

$$f(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & \text{kein Überlapp,} \\ -1, & \text{Überlapp der Teilchen bei } \mathbf{r}, \mathbf{r}'. \end{cases} \quad (3.2)$$

Diese Werte von $f(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ führen dazu, dass aus der PY-Näherung bei Überlapp $g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = 0$ folgt, während $c(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ unbestimmt bleibt. Das Umgekehrte gilt bei Überlappfreiheit. Die Kombination mit der OZ-Gleichung legt jedoch die fehlenden

Werte eindeutig fest. Da man zeigen kann [33, 47], dass die indirekte Korrelationsfunktion $\exp[\beta v(\mathbf{r})] g(\mathbf{r})$ und ihre Ableitung bei der Unstetigkeit des Harte-Kern-Potential stetig sein müssen, hat die direkte Korrelationsfunktion nach (3.1f) dort einen Sprung, da $g(\mathbf{r})$ an dieser Stelle auf 0 springt.

Flüssigkeiten sind isotrope Systeme, so dass man alle oben angegebenen Beziehungen auch abhängig nur von Vektorbeträgen schreiben könnte. Bei (3.1c) ist Vorsicht geboten. Wertet man nämlich die beiden Dichtefluktuationen vor der Mittelung bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ direkt aus, bekommt man $S(\mathbf{0}) = 0$, was falsch ist, da $S(\mathbf{0})$ proportional zur Kompressibilität ist. Das kann im großkanonischen Ensemble gezeigt werden [33]. Es ist zuerst zu mitteln und dann der Grenzübergang $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ zu vollziehen.

• **Molekulare Flüssigkeit:**

$$\begin{aligned}\delta\rho(\mathbf{r}, \Omega) &= \rho(\mathbf{r}, \Omega) - \langle \rho(\mathbf{r}, \Omega) \rangle = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\Omega|\Omega_i) - \frac{\rho}{4\pi}, \\ \delta\rho_{lm}(\mathbf{q}) &= i^l \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} Y_{lm}(\Omega_i) - N \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\mathbf{q},\mathbf{0}} \delta_{l0} \delta_{m0},\end{aligned}\quad (3.3a)$$

$$G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') = \langle \delta\rho(\mathbf{r}, \Omega) \delta\rho(\mathbf{r}', \Omega') \rangle = \frac{\rho}{4\pi} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\Omega|\Omega') + \frac{\rho^2}{(4\pi)^2} h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega'), \quad (3.3b)$$

$$S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} + \frac{\rho}{4\pi} h_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\rho} G_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}), \quad (3.3c)$$

$$\begin{aligned}c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') &:= G^{(s)^{-1}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') - G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') \\ &= \frac{4\pi}{\rho} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta(\Omega|\Omega') - G^{-1}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega'),\end{aligned}\quad (3.3d)$$

$$\begin{aligned}h(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') + \frac{\rho}{4\pi} \iint c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'', \Omega, \Omega'') h(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}, \Omega'', \Omega') d^3r'' d\Omega'', \\ \mathbf{h}(\mathbf{q}) &= \mathbf{c}(\mathbf{q}) + \frac{\rho}{4\pi} \mathbf{c}(\mathbf{q}) \mathbf{h}(\mathbf{q}),\end{aligned}\quad (3.3e)$$

$$\begin{aligned}c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= \{1 - \exp[\beta v(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega')]\} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') \iff \\ c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') &= f(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') [g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega') - c(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, \Omega, \Omega')].\end{aligned}\quad (3.3f)$$

Diese Beziehungen entstehen aus den Gleichungen (3.1) unter Einbeziehung der Orientierungsfreiheitsgrade. Rechnet man mit kugelförmigen Teilchen, gibt es keine Ω -Abhängigkeiten mehr und die Gleichungen (3.3) lassen sich wieder in die einfacher Flüssigkeiten überführen. Bei den Matrizen aus (3.3) verschwinden in diesem Fall alle

Elemente außer denen zu $l = l' = 0$ ². Die in (3.3) vorkommenden Matrizen, die durch die Transformation (2.3a) nach KFF entstehen, haben im q -frame (siehe Kap. 2) eine besonders einfache Diagonalform [13, 47]. Die matrixwertige OZ-Gleichung (3.3e) vereinfacht sich entsprechend [34, 35]. Als Matrixform für (3.3f) kann man die der PY-Näherung für UMK direkt übernehmen, wie sie in Kap. 3.1 angegeben ist.

Anders als bei den einfachen Flüssigkeiten ist die OZ/PY-Theorie molekularer Flüssigkeiten in der Lage, die Annäherung an eine Grenze zwischen isotroper und nematischer Phase durch die Ausbildung einer pränematischen Ordnung nachzuvollziehen. Das wurde in [35] zum ersten Mal für ein flüssiges System von HER demonstriert, indem genügend hohe Teilchendichten in Betracht gezogen wurden, allerdings unter hohem numerischem Rechenaufwand. Dort sind es die $S_{20,20}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ -Korrelatoren, die bei Erhöhung der Packungsdichte zu divergieren beginnen und eine Parallelstellung der Ellipsoide auf einer Längenskala andeuten, die sich aus der Breite des Peaks bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ berechnen lässt [16] und die sich bei weiterer Erhöhung der Dichte immer weiter vergrößert. Extrapoliert man zur Divergenz, indem man die Eigenwerte von $\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ nach 0 extrapoliert, kann man eine Phasengrenze im X - ϕ -Diagramm für einen isotrop-nematischen Phasenübergang festlegen, ein bis dahin unbekanntes Phänomen in der OZ/PY-Theorie. Da für HER auf einem sc-Gitter aus Überlegungen zum freien Volumen der Teilchen ebenfalls die Existenz einer ungeordneten und einer geordneten Phase erwartet wird [68], erwartet man auch bei der OZ/PY-Theorie von UMK die Ausbildung einer pränematischen Ordnung und die Existenz einer OZ/PY-Phasengrenze für den zugehörigen Phasenübergang. Eine Extrapolation von Eigenwerten der inversen TS bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ werden wir auch in Kap. 4 bei den MCT-Gleichungen benutzen, um für den Glasübergang genügend große Strukturfaktoren zu bekommen.

Die Gleichungen (3.1c) und (3.3c) zeigen, dass die Strukturfaktoren die Transformaten der DD-Korrelationsfunktionen dividiert durch die mittleren Einteilchendichten sind. Man bedenke dabei, dass die Einteilchen-Orientierungsverteilung $\frac{1}{4\pi}$ als Mittelwert hat. Davon wollen wir bei den UMK nicht abweichen. Daher wird 4π in (2.25) explizit als Vorfaktor geführt und nicht in die Definition von $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})$ einbezogen.

3.1 Direkte Korrelationsfunktion und PY-Näherung von UMK

Kommen wir zu den UMK. Zuerst muss man sich Gedanken machen, wie die direkte Korrelationsfunktion zu definieren ist. Hält man sich zunächst an die Gleichungen (3.1d) und (3.3d), so hat man das Problem, dass weder der Eigenanteil $G_{nn'}^{(s)}(\Omega, \Omega')$ noch die volle DD-Korrelationsfunktion $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ als solche invertierbar sind. Das hängt mit den Eigenschaften (2.21) dieser Funktionen zusammen. Wendet man z.B. $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ auf eine

²In [67] wird dieser Übergang ausführlich durchgeführt.

konstante Funktion $f(\Omega) = \text{const}$ an, so ist $(Gf)_{nn'}(\Omega) := \int_{S^2} G_{nn'}(\Omega, \Omega', t) f(\Omega') d\Omega' = 0$ für alle nn' . Da kein linearer Operator $F_{nn'}(\Omega, \Omega')$ aus der Nullfunktion die Werte $f(\Omega)$ rekonstruiert, haben $G_{nn'}^{(s)}(\Omega, \Omega')$ und $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ bezüglich konstanter Funktionen keine Inversen. Man muss sich also auf den Unterraum der Funktionen ohne Konstantanteil beschränken. Solche Funktionen werden wie die Paarfunktionen in Kap. 2.3 ohne Konstantanteil im Winkelraum mit einem hochgestellten $^\circ$ bezeichnet. Sie erfüllen die Bedingungen

$$f^\circ(\Omega) = \int_{S^2} R(\Omega, \Omega') f^\circ(\Omega') d\Omega', \quad \int_{S^2} f^\circ(\Omega) d\Omega = 0 \quad \iff \quad f_{\lambda=(00)}^\circ = 0. \quad (3.4)$$

Hierin ist $R(\Omega, \Omega')$ der bereits in Kap. 2.3, Gl. (2.28) eingeführte Projektor. Mit $R^2 = R$ macht man sich leicht klar, dass man aus einer beliebigen Winkelfunktion über S^2 durch Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ eine Funktion ohne Konstantanteil gewinnen kann.

Physikalisch betrachtet ist die Beschränkung auf Funktionen ohne Konstantanteil keinerlei Einschränkung, da die Konstantanteile im Winkelbereich eine winkelunabhängige Bewegung der Teilchen, also eine Translation beschreiben, die in dieser Arbeit vernachlässigt wird. Die Physik spielt sich somit ausschließlich im Funktionenraum (3.4) ab. Nichts anderes besagen auch die Gleichungen (2.21). Weiterhin sagt einem das physikalische Gespür, dass die DD-Korrelation $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ in den Gleichgewichtsphasen für Funktionen ohne Konstantanteil invertierbar sein muss³. Diese Inverse ist definiert über

$$\sum_{n''} \int_{S^2} [(G^\circ)_{R^\circ}^{-1}]_{nn''}^\circ(\Omega, \Omega'') G_{n''n'}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = \delta_{nn'} R(\Omega, \Omega') \quad (3.5)$$

und selbst nur eine Funktion ohne Konstantanteile. Die etwas verschachtelte Schreibweise der Inversen soll genau besagen, dass $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ als Funktion ohne Konstantanteile bezüglich $R^\circ(\Omega, \Omega')$ zu invertieren ist, was wiederum eine Funktion ohne Konstantanteile ergibt, von der die Werte zum Gitterplatzpaar nn'' in die Summation in (3.5) eingehen. Auf der rechten Seite darf auch nicht die volle „Eins“ $\delta(\Omega|\Omega')$, sondern lediglich die reduzierte „Eins“ $R(\Omega, \Omega') = (R\delta R)(\Omega, \Omega') \equiv \delta^\circ(\Omega, \Omega')$ für den Raum der Funktionen ohne Konstantanteil stehen. Im Folgenden wird eine gegenüber (3.5) vereinfachte Schreibweise für die Inversen benutzt.

Die Inverse des Selbstanteils ist vollkommen analog definiert. Sie konnte sogar explizit gefunden werden:

$$\begin{aligned} \left(G^{(s), \circ^{-1}} \right)_{nn'}(\Omega, \Omega') &= 4\pi \delta_{nn'} D^{\circ^{-1}}(\Omega, \Omega') \\ &= \delta_{nn'} \left[\frac{\delta(\Omega|\Omega')}{\rho^{(1)}(\Omega)} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega')} + \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{S^2} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} d\Omega \right]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Ihre Existenz kann bewiesen werden, mehr dazu im Anhang C. Dort wird auch gezeigt, dass (3.6) tatsächlich die korrekte Inverse ist.

³Eine Plausibilitätsüberlegung hierzu (kein Beweis!) kann man z.B. im Rahmen der Linear-Response-Theorie anstellen [33].

Nach diesen Überlegungen erscheint es sinnvoll, die direkte Korrelationsfunktion über die auf dem Raum nichtkonstanter Funktionen existierenden Inversen zu definieren:

$$c_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega') = \left(G^{(s), \circ^{-1}} \right)_{nn'}(\Omega, \Omega') - \left(G^{\circ^{-1}} \right)_{nn'}(\Omega, \Omega') \quad (3.7)$$

Damit ist auch diese Funktion physikalisch nur ohne Konstantanteile festgelegt. Für sie gelten alle Symmetriebeziehungen aus Kap. 2.4.

Bei Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie gibt es eine kleine Feinheit bei den Matrizen zu (3.7) zu beachten. Höchstens die Blöcke gg und uu können mit nichttrivialen Matrixelementen belegt sein, wobei nur der Selbstanteil von $\mathbf{G}_{nn'}$ einen nichttrivialen uu -Block haben kann. Bei der Invertierung sind die Blöcke voneinander entkoppelt. Bildet man die Differenz der beiden Inversen in (3.7), kann diese nur noch einen trivialen uu -Block für alle nn' haben, da die Inversen der uu -Blöcke gleich sind und nur im Selbstanteil auftauchen.

Ein weiteres Problem tritt bei der PY-Näherung für UMK auf. Diese wird als zweite Gleichung zusammen mit der nicht abgeschlossenen OZ-Gleichung (siehe nächstes Unterkapitel) benötigt, um selbstkonsistente Lösungen für die Strukturfaktoren zu bekommen. Bei einfachen Flüssigkeiten kann sie durch eine Taylorentwicklung motiviert werden [66]. Es ist uns nicht gelungen, eine analoge Herleitung für UMK zu finden. Vielleicht ist sie gar nicht möglich. Als „workaround“ zur Umgehung dieses Problems haben wir uns entschlossen, die PY-Näherung (3.3f) molekularer Flüssigkeiten auf Gitterplätze einzuschränken und als PY-Näherung für UMK zu bezeichnen. Dabei muss beachtet werden, dass (3.3f) nur für $r \neq 0$, also die distinct-Anteile gilt. Der Punkt $r = 0$ ist aber bei den auftretenden Integralen vom Maß null, so dass diese Bemerkung bei Flüssigkeiten hinfällig ist. Bei UMK ist das komplett anders. Das Gitterplatzpaar $n = n'$ spielt in allen relevanten Beziehungen, Summationen und Integralen eine besondere Rolle. Wir haben also

$$c_{nn'}(\Omega, \Omega') = \{1 - \exp[\beta v_{nn'}(\Omega, \Omega')]\} g_{nn'}(\Omega, \Omega') \iff$$

$$c_{nn'}(\Omega, \Omega') = \underbrace{\{\exp[-\beta v_{nn'}(\Omega, \Omega')] - 1\}}_{f_{nn'}(\Omega, \Omega')} [g_{nn'}(\Omega, \Omega') - c_{nn'}(\Omega, \Omega')] \quad (n \neq n'). \quad (3.8)$$

Wie die direkte Korrelationsfunktion für $n = n'$ berechnet werden kann, wird im nächsten Unterkapitel besprochen. Es fällt bei (3.8) sofort auf, dass anstatt des physikalischen Anteils $c_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega')$ die volle Funktion $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ vorkommt. Diese ist zunächst nicht definiert. Auch die volle totale Korrelationsfunktion erscheint in Form von $g_{nn'}(\Omega, \Omega') = h_{nn'}(\Omega, \Omega') + 1$. Sie ist zwar nach (2.14) wohldefiniert, aber in Kap. 2.3 hatten wir gesehen, dass für die Strukturfaktoren ebenfalls nur der „physikalische“ Anteil $h_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega')$ eine Rolle spielt. Sollte also (3.8) überhaupt von physikalischer Relevanz sein, müssen sich die vollen Funktionen $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ und $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ aus ihren „physikalischen“ Anteilen berechnen lassen. Das dies in der Tat so ist, wird im Anhang D gezeigt. Selbstverständlich hat auch $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ im Normalfall nichtverschwindende, wohldefinierte Konstantanteile.

Für die numerische Auswertung, die mit Matrixelementen arbeitet, formt man die zweite Zeile in (3.8) zu einem Ausdruck für Matrixelemente mit doppelter Clebsch-Gordan-

Kopplung um (vergleiche auch mit [35]):

$$c_{nn',\lambda\lambda'} = \sum_{\lambda_1\lambda_2\lambda_3\lambda_4} A(\lambda\lambda'|\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) f_{nn',\lambda_1\lambda_2} (g_{nn',\lambda_3\lambda_4} - c_{nn',\lambda_3\lambda_4}), \quad (3.9a)$$

$$A(\lambda\lambda'|\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4) = i^{l'-l+l_1-l_2+l_3-l_4} \left[\frac{(2l_1+1)(2l_3+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{1/2} \left[\frac{(2l_2+1)(2l_4+1)}{4\pi(2l'+1)} \right]^{1/2} \times \\ \times C(l_1l_3l, 000) C(l_2l_4l', 000) C(l_1l_3l, m_1m_3m) C(l_2l_4l', m_2m_4m'). \quad (3.9b)$$

Es sei abschließend noch angemerkt, dass das Produkt zweier Winkelfunktionen, wie es in (3.8) vorliegt, i.d.R. immer eine Funktion mit Konstantanteil ist. Geht man also bei der Formulierung einer PY-Näherung des Gitters davon aus, dass ein Produkt mit der Mayer-Funktion $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ als ein Faktor vorkommt, kommt man praktisch nicht umhin, die vollen Funktionen zu betrachten. Ein möglicher Ausweg ist die Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ von links und rechts auf beiden Seiten von (3.8). Das führt zu einer sehr künstlich und unästhetisch aussehenden Näherung, die wir aus diesen Gründen verworfen haben.

3.2 Die OZ-Gleichung von UMK im Vergleich mit Flüssigkeiten

Die Herleitung der OZ-Gleichung für UMK ist nun nicht mehr schwer. Man verfährt ebenso wie bei der einfachen oder molekularen Flüssigkeit. Das bedeutet, dass wir in (3.5) den Ausdruck $[(G^\circ)^{-1}]_{nn''}^\circ$ nach entsprechender Umstellung von (3.7) durch die direkte Korrelationsfunktion und den inversen Selbstanteil der DD-Korrelation ersetzen. Gleichzeitig wird $G_{n''n'}(\Omega'', \Omega')$ nach (2.23) ersetzt. Die linke Seite von (3.5) wird damit zu

$$\sum_{n''} \int_{S^2} \left\{ 4\pi \delta_{nn''} D^{\circ-1}(\Omega, \Omega'') - c_{nn''}^\circ(\Omega, \Omega'') \right\} \left\{ \frac{1}{4\pi} \delta_{n''n'} D^\circ(\Omega'', \Omega') + \right. \\ \left. + \frac{1}{(4\pi)^2} (1 - \delta_{n''n'}) \iint_{S^2 S^2} D^\circ(\Omega'', \Omega''') h_{n''n'}^\circ(\Omega''', \Omega'''') D^\circ(\Omega'''' , \Omega') d\Omega''' d\Omega'''' \right\} d\Omega'' \\ = \delta_{nn'} R(\Omega, \Omega') - \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega'') D^\circ(\Omega'', \Omega') d\Omega'' + \\ + \frac{1}{4\pi} (1 - \delta_{nn'}) \int_{S^2} h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega'') D^\circ(\Omega'', \Omega') d\Omega'' - \frac{1}{(4\pi)^2} \sum_{n''} (1 - \delta_{n''n'}) \times \\ \times \iiint_{S^2 S^2 S^2} c_{nn''}^\circ(\Omega, \Omega'') D^\circ(\Omega'', \Omega''') h_{n''n'}^\circ(\Omega''', \Omega'''') D^\circ(\Omega'''' , \Omega') d\Omega'' d\Omega''' d\Omega'''' . \quad (3.10)$$

Das muss gleich $\delta_{nn'} R(\Omega, \Omega')$ sein. Dieser Term fällt somit aus (3.10) heraus und der Rest kann null gesetzt werden. Anschließende Anwendung von $\int_{S^2} \dots D^{\circ-1}(\Omega', \Omega''''') d\Omega'''''$ unter Beachtung von $(D^{\circ-1} D^{\circ})(\Omega, \Omega') = R(\Omega, \Omega')$ liefert schließlich die OZ-Gleichung für UMK:

$$(1 - \delta_{nn'}) h_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega') = c_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega') + \frac{1}{4\pi} \sum_{n'' \neq n'} \iint_{S^2 S^2} c_{nn''}^{\circ}(\Omega, \Omega'') D^{\circ}(\Omega'', \Omega''') h_{n''n'}^{\circ}(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega'''. \quad (3.11a)$$

Transformiert man sie nach KFF und in den reziproken Raum, so erhält man die Matrizen-Gleichung mit Fourier-Matrizen

$$\mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}) = \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) + \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{\circ} \mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}) \quad (\mathbf{h}_{nn}^{\circ} \equiv \mathbf{0}). \quad (3.11b)$$

Sie kann ganz auf die Blöcke $l, l' > 0$ reduziert werden, da die ersten Zeilen und Spalten der involvierten Matrizen verschwinden (siehe dazu Kap. 2.3). Die Fourier-Matrizen $\mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q})$ unterliegen in der oben angegebenen Form derselben Nebenbedingung für die Rücktransformierten wie schon bei den statischen TS (2.26). Diese können mit (3.11b) auch durch die direkte Korrelationsfunktion ausgedrückt werden, was bei der MCT für UMK in Kap. 4 benötigt wird:

$$\mathbf{S}^{\circ}(\mathbf{q}) = \left[\mathbf{D}^{\circ-1} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \right]^{-1}. \quad (3.12)$$

Hier wurde zur besseren Lesbarkeit die Schreibweise wiederum vereinfacht⁴. Entsprechende Zusammenhänge gibt es auch in der einfachen und molekularen Flüssigkeit.

Als Plausibilitätstest für die Richtigkeit der hergeleiteten OZ-Gleichung (und der PY-Näherung) kann ein UMK mit wechselwirkungsfreien Teilchen dienen. In diesem Fall besteht die DD-Korrelationsfunktion nur aus ihrem Selbstanteil. Mit der Definition (3.7) erkennt man, dass dann die direkte Korrelationsfunktion komplett verschwindet. Nun suggeriert (3.11), dass dann auch die totale Korrelationsfunktion, die nur für $n \neq n'$ definiert ist, gänzlich verschwindet, was das korrekte Ergebnis ist. Verschwindende direkte und totale Korrelationsfunktionen erfüllen gleichzeitig die PY-Näherung (3.8). Hierin ist zwar $g_{nn'}(\Omega, \Omega') = 1$, jedoch verschwindet die Mayer f -Funktion wegen $v_{nn'}(\Omega, \Omega') \equiv 0$ ($n \neq n'$). Daher ist die oben angegebene OZ-Gleichung in diesem Spezialfall richtig und zusammen mit der PY-Näherung liefert sie selbstkonsistent die korrekten, \mathbf{q} -unabhängigen TS.

Eine interessanter Punkt, der im Gegensatz zu den flüssigen Systemen steht, ist, dass nach (3.11) der Selbstanteil der direkten Korrelationsfunktion durch die distinct-Anteile

⁴Streng nach der Notationskonvention aus (3.5) lautet (3.12) $\mathbf{S}^{\circ}(\mathbf{q}) = \left[\left\{ [(\mathbf{D}^{\circ})_{\mathbf{R}^{\circ}}^{-1}]^{\circ} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \right\}_{\mathbf{R}^{\circ}}^{-1} \right]^{\circ}$.

von direkter und totaler Korrelationsfunktion ausgedrückt werden kann:

$$c_{nn}^{\circ}(\Omega, \Omega') = -\frac{1}{4\pi} \sum_{n' \neq n} \iint_{S^2 S^2} c_{nn'}^{\circ}(\Omega, \Omega'') D^{\circ}(\Omega'', \Omega''') h_{n'n}^{\circ}(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega''', \quad (3.13a)$$

$$\mathbf{c}_{nn}^{\circ} = -\frac{1}{4\pi} \sum_{n' \neq n} \mathbf{c}_{nn'}^{\circ} \mathbf{D}^{\circ} \mathbf{h}_{n'n}^{\circ}. \quad (3.13b)$$

Das ist anhand der Definition (3.7) nicht direkt ersichtlich. Diese Beziehung bestätigt nachträglich, dass die PY-Näherung (3.8) nur für $n \neq n'$ zugelassen werden darf, zumal die beiden darin enthaltenen Funktionen $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ und $g_{nn'}(\Omega, \Omega')$ ohnehin nur für $n \neq n'$ definiert sind. Da die Berechnung der vollen direkten Korrelationsfunktion nach Anhang D.2 die PY-Näherung benutzt, kann diese Berechnung nur für $n \neq n'$ erfolgen. Für $n = n'$ ist daher die direkte Korrelationsfunktion nach (3.13) endgültig nur in der Form $c_{nn}^{\circ}(\Omega, \Omega')$ festgelegt, also mit verschwindenden Konstantanteilen im Winkelraum.

Die OZ-Gleichung (3.11) hat dieselbe Gesamtstruktur wie die OZ-Gleichungen (3.1e) und (3.3e) von einfachen bzw. molekularen Flüssigkeiten. Dennoch gibt es wichtige Unterschiede. Erstens führt die Anisotropie des Gitters dazu, dass ein Faktor $D^{\circ}(\Omega, \Omega')$ im Summen-Integral der OZ-Gleichung verbleibt, welcher der Anisotropie der Einteilchen-Verteilung Rechnung trägt. Ist Letztere isotrop, reduziert sich $D^{\circ}(\Omega, \Omega')$ zur Eins und kann deshalb in diesem (unrealistischen) Fall weggelassen werden. Zweitens erscheinen die direkte und totale Korrelationsfunktion nur in der Form ohne Konstantanteile im Winkelbereich, was von der fehlenden Translationsbewegung der Teilchen herrührt. Drittens nimmt das Gitterplatzpaar $n = n'$ eine Sonderstellung ein, wie oben angedeutet.

Bei der iterativen Lösung der OZ/PY-Gleichungen (siehe nächstes Unterkapitel) muss die physikalische totale Korrelationsfunktion aus der direkten berechnet werden und umgekehrt. Für den ersten Fall benutzt man

$$\mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}) = \left[\mathbf{R}^{\circ} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{\circ} \right]^{-1} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}). \quad (3.11c)$$

(3.11c) enthält die auf $l, l' > 0$ eingeschränkte Matrix \mathbf{R}° , und die Inverse ist bezüglich \mathbf{R}° zu bilden, was nur in der Form $^{\circ}$ möglich ist. Man beachte, dass auf S^2 $\mathbf{R}^{\circ} \equiv \mathbf{1}^{\circ}$ gilt. Für die volle Schreibweise von (3.11c) streng nach Notationskonvention siehe Fußnote 4. Trotz der augenscheinlichen Asymmetrie von (3.11c) gilt für die so berechneten Matrizen immer $\mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}) = \mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q})^{\dagger}$, wie es (2.33a) verlangt, sofern die Matrizen der rechten Seite dies korrekterweise erfüllen⁵. Es muss noch betont werden, dass die Gleichungen (3.11) nicht in jedem Fall eindeutig nach der totalen/direkten Korrelationsfunktion aufgelöst werden können, wenn die physikalische direkte/totale Korrelationsfunktion für alle Gitterplatzpaare nn' bekannt ist. Die in (3.11c) vorkommende Matrixinverse existiert nicht immer. Fälle, bei

⁵Zum Beweis startet man mit $\mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) [\mathbf{R}^{\circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}^{\circ} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q})] = [\mathbf{R}^{\circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{\circ}] \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q})$. Dann multipliziert man beide Seiten dieser Gleichung mit $[\mathbf{R}^{\circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{D}^{\circ} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q})]^{-1}$ von rechts und $[\mathbf{R}^{\circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{\circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{\circ}]^{-1}$ von links. Das ergibt links die rechte Seite von (3.11c), rechts die hermitesche Form hiervon.

denen dies zutrifft, kann man leicht konstruieren. Man setze dazu $\mathbf{R}^\circ - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}) \mathbf{D}^\circ$ gleich einer Matrix, die für $l, l' > 0$ mindestens einen Eigenwert 0 hat und löse nach $\mathbf{c}^\circ(\mathbf{q})$ auf, was immer geht, da \mathbf{D}° invertierbar ist. Die Funktionen, die man dabei als $\mathbf{c}^\circ(\mathbf{q})$ erhält, ihre Charakteristika und physikalische Relevanz konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht untersucht werden⁶.

Das folgende Unterkapitel ist rein technischer Art und kann übersprungen werden, ohne dass der Gesamtzusammenhang verloren geht. Die Ergebnisse zu OZ/PY-Theorie und den MC-Simulationen werden in Kap. 3.4 gezeigt.

3.3 Numerische Lösung der OZ/PY-Gleichungen

Als Modell für UMK wurden in dieser Arbeit HER mit ihren Schwerpunkten auf einem sc-Gitter gewählt. Diese können alternativ durch die beiden Längen (a, b) von Rotations- und dazu senkrechter Achse oder durch das Paar (X, ϕ) , i.e. das Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ und die Packungsdichte $\phi = \frac{\pi}{6L^3} ab^2$, charakterisiert werden. Für welche Werte von (X, ϕ) die OZ/PY-Gleichungen gelöst wurden, zeigt Abb. 3.3. Die OZ/PY-Gleichungen werden in ihrer Matrixform selbstkonsistent, iterativ und numerisch gelöst. Die Computerprogramme arbeiten also mit den Gleichungen (3.9) und (3.11b). Nachdem für diese eine selbstkonsistente Lösung mit Matrizen $\mathbf{h}(\mathbf{q})$ und $\mathbf{c}(\mathbf{q})$ bzw. $\mathbf{h}_{nn'}$ und $\mathbf{c}_{nn'}$ gefunden wurde, wird (2.26) benutzt, um die statischen TS zu berechnen.

Für HER mit Schwerpunkten auf einem Gitter muss nur mit den gg-Blöcken der Matrizen gerechnet werden, da die anderen Blöcke aufgrund der Teilchensymmetrie verschwinden. Das gilt nicht für den Selbstanteil der DD-Korrelationsfunktion (siehe Kap. 2.4), der jedoch hier keine Rolle spielt und aus den Einteilchen-Mittelwerten $\{\langle Y_{lm} \rangle\}$ aufgebaut werden kann. Nach den Ausführungen in Kap. 2.1 sollten wir eigentlich mit harten, aber nicht unendlich harten Teilchen rechnen und dann den Grenzübergang durchführen, um das auftretende \bar{K} -Problem zu umgehen. Wie im Anhang F.1 gezeigt wird, bekommt man bei den Strukturfaktoren das Ergebnis dieses Grenzübergangs einfacher, wenn man mit UHT auf S^2 rechnet, auch wenn $K \subset S^2$ gelten sollte, denn die unphysikalischen Anteile der Winkelfunktionen bei Raumwinkeln aus \bar{K} werden bei den TS (2.26) durch die zwei \mathbf{D}° -Faktoren links und rechts von $\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q})$ herausprojiziert. Davon wird bei der numerischen Lösung der OZ/PY-Gleichungen Gebrauch gemacht.

Die OZ-Gleichung (3.11b) ist an sich für alle \mathbf{q} aus der 1.BZ auszuwerten. Das ist numerisch nicht möglich, und die 1.BZ muss diskretisiert werden. Wählt man hierbei ein einfach kubisches \mathbf{q} -Grid, so impliziert dieser ein Gitter im realen Raum mit periodischen Randbedingungen. Das ist besonders bei der PY-Näherung (3.9) wichtig: Die maximale Wechselwirkungsreichweite unserer HER ist $d = \max(a, b)$. Sind nun zwei Gitterplätze

⁶Die Invertierbarkeit von \mathbf{D}° zur reduzierten Einsmatrix \mathbf{R}° bricht zusammen, sobald bei UHT der Fall $K \subset S^2$ auf S^2 behandelt wird, wie es im folgenden Unterkapitel und im Anhang F.1 besprochen wird. Sieht man vom unwahrscheinlichen Fall ab, dass das Produkt $\frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}) \mathbf{D}^\circ$ dann ausgerechnet mindestens einen Eigenwert 1 bekommt, bleibt Gleichung (3.11c) weiterhin richtig. Rechnet man numerisch mit $l \leq l_{\max}$, hat man dagegen beim Invertieren praktisch nie ein Problem.

weiter als d voneinander entfernt, so liefert die PY-Näherung für die direkte Korrelationsfunktion den Wert null. Die periodischen Randbedingungen modifizieren dieses Bild jedoch dahingehend, dass die direkte Korrelationsfunktion auch Werte ungleich null annimmt, wenn der Vektor $\mathbf{x}_{nn'}$ zum Gitterplatzpaar nn' in der Nähe einer der Vektoren des Übergitters liegt, das die periodischen Randbedingungen beschreibt (siehe Anhang A.3). Abb. 3.1 dient zur Veranschaulichung dieser numerischen Komplikation⁷. Um Fallunterscheidungen zu vermeiden, sollte die \mathbf{q} -Aufteilung so fein sein, dass es im realen Raum zu keinem Überlapp der translationsperiodischen Bereiche kommt, in denen die direkte Korrelationsfunktion nicht verschwindet. Diese sind in Abb. 3.1 grau markiert. Für die meisten Paare (a, b) bzw. (X, ϕ) wurden $32 \times 32 \times 32$ Punkte in der 1.BZ zugrunde gelegt. Zur Kontrolle wurden auch einige Systeme mit $64 \times 64 \times 64$ Punkten gerechnet. Die Ergebnisse ändern sich dadurch praktisch nicht.

Da zur Lösung der OZ/PY-Gleichungen Matrizen iteriert werden, kommt numerisch noch die Notwendigkeit der Einführung eines cut-offs l_{\max} hinzu, ab dem die Matrixelemente weggelassen werden. Für die Matrizen $\mathbf{h}(\mathbf{q})$ und $\mathbf{c}(\mathbf{q})$ bzw. $\mathbf{h}_{nn'}$ und $\mathbf{c}_{nn'}$ wurde dabei i.d.R. $l_{\max} = 4$ gewählt. Dass sich die Lösungen nur wenig ändern, wenn man z.B. mit l_{\max} von 4 zu 6 geht, wird in [34] für eine Flüssigkeit bestehend aus HER und in den Abbildungen 3.15-3.17 anhand eines Systems von prolaten HER auf einem sc-Gitter demonstriert. Das ist einerseits bemerkenswert, da bei Harte-Kern-Wechselwirkungen Singularitäten in den Winkelfunktionen wie $f(r' - r, \Omega, \Omega')$ oder $c(r' - r, \Omega, \Omega')$ auftreten, die sicher nicht gut durch Beschränkung der zugehörigen Matrizen auf z.B. $l, l' \leq 6$ genähert werden, wenn man die Rücktransformation (2.3b) macht. Andererseits kann man sich nie sicher sein, dass die Einbeziehung weiterer Matrixelemente durch Erhöhung von l_{\max} nicht doch noch eine merkliche Änderung der Matrixelemente für kleine l bringt. Für die Mayersche f -Funktion werden die Matrixelemente bis einschließlich $2l_{\max}$ benutzt, da nach der Dreiecksregel für Clebsch-Gordan-Koeffizienten diese in den Gleichungen (3.9) noch mitgenommen werden, wenn die Matrizen für $\mathbf{c}_{nn'}$ und $\mathbf{g}_{nn'}$ bei l_{\max} abgeschnitten werden.

Die Lösung der OZ/PY-Gleichungen setzt die Kenntnis der Matrix \mathbf{D}° und der Matrixelemente der Mayer f -Funktion als Input-Größen voraus. Zur Berechnung von \mathbf{D} braucht man die Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$ von KFF, die sich aus den Mittelwerten $\langle \hat{Y}_{lm} \rangle$ der kubisch invarianten KFF gemäß Anhang A.2 berechnen lassen. Die $\langle Y_{lm} \rangle$ werden unter Benutzung von (2.29) zur Matrix \mathbf{d} und danach wie in (2.30) zur Matrix \mathbf{D}° gekoppelt. Zahlenwerte für $\langle \hat{Y}_{41} \rangle$, $\langle \hat{Y}_{61} \rangle$ sowie $\langle \hat{Y}_{81} \rangle$ wurden für jedes (a, b) bzw. (X, ϕ) durch MC-Simulation ermittelt oder, wo erforderlich, durch Inter- oder Extrapolation abgeschätzt. Es wurde hierfür eine zu vernünftig aussehenden Extrapolationen führende Methode der minimalen wandernden Fehlerquadrate [69] benutzt. Besonders bei prolaten HER mit großen X musste teilweise weit und unsicher extrapoliert werden, da die iterative Lösung der OZ/PY-Gleichungen erst

⁷Dies ist zugegebenermaßen eine unschöne numerische Nebenwirkung. Man kann sie gedanklich z.B. dadurch eliminieren, dass man die PY-Näherung ebenfalls in den \mathbf{q} -Raum transformiert, wobei ein Faltungintegral entsteht, und dann nur noch im \mathbf{q} -Raum rechnet. Bei der numerischen Diskretisierung der \mathbf{q} erhält man eine Faltungssumme. Diese wird vorteilhaft im Gitterraum als Produkt ausgewertet. Somit reduziert sich bei dieser Interpretation die PY-Näherung auf dem Gitter mit ihren periodischen Wiederholungen auf eine reine Hilfsformel.

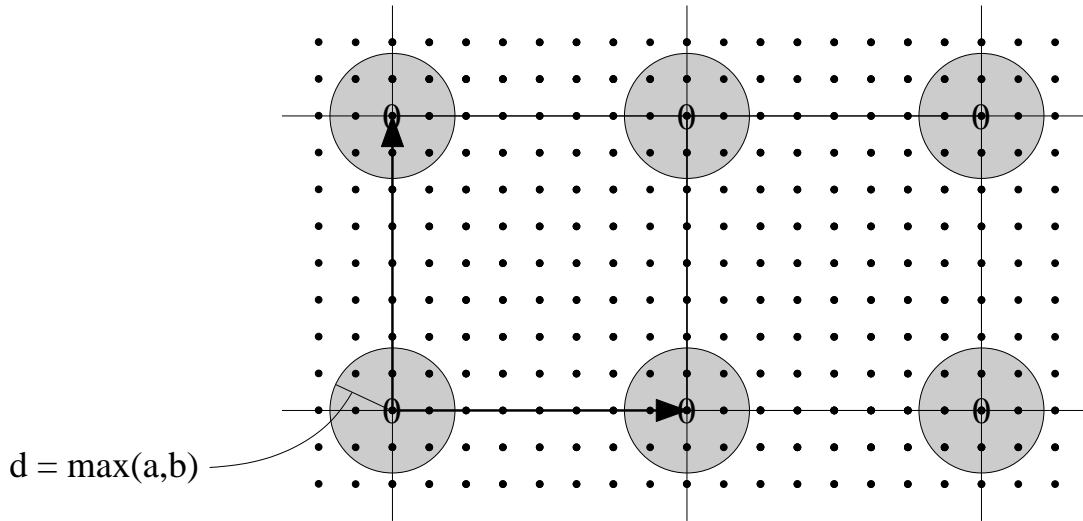


Abbildung 3.1: Periodische Zerlegung des zweidimensionalen sc-Gitters (schwarze Punkte). Quadrate sind die den periodischen Randbedingungen zugeordneten Überzellen, wie im Anhang A.3 erläutert. Sie bilden ein Gitter, dessen Vektoren mit \mathbf{t} bezeichnet seien und von denen die zwei einfachsten eingezeichnet sind. Eine physikalische Größe bei zwei Gittervektoren $\mathbf{x}_{nn',1}$ und $\mathbf{x}_{nn',2}$ hat die gleichen Werte, wenn $\mathbf{x}_{nn',2} - \mathbf{x}_{nn',1}$ ein \mathbf{t} -Vektor ist. Der Gitterplatz $n = 0$ sei am Ursprung und links unten. Mit 0 sind alle Gitterplätze n' gekennzeichnet, bei denen sich gemäß den periodischen Randbedingungen die gleiche Physik wie bei $n = 0$ abspielt. Alle Gitterpunkte n' , bei denen die direkte Korrelationsfunktion nach der PY-Näherung für HER nicht verschwindet, sind grau unterlegt. Könnte man mit kontinuierlichen \mathbf{q} rechnen, gäbe es nur eine solche Fläche am Ursprung.

deutlich jenseits der MC-Phasengrenze der ungeordneten Phase ihren Charakter von konvergent zu divergent ändert (siehe dazu das Zustandsdiagramm 3.3). Wurde mit $l_{\max} = 6$ gerechnet, so wurden die in die Matrix \mathbf{D}° eingehenden Mittelwerte von KFF zu $l = 10, 12$ als null angenommen.

Zur Berechnung der Matrixelemente $f_{nn',lm,l'm'}$ wurde (A.12) benutzt und danach gemäß (A.13) ins Laborsystem transformiert. Es wurden nur die nach (A.6) unabhängigen, nicht verschwindenden und zu reduzierten Gittervektoren gehörenden Matrixelemente im r -frame berechnet, zusammenfassend also die reellen Zahlen $f_{nn',ll'm}$ zu allen reduzierten Gittervektoren $\mathbf{x}_{nn'}$ mit $0 < |\mathbf{x}_{nn'}| < d$ sowie $l = 0, 2, 4, \dots, 2l_{\max}$ und $m = 0, 1, \dots, l$. Die Integrale wurden mit Gaußscher Integration [70] mit 200 Punkten für die θ - und 400 Punkten für die ϕ_1 -Integrationen ausgewertet. Andere interessante Algorithmen zur numerischen Kugelflächenintegration finden sich in [71, 72]. Als Kontrolle für die Stabilität der Ergebnisse wurde parallel dazu auch mit weniger Stützstellen gerechnet. Überlapp zweier HER wurde mit dem Kriterium von Vieillard-Baron [36] getestet.

Zur iterativen Lösung der OZ/PY-Gleichung werden nach diesen Vorbereitungen für jedes Paar (a, b) bzw. (X, ϕ) bei jedem Iterationsschritt die folgenden Einzelschritte durchgeführt:

- **Erster Einzelschritt**

Als Anfangsbedingung, das ist die vorläufige erste Näherung für die direkte Korrelationsfunktion, wird

$$(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'})^{(1)} = \begin{cases} \mathbf{0} & , \quad n = n' \\ \mathbf{f}_{nn'} & , \quad n \neq n' \end{cases} \quad (3.14a)$$

für alle reduzierten nn' gesetzt. Mit den Symmetrieeigenschaften (2.32) werden die Matricelemente für alle $32 \times 32 \times 32$ bzw. $64 \times 64 \times 64$ Paare nn' berechnet und eine FFT-Routine [70] liefert $(\tilde{\mathbf{c}}(\mathbf{q}))^{(1)}$, woraus durch Streichen der ersten Zeilen und Spalten $(\tilde{\mathbf{c}}^\circ(\mathbf{q}))^{(1)}$ wird. Nun wollen wir annehmen, dass wir die ν -te vorläufige Näherung $(\tilde{\mathbf{c}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ und ihre Rücktransformierte $(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'})^{(\nu)}$ bereits gefunden haben.

- **Zweiter Einzelschritt**

Setzt man $(\tilde{\mathbf{c}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ in die OZ-Gleichung (3.11c) ein, so erhält man eine vorläufige totale Korrelationsfunktion, die wir $(\tilde{\mathbf{h}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ nennen. Diese muss wegen der Symmetrieeigenschaften nur für die reduzierten \mathbf{q} -Vektoren berechnet werden. Die Rücktransformierte $(\tilde{\mathbf{h}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)}$ wird aber i.A. nicht die Nebenbedingung $(\tilde{\mathbf{h}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)} = \mathbf{0}$ erfüllen. Daher wird für die weitere Rechnung anstatt $(\tilde{\mathbf{h}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ die Funktion

$$(\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)} = (\tilde{\mathbf{h}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)} - \frac{1}{N} \sum'_{\mathbf{q}} (\tilde{\mathbf{h}}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}, \quad (3.14b)$$

welche die Nebenbedingung erfüllt, als endgültige ν -te Näherung für die totale Korrelationsfunktion benutzt. Das Summenzeichen $\sum'_{\mathbf{q}}$ bedeutet Summation über alle \mathbf{q} aus der 1.BZ. Zur numerischen Matrixinversion wurde die auf komplexe Matrizen erweiterte Gauß-Jordan-Routine aus [70] benutzt.

- **Dritter Einzelschritt**

Wir lösen die OZ-Gleichung rückwärts, indem wir $(\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ einsetzen. Das liefert eine direkte Korrelationsfunktion im \mathbf{q} -Raum, deren Fourier-Rücktransformierte $(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)}$ ist. Dann ist die endgültige ν -te Näherung der direkten Korrelationsfunktion

$$(\mathbf{c}_{nn'})^{(\nu)} = \begin{cases} \alpha (\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)} + (1 - \alpha)(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)} & , \quad n = n' \\ (\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^\circ)^{(\nu)} & , \quad n \neq n' \end{cases}, \quad (3.14c)$$

worin $0 < \alpha \leq 1$ ein Mischungsparameter ist, der angibt, wie stark eine nächste Näherung der direkten Korrelationsfunktion mitgenommen wird.

- **Vierter Einzelschritt**

Aus den Matrizen $(\mathbf{h}_{nn'}^\circ)^{(\nu)}$ ihres physikalischen Anteils lassen sich die Matrizen der vollen totalen Korrelationsfunktion gemäß

$$h_{nn',\lambda\lambda'} = (\delta_{\lambda\lambda'} - \delta_{\lambda,00} d_{00,\lambda'}) h_{nn',\lambda''\lambda'''}^\circ (\delta_{\lambda'''\lambda'} - \delta_{00,\lambda'} d_{\lambda''',00}) \quad (3.14d)$$

berechnen, was im Anhang D.1 hergeleitet wird. Hier finden wieder die Matrixelemente von $d(\Omega, \Omega')$ Einzug (siehe (2.29)). Die Matrixelemente der Paarkorrelationsfunktion sind einfach

$$g_{nn',\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} + h_{nn',\lambda\lambda'} . \quad (3.14e)$$

- **Fünfter Einzelschritt**

Die Matrixelemente $(\mathbf{g}_{nn'})^{(\nu)}$, $(\mathbf{c}_{nn'})^{(\nu)}$ und $\mathbf{f}_{nn'}$ werden in die rechte Seite der PY-Näherung (3.9) für $n \neq n'$ eingesetzt, was zur einer direkten Korrelationsfunktion $(\mathbf{c}_{nn'}^{\text{PY}})^{(\nu+1)}$ führt. Daraus errechnet sich die vorläufige $(\nu + 1)$ -te Näherung $(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^{\circ})^{(\nu+1)}$ der direkten Korrelationsfunktion:

$$(\tilde{\mathbf{c}}_{nn'}^{\circ})^{(\nu+1)} = \begin{cases} (\mathbf{c}_{nn'}^{\circ})^{(\nu)} & , \quad n = n' \\ \alpha (\mathbf{c}_{nn'}^{\text{PY}})^{(\nu+1)} + (1 - \alpha)(\mathbf{c}_{nn'})^{(\nu)} & , \quad n \neq n' \end{cases} . \quad (3.14f)$$

Hiernach beginnt man den nächsten Iterationsschritt wieder mit dem ersten Einzelschritt. Um in endlicher Zeit zum Ziel zu gelangen, führt man die Summation über λ_1 und λ_2 in (3.9) nur einmal zu Beginn der Iteration aus und speichert da Ergebnis als Matrixelemente eines von λ , λ' , λ_3 und λ_4 abhängigen Tensors. Zusätzlich sollten die Symmetrien der Korrelationsfunktion bezüglich λ , λ' sowie λ_3 , λ_4 ausgenutzt werden, um Rechenaufwand zu sparen.

- **Sechster Einzelschritt**

In diesem Schritt dreht es sich lediglich darum, die Matrizen $(\mathbf{c}_{nn'})^{(\nu)}$ sowie $(\mathbf{h}^{\circ}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ zu symmetrisieren, so dass sie (2.32) und (2.33) möglichst gut befolgen. Dieser Schritt ist nur aus numerischer Sicht nötig. Könnte man die Iterationsprozedur exakt durchführen, würde es nie eine Abweichung von den korrekten Symmetrien geben, vorausgesetzt, die erste Näherung für die direkte Korrelationsfunktion, also für $n \neq n'$ die Mayer f -Funktion (siehe (3.14a)) hat die richtige Symmetrie. Man beachte, dass für das gewählte Modell $(-1)^{l+l'} = 1$ ist, so dass die Symmetrierelationen eine besonders einfache Form annehmen und für das Gitter und den reziproken Raum die gleiche numerische Routine zur Symmetrisierung benutzt werden kann.

Bei der numerischen Symmetrisierung wird zunächst der Mittelwert aus der rechten Seite von (2.32d) bzw. (2.33e) und den Ausgangsmatrixelementen $G_{nn',lm,l'm'}$ bzw. $S_{lm,l'm'}(\mathbf{q})$ gebildet. Danach werden die so gemittelten Matrizen durch Überlagerung im Verhältnis 50:50 mit den zu ihnen hermiteschen Matrizen ein zweites Mal gemittelt, wonach auch die Beziehungen (2.32a) bzw. (2.33a) numerisch bestmöglich erfüllt sind. Die dritte Symmetrisierung besteht in der Mittelung über alle Rotationen nach (2.32c) bzw. (2.33c), welche $\mathbf{x}_{nn'}$ bzw. \mathbf{q} in sich selbst *oder* das Negative überführen, was nach (2.32b) bzw. (2.33b) die Matrixelemente invariant lassen muss.

Die Iteration wird jeweils abgebrochen, sobald nach einem Iterationsschritt gleichzeitig die

beiden Abbruchbedingungen

$$\max_{\substack{l'l' \geq 2 \\ mm'}} \left| (\tilde{h}_{nn',lm,l'm'}^\circ)^{(\nu+1)} \right| \leq 10^{-12} \max_{\substack{n \neq n' \\ lm, l'm'}} \left| (g_{nn',lm,l'm'})^{(\nu)} \right|, \quad (3.15a)$$

$$\frac{\sqrt{\sum_{|\mathbf{x}_{nn'}| < d; lm, l'm'} \left| (c_{nn',lm,l'm'})^{(\nu+1)} - (c_{nn',lm,l'm'})^{(\nu)} \right|^2}}{2 \sum_{|\mathbf{x}_{nn'}| < d; lm, l'm'}} \leq 10^{-12} \alpha \max_{\substack{|\mathbf{x}_{nn'}| < d \\ lm, l'm'}} \left| (c_{nn',lm,l'm'})^{(\nu)} \right| \quad (3.15b)$$

erfüllt sind. Bei der ersten Bedingung wird das Betragsmaximum aller Matrixelemente des für Rechenzwecke, aber physikalisch nicht definierten Selbstanteils der vorläufigen totalen Korrelationsfunktion mit dem Betragsmaximum der Matrixelemente der endgültigen Paarkorrelationsfunktion einer Ordnung vorher verglichen, welches aus allen Matrizen zu reduzierten Vektoren außer $n = n'$ ermittelt wird. Diese Bedingung garantiert die Einhaltung der Nebenbedingung $\mathbf{h}_{nn}^\circ = \mathbf{0}$ bei der endgültig konvergierten Lösung⁸. Kann sie im Laufe der Iteration nicht erreicht werden, wird angenommen, dass für das gewählte System die OZ/PY-Gleichungen keine Fixpunktlösung haben. Die Gleichungen werden dann als divergent bezeichnet. Physikalisch wird dabei, trotz anfänglich konvergierender Iteration, nach einer bestimmten Zahl von Schritten die totale Korrelationsfunktion so langreichweitig, dass sie die Iteration destabilisiert. Weder Systemvergrößerungen durch eine feinere Aufteilung der 1.BZ noch andere Iterationsalgorithmen als der beschriebene brachten in diesen Fällen Konvergenz. Bei der zweiten Bedingung ist die Wurzel einer Summe von quadrierten Differenzen komplexer Matrixelemente zu sukzessiven Näherungen der direkten Korrelationsfunktion zu nehmen und danach zu mitteln. Die Summation läuft in Zähler und Nenner über alle Matrixelemente mit $0 \leq l, l' \leq l_{\max}$. Man kann sich dabei auf reduzierte Gitterplatzpaare mit $|\mathbf{x}_{nn'}| < d$ beschränken, da für $|\mathbf{x}_{nn'}| \geq d$ die direkte Korrelationsfunktion verschwindet. Rechts ist ein kleiner Bruchteil des Absolutmaximums aller Matrixelemente der direkten Korrelationsfunktion zu nehmen.

Für die weniger dichten HER-Systeme genügt ein Mischungsparameter $\alpha = 0.1$, um schnelle Konvergenz zu bekommen. Bei den dichtesten Systemen funktioniert die Mischung mit $\alpha = 0.1$ nicht mehr, und α wurde bis auf 0.02 verkleinert. Gleichzeitig musste ein siebter Einzelschritt eingefügt werden, der aus dem Mischen der neuen endgültigen totalen Korrelationsfunktion unter die alte zu einem Bruchteil α besteht. Eine weitere Verkleinerung von α hat i.d.R. keinen nennenswerten Schritt zu dichteren HER-Systemen mehr gebracht. Mit $\alpha = 0.02$ und dem zusätzlichen siebten Einzelschritt wurden die OZ/PY-Konvergenzgrenzen in Abb. 3.3 ermittelt. Ein interessanter Aspekt dieser Iterationen ist, dass die Implementierung von (3.13b) zur Berechnung des Selbstanteils der direkten Korrelationsfunktion bei jedem Iterationsschritt viel zeitintensiver als der oben angegebene

⁸Man mache sich nochmals klar, dass man für die Fouriertransformation der totalen Korrelationsfunktion bei $n = n'$ Werte geben muss, die als Nebenbedingung einzuhalten sind. Sie sind physikalisch ohne Bedeutung. Zwar können sie in den Gleichungen explizit vorkommen und ihre Form beeinflussen, allerdings nur in Kombinationen, bei denen in Wirklichkeit keine Abhängigkeit von diesen Werten besteht. Man hat es also mit einer Art Eichtransformation zu tun.

Algorithmus ist, jedoch stets zu einem divergierenden Verfahren führt. Hat man allerdings erst einmal Konvergenz nach dem hier beschriebenen Verfahren erreicht, kann leicht nachgeprüft werden, dass auch (3.13b) erfüllt ist. Weitere Details zur numerischen Lösung der OZ/PY-Gleichungen stehen im folgenden Unterkapitel, die Ergebnisse kommen in Kap. 3.5.

3.4 Zustandsdiagramm von HER auf einem sc-Gitter

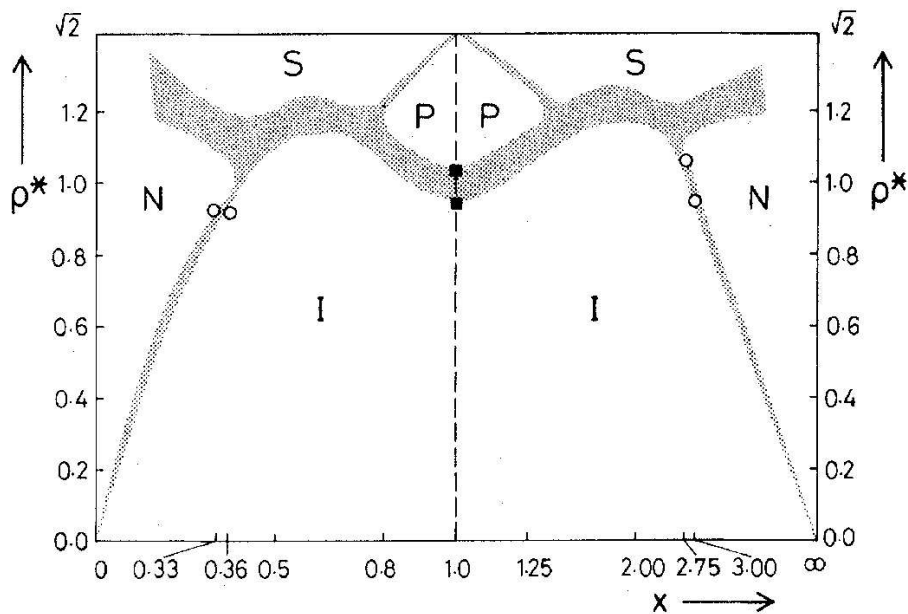


Abbildung 3.2: Mit MC ermitteltes Phasendiagramm von HER, die sich frei bewegen können. Es bedeuten: I - isotrope Flüssigkeit, N - nematische Flüssigkeit, P - ungeordneter Teilchenkristall (UMK), S - geordneter Teilchenkristall. Das Aspektverhältnis ist $X = \frac{a}{b}$, die reduzierte Dichte ρ^* ist die Teilchenzahldichte ρ multipliziert mit ab^2 . Für $X > 1$ haben wir prolate Ellipsoide, für $X < 1$ oblate Ellipsoide und bei $X = 1$ Kugeln. Aus [37]. In [38] findet sich dasselbe, leicht verbesserte Phasendiagramm, allerdings in sehr schlechter Abbildungsqualität.

Wir wollen zunächst eine Übersicht darüber geben, welche Phasen bei HER auftreten können, die nicht auf Gitterplätzen fixiert sind. Abb. 3.2 zeigt dazu ein durch MC-Simulationen ermitteltes Phasendiagramm [37, 38], welches in Abhängigkeit von Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ und reduzierter Dichte $\rho^* = \rho ab^2$ die jeweils stabile Gleichgewichtsphase zeigt⁹. In diesen Arbeiten sind auch die Isothermen des HER-Systems zu finden. Koexistenzgebiete

⁹Für die kristallinen HER-Phasen mit $X \neq 1$ wurden die Äquilibrierungsläufe aus rhomboedrischen Strukturen gestartet, die als entlang der [1,1,1]-Richtung um X gestreckte fcc-Anordnung harter Kugeln der gewünschten Packungsdichte entstehen. Dafür ist $\rho^* = \sqrt{2}$ die dichteste Packung, denn in ei-

sind in Abb. 3.2 grau unterlegt. Sie wurden ermittelt, indem zuerst die freien Energien der einzelnen Phasen und daraus dann Gebiete gleichen chemischen Potentials und Drucks zweier Phasen bestimmt wurden. Man erkennt, dass es eine isotrope (I) sowie eine nematische (N) flüssige Phase gibt. Daneben existieren als feste, translationsgeordnete Phasen ein plastischer (P) sowie ein geordneter (S) Teilchenkristall, wobei der plastische Kristall lediglich für Aspektverhältnisse zwischen etwa 0.8 und 1.25 stabil ist. Bei $X = 1$ (Kugeln) gibt es als kristalline Phase trivialerweise nur den plastischen Kristall. In den Grenzfällen $X \rightarrow 0$ und $X \rightarrow \infty$ (unendlich flache Scheiben und unendlich dünne Nadeln) findet der Übergang isotrope-nematische Flüssigkeit bei verschwindender Packungsdichte statt. Dort ist der Verlauf der Phasengrenze sogar exakt bekannt (siehe [37, 38] und die dort zitierten Arbeiten). Der flüssig-fest-Phasenübergang harter Kugeln hingegen wird in [73] anhand von MC-Ergebnissen diskutiert: Bei einer Packung von 0.667 in Einheiten der dichtesten Kugelpackung beginnt die Bildung der kristallinen Phase, bei 0.736 ist sie abgeschlossen.

Bemerkenswert ist die fast perfekte Symmetrie bezüglich $X \leftrightarrow \frac{1}{X}$. Für kleine Drücke kann man sie anhand der Gleichheit der zweiten Virialkoeffizienten verstehen, die unter dieser Vertauschung invariant sind (siehe hierzu auch [35]). Für höhere Drücke, vor allem in den festen Phasen, ist die bestehende Symmetrie jedoch überraschend und kann höchstens näherungsweise gelten. Bei den HER auf einem sc-Gitter ist eine solche Symmetrie, wie wir gleich sehen werden, nicht einmal näherungsweise vorhanden.

Interessant ist, wie in [37, 38] Orientierungsordnung und -unordnung identifiziert wurde. Hierzu wurde $g_2(\mathbf{r}_{ij}) := \langle P_2(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j) \rangle$ verfolgt, wobei \mathbf{u}_i und \mathbf{u}_j Orientierungsvektoren von HER bedeuten und $P_2(\cos \theta)$ das zweite Legendre-Polynom ist, also i.W. $Y_{20}(\theta)$. $g_2(\mathbf{r}_{ij})$ ist eine Orientierungsdichte-Korrelationsfunktion vor Mittelwerten, also keine Dichtefluktuations-Korrelation. Somit muss sie für $|\mathbf{r}_{ij}| \rightarrow \infty$ gegen $\langle P_2 \rangle^2$ streben. Ist $\langle P_2 \rangle = 0$, so dass man einen Abfall von $g_2(\mathbf{r}_{ij})$ auf 0 beobachtet, wird davon ausgegangen, dass eine ungeordnete Phase vorliegt und umgekehrt. Wirklich sicher ist bei Anwendung dieses Kriteriums im allgemeinen Fall allerdings nur, dass keine isotrope Flüssigkeit vorliegt, wenn $\langle P_2 \rangle \neq 0$ ist. An den Grenzen zwischen den geordneten und ungeordneten kristallinen Phasen verschwindet $\langle P_2 \rangle$ von oben kommend kontinuierlich, so dass es sich um einen Phasenübergang höherer oder schwach erster Ordnung handelt.

Kommen wir zu HER auf einem sc-Gitter. Für dieses System zeigt Abb. 3.3 das Zustandsdiagramm. Die darin enthaltene, durchgezogene Kurve mit Spitze bei $X = 1$ stellt die Grenze dar, unterhalb derer die HER nicht mehr wechselwirken und damit die Physik trivial ist, da es sich um freie Rotatoren handelt. Die beiden Kurventeile haben die Gleichungen ($b = L, 0 \leq a \leq L$) für $X \leq 1$ sowie ($a = L, 0 \leq b \leq L$) für $X \geq 1$, mit der Gitterkonstante L . Die obere Kurve mit ihren vielen bogenförmigen Abschnitten stellt für jedes X die numerisch bestimmte dichteste Packung paralleler Ellipsoide dar und damit die obere Grenze für Gleichgewichts-Phasenübergänge von ungeordneten zu geordneten Pha-

ner fcc-Einheitszelle der Kantenlänge L sind 4 Teilchen (ρ hat den Wert $4L^{-3}$) und die dichteste Kugelpackung wird durch Kugeln mit Durchmesser $L/\sqrt{2}$ gebildet. Die Unterschiede der freien Energien zwischen verschiedenen kristallinen Strukturen sind vermutlich klein, was die Einschränkung der Untersuchungen auf Gleichgewichtsphasen rechtfertigt, die sich aus den rhomboedrischen Strukturen während der Äquilibration entwickeln [38].

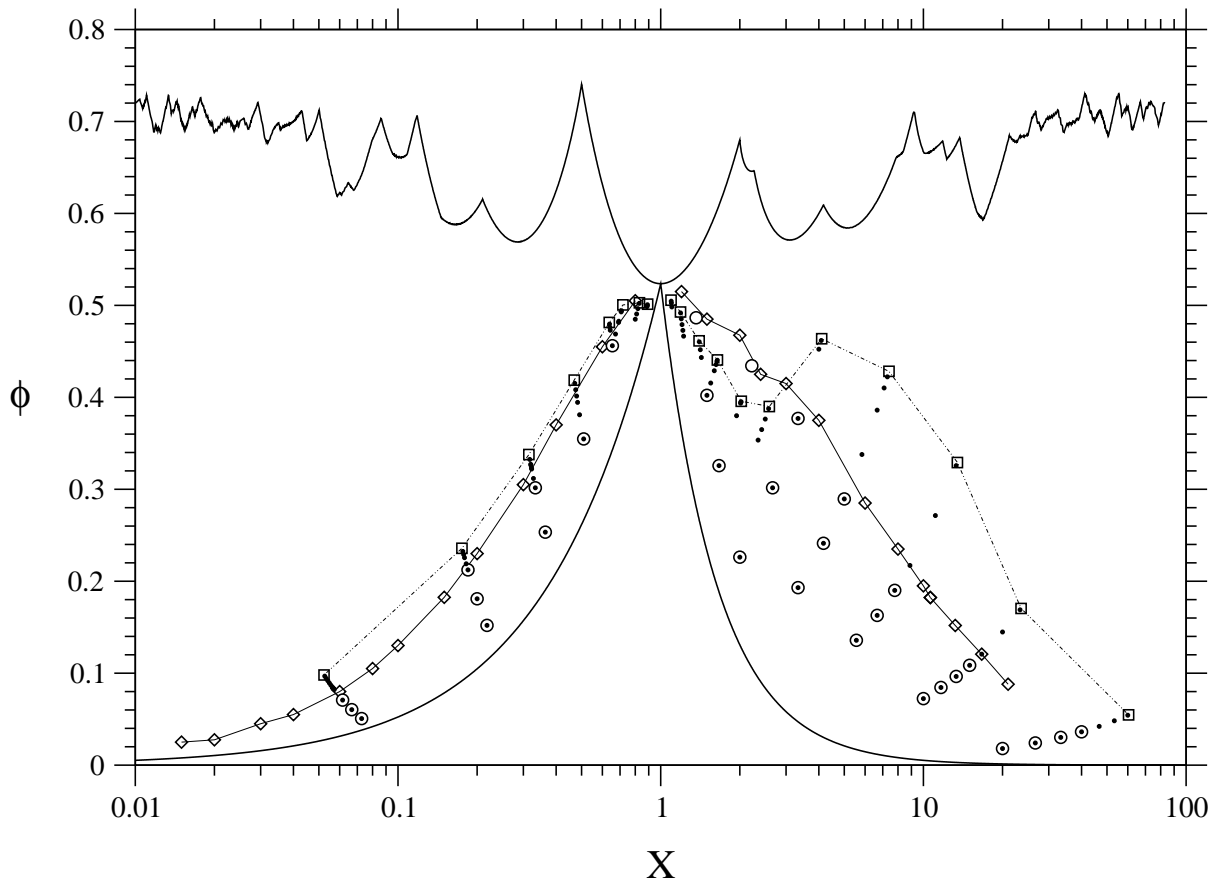


Abbildung 3.3: Zustandsdiagramm von HER auf einem sc-Gitter. Auf der Rechtsachse ist das logarithmische Aspektverhältnis $X = \frac{a}{b}$ und auf der Hochachse die Packungsdichte $\phi = \frac{\pi}{6L^3} ab^2$ aufgetragen, wobei L die Gitterkonstante ist. Die durchgezogene Kurve mit Spitze bei $X = 1$ (Kugelform) kennzeichnet die Grenze, unterhalb der die HER freie Rotatoren darstellen, während die obere Kurve mit vielen Bögen für jedes X die dichteste Packung paralleler HER wiedergibt. Die beiden dünn durchgezogenen Linien, die die Diamanten verbinden, sind die MC-Phasengrenzen zwischen geordneten und ungeordneten Teilchenkristallen. Die gestrichpunkteten Linien mit den Quadraten sind die Grenzen der Lösbarkeit der OZ/PY-Gleichungen. Im Haupttext wird einiges zu den Fehlerbalken dieser Linien gesagt. Weiterhin sind als offene Kreise die 31 Wertepaare (X, ϕ) diesseits der MC-Phasengrenzen gekennzeichnet, bei denen MC-Simulationen in der ungeordneten, kubischen Phase durchgeführt wurden. Die rund 100, teils ununterscheidbar dicht liegenden fetten schwarzen Punkte zeigen die Paare (X, ϕ) , bei denen OZ/PY-Resultate vorliegen. Die unkonventionelle Anordnung der Punkte wird durch Variation von a bei konstantem b oder umgekehrt bedingt. Jenseits der OZ/PY-Konvergenzgrenze gibt es per Definition keine OZ/PY-Ergebnisse kubischer Symmetrie. Bis auf die beiden Paare $(X, \phi) \approx (1.36, 0.487)$ und $(X, \phi) \approx (2.22, 0.434)$ liegen von allen MC-Systemen auch OZ/PY-Ergebnisse vor, so dass ein direkter Vergleich möglich ist.

sen paralleler Ellipsoide. Diese Kurve soll lediglich als Vorstellungshilfe dienen, wo parallele Ellipsoide „dicht“ packen und sich nicht mehr bewegen können. Für die in dieser Arbeit untersuchte Physik hat sie keine tiefer gehende Bedeutung.

Sehr auffällig sind jedoch die Maxima bei den dichtesten Packungen paralleler HER. Sie gehören zu bezüglich X lokalen dichtesten Packungen. Die ersten Maxima links und rechts von $X = 1$ sind bei $X = 2$ und $X = \frac{1}{2}$. Dabei sind die Achsenlängen bei $X = 2$ (prolate HER) $a = \sqrt{3}L$ und $b = \frac{1}{2}\sqrt{3}L$. Die Ellipsoide packen hier mit einer Dichte von $\frac{\pi}{8}\sqrt{3} \approx 0.680$, was der dichtesten Kugelpackung eines bcc-Gitters entspricht, und sind mit Berührungskontakt entlang einer dreizähligen Richtung orientiert. Beim Maximum bei $X = \frac{1}{2}$ (oblate HER) mit $a = \frac{1}{2}\sqrt{2}L$ und $b = \sqrt{2}L$ hingegen berühren sich Ellipsoide, die nächste Nachbarn sind, obgleich sie auch hier in eine dreizählige Richtung zeigen, und packen dabei so dicht wie bei einer dichtesten fcc- bzw. hcp-Kugelpackung, i.e. $\phi = \frac{\pi}{6}\sqrt{2} \approx 0.740$. Nun entsteht das sc-Gitter durch Streckung eines bcc-Gitters um den Faktor 2 oder durch Stauchung eines fcc-Gitters mit demselben Faktor, beidesmal entlang einer dreizähligen Richtung, und in der Tat entstehen die dichtesten Packungen bei $X = 2$ bzw. $X = \frac{1}{2}$ als affine lineare Abbildungen von dichtesten bcc- bzw. fcc-Kugelpackungen¹⁰. Mittlerweile weiß man, dass sogar die Packungsdichte der dichtesten fcc- bzw. hcp-Kugelpackungen übertroffen werden kann, wenn man HER in mindestens zwei verschiedenen Orientierungen benutzt [42]. Daher bleibt zu vermuten, dass auch bei einem sc-Gitter noch dichtere Packungen existieren als es die Kurve dichtester Packung paralleler HER in Abb. 3.3 angibt. Die dichteste sc-Packung harter Kugeln ist $\frac{\pi}{6} \approx 0.524$.

Die dünn durchgezogenen Linien, die die Diamanten verbinden, sind die Phasengrenzen für die durch MC-Simulationen ermittelten Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge. Wie jeweils die ungeordnete, O_h -symmetrische Phase identifiziert wurde, wird in Kap. 2.5 besprochen. Die geordneten Phasen wurden nicht genauer charakterisiert. Die gezeigten Phasengrenzen bestehen aus deutlich mehr Punkten als MC-Läufe in der näheren Umgebung gestartet wurden, welche in Abb. 3.3 für die ungeordnete Phase durch offene Kreise gekennzeichnet sind. Die zusätzlichen Punkte wurden im Rahmen reiner Äquilibrierungs-Teilläufe, startend aus Konfigurationen mit parallelen HER, durch Untersuchung des Verhaltens des nematischen Ordnungsparameters S (\rightarrow Kap. 2.5) gewonnen. Ist der Mittelwert von S , nachdem das System aus der parallelen Phase schon gut relaxiert und äquilibriert

¹⁰**1.** Die primitiven Vektoren des bcc-Gitters, aus denen alle Gittervektoren durch ganzzahlige Linearkombination entstehen, sind in Einheiten der bcc-Gitterkonstante $(-1/2, 1/2, 1/2)^T$ und zyklisch. Diese gehen bei Streckung um den Faktor 2 entlang $[1, 1, 1]$ in die drei orthogonalen Vektoren $(-1/3, 2/3, 2/3)^T$ und zyklisch über. Letztere sind $2/\sqrt{3}$ mal so lang wie die alten Vektoren und definieren die Gitterkonstante L des dadurch entstehenden sc-Gitters. Diese ist gleich der bcc-Gitterkonstante, da die Ausgangsvektoren $\sqrt{3}/2$ bcc-Gitterkonstanten lang sind. Die dichteste bcc-Kugelpackung besteht aus Kugeln mit Berührungskontakt entlang der dreizähligen Richtungen und Durchmesser $\sqrt{3}/2$ bcc-Gitterkonstanten. Er wird bei der Streckung zur HER-Achse $b = \sqrt{3}/2 L$. **2.** Die primitiven fcc-Vektoren sind $(0, 1/2, 1/2)^T$ und zyklisch. Bei Stauchung mit Faktor 2 entlang $[1, 1, 1]$ gehen sie in die orthogonalen Vektoren $(-1/6, 1/3, 1/3)^T$ und zyklisch über. Erstere haben die Länge $\sqrt{2}/2$ fcc-Gitterkonstanten und sind $\sqrt{2}$ mal so lang wie Letztere. Damit ist die Konstante L des neu entstandenen sc-Gitters halb so groß wie die fcc-Konstante des Ausgangsgitters. Kugeln auf dem fcc-Gitter haben den maximalen Durchmesser $\sqrt{2}/2$ fcc-Gitterkonstanten, was zur b -Achse $\sqrt{2}L$ bei der dichtesten HER-Packung führt.

ist, größer als etwa 0.1, wird von einer geordneten Phase ausgegangen. Ist $\langle S \rangle$ dagegen in der Größe von 0.04 oder darunter, haben wir die ungeordnete Phase vorliegen. Die Erfahrung zeigt, dass schon dieses Kriterium alleine in den meisten Fällen zur korrekten Entscheidung führt, welche Phase vorliegt, im Einklang mit den anderen Kriterien zur Identifizierung der ungeordneten Phase. Die Fehler der gezeigten MC-Phasengrenzen sind dadurch üblicherweise nur $\Delta\phi = \pm 0.005$. Das ist viel weniger als bei der Festlegung dieser Grenzen allein durch die Verteilung voller MC-Läufe. Lediglich für prolate HER mit sehr großem Aspektverhältnis (ab etwa $X = 10$) ist diese Methode problematisch, da hier starke Fluktuationen eine genaue Festlegung der Phasengrenze mit dem benutzten einfachen MC-Algorithmus verhindern. Entsprechend größer sind die Fehlerbalken für $X \gtrsim 10$.

Für nicht allzu große Aspektverhältnisse, etwa für $X \lesssim 2$, lässt sich neben der Relaxation von der parallelen Anfangskonfiguration in die ungeordnete Phase, wenn man sich unterhalb der Phasengrenze befindet, auch der umgekehrte Prozess beobachten, i.e. die Ausbildung einer partiellen nematischen Ordnung, wenn man durch gleichmäßiges Aufblähen der HER eine unterkühlte ungeordnete Konfiguration oberhalb der Phasengrenze erzeugt und dann äquilibriert¹¹. Dabei tritt eine kleine, aber merkliche Hysterese auf. Zusammen mit der Tatsache, dass der Mittelwert $\langle S \rangle$ bei Annäherung an die Phasengrenze von oben scheinbar stetig verschwindet und die bei den MC-Läufen gemessenen statischen Strukturfaktoren in der Nähe der Phasengrenze keine Anzeichen einer Divergenz zeigen, kann man daraus schließen, dass ein Phasenübergang schwach erster Ordnung vorliegt. Es sei betont, dass es nicht Ziel der MC-Simulationen war, die Ordnung dieses Phasenübergangs zu bestimmen und die Phasengrenzen mittels verfeinerter Methoden exakt festzulegen.

Die dünnen, gestrichpunkteten Linien mit offenen Quadraten in Abb. 3.3 zeigen, wo sich das im vorigen Unterkapitel beschriebene numerische Lösungsverfahren für die OZ/PY-Gleichungen von konvergent zu divergent ändert und damit instabil wird, und zwar bei einem Mischungsparameter $\alpha = 0.02$ (\rightarrow Kap. 3.3) in Kombination mit $32 \times 32 \times 32$ \mathbf{q} -Vektoren, $l_{\max} = 4$ und bei gleichzeitiger Mischung der neuen totalen Korrelationsfunktion unter die alte ebenfalls mit dem Bruchteil α . Hier hat sich $\alpha = 0.02$ als recht gute Wahl insofern erwiesen, als eine weitere Verkleinerung die Konvergenzgrenzen nicht mehr zu höheren Packungsdichten treibt, andererseits merklich höhere Dichten als z.B. mit $\alpha = 0.05$ erreicht werden können. Dies ist naturgemäß mit einem deutlich mehr als linear ansteigenden Rechenaufwand verbunden. Auch eine feinere \mathbf{q} -Aufteilung und damit der Übergang zu einer größeren periodischen Länge im Gitterraum bringt im Rahmen der numerischen Möglichkeiten keine Änderung dieser Grenze zu höheren Dichten: Wenn das Verfahren für ein bestimmtes Paar (X, ϕ) divergent ist, kann man oft anhand der Zwischenergebnisse verfolgen, dass die Korrelationslängen ab einem bestimmten Punkt der Iteration mit der periodischen Länge im Gitterraum vergleichbar sind und z.B. ihre Verdopplung keinen Effekt auf das Konvergenzverhalten haben kann. Das zeigt sich auch an den Ergebnissen für die TS, die in Kap. 3.5 präsentiert werden: Bewegt man sich auf die Konvergenzgrenzen zu,

¹¹Beim Unterkühlen muss dabei oft mit der Zwangsbedingung gearbeitet werden, dass nur solche Moves erlaubt sind, die zu keinem Wert von S über einem vorgegebenen kleinen Wert führen, um vorzeitiges Ordnen der Teilchen zu verhindern.

beginnen manche Maxima der statischen TS in der Zonenmitte oder am Zonenrand, die genügend weit von diesen Grenzen entfernt lediglich von der Größenordnung 1 sind, immer schmaler zu werden und zu divergieren, was die Tendenz zur Ausbildung mittel- bis langreichweitiger Ordnungen und damit die Annäherung an eine durch die OZ/PY-Instabilität gegebene Phasengrenze anzeigt.

Bei großen Aspektverhältnissen $X \gtrsim 20$ kommt es auch vor, dass die OZ/PY-Theorie zwar eine Fixpunktlösung liefert, diese aber die notwendige Eigenschaft der Positivität aller Diagonalelemente $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q})$ verletzt. Das ist in der Konvergenzgrenze von Abb. 3.3 bereits berücksichtigt, die für diese X die Grenze wiedergibt, ab der bei den OZ/PY-Lösungen negative Diagonalglieder auftreten. Deutlich auffällig ist auch die Einbuchtung der Konvergenzgrenze für $1 \lesssim X \lesssim 4$, für die es bisher keine Erklärung gibt. Die OZ/PY-Strukturfaktoren für $2 \lesssim X \lesssim 4$ zeigen einige Besonderheiten, auf die wir bei der Besprechung der entsprechenden Bilder eingehen, ohne ihren genauen Einfluss auf die in Abb. 3.3 gezeigte Kurvenform und ihre physikalische Relevanz beurteilen zu können.

Die Fehlertoleranzen der gezeigten OZ/PY-Konvergenzgrenzen zu $l_{\max} = 4$, $\alpha = 0.02$ und $32 \times 32 \times 32$ Gitterplätzen sind gegeben durch die Abstände der Datenpunkte auf diesen Grenzen (Quadrate) von den jeweils am nächsten liegenden fetten Punkte, welche vorliegende OZ/PY-Ergebnisse kennzeichnen. Die Fehler sind damit so klein, dass sie in Abb. 3.3 praktisch nicht zu erkennen wären. Wie sich die Konvergenzgrenzen bei einer anderen Wahl von l_{\max} ändern, wurde nicht systematisch untersucht, jedoch bleibt anzunehmen, dass sie sich für zunehmendes l_{\max} nur schwach verschieben, da die wenigen vorliegenden OZ/PY-Ergebnisse für $l_{\max} = 6$ praktisch identisch zu denen für $l_{\max} = 4$ sind (siehe hierzu als Beispiel die Abbildungen 3.15-3.17). Außer bei $(X, \phi) \approx (1.36, 0.487)$ und $(X, \phi) \approx (2.22, 0.434)$ jenseits der OZ/PY-Konvergenzgrenze liegt zu jedem MC-simulierten System auch die OZ/PY-Lösung vor, so dass ein direkter Vergleich möglich ist.

Die statischen TS zeigen eine Fülle von Variationen und können grob nach bestimmten Bereichen von a und b klassifiziert werden, worauf im folgenden Unterkapitel genauer eingegangen wird. Die Verläufe der NEP und NNEP (4.18) in unmittelbarer Nähe des MCT-Glasübergangs weisen eine geringere Vielfalt auf, wie wir in Kap. 4.4 sehen werden. Erst, wenn man sich etwas tiefer ins Glas begibt, nimmt die Vielfalt der NNEP-Verläufe zu. Oft verschwinden markante Peaks, die bei den statischen TS vorhanden sind, im Glasübergang völlig. Die zugehörigen Moden zerfallen also auf langen Zeitskalen.

3.5 OZ/PY- und MC-Strukturfaktoren von HER auf einem sc-Gitter: Ergebnisse, Diskussion, Ausblick

Wir kommen nun zu den Ergebnissen der OZ/PY-Theorie, teilweise im Vergleich mit den MC-Ergebnissen. Wir haben explizit untersucht und zeigen lediglich Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion, die im Gitterraum bei Paarvektoren entlang der hochsymmetrischen Richtungen $[0, 0, 1]$, $[0, 1, 1]$ und $[1, 1, 1]$ (vier-, zwei- und dreizählig) liegen, sowie TS, welche im reziproken Raum entlang denselben, durch das reziproke Gitter definier-

ten Richtungen liegen und ebenfalls hochsymmetrisch vier-, zwei- und dreizählig sind¹². Diese Korrelatoren unterliegen den speziellen Symmetriebeziehungen (2.34)-(2.36). Da wir uns bei der OZ/PY-Theorie für HER mit Schwerpunkten auf einem sc-Gitter nur um gg-Matrixelemente kümmern müssen, wie in Kap. 3.3 erläutert, besagen diese Relationen, dass alle Matrixelemente dann reell sind, wenn $m = m'$ ist. Da wir uns zusätzlich auf die Diagonalelemente zu $l = l' = 2$, $m = m' = 0, 1, 2$ sowie $l = l' = 4$, $m = m' = 0, 1, 2, 3, 4$ (hiervon nur zwei Beispiele) und die Nichtdiagonalelemente zu $l = 2$, $l' = 4$, $m = m' = 0, 1, 2$ beschränken, haben wir es durchweg mit reellen Korrelatoren zu tun, und bei den Diagonaleinträgen $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q})$ wissen wir sogar, dass diese positiv sein müssen. Dahingehend sind alle OZ/PY-Ergebnisse getestet. Die genannten Matrixelemente sind nach (2.32d) bzw. (2.33e) symmetrisch unter der Vertauschung $m = m' \longleftrightarrow -m = -m'$. Zusätzlich gilt nach (2.32e) bzw. (2.33a) $G_{nn',2m,4m} = G_{nn',4m,2m}$ sowie $S_{2m,4m}(\mathbf{q}) = S_{4m,2m}(\mathbf{q})$.

Die Schaubilder sind wie folgt aufgebaut. Jede Darstellung besteht aus zwei Tableaus, von denen das linke zur DD-Korrelationsfunktion auf dem Gitter und das rechte zu den TS im reziproken Raum gehört. Jedes Tableau besteht aus drei Einzelspalten zu je drei oder fünf übereinander angeordneten Einzelbildern. Die Spalten gehören zu den drei verschiedenen hochsymmetrischen Richtungen, von links nach rechts zur vier-, zwei- und dreizähligen Richtung. Die übereinander in jeder Spalte angeordneten Bilder gehören zu verschiedenen, nach oben größer werdenden m -Werten, beginnend bei $m = m' = 0$. Fünf Einzelbilder übereinander treten somit lediglich bei Schaubildern zu $l = l' = 4$ auf.

Bei den TS im rechten Tableau ist in jedem Einzelbild nochmals der zugehörige Wert von $lm, l'm'$ enthalten. Die drei bzw. fünf Hochachseneinteilungen am linken Rand dieses Tableaus beziehen sich jeweils auf eine ganze Zeile. Zu beachten ist, dass die Achsenabschnitte i.d.R. von Zeile zu Zeile variieren, um die Kurven möglichst raumnutzend darstellen zu können. Am unteren Rand des Tableaus sind für jede Spalte zwei oder drei \mathbf{q} -Vektoren in Zeilenschreibweise angegeben, die den Ort im reziproken Raum festlegen. Die Vektoren sind in Einheiten von $\frac{\pi}{L}$, und jedes Einzelbild reicht von der Zonenmitte bis zum Zonenrand *in* der jeweiligen reziproken Richtung. Wandert man daher durch ein Bild aus der linken Spalte des rechten Tableaus (vierzählige Richtung), so legt man im reziproken Raum eine kleinere Strecke zurück als bei den Bildern in den anderen beiden Spalten. OZ/PY-Ergebnisse sind durchgezogene, MC-Strukturfaktoren gepunktete Kurven. Alle Kurven bauen auf diskreten Stützstellen auf und sind mit kubischen Splines interpoliert, die in der Zonenmitte und den Rändern verschwindende Ableitungen haben (siehe hierzu Kap. 2.4).

Etwas komplizierter sind die Einzelbilder mit DD-Korrelationsfunktions-Matrixelementen. Hier enthält jedes Einzelbild einen separaten Bereich für positive und negative Werte von $G_{nn',lm,l'm'} \equiv G_{xyz,lm,l'm'}$. Die logarithmische Auftragung ist so gestaltet, dass abnehmende Korrelationen zur Bildmitte in vertikaler Richtung wandernde Datenpunkte bewirken. So hat man i.d.R. mit zunehmendem Abstand vom Ursprung einen immer enger werdenden Schlauch, der die Punkte einschließt. Auch diese Bilder enthalten jeweils die

¹²Zur Veranschaulichung siehe Abb. A.1. Die hier benutzte Schreibweise kennzeichnet spezielle Richtungen, die wegen der tensoriellen Transformation der Korrelatoren nicht ohne weiteres gegen andere, ebenfalls existente symmetrieäquivalente vier-, zwei- bzw. dreizählige Richtungen ausgetauscht werden dürfen.

relevanten Werte $lm, l'm'$, zusätzlich zu den „Vektoren“ $00n, 0nn$ bzw. nnn , die die Gitterrichtung angeben. Den jeweiligen absoluten Gittervektor findet man, wenn man die unter jeder Spalte angegebenen n -Werte einsetzt. Diese haben wir prinzipiell bei $n = 8$ abgeschnitten, obgleich man z.B. bei einem $32 \times 32 \times 32$ Systems, wie bei den OZ/PY-Rechnungen zugrunde gelegt, bis zu $n = 16$ gehen könnte. Der Wert $n = 8$ ist jedoch der Maximalwert für die meisten MC-Ergebnisse. Die OZ/PY-Datenpunkte sind als fette Punkte dargestellt, die zur besseren Lesbarkeit noch durch gestrichelte Linien verbunden sind. Die MC-Ergebnisse sind offene Quadrate. Man beachte die Fehlertoleranzen bei dem MC-Datenpunkten. Sie sind grob in der Größenordnung 10^{-4} , was man auch an den Schaubildern erkennt, in denen die Punkte meist ab diesem Absolutwert ihre „Korrelationen“ verlieren. Man beachte, dass auch bei diesen Bildern ein Schritt $\Delta n = \pm 1$ unterschiedlichen Distanzen auf dem Gitter entspricht, nämlich $L, \sqrt{2}L$ oder $\sqrt{3}L$ für $\Delta n = \pm 1$ in der vier-, zwei- und dreizähligen Gitterrichtung.

Oblate HER

Wir starten mit sehr flachen, oblaten Ellipsoiden. Abb. 3.4 zeigt die $(l = l' = 2)$ -Matrixelemente der tensoriellen DD-Korrelationsfunktion und der statischen TS für $a = 0.08L$, $b = 1.3L$ und $(X, \phi) \approx (0.0615, 0.0708)$. Wir sehen, dass das Verhalten der Korrelatoren im Gitterraum i.W. zwei unterschiedliche Ausprägungen aufweist: Einen monotonen, fast perfekten exponentiellen Abfall aller Korrelatoren mit $m = m' \geq 1$ und der $(m = m' = 0)$ -Korrelatoren entlang der dreizähligen Gitterrichtung sowie eine fast perfekte Oszillation der Matrixelemente zu $m = m' = 0$ entlang der vierzähligen Gitterrichtung für alle n . Die Einhüllende der Oszillation fällt ebenfalls exponentiell, aber mit einer Korrelationslänge von fast einer Gitterkonstante merklich schwächer als die anderen Korrelatoren ab¹³. Außerdem fallen die Korrelatoren zu ungeradem $m = m'$ hier merklich schneller ab als ihre Partnerkorrelatoren mit $m = m'$ gerade (ein Gegenbeispiel zeigt Abb. 3.8; bei der Besprechung der prolaten HER gehen wir auf diesen Punkt genauer ein). Wir finden beim $(m = m' = 0)$ -Korrelator in der zweizähligen Richtung eine einzelne Oszillation, die ab $n = 2$ in den exponentiellen Abfall mündet. Diese Verhaltensmuster spiegeln sich in verschieden breiten Maxima der zugehörigen statischen TS bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ (für $m = m' \geq 1 \longleftrightarrow$ exponentieller, monotoner Abfall) bzw. am Zonenrand (für $m = m' = 0$ in allen drei reziproken Richtungen \longleftrightarrow oszillatorischer Abfall, z.B. mit der Periode $2L$ in vierzähliger Gitterrichtung) wider, die jeweils das Geschehen dominieren. Man beachte außerdem die fast perfekte Übereinstimmung der OZ/PY-Resultate mit den MC-Ergebnissen im Gitterraum, wo Letztere nicht schon unter ihre Fehlerschranke von etwa 10^{-4} gefallen sind, sowie die Übereinstimmung der Ergebnisse im reziproken Raum, was zeigt, dass die OZ/PY-Theorie in diesem Bereich des Phasendiagramms sehr verlässliche Resultate liefert. Viele MC-Datenpunkte reproduzieren die OZ/PY-Ergebnisse überraschenderweise sogar dann noch, wenn ihre Fehlerschranke bereits deutlich unterschritten ist.

¹³Wegen der unterschiedlichen Schrittweiten auf dem Gitter können nur Korrelationslängen der Ergebnisse aus einer Spalte, also entlang einer Richtung unmittelbar verglichen werden. Zur Ermittlung der Korrelationslängen dürfen die Selbstkorrelatoren $n = 0$ mit ihrer Sonderstellung nicht einbezogen werden.

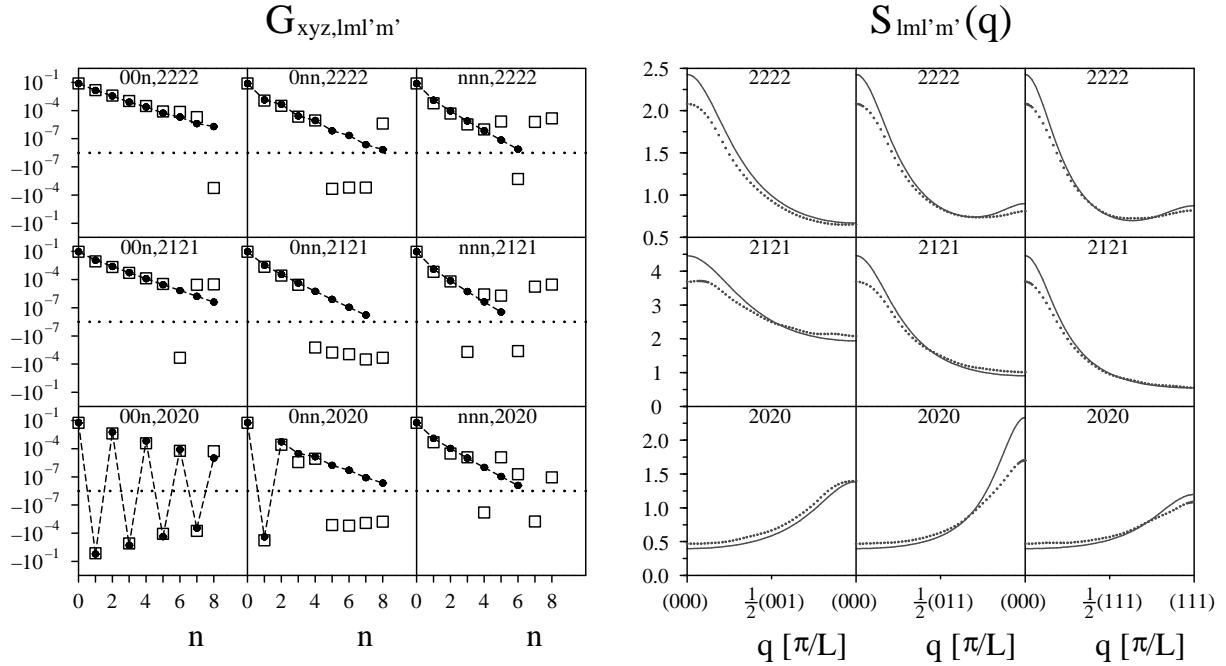


Abbildung 3.4: Tensorielle DD-Korrelationsfunktion $G_{nn',lm,l'm'} \equiv G_{xyz,lm,l'm'}$ (linkes Tableau) und statische TS $S_{lm,l'm'}(\mathbf{q})$ (rechtes Tableau) von HER auf einem sc-Gitter. Gezeigt sind die Matrixelemente mit $l = l' = 2$ und $m = m' = 0, 1, 2$ entlang einer vier-, zwei- sowie dreizähligen Richtung für HER mit Achsen $a = 0.08L$ und $b = 1.3L$, wobei L die sc-Gitterkonstante ist. Das sind oblate Ellipsoide mit $(X, \phi) \approx (0.0615, 0.0708)$. OZ/PY-Ergebnisse sind als fette Punkte (links, durch gestrichelte Linien verbunden) bzw. durchgezogene Kurven (rechts) dargestellt, während Quadrate (links) bzw. gepunktete Kurven (rechts) MC-Ergebnisse repräsentieren. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

Obige Interpretation der Maxima in den statischen TS ist nahe liegend, aber nicht zwingend, da wir im Gitterraum nur wenige Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion zu ein paar Gittervektoren explizit kennen, jedoch alle Matrixelemente zu allen Gittervektoren in die TS eingehen. Daher wollen wir zunächst im Gitterraum versuchen, die zugrunde liegende Physik zu verstehen. Dabei muss man sich vor Augen halten, dass wir Matrixelemente von Dichtefluktuations-Korrelationen betrachten. Diese geben an, wie sich die Einteilchendichte an einem bestimmten Gitterplatz *ändert* (Wirkung), wenn einem anderen Gitterplatz z.B. durch mechanische Beeinflussung des dortigen Teilchens, aber auch durch thermische Fluktuationen eine Dichteänderung aufgeprägt wird (Ursache). Betrachtet man die *volle* Einteilchendichte an einem Gitterplatz, die durch eine aufgeprägte Änderung an einem anderen Gitterplatz modifiziert ist, so haben wir i.A. im Abstand von wenigen Gitterkonstanten die ungestörte Einteilchendichte $\rho^{(1)}(\Omega)$ praktisch wieder hergestellt, wofür Abb. 3.18 ein Beispiel zeigt. Dieser Abstand kann offensichtlich jedoch auch sehr groß werden, wenn man bei prolaten HER zu immer längeren Teilchen geht, die stark ineinander verzahnen.

Die exponentiell-monoton abfallenden Korrelationen gehören zu Domänen der Größe einer Korrelationslänge, innerhalb derer sich die Ellipsoide gegenseitig bevorzugt parallel orientieren möchten. Diese Tendenz ist bei allen HER-Systemen vorhanden, da die parallele Anordnung ein einfaches, zu sehr dichten Packungen führendes Prinzip ist. Wie stark die parallele Orientierung dabei wirklich ausgeprägt ist, ist wegen dem oben beschriebenen Unterschied zwischen der vollen Einteilchendichte und ihrer Fluktuation nicht unmittelbar klar. Umgekehrt liegt bei gegebener Packungsdichte auf der Hand, dass bei paralleler Anordnung von HER diese innerhalb eines größtmöglichen Raumwinkels „wackeln“ können, also maximales freies Volumen haben. Das bewirkt eine Entropieerhöhung des Systems [68] und damit eine Absenkung der freien Energie $F = U - TS$. Somit haben wir eine einfache Erklärung, warum die Annäherung an die OZ/PY-Phasenrenze zwischen geordneten und ungeordneten Phasen von HER auf einem sc-Gitter meist von einer Divergenz mancher TS in der Zonenmitte begleitet wird, wie wir in diesem Kapitel noch sehen werden.

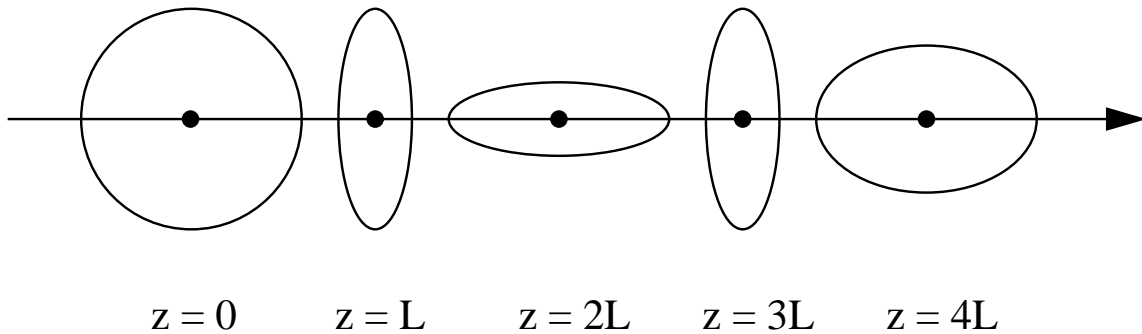


Abbildung 3.5: Isolierte, vierzählige Gitterrichtung (z -Achse) eines Systems oblater HER als einfaches Modell zur Erklärung von Gitter-Paarkorrelationen, die Oszillationen aufweisen. Gezeigt sind vier HER, die bei $z = L$ und $z = 3L$ parallel und bei $z = 0$, $z = 2L$ sowie $z = 4L$ senkrecht zur z -Achse orientiert sind.

Schwieriger, aber auch interessanter ist es, die mittel- bis langreichweitigen Oszillationen zu verstehen. Die vierzählige Richtung ist für $a = 0.08L$, $b = 1.3L$ die einzige, entlang derer die HER in direktem, also nicht über weitere Teilchen vermitteltem Kontakt stehen. Es könnte primär diese direkte Korrelation sein, die zu Oszillationen führt, wenigstens im oblaten Bereich des Phasendiagramms. Man kann das verstehen, wenn man ausschließlich die Gitterpunkte auf der vierzähligen z -Richtung betrachtet (siehe Abb. 3.5). Orientiert man in dieser stark vereinfachten Anordnung von HER das Teilchen bei $z = 0$ in der xy -Ebene, beeinflusst es das Teilchen bei $z = L$ derart, dass Letzteres durch Einstellen seiner Orientierung entlang der z -Richtung ausweicht. Somit wird Platz für das Teilchen bei $z = 2L$ geschaffen, sich wieder in der xy -Ebene zu orientieren usw.. Dieses Modell reproduziert somit in erster Näherung das Auftreten der Oszillationen lediglich für $m = m' = 0$, weil nur das Produkt $Y_{20}^*(\Omega) Y_{20}(\Omega')$ von KFF bei den beiden Orientierungen $\theta = \frac{\pi}{2}$ (xy -Ebene) und $\theta' = 0$ (z -Richtung) nicht verschwindet¹⁴. $m = m' = 0$ bedeutet Drehinvarianz bei

¹⁴Wie bei den TS einer molekularen Flüssigkeit [13] im q -frame können jedoch auch hier grundsätzlich

beliebigen Rotationen um die z -Achse. Man kann sich leicht vorstellen, dass eine solche näherungsweise auch auf dem vollen Gitter gilt, da HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.3L$ nahe der Scheibenform sind, bei der es mit einem Durchmesser von lediglich $1.3L$ verhältnismäßig selten zu Stößen zwischen Teilchen kommen wird. Weitere interessante Beobachtungen im Zusammenhang mit den Oszillationen folgen. Einen alternativen Zugang, der von den Maxima einiger TS am Zonenrand ausgeht, bringen wir am Ende dieses Kapitels.

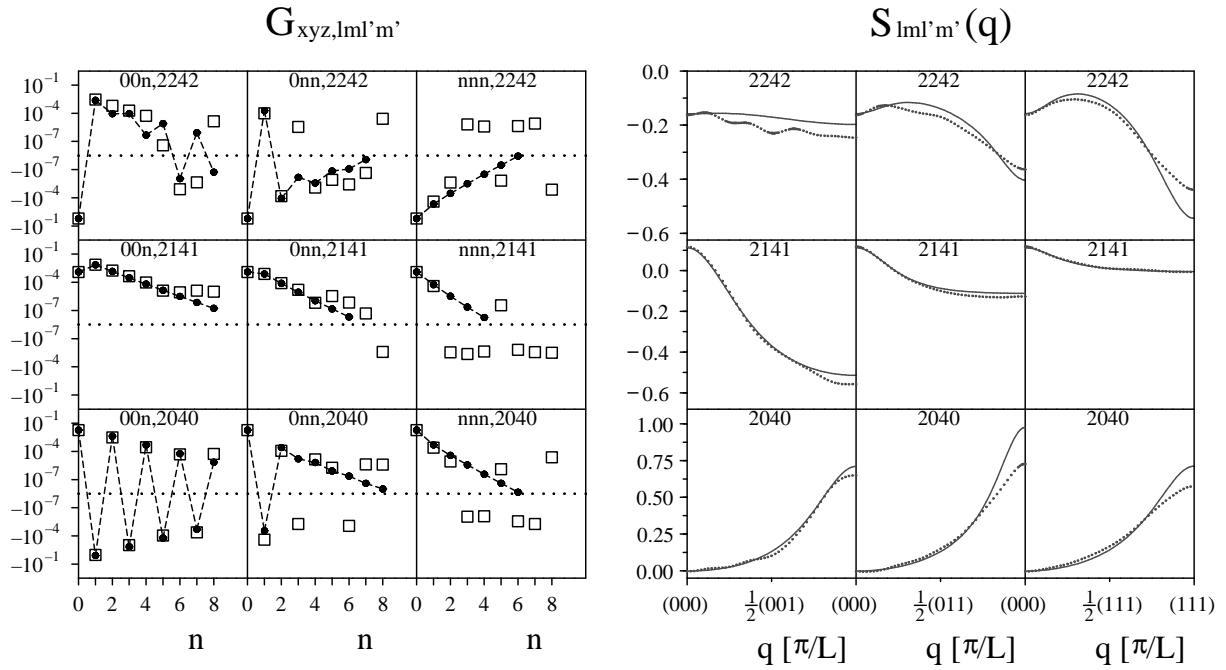


Abbildung 3.6: Wie Abb. 3.4, allerdings für $l = 2$, $l' = 4$.

Schauen wir uns die Korrelatoren zu $l = 2$, $l' = 4$ für $a = 0.08L$ und $b = 1.3L$ in Abb. 3.6 an. Es gibt eine markante Übereinstimmung bei den Korrelatoren im Gitterraum zu $m = m' \leq 1$ im Vergleich mit den entsprechenden ($l = l' = 2$)-Korrelatoren. Für $m = m' = 2$ allerdings haben wir Unregelmäßigkeiten, sowohl was das qualitative Verhalten (monoton/oszillatorisch) als auch den exponentiellen Abfall betrifft. Die TS sind nicht auf positive Werte eingeschränkt, sondern sogar i.W. negativ. Da sie zu festem Paar (l, l') nicht von den Matrixelementen der DD-Korrelation zu anderen Paaren abhängen, zeigen uns die hier gezeigten TS, dass es doch signifikante Unterschiede zu den ($l = l' = 2$)-Größen gibt, was sich im Gitterraum vermutlich bei anderen Matrixelementen als den hier gezeigten deutlicher bemerkbar macht. Auffällig ist wieder die fast perfekte Übereinstimmung von OZ/PY- und MC-Resultaten, wobei uns Letztere beweisen, dass die von der OZ/PY-Theorie gelieferten Unregelmäßigkeiten echt sind.

Zum Schluss zeigen wir noch die Korrelatoren zu $l = l' = 4$ für $a = 0.08L$ und

alle Diagonal-Matrixelemente nichttriviale Werte annehmen. Die Überlegung mit nur zwei verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten ist eine Vereinfachung, die die vorhandenen Resultate anschaulich erklärt.

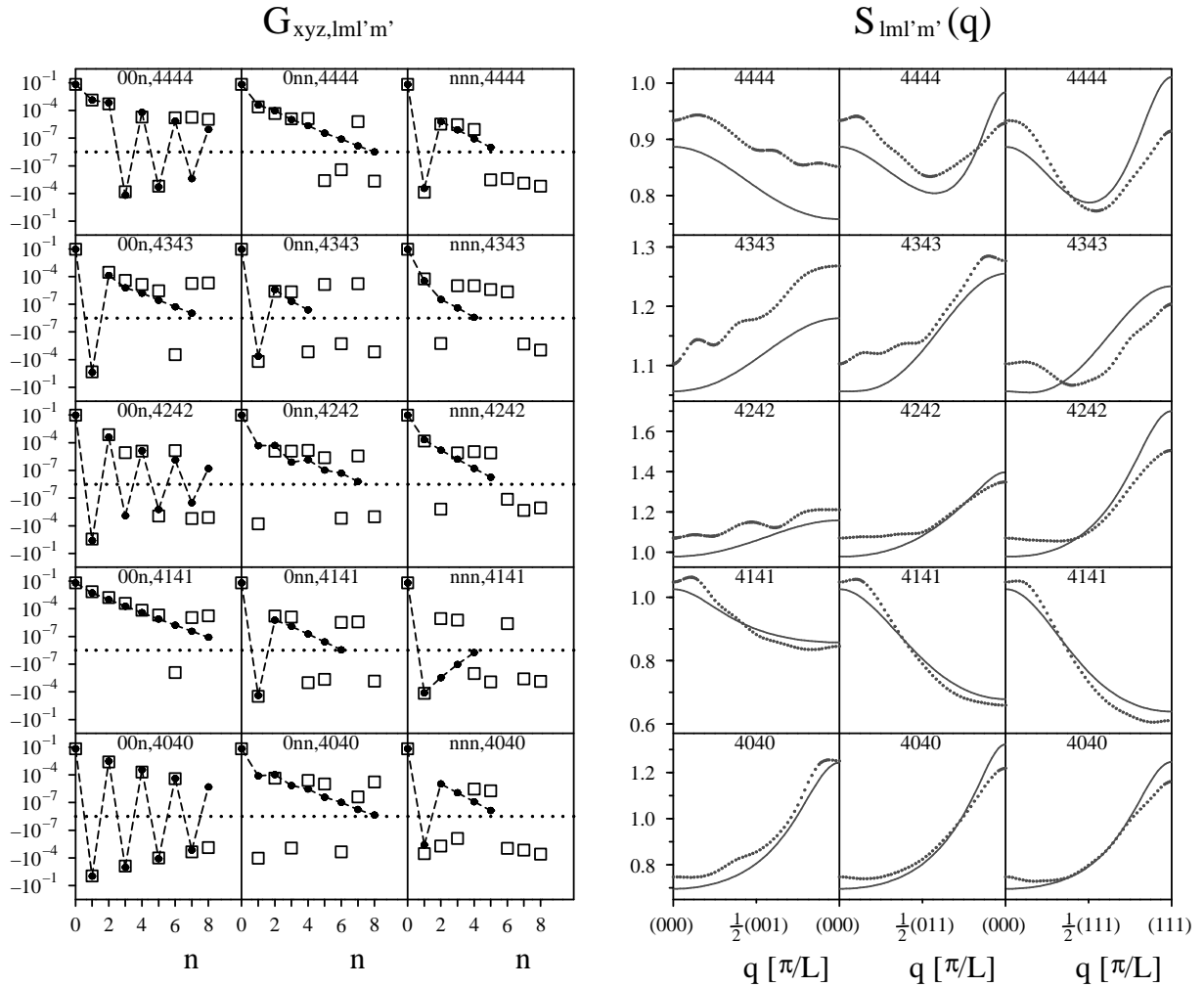


Abbildung 3.7: Wie Abb. 3.4, allerdings für $l = l' = 4$ und $m = m' = 0, 1, 2, 3, 4$.

$b = 1.3L$ (Abb. 3.7). Auch hier stimmen die MC-Ergebnisse zufriedenstellend mit den OZ/PY-Resultaten überein, obschon es Ausreißer entlang der zweizähligen Gitterrichtung für $m = m' = 0$ und $m = m' = 2$ bei $n = 1$ gibt. Man hat auch den Eindruck, dass die MC-Ergebnisse für die TS im Gegensatz zu den Ergebnissen für $l = l' = 2$ und $l = 2, l' = 4$ deutlich „verwackelt“ sind. Das hängt vermutlich mit der höheren Ordnung der hier relevanten KFF zu $l = 4$ zusammen, die auf der Kugel stärker variieren als die zu $l = 2$. Eine kleine Unsicherheit einer Orientierung bringt daher für $Y_{4m}(\Omega)$ eine größere Unsicherheit als für $Y_{2m}(\Omega)$. Es ist auffallend, dass hier auch die Korrelatoren zu $m = m' = 2$ in der vierzähligen Richtung oszillatorisches Verhalten zeigen, im Gegensatz zu den bereits gezeigten, niedriger indizierten Korrelatoren. Das trifft i.W. auch für die vierzähligen ($m = m' = 4$)-Korrelatoren zu. Hier zeigt sich nun doch die vierzählige Gitterstruktur um die z -Achse bei den Oszillationen. Speziell sind ja wegen der $e^{im\phi}$ -Abhängigkeit der KFF die $G_{00n,44,44}$ -Korrelatoren eng mit der Vierzähligkeit verknüpft, obwohl Letztere z.B.

auch nichttriviale $G_{00n,22,22}$ -Korrelatoren zulässt (vgl. dazu Anhang C). Allerdings sind es ausgerechnet die $G_{00n,44,44}$, die erst ab $n = 2$ im eigentlich strengen Sinne oszillieren. Solche zwischengeschaltete „Einschwinger“ begegnen uns noch öfter und sind ein Indiz dafür, dass speziell bei kleinen Teilchen-Teilchen-Abständen oft unerwartete Effekte auftreten, die nicht alle im Detail geklärt werden können.

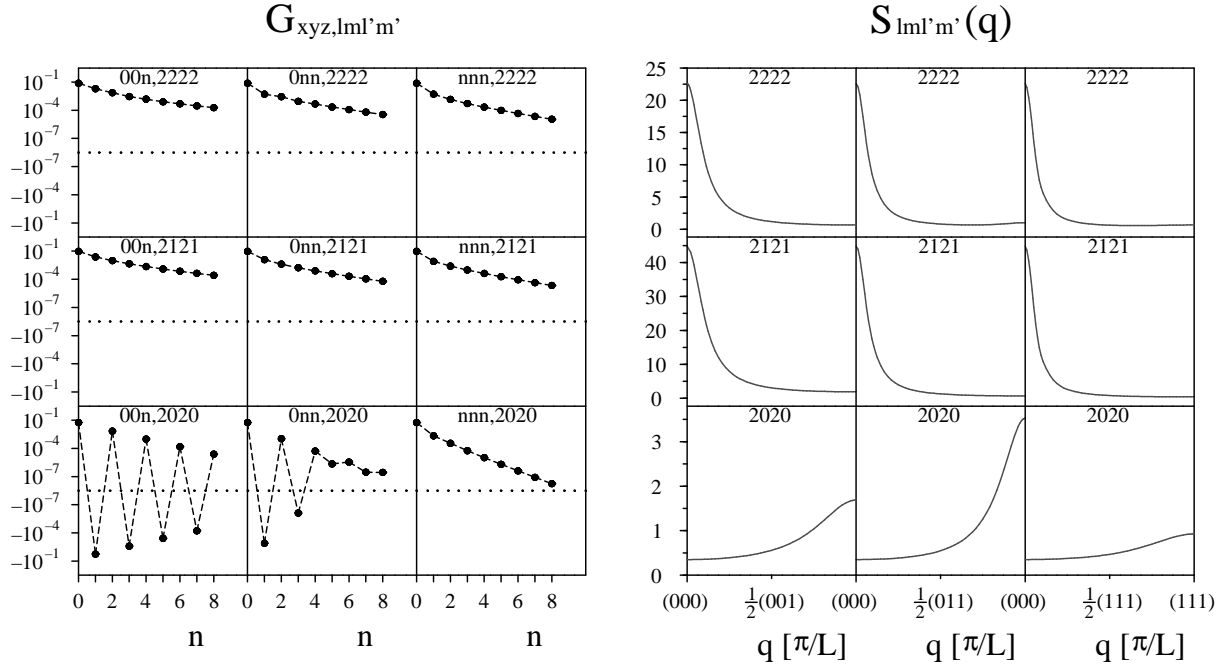


Abbildung 3.8: Wie Abb. 3.4, allerdings für oblate HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ und $(X, \phi) \approx (0.0567, 0.0835)$.

Wir vergrößern nun die HER-Achse b auf $1.412L$, wofür Abb. 3.8 die OZ/PY-Ergebnisse zu $l = l' = 2$ zeigt. Leider liegt dieses System bereits jenseits der MC-Phasengrenze, so dass Simulationsergebnisse als Kontrolle hier fehlen. Bei $b = 1.412L$ stehen die HER kurz davor, über die zweizählige Gitterrichtung direkt wechselwirken zu können, was dazu führt, dass sich nun für $m = m' = 0$ in der zweizähligen Richtung ebenfalls Oszillationen aufbauen. Bei weiterer Vergrößerung von b umfassen sie immer mehr Werte von n , um schließlich ab $b = 1.5L < \sqrt{3}L$ auch entlang der dreizähligen Richtung aufzutreten. Das zeigt, dass bei Oszillationen entlang anderer Gitterrichtungen als der z -Richtung das Modell aus Abb. 3.5 nicht problemlos übernommen werden kann, sondern modifiziert werden muss. Überraschend ist, dass die Korrelationslänge der Oszillationen praktisch nicht zugenommen hat, im Gegensatz zu einem deutlichen Anwachsen bei den monotonen Korrelatoren zu $m = m' \geq 1$, wobei nun die Korrelationslängen der $(m = m' = 1)$ -Korrelatoren mit denen zu $m = m' = 2$ vergleichbar sind. Ebenfalls überrascht, dass das Auftreten zusätzlicher Oszillationen nicht zur Vergrößerung der Maxima der TS zu $m = m' = 0$ am Zonenrand führt. Anstattdessen wachsen die TS zu $m = m' \geq 1$ in der Zonenmitte übermächtig an und erreichen in der Nähe der OZ/PY-Konvergenzgrenze bei $b = 1.52L$ Werte von

mehreren hundert (siehe Abb. 4.5). Offenbar ist für immer dichter werdende Systeme relativ flacher HER die Anordnung in Domänen paralleler Teilchen gegenüber der oszillierenden Anordnung deutlich bevorzugt. Die MCT-Ergebnisse für die NEP der hier diskutierten Systeme mit $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$ bzw. $a = 0.08L$ und $b = 1.52L$ werden in den Abbildungen 4.2, 4.3, 4.5 und 4.6 gezeigt.

Gehen wir zu dickeren oblaten HER mit $a = 0.4L$ und $b = 1.2L$. Für diese HER zeigt Abb. 3 (rechts) einen Teil der Simulationsbox mit der Teilchenkonfiguration zu Beginn der durchgeführten MC-Simulation. Die in Abb. 3.9 für diese HER gezeigten TS ähneln im qualitativen und quantitativen Verlauf sehr denen für $a = 0.08L$ und $b = 1.3L$ (→ Abb. 3.4). Allerdings gibt es bei der DD-Korrelationsfunktion einige Unterschiede. So zeigt der Verlauf der Korrelatoren $G_{0nn,20,20}$ nicht den einen Unterschwinger wie bei $a = 0.08L$, $b = 1.3L$ in Abb. 3.4, und bei Vergrößerung von b bei festgehaltenem a behalten die Korrelatoren ihren in Abb. 3.9 gezeigten monotonen, exponentiell abfallenden Verlauf. Lediglich ihre Korrelationslänge nimmt zu. Mehr noch: Bei Vergrößerung von b verschwinden die Oszillationen der Korrelatoren $G_{00n,22,22}$ mehr und mehr und gehen in den monoton abfallenden Verlauf über (siehe Abb. 4.8, welche auch die NEP für $a = 0.4L$ und $b = 1.2458L$ zeigt), obgleich sich die TS praktisch wie bei $a = 0.08L$ entwickeln, wie der Vergleich mit den Abbildungen 3.4 und 3.8 zeigt. Das schließt ein, dass die TS mit $m = m' \geq 1$ in der Zonenmitte wieder sehr groß werden, die Maxima der ($m = m' = 0$)-Strukturfaktoren am Zonenrand sich aber weit weniger ausbilden und bei keinem der vorliegenden OZ/PY-Resultate zu $a = 0.4L$ den Wert 12 überschreiten – immerhin ist das eine deutliche Steigerung gegenüber den ($m = m' = 0$)-Korrelatoren bei $a = 0.08L$. Die Übereinstimmung der OZ/PY- und MC-Resultate ist auch für $a = 0.4L$, $b = 1.2L$ hervorragend, was für die Richtigkeit der OZ/PY-Theorie spricht.

Man kann dieses Verhalten aber auch von einem anderen Standpunkt aus betrachten: Für zunehmendes b bei $a = 0.4L$ passt sich das Verhalten der Korrelatoren $G_{00n,22,22}$ dem der entsprechenden Korrelatoren bei $a = 0.08L$ und $b = 1.3L$ an. Die endgültige Klärung der Frage, welche Effekte für das Auftreten einer Oszillation oder des monotonen Abfalls verantwortlich sind, bedarf allerdings umfangreicher weiterer Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich waren. Dazu muss auch gesagt werden, dass die Größe der Maxima am Zonenrand bei HER-Systemen jenseits der MC-Phasengrenze, wo keine Vergleichsergebnisse vorliegen, zum Teil sehr empfindlich davon abhängt, wie die Mittelwerte $\langle Y_{lm} \rangle$ extrapoliert werden, die zur Matrix \mathbf{D} gekoppelt werden und somit die OZ/PY-Lösungen beeinflussen. Daher wäre es speziell jenseits der MC-Grenzen auch nötig, dieses Mittelwerte durch geeignete Simulationen unterkühlter Systeme zuverlässig zu ermitteln und mit den von uns extrapolierten Werten zu vergleichen. Wir haben dazu bereits durch gleichmäßige Verlängerung bzw. Verbreiterung von HER Konfigurationen im unterkühlten Bereich erzeugt und damit Simulationen durchgeführt. Allerdings wird bei dieser einfachsten Methode der Unterkühlung praktisch immer eine Abweichung von der kubischen Symmetrie in das System mit eingebaut, so dass die Ergebnisse stark von der Startkonfiguration vor der Unterkühlung abhängen. Hier ist also noch Arbeit in Bezug auf geeignete numerische Algorithmen zu leisten, die solche Artefakte verhindern.

Es ist praktisch nicht möglich, aus Momentkonfigurationen wie in Abb. 3 auch nur die

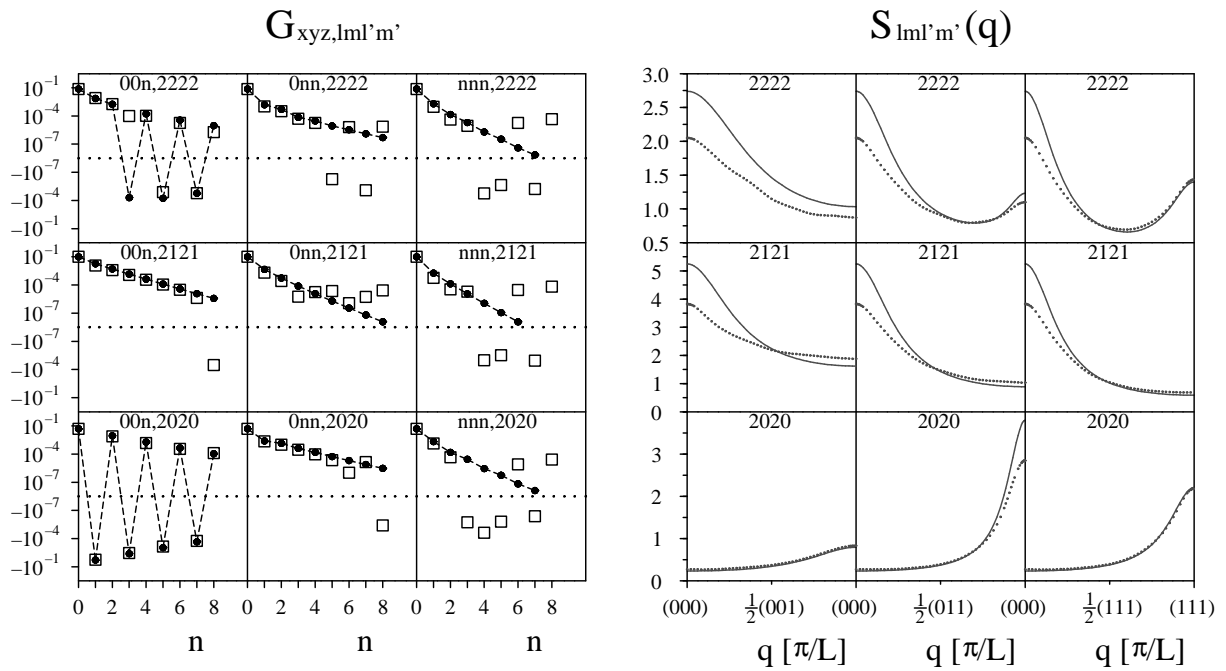


Abbildung 3.9: Wie Abb. 3.4, allerdings für oblate HER mit $a = 0.4L$, $b = 1.2L$ und $(X, \phi) \approx (0.333, 0.302)$.

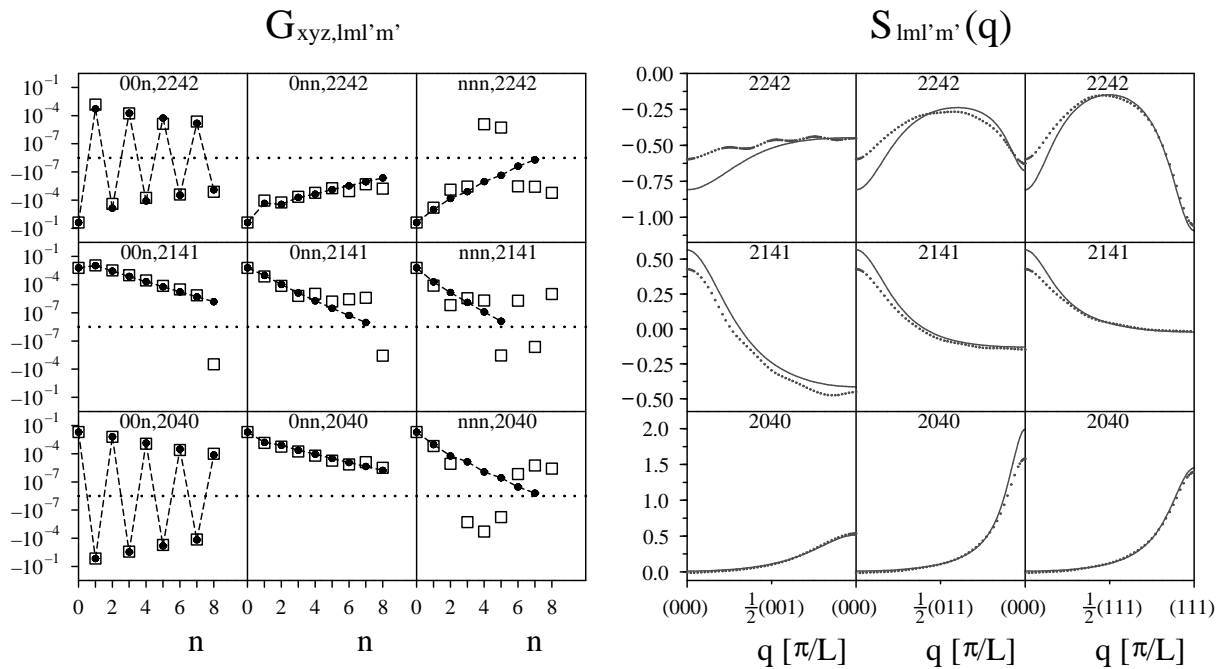


Abbildung 3.10: Wie Abb. 3.6, allerdings für oblate HER mit $a = 0.4L$, $b = 1.2L$ und $(X, \phi) \approx (0.333, 0.302)$.

markantesten Eigenheiten der DD-Korrelatoren direkt abzulesen. Das liegt zum einen an ihrem Abfall mit zunehmendem Teilchenabstand, der dazu führt, dass die Veränderungen in der Verteilung eines bestimmten Teilchens unter dem Einfluss anderer Teilchen bereits bei einem Abstand von wenigen Gitterkonstanten gegenüber der Einteilchendichte $\rho^{(1)}(\Omega)$ vernachlässigbar sind, wofür Abb. 3.18 ein Beispiel bei prolaten HER zeigt, und zum anderen an der Anisotropie der Einteilchendichte, die das Erkennen von Korrelationen erschwert.

Abb. 3.10 zeigt die Nichtdiagonalkorrelatoren für $a = 0.4L$ und $b = 1.2L$. Im Vergleich zu den entsprechenden Korrelatoren bei $a = 0.08L$ und $b = 1.3L$ stellt man eine Stabilisierung fest. Unregelmäßigkeiten, wie sie in Abb. 3.6 für $m = m' = 2$ zu sehen sind, treten nicht mehr auf, obschon abermals der Verlauf der TS weitgehend vergleichbar ist. Auch hier verschwinden die Oszillationen bei den $G_{00n,22,42}$, wenn man b immer größer macht.

Wie man anhand der Abbildungen 3.11 und 3.12 für HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.655, 0.456)$ im Vergleich mit Abb. 3.9 und Abb. 3.10 erkennt, prägen die Korrelatoren sich immer deutlicher aus, wenn man zu kugelförmigeren oblaten HER geht. Dadurch, dass die nun betrachteten HER nicht mehr so breit sind, können sie deutlich dichter packen als die bisherigen Teilchen, was als Ursache der stärkeren Ausbildung der Korrelationen angesehen werden kann. Zwar ist der qualitative Verlauf der Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion für $a = 0.72L$ und $b = 1.1L$ dem für $a = 0.4L$ und $b = 1.2L$ bei $l = l' = 2$ sowie bei $l = 2, l' = 4$ sehr ähnlich (\longrightarrow Abb. 3.9 vs. Abb. 3.11 und Abb. 3.10 vs. Abb. 3.12). Die DD-Korrelatoren zu $m = m' = 0, 2$ in zweizähliger Richtung haben jedoch beim dichteren, kugelförmigeren System eine größere Korrelationslänge, vor allem aber sind die Oszillationen für $m = m' = 0, 2$ entlang der vierzähligen Richtung viel weitreichender geworden. Diese Aussagen gelten wieder für $l = l' = 2$ wie für $l = 2, l' = 4$. Die angewachsenen Oszillations-Korrelationslängen zeigen sich auch deutlich an Maxima der TS zu $m = m' = 0, 2$ am Zonenrand in der zwei- und der dreizähligen reziproken Richtung, die nun das Geschehen im reziproken Raum bestimmen. Es scheint so, als ob sich die Oszillationen erst dann richtig ausprägen, wenn die Teilchen starke Korrelationen haben und gleichzeitig dicht packen. Diese beiden Begriffe sind nicht gleichbedeutend: Wir werden auf prolate Systeme stoßen, die langreichweitige, monoton Korrelationsabfälle aufweisen, mit großen Maxima einiger TS bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, aber dennoch eine geringe Packungsdichte haben. Hier wird die Packung durch das starre Gitter frustriert.

In den Abbildungen 3.11 und 3.12 wurde jeweils als Kreuze in den linken und dicke graue Kurven in den rechten Tableaus ein zweiter Satz von MC-Resultaten mit aufgenommen¹⁵, die zu einem $(32 \times 32 \times 32)$ -System gehören. Diese Kontrollsimulation erschien wegen der sehr großen Korrelationslängen notwendig, um finite-size-Effekte ausschließen zu können. Man erkennt jeweils im linken Tableau, dass die üblichen $(16 \times 16 \times 16)$ -Ergebnisse die Korrelationslängen leicht überschätzen, aber ansonsten bereits gute Resultate darstellen. Überraschend ist der deutliche Unterschied der Werte $S_{2m,2m}(\mathbf{q})$ bzw. $S_{2m,4m}(\mathbf{q})$ für $m =$

¹⁵ Sowohl die $(16 \times 16 \times 16)$ - als auch die $(32 \times 32 \times 32)$ -MC-Strukturfaktoren wurden für Abb. 3.11 und Abb. 3.12 vor dem Fit mit kubischen Splines durch Interpolation auf die jeweils doppelte Stützstellenzahl je Längeneinheit der q -Achsen gebracht, um Über- und Unterschwingen der Splines aufgrund großer Krümmungen zu unterdrücken. Dasselbe trifft übrigens auch für die $(32 \times 32 \times 32)$ -OZ/PY-Strukturfaktoren zu, die in den Abbildungen 3.13, 3.22 und 3.27 gezeigt sind.

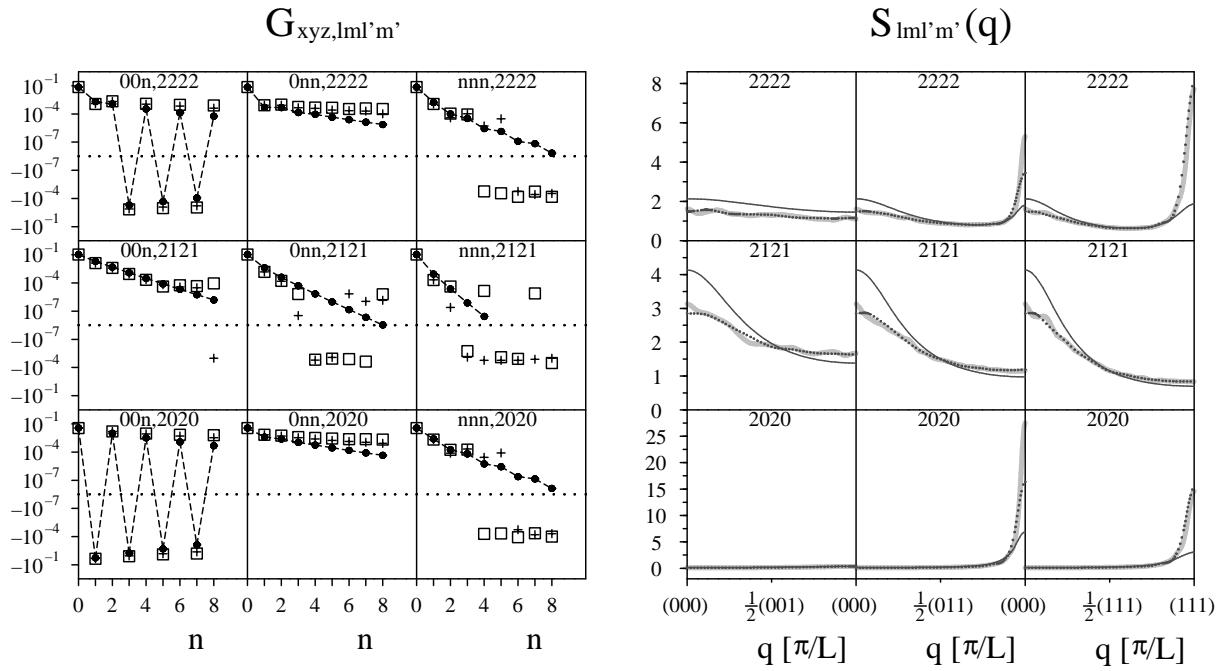


Abbildung 3.11: Wie Abb. 3.4, allerdings für oblate HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.655, 0.456)$. Mit MC-Resultaten für $32 \times 32 \times 32$ Punkte (Kreuze/graue Kurven).

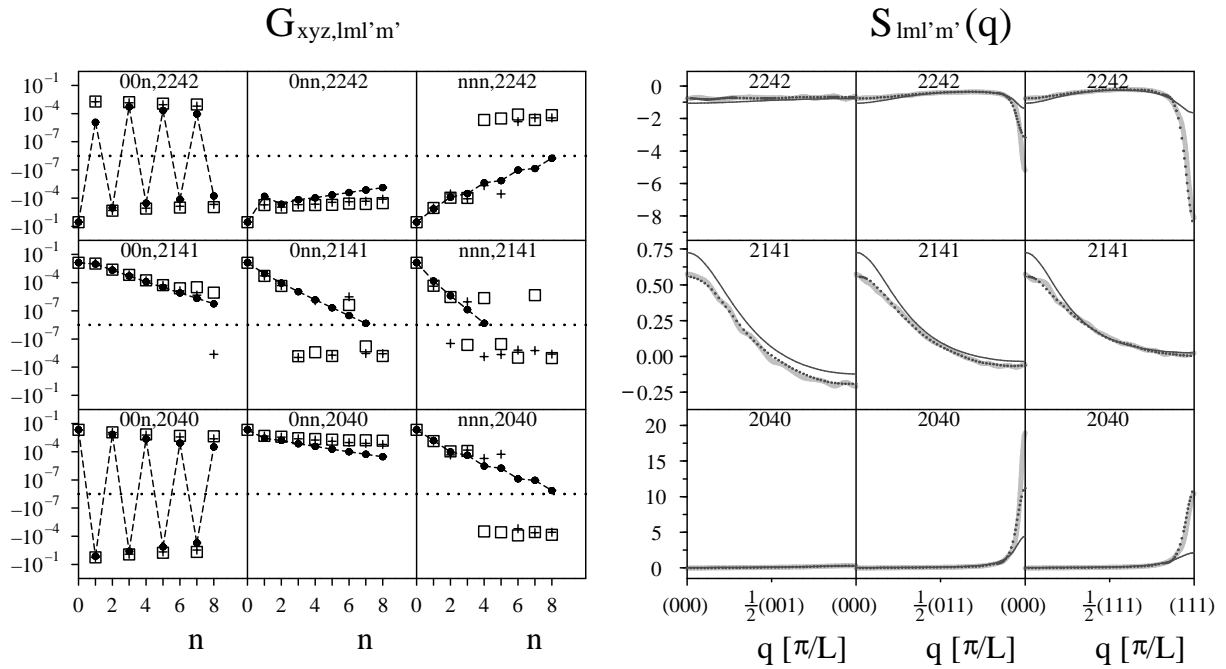


Abbildung 3.12: Wie Abb. 3.6, allerdings für oblate HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.655, 0.456)$. Mit MC-Resultaten für $32 \times 32 \times 32$ Punkte (Kreuze/graue Kurven).

$m' = 0, 2$ in der zweizähligen Richtung am Zonenrand für die beiden unterschiedlichen Systemgrößen, den man durch genaues Hinschauen erkennt.

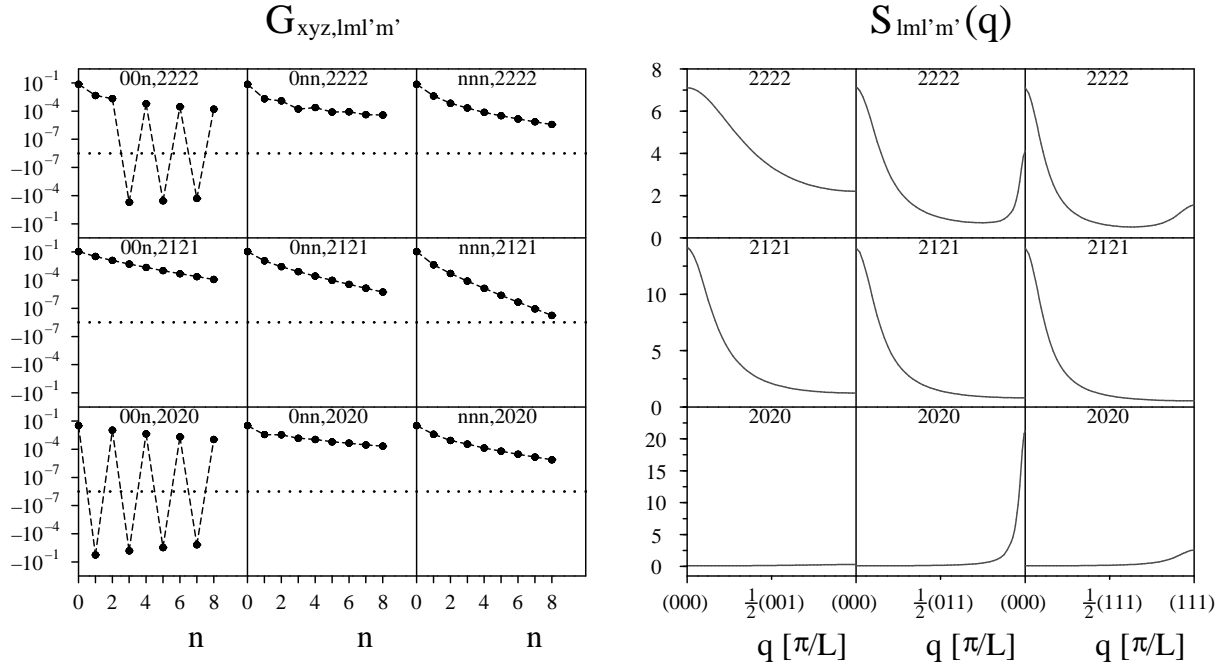


Abbildung 3.13: Wie Abb. 3.4, allerdings für oblate HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.12L$ und $(X, \phi) \approx (0.643, 0.473)$.

Einige der OZ/PY-Korrelatoren für HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.1L$ unterschätzen die MC-Resultate deutlich. Das zeigt sich in den Abbildungen 3.11 und 3.12 sowohl bei den DD-Korrelatoren wie bei den Maxima mancher TS am Zonenrand. Bei allen anderen untersuchten HER ist das nicht der Fall. Normalerweise sind die OZ/PY-Korrelationen weitgehend korrekt oder zu langreichweitig. Schauen wir uns dazu noch die $(l = l' = 2)$ -Korrelatoren zu $a = 0.72L$, $b = 1.12L$ und $(X, \phi) \approx (0.643, 0.473)$ in Abb. 3.13 an. Von diesem System liegen wiederum nur die OZ/PY-Ergebnisse vor. Seine TS in zweizähliger Richtung am Zonenrand haben die richtige Tendenz, wie der Vergleich mit Abb. 3.11 zeigt. Offensichtlich kann aber OZ/PY die Maxima bei $\mathbf{q} = \frac{\pi}{L}(1, 1, 1)^T$ für $m = m' = 0, 2$ nicht korrekt wiedergeben, oder diese verschwinden wirklich, wenn man bei $a = 0.72L$ von $b = 1.1L$ zu $b = 1.12L$ geht. Auch wachsen die OZ/PY-TS zu $m = m' \geq 1$ in der Zonenmitte beim Übergang von $b = 1.1L$ zu $b = 1.12L$ stark an, wobei man nicht weiß, ob dieser Anstieg echt ist. Dennoch gehen die OZ/PY-Resultate insgesamt in eine gute Richtung. Bei Vergrößerung von b über $1.12L$ hinaus wachsen alle in Abb. 3.13 vorhandenen Maxima bei den TS immer weiter an, nie jedoch übertreffen die Maxima in der Zonenmitte das $S_{20,20}(\mathbf{q})$ -Maximum am Zonenrand in zweizähliger Richtung, im Gegensatz zu den Systemen mit $a = 0.08L$ und $a = 0.4L$. Das ist ein qualitativ neuartiges Verhalten.

Prolate HER

Bei den prolaten HER gibt es eine deutlich breitere Vielfalt, was die verschiedenen auftretenden Muster von statischen TS betrifft, als bei den oblaten Ellipsoiden. Die OZ/PY-Ergebnisse stimmen allerdings oft nicht mehr ganz so gut mit den MC-Resultaten überein.

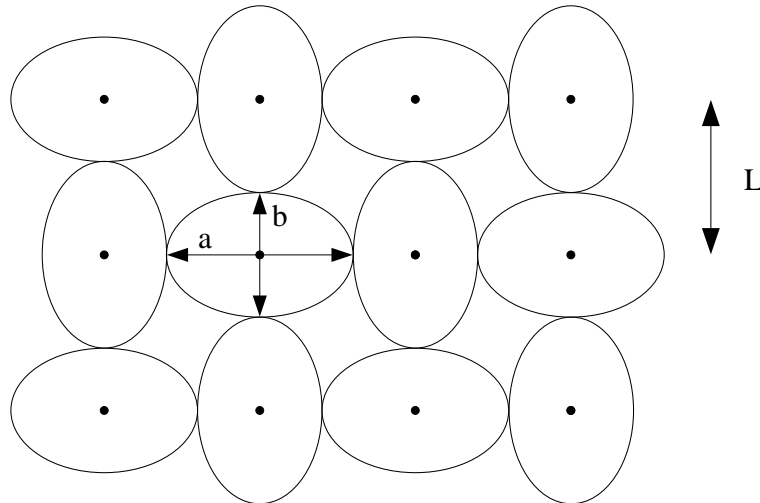


Abbildung 3.14: Konfiguration des HER-Systems mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$, bei der alle Teilchen einer Gitterschicht, die senkrecht zu einer vierzähligen Richtung steht, vierzählig orientiert sind. Kopiert man die hier gezeigte Schicht, kann man sie im Abstand L berührungsfrei über der ersten anordnen und so eine Konfiguration für das ganze sc-Gitter konstruieren.

Beginnen wollen wir mit HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$. Eine obere Grenze, wo sich HER noch auf ganz S^2 orientieren können, liegt nach den Ausführungen von Kap. 2.1 bei $\frac{a+b}{2} = L$. Wird hingegen $\frac{a+b}{2} > L$, fällt zunächst die Orientierungsmöglichkeit entlang der vierzähligen Richtungen weg. HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$ liegen genau auf dieser Grenze, und die durchgeführte MC-Simulation zeigt, dass Orientierungen vorkommen, die S^2 praktisch lückenlos abdecken. Für die vierzählige Orientierung dieser HER zeigt Abb. 3.14 eine mögliche Realisierung für eine Gitterschicht. Ein derart orientiertes Teilchen schränkt zwei seiner sechs nächsten Nachbarn in ihren Orientierungsmöglichkeiten auf Großkreise auf der Kugeloberfläche ein. Dass eine vierzählige Orientierung wirklich erreicht werden kann, ist daher unwahrscheinlich, da sich dazu drei Teilchen kollektiv bewegen müssen. Deshalb sind die vierzähligen Richtungen für $a = 1.2L$, $b = 0.8L$ singuläre Punkte von Maß null auf der Kugeloberfläche, bei denen die Einteilchendichte verschwindet. Vergrößert man a und/oder b etwas, werden daraus Gebiete, die zu $\bar{K} \neq \emptyset$ gehören.

Die Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion und die statischen TS für $a = 1.2L$ und $b = 0.8L$ sind in den Abbildungen 3.15-3.17 dargestellt. Die Übereinstimmung der

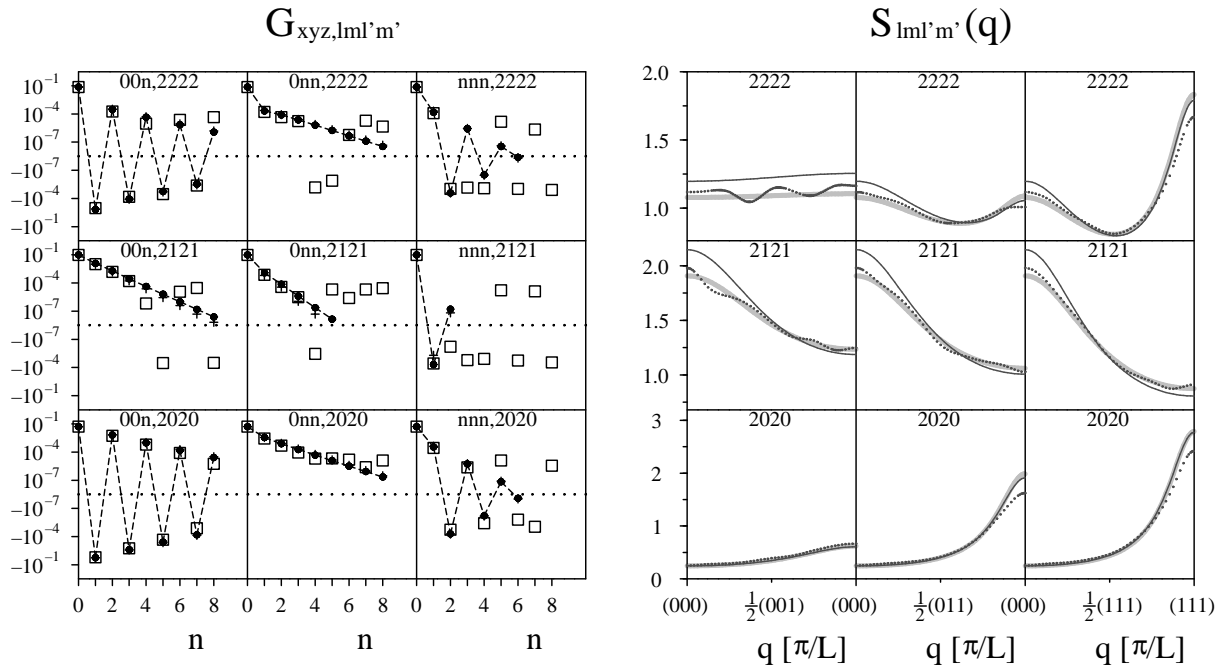


Abbildung 3.15: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$ und mit OZ/PY-Resultaten für $l_{\max} = 6$ (Kreuze bzw. graue Kurven).

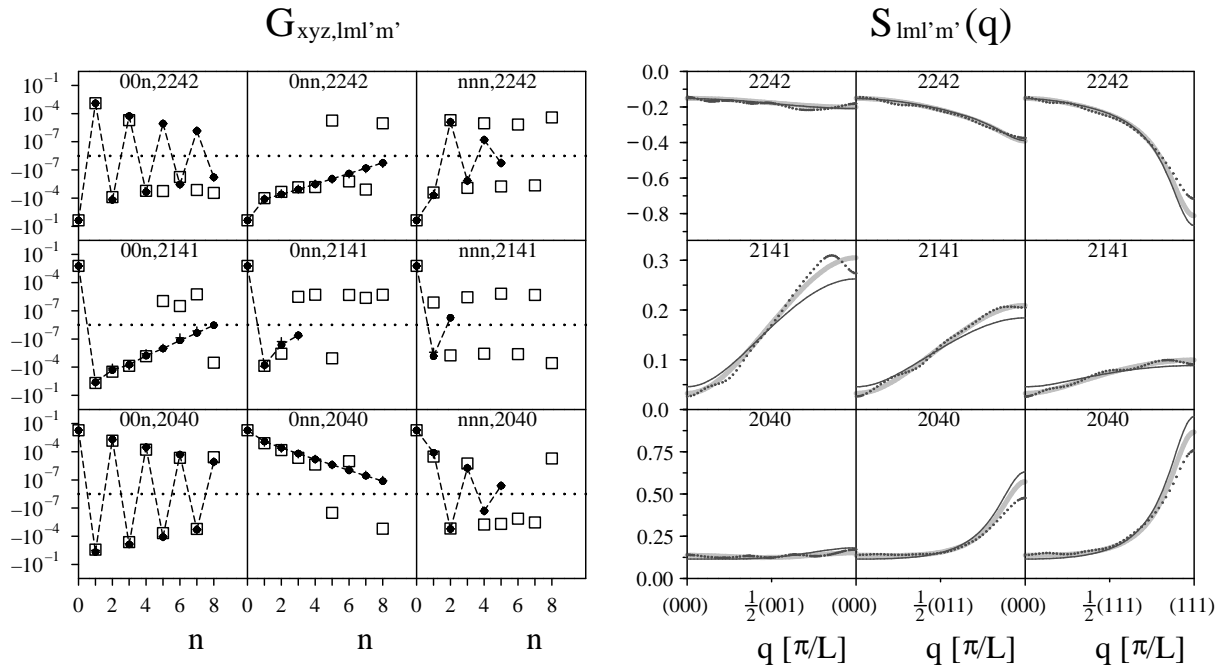


Abbildung 3.16: Wie Abb. 3.6, allerdings für prolate HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$ und mit OZ/PY-Resultaten für $l_{\max} = 6$ (Kreuze bzw. graue Kurven).

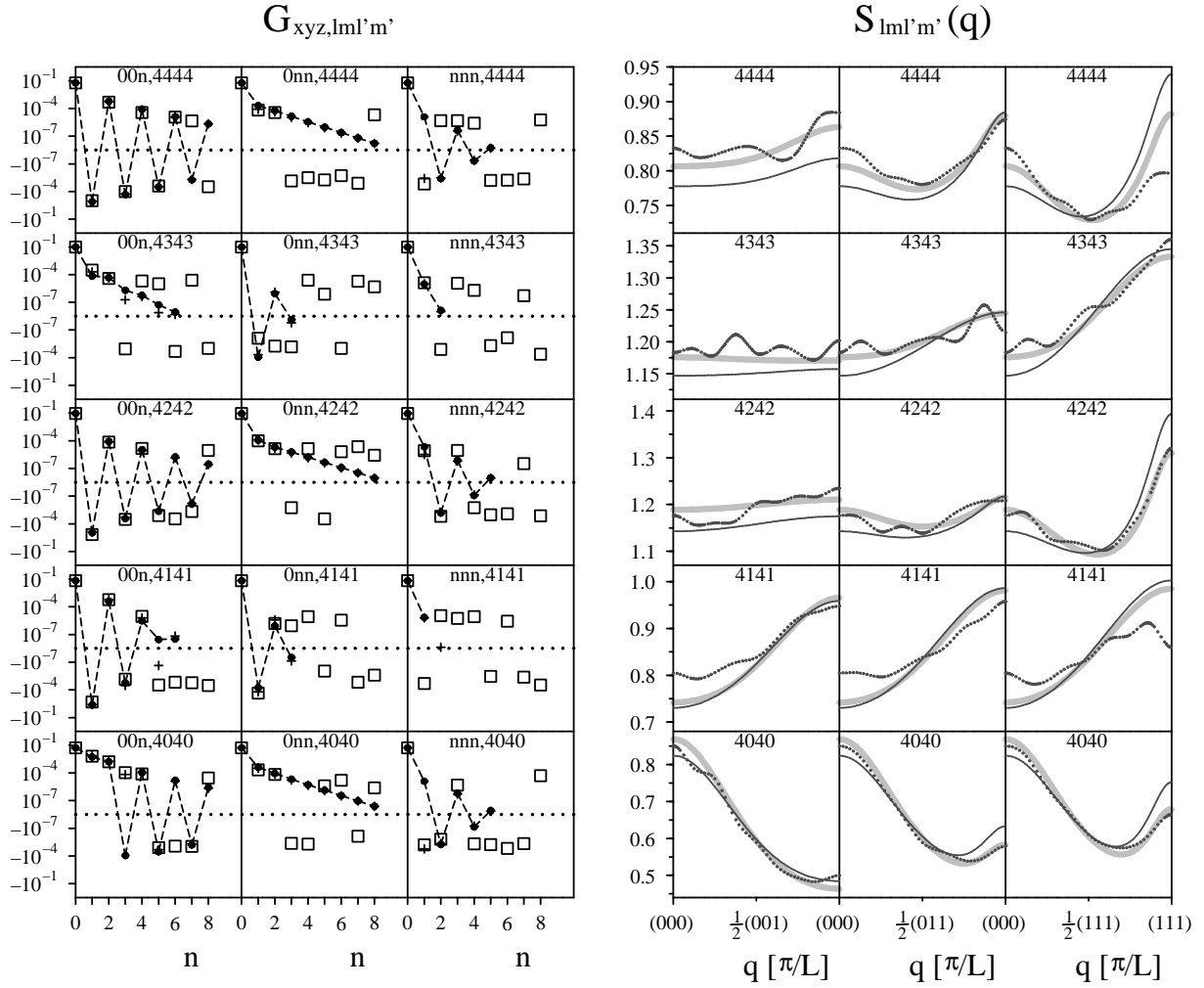


Abbildung 3.17: Wie Abb. 3.7, allerdings für prolate HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$ und mit OZ/PY-Resultaten für $l_{\max} = 6$ (Kreuze bzw. graue Kurven).

OZ/PY- und der MC-Resultate ist, abgesehen von $G_{003,40,40}$, $G_{011,43,43}$, $G_{111,40,40}$ sowie $G_{111,44,44}$, hervorragend, vor allem, da diese vier Abweichungen praktisch noch innerhalb der MC-Fehlerschranken liegen. Die DD-Korrelatoren mit ungeradem $m = m'$ fallen außergewöhnlich stark ab, verglichen mit dem Abfall der ($m = m'$)-geraden Korrelatoren in jeweils derselben Richtung. Das war auch schon in vielen Fällen oblater HER zu beobachten (siehe die Abbildungen 3.4, 3.6, 3.7 sowie 3.9-3.13). Allerdings gibt es auch Beispiele, bei denen gerade der umgekehrte Fall auftritt, also die Korrelatoren zu ungeradem $m = m'$ merklich schwächer abfallen als die ($m = m'$)-geraden Korrelatoren. Bei einigen Werten von b zeigen die MC-Ergebnisse zu verschiedenen a , dass diese Umkehrung irgendwo zwischen $a = 1.2L$ und $a = 1.6L$ zustande kommt (siehe Abbildungen 3.20 und 3.21). Eine bessere Auflösung lässt die Aufteilung der MC-Läufe über das Phasendiagramm nicht zu. Da der Wert $\sqrt{2}L \approx 1.41L$ zwischen diesen beiden Achsenabmessungen liegt, scheint es so,

als spielte der direkte Teilchenkontakt über zweizählige Gitterrichtungen hier die entscheidende Rolle. Denselben Befund hatten wir schon einmal bei oblaten HER (siehe Abb. 3.4 im Vergleich mit Abb. 3.8). Vermutlich ist die Erklärung dieses Effekts in Form und Ausrichtung der „Keulen“ von KFF zu ungeraden $m = m'$ zu suchen, welche in jeder Richtung den Absolutwert von Real- oder Imaginärteil einer KFF in Form des Abstands vom Ursprung angeben. Im Folgenden wird sich anhand anderer Indizien die Vermutung erhärten, dass die zweizählige Gitterrichtung bei prolaten HER eine noch weitergehende Bedeutung hat¹⁶. Auffällig ist, dass Oszillationen entlang der dreizähligen Gitterrichtung auftreten, obwohl Teilchen, die in dieser Richtung nächste Nachbarn sind, nur indirekt wechselwirken können. Das ist ein neuartiges Verhaltensmuster, das auch bei fast kugelförmigen oblaten HER mit X um 0.8 auftritt (diese Ergebnisse werden aus Platzgründen nicht gezeigt). Es scheint also noch einen zweiten Mechanismus zu geben, der zu oszillierenden Korrelatoren führt, denn der bei den oblaten HER vorgestellte Mechanismus ist bei prolaten HER deshalb nicht anwendbar, weil sich für $\frac{a+b}{2} > L$ schon bei kleinen Abweichungen von $\frac{a+b}{2}$ über L hinaus sehr große Gebiete um die vierzähligen Richtungen ausbilden, die für die Orientierungen verboten sind – siehe dazu Abb. 2.2 (Mitte).

In den Abbildungen 3.15-3.17 sind als Kreuze in den linken Tableaus und graue, dicke Kurven in den rechten Tableaus auch die OZ/PY-Ergebnisse enthalten, die man für $l_{\max} = 6$ anstatt $l_{\max} = 4$ wie gewöhnlich erhält. Man sieht, dass sich bei den DD-Korrelatoren nichts Prinzipielles ändert. Auffällig ist der etwas schnellere Abfall der ($l = l' = 2, m = m' = 1$)-Korrelatoren bei $l_{\max} = 6$. Besonders interessant ist, dass die OZ/PY-Ergebnisse zu $l_{\max} = 6$ einige „Patzer“ bei den DD-Korrelatoren zu $l_{\max} = 4$ korrigieren. Namentlich betrifft das die Matrixelemente $G_{003,40,40}$, $G_{005,41,41}$, $G_{111,40,40}$ sowie $G_{111,44,44}$. Bei den TS stellen die meisten Resultate zu $l_{\max} = 6$ eine merkliche Verbesserung in Richtung der MC-Ergebnisse dar, obwohl die Übereinstimmung auch für $l_{\max} = 4$ schon sehr gut ist. Es existieren auch Resultate für $l_{\max} = 4$ bei $64 \times 64 \times 64$ Gitterpunkten. Diese unterscheiden sich jedoch in einem Schaubild dieser Art überhaupt nicht von den Ergebnissen für $l_{\max} = 4$ bei den standardmäßigen $32 \times 32 \times 32$ Punkten und werden daher nicht explizit gezeigt.

Abb. 3.18 zeigt verschiedene Einteilchen-Verteilungen für $a = 1.2L$ und $b = 0.8L$ in Form von Höhenlinien, die man sich zunächst auf S^2 in der oberen Kugelhälfte gezeichnet und dann entlang der vierzähligen z -Richtung in die Ebene parallelprojiziert vorstellen kann. Rechts unten ist die ungestörte Einteilchen-Verteilung $\rho^{(1)}(\Omega)$ zu sehen, wie sie sich ergibt, wenn man sie nach (2.9) bis einschließlich $l = 8$ darstellt. Die Entwicklungskoeffizienten zu größeren l -Werten wurden bei den MC-Simulationen nicht berechnet. $\rho^{(1)}(\Omega)$ erreicht ihr Maximum entlang der dreizähligen Richtungen¹⁷. Das Minimum von $\rho^{(1)}(\Omega)$ liegt entlang der vierzähligen Richtungen, von denen eine, die z -Richtung, in der Mitte jedes Einzelbildes

¹⁶Der Leser muss streng folgende Fälle unterscheiden: **1.** Die HER können sich entlang der zweizähligen Richtungen orientieren, aber über diese nicht direkt wechselwirken (gilt für $\max(a, b) \leq \sqrt{2}L$), **2.** Die HER können sich zweizählig orientieren und über diese Richtung direkt wechselwirken (gilt für $\frac{a+b}{2} < \sqrt{2}L < \max(a, b)$), **3.** Die HER können sich entlang der zweizähligen Richtungen nicht mehr orientieren (gilt für $\frac{a+b}{2} > \sqrt{2}L$). Der dritte Fall kommt bei den von uns untersuchten oblaten HER nicht vor und kann daher nur bei prolaten HER studiert werden.

¹⁷In die Nähe von zwei aus vier dieser Richtungen zeigen im Bild links oben die beiden Pfeile.

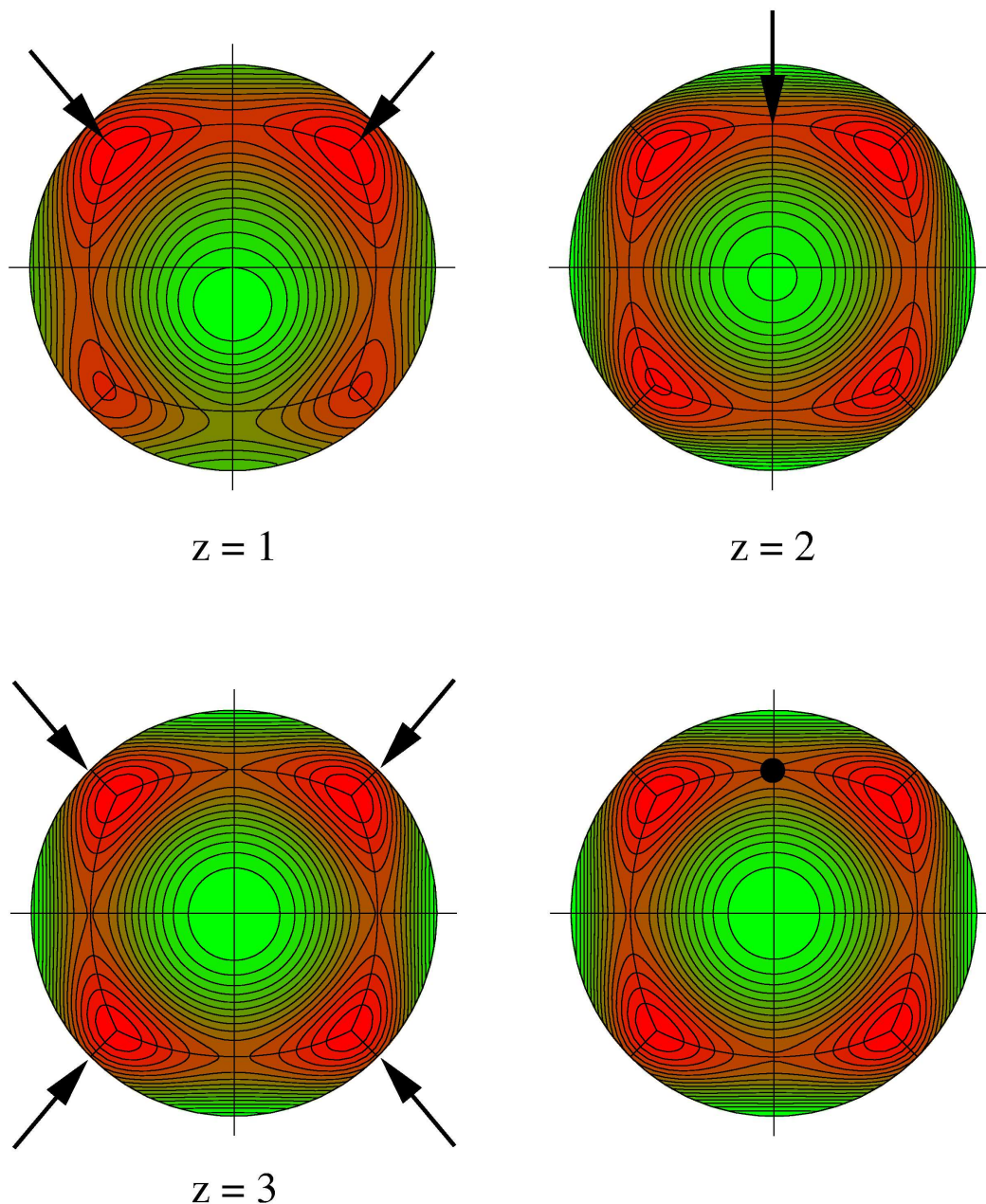


Abbildung 3.18: Einteilchendichten von prolaten HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.8L$, $X = 1.5$ und $\phi \approx 0.402$ auf einem sc-Gitter. Gezeigt sind die Projektionen von Höhenlinien auf der Kugel in die Ebene entlang einer vierzähligen Gitterrichtung. Die grünen Bereiche um die vierzähligen Projektionsrichtungen sind jeweils die Gebiete minimaler Einteilchendichten. Im Einzelnen haben wir die ungestörte Einteilchen-Verteilung $\rho^{(1)}(\Omega)$ (rechts unten) und die bedingten Einteilchen-Verteilungen bei $z = 1, 2, 3$, die sich einstellen, wenn bei $z = 0$ ein HER in der durch den dicken Punkt markierten zweizähligen Richtung fixiert wird. Die Stellen der Maximalwertes von $\delta\rho^{(1)}(\Omega)$, also des maximalen Zugewinns von $\rho^{(1)}(\Omega)$ infolge dieser Fixierung des Teilchens bei $z = 0$, sind jeweils durch Pfeile markiert.

liegt. Als Entwicklung nach KFF bis zu $l = 8$ weist $\rho^{(1)}(\Omega)$ dort einen schwach negativen Wert von -0.001 auf. Vorgegeben ist in allen Bildern die Gesamtzahl von Höhenlinien, so dass aus ihnen nicht auf die absoluten Höhenunterschiede geschlossen werden kann.

Fixiert man das HER am Ursprung in einer bestimmten Orientierung, so kann man bedingte Einteilchen-Verteilungen für die anderen HER berechnen, die angeben, wie die veränderten und nun von Gitterplatz zu Gitterplatz verschiedenen Orientierungsverteilungen aussehen. Diese berechnen sich wie eine bedingte Wahrscheinlichkeit als $\rho_n^{(1)}(\Omega) = \rho_{0n}^{(2)}(\Omega_0, \Omega) / \rho^{(1)}(\Omega_0)$, worin Ω_0 die vorgegebene Orientierung des Teilchens am Ursprung ist. Die Höhenlinien von $\rho_n^{(1)}(\Omega)$, die auftreten, wenn das Teilchen am Ursprung in der rechts unten durch den schwarzen Punkt gekennzeichneten zweizähligen Richtung festgehalten wird, sind in den anderen drei Bildern gezeigt, und zwar für Gitterplätze entlang der z -Achse mit $z = 1$ (links oben), $z = 2$ (rechts oben) und $z = 3$ (links unten). Zu ihrer Berechnung wurde $\rho_{0n}^{(2)}(\Omega_0, \Omega) = G_{0n}(\Omega_0, \Omega) + \rho^{(1)}(\Omega_0) \rho^{(1)}(\Omega)$ (siehe (2.20b)) gemäß (2.3b) bis einschließlich $l, l' = 8$ berechnet und durch das nach KFF entwickelte $\rho^{(1)}(\Omega_0)$ dividiert. Die Veränderungen gegenüber der ungestörten Einteilchen-Verteilung sind $\delta\rho_n^{(1)}(\Omega) = \rho_n^{(1)}(\Omega) - \rho^{(1)}(\Omega) = G_{0n}(\Omega_0, \Omega) / \rho^{(1)}(\Omega_0)$. Die Stellen, bei denen diese jeweils maximal sind, sind in Abb. 3.18 durch Pfeile markiert.

Betrachten wir die bedingten Einteilchen-Verteilungen für $z = 1, 2, 3$, so sehen wir, dass diese sich mit zunehmendem Abstand vom Ursprung erstaunlich schnell wieder der ungestörten Verteilung anpassen. Bereits bei $z = 3$ ist praktisch kein Unterschied mehr zu erkennen. Andererseits sieht man, dass selbst bei $z = 1$ keine wirklich signifikante Abweichung von der ungestörten Verteilung auftritt, obwohl die Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion, wie sie in den Abbildungen 3.15-3.17 dargestellt sind, bei kleinen n entlang der vierzähligen Richtung relativ groß sind. Das ist eine Quelle von Fehlinterpretationen, die schon bei der Besprechung der oblaten HER genannt wurde und auf den Unterschied von absoluten Orientierungsdichten und den assoziierten Änderungen zurückgeht. Untersucht man Letztere, so erkennt man, dass die Pfeile in der Reihenfolge $z = 1, 2, 3$ unter-, ober- und wieder unterhalb der vier dreizähligen Richtungen auf der oberen Halbkugel liegen. Da die zweizählige Richtung des fixierten Teilchens oberhalb der dreizähligen Richtungen liegt, bei deren θ -Winkel $Y_{20}(\Omega)$ einen Vorzeichenwechsel durchläuft, ist dies eine Konfiguration von vier Teilchen, die oszillierende Korrelationen $G_{00n,20,20}$ hat, zumindest bis $n = 3!$ Das ist nicht so, wenn man das Teilchen am Ursprung entlang einer drei- oder vierzähligen Richtung festhält. Man erkennt auch hieran die besondere Rolle der zweizähligen Richtungen. In der Tat gibt es weitere Hinweise, dass die Oszillationen verschwinden, wenn man zu HER geht, bei denen diese Richtungen verboten sind.

Allerdings muss man bedenken, dass in die DD-Korrelatoren auch andere, aus der in Abb. 3.18 vorgestellten Vierteilchen-Konfiguration durch Symmetrieoperationen hervorgehende Konfigurationen eingehen, die das oben geschilderte Bild noch modifizieren können. Außerdem ist unklar, ob die oben geschilderte Betrachtungsweise auch mit den in Abb. 3.15 gezeigten Oszillationen in dreizähliger Richtung vereinbar ist.

Folgende Überlegung erklärt die Entstehung der Vierteilchen-Konfiguration aus Abb. 3.18 anschaulich. Das Teilchen bei $z = 1$ möchte sich gerne senkrecht zum fixierten Teilchen bei $z = 0$ drehen, um möglichst viel freies Volumen zu gewinnen, wird daran aber durch

die Teilchen auf dem umgebenden Gitter gehindert. Folglich geht es einen Kompromiss ein und gewinnt schließlich am meisten Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Mittelstellung zwischen der ungünstigen Parallel- und der günstigen Senkrechtstellung bezüglich des Teilchens bei $z = 0$. Da nun also das Teilchen bei $z = 1$ öfter entlang der beiden markierten Richtungen ausweicht, gibt das dem Teilchen bei $z = 2$ Gelegenheit, sich vermehrt parallel zum Teilchen $z = 0$ zu orientieren usw..

Bevor wir weiter zu etwas länglicheren HER gehen, wollen wir noch knapp zusammenfassen, wie sich die ($l = l' = 2$)-Korrelatoren der OZ/PY-Theorie für $a = 1.2L$, $b = 0.8L$ verändern, wenn man entweder a oder b etwas größer macht. Beidesmal vergrößern sich alle Korrelationslängen beträchtlich, und die Oszillationen entlang der dreizähligen Gitterrichtung bei $m = m' = 0, 2$ verschwinden ganz. Diese Korrelatoren weisen dann ab einem bestimmten n nur noch den monotonen, exponentiellen Abfall auf. Hingegen wird die in Abb. 3.15 bei $G_{nnn,21,21}$ nur schwach ausgeprägte Oszillation beträchtlich stärker. Qualitativ bleiben sonst alle Korrelatoren gleich, lediglich bei $G_{0nn,22,22}$ kommen für kleine n ein bis zwei Oszillationen ins Spiel. Bei den TS beobachtet man ein übermächtiges Anwachsen von $S_{20,20}(\mathbf{q})$ am Zonenrand in der zweizähligen reziproken Richtung, ähnlich wie bei den oblaten HER mit $a = 0.72L$, $b = 1.1L$, für die die Resultate in Abb. 3.13 gezeigt sind. Bei Vergrößerung von a wächst zusätzlich $S_{22,22}(\mathbf{q})$ in der vierzähligen Richtung am Zonenrand sehr stark an. Im Gegensatz dazu fällt das Anwachsen der TS in der Zonenmitte jeweils schwach aus. Die hier beschriebenen, großen TS am Zonenrand mit Werten bis zu knapp 80 reichen aber für den MCT-Glasübergang nicht aus.

Wir kommen zu HER mit $a = 1.454L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.02, 0.395)$. Bei diesem b werden die Oszillationen der OZ/PY-Theorie am weitreichendsten überhaupt, wie Abb. 3.19 verdeutlicht. Sie führen bei $a = 1.454L$ zu einem riesigen Maximum der Höhe 260 in $S_{22,22}(\mathbf{q})$ am Zonenrand in vierzähliger Richtung. Das ist der einzige Peak am Zonenrand, der den in Kap. 4 zu besprechenden MCT-Glasübergang überlebt. Allerdings möchte man diesen OZ/PY-Resultaten kein richtiges Vertrauen schenken. Die ebenfalls in Abb. 3.19 enthaltenen MC-Ergebnisse für das sogar noch dichtere System von HER mit $a = 1.6L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.22, 0.434)$ zeigen, dass die OZ/PY-Resultate zwar qualitativ richtig sind, jedoch quantitativ völlig falsch liegen. Die Korrelationslängen vor allem der Oszillationen werden von OZ/PY deutlich überschätzt. Das könnte auch der direkte Grund für die Einbuchtung der OZ/PY-Konvergenzgrenze für prolate HER sein, wie sie in Abb. 3.3 für $1 < X < 4$ zu sehen ist. Weshalb das ausgerechnet in diesem Bereich des Phasendiagramms der Fall ist und wie es zu dieser Überschätzung kommt, ist unklar. Noch mehr systematische Untersuchungen mit Veränderung der Stützstellenzahl sowie von l_{\max} wären hier eine erste Maßnahme zur Aufklärung. Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die mit MCT ermittelten NEP für ein (a, b) -Paar in unmittelbarer Nähe des hier besprochenen HER-Systems.

Wir verkleinern die HER-Achse b weiter auf $0.6L$. Die Abbildungen 3.20-3.23 zeigen die ($l = l' = 2$)-Korrelatoren zu vier verschiedenen a bei diesem b . Hier können wir nun schön verfolgen, was eine Verlängerung von a bewirkt. Zunächst bemerken wir durch Vergleich von Abb. 3.15 mit Abb. 3.20, dass HER mit Achsen $a = 1.2L$ und $b = 0.6L$ deutlich stärker abfallende DD-Korrelationen als HER mit Abmessungen $a = 1.2L$ und $b = 0.8L$ haben,

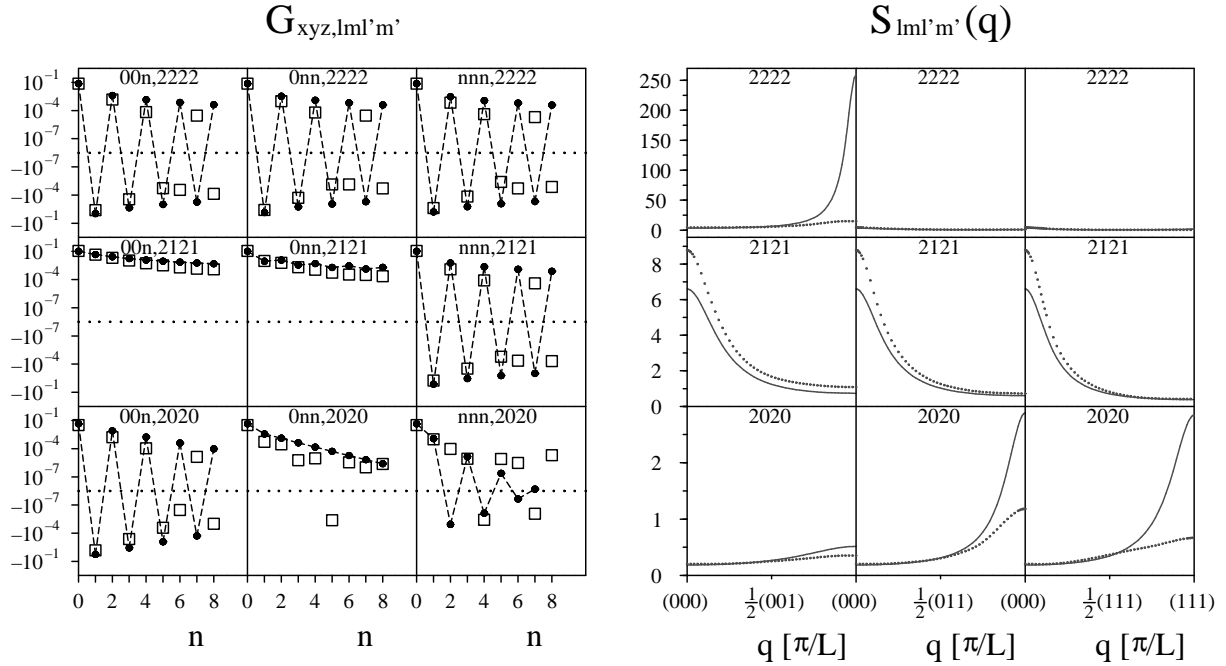


Abbildung 3.19: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 1.454L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.02, 0.395)$. Die gezeigten MC-Ergebnisse sind nur hier davon abweichend für HER mit $a = 1.6L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.22, 0.434)$ (Erläuterung im Haupttext).

welche sich lediglich in der Achse b von Ersteren unterscheiden, obgleich das *qualitative* Verhalten beider Systeme praktisch identisch ist. Das spiegelt sich auch in den statischen TS wider. Beim dichteren System mit $b = 0.8L$ erkennen wir die TS der HER mit $b = 0.6L$ wieder, allerdings mit deutlich angewachsenen Abweichungen von den trivialen statischen TS $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \delta_{\lambda\lambda'}$, die zu einem System ohne Wechselwirkung gehören. So haben wir in Abb. 3.15 bereits deutliche Maxima am Zonenrand und in der Zonenmitte vorliegen. Das ist, was man bei einer Dichteerhöhung durch Vergrößerung von b erwartet. Gehen wir nun umgekehrt bei festem $b = 0.6L$ zu der größeren Achse $a = 1.6L$ (siehe Abb. 3.21 sowie die in Abb. 3 (links) gezeigte 3d-Teilchenkonfiguration), so treten zwei interessante Effekte auf. Zum einen entstehen in $G_{0nn,22,22}$ Oszillationen, während die Korrelatoren $G_{nnn,20,20}$ ganz in den monotonen, exponentiellen Abfall übergehen, zum anderen beobachten wir, dass die Korrelationslängen der Korrelatoren zu $m = m' = 1$ überproportional anwachsen und nun sogar die der Korrelatoren mit $m = m' = 0, 2$ übertreffen. Bei $a = 1.2L$ ist es genau umgekehrt. MC-Ergebnisse, die ebenfalls Abb. 3.20 und Abb. 3.21 gezeigt sind, stimmen immer noch recht gut mit den OZ/PY-Resultaten überein, vor allem bestätigen sie die oben genannten zwei Trends. Wegen $1.2L < \sqrt{2}L < 1.6L$ können die HER mit $a = 1.6L$ über die zweizähligen Richtungen direkt wechselwirken, während das bei HER mit $a = 1.2L$ nicht der Fall ist. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass die zweizähligen Richtungen bei prolate HER eine wichtige Rolle spielen, allerdings haben wir kein Modell, das die Entstehung von Oszillationen und den langreichweitigen Korrelationen für $m = m' = 1$ aus diesem di-

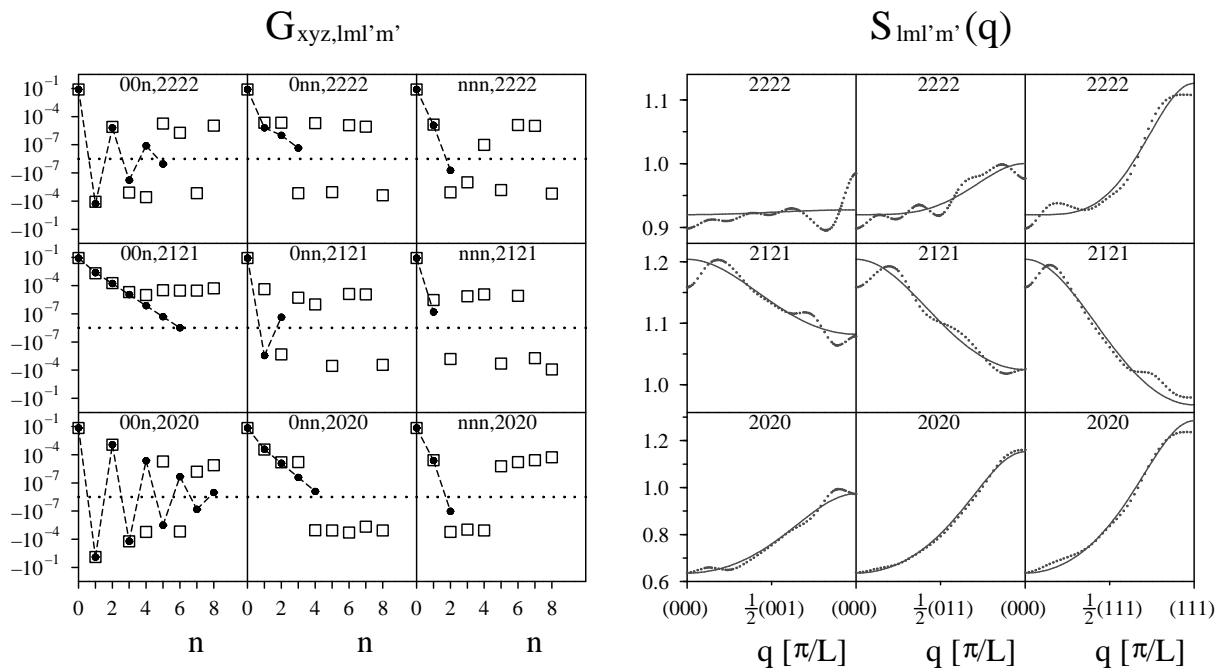


Abbildung 3.20: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 1.2L$, $b = 0.6L$, $X = 2$ und $\phi \approx 0.226$.

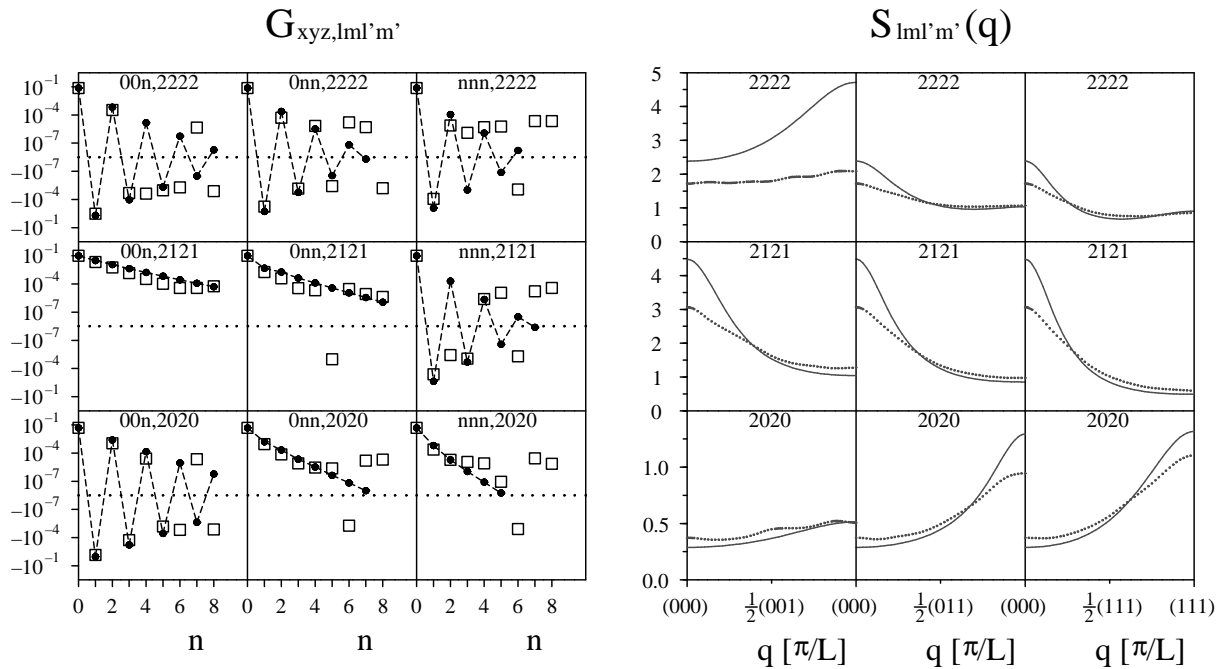


Abbildung 3.21: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 1.6L$, $b = 0.6L$ und $(X, \phi) \approx (2.67, 0.302)$.

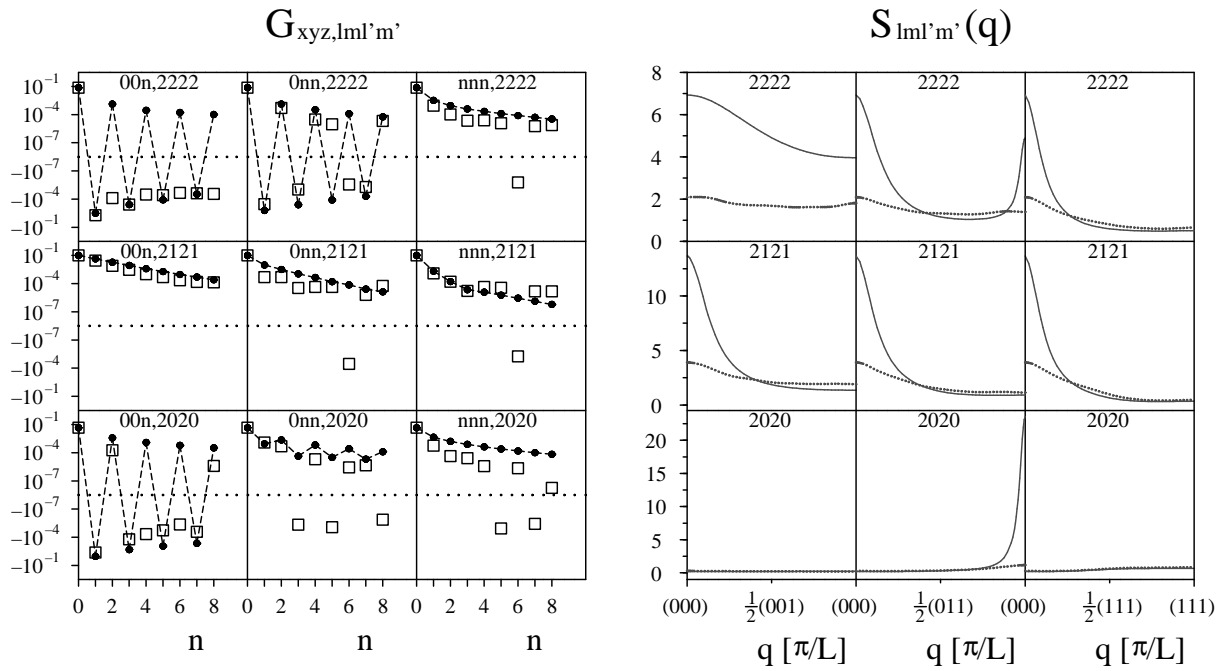


Abbildung 3.22: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 2L$, $b = 0.6L$ und $(X, \phi) \approx (3.33, 0.377)$.

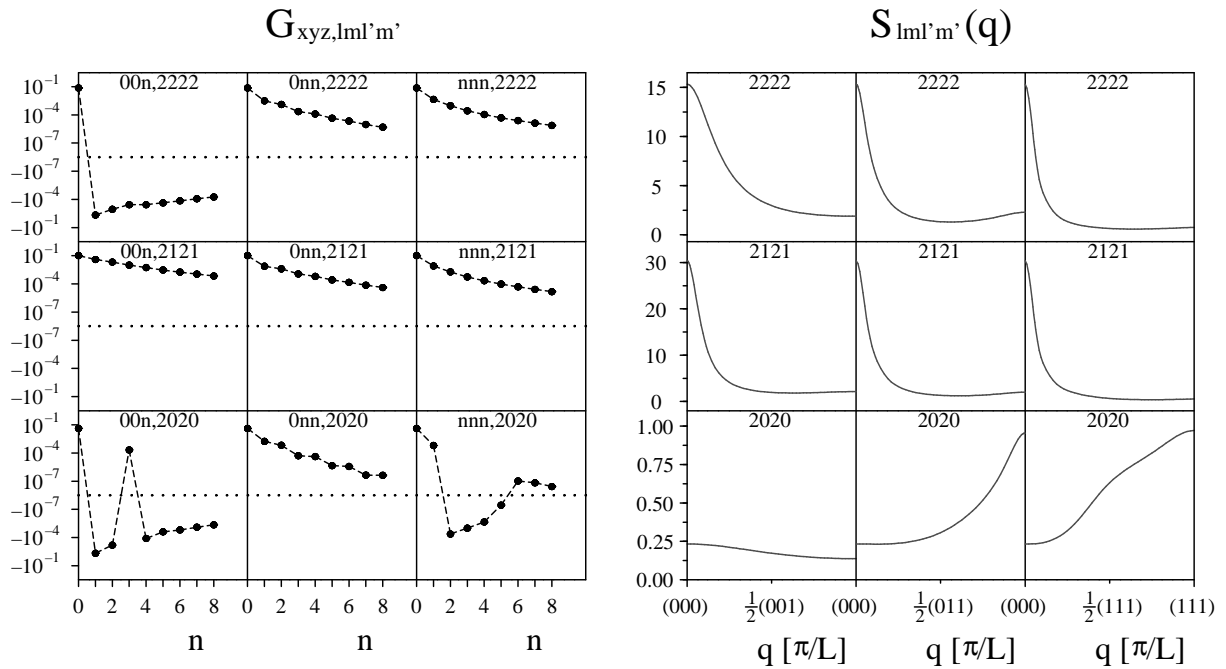


Abbildung 3.23: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 2.4L$, $b = 0.6L$, $X = 4$ und $\phi \approx 0.452$.

rekten Kontakt erklärt. Vergrößern wir die HER-Rotationsachse weiter auf $a = 2L$ (siehe Abb. 3.22), so bekommen wir eine weitere Vergrößerung der Korrelationslängen, während sich Oszillationen in dreizähliger Gitterrichtung überraschenderweise ganz zurückziehen, in Übereinstimmung mit den MC-Resultaten. Man sieht deutlich, dass die OZ/PY-Resultate für die statischen TS die tatsächlichen TS deutlich überschätzen. Das trifft vor allem auf $S_{20,20}(\mathbf{q})$ am Zonenrand in zweizähliger Richtung zu. Möglicherweise hängt das mit den Gitterkorrelatoren $G_{00n,22,22}$ zusammen, für die OZ/PY eine langreichweite Oszillation liefert, die gemäß den MC-Ergebnissen bereits nicht mehr vorhanden ist. Auch die für alle n vorhandene Oszillation bei den OZ/PY-Resultaten für $G_{00n,20,20}$ scheint nicht korrekt zu sein. Man bedenke dazu, dass $\frac{a+b}{2}$ für $a = 2L$, $b = 0.6L$ den Wert $1.3L$ hat und damit schon nahe bei $\sqrt{2}L$ liegt, der Grenze, ab der keine Orientierungsmöglichkeit entlang der zweizähligen Richtungen mehr existiert. Überschreiten wir diese Grenze, indem wir zu $a = 2.4L$ gehen, so sehen auch die statischen TS der OZ/PY-Theorie wieder glaubwürdiger aus, wie man anhand Abb. 3.23 erkennt. Nun sind auch die OZ/PY-Oszillationen ganz verschwunden, was dafür spricht, dass diese Oszillationen nicht existieren können, wenn die zweizähligen Richtungen verboten sind. Leider gibt es hierzu keine MC-Vergleichsergebnisse. Wir kommen jedoch zu noch dünneren HER, bei denen MC-Resultate sowohl für $\frac{a+b}{2} > \sqrt{2}L$ als auch für $\frac{a+b}{2} < \sqrt{2}L$ existieren. Interessant sind die Verläufe der OZ/PY-Korrelatoren $G_{00n,20,20}$ und $G_{00n,22,22}$ für $a = 2.4L$ (siehe Abb. 3.23), die genau denen der MC-Korrelatoren für $a = 2L$ aus Abb. 3.22 entsprechen, wo OZ/PY offensichtlich falsche Resultate liefert. Das spricht für die Richtigkeit der OZ/PY-Ergebnisse für $a = 2.4L$. Die bei $b = 0.6L$ nach der in Kap. 4.3 besprochenen Extrapolationsmethode erhaltenen statischen TS für $a = 2.6412L$ mitsamt den durch die MCT gelieferten NEP werden in Abb. 4.17 gezeigt.

Wir gehen zu noch dünneren HER mit $b = 0.24L$ und variieren wieder a . Die Abbildungen 3.24-3.27 zeigen die $(l = l' = 2)$ -Korrelatoren zu vier verschiedenen, größer werdenden a , wobei wir zu den beiden kleinsten a MC-Ergebnisse haben. So zeigen die Abbildungen 3.24 und 3.25 für $a = 2.4L$ sowie $a = 3.6L$ eine sehr gute Übereinstimmung der DD-Korrelatoren der OZ/PY-Theorie und der MC-Simulationen. Besonders gefällig ist, wie gut OZ/PY den unregelmäßigen Verlauf der Korrelatoren $G_{00n,20,20}$ für $n = 1, 2, 3$ in beiden Fällen reproduziert. Bei den statischen TS haben wir bis auf die Korrelatoren zu $a = 3.6L$ in der Zonenmitte ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Man beachte, wie die einzige noch vorhandene Oszillation, die in $G_{00n,22,22}$ für $a = 2.4L$ auftritt und aufgrund ihres schnellen Abfalls nicht einmal mehr zu signifikanten Maxima der TS am Zonenrand führt, aufgelöst wird, wenn man zu $a = 3.6L$ geht. Dabei wird gerade die Grenze überschritten, bei der noch eine Orientierungsmöglichkeit entlang der zweizähligen Richtungen gegeben ist, ein weiteres Indiz dafür, dass die Oszillationen an die zweizählige Orientierung gekoppelt sind. In die OZ/PY-Ergebnisse zu $a = 4.8L$ und $a = 5.6L$, die in Abb. 3.26 bzw. 3.27 gezeigt sind, können wir bei der guten Übereinstimmung der OZ/PY-Ergebnisse mit den MC-Resultaten für $a = 2.4L$ und $a = 3.6L$ gutes Vertrauen haben, da Erstere stetig und ohne Komplikationen aus den Letzteren zu folgen scheinen. Insbesondere erkennt man, dass bei genügend langen HER am Ende nur der monotone, fast exponentielle Korrelationsabfall überlebt, der immer langreichweitiger wird und eine Parallelstellungstendenz der Teilchen

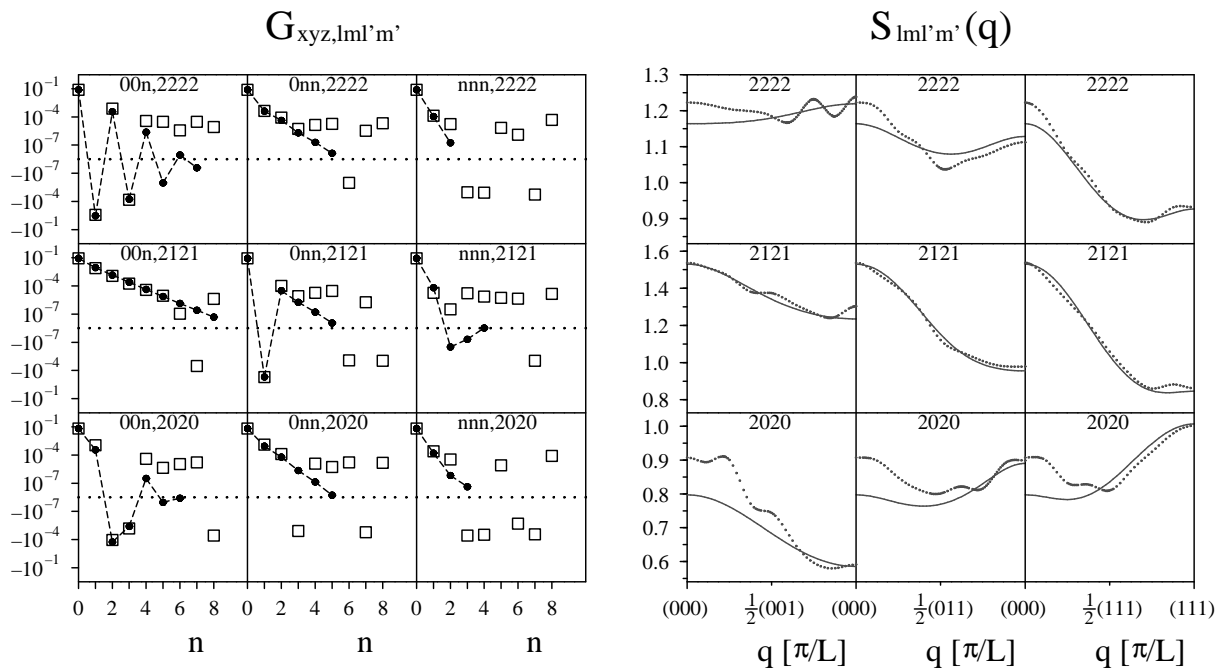


Abbildung 3.24: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 2.4L$, $b = 0.24L$, $X = 10$ und $\phi \approx 0.0724$.

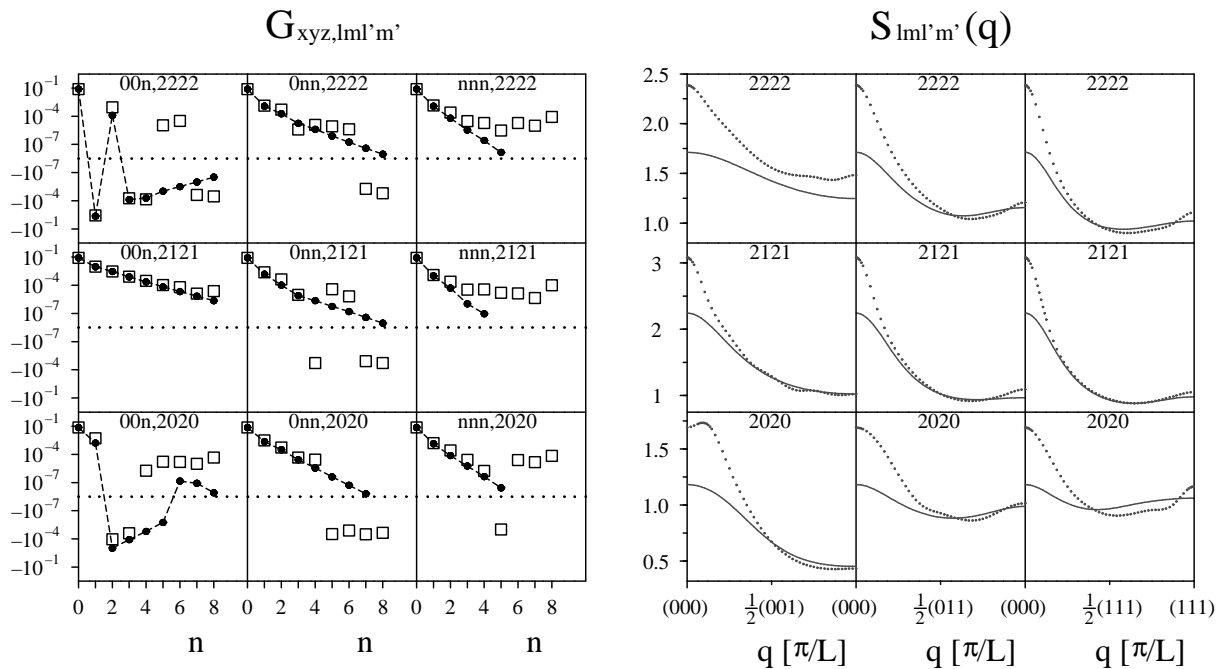


Abbildung 3.25: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 3.6L$, $b = 0.24L$, $X = 15$ und $\phi \approx 0.109$.

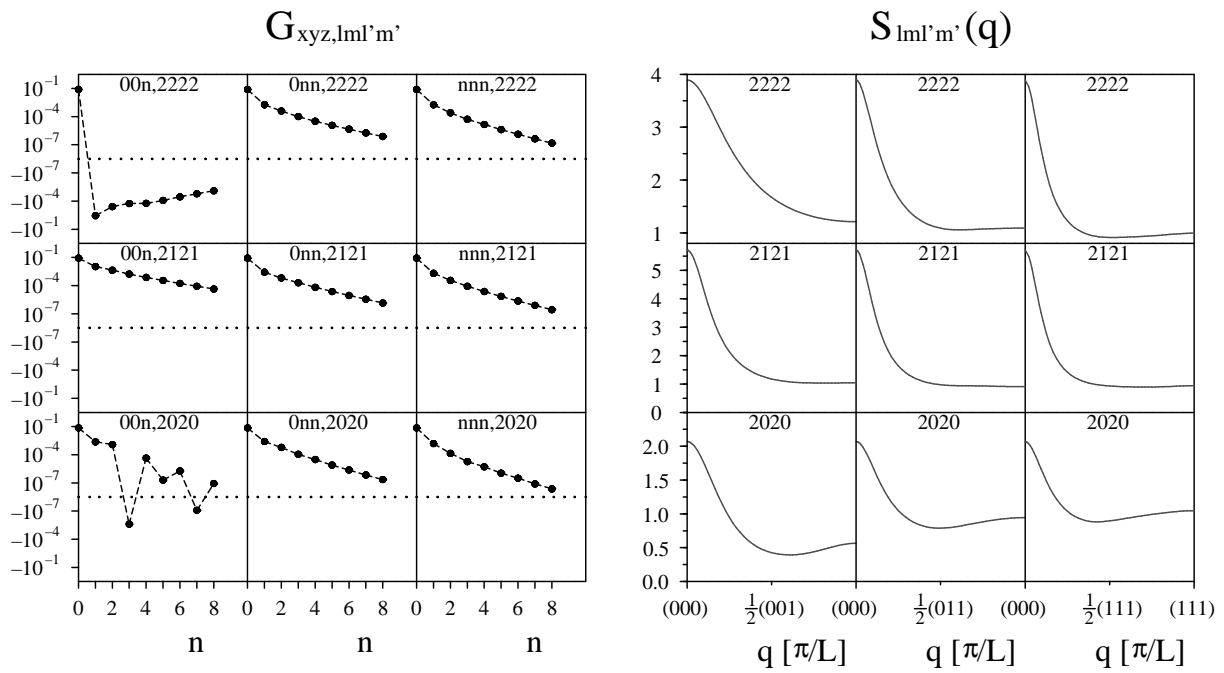


Abbildung 3.26: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 4.8L$, $b = 0.24L$, $X = 20$ und $\phi \approx 0.145$.

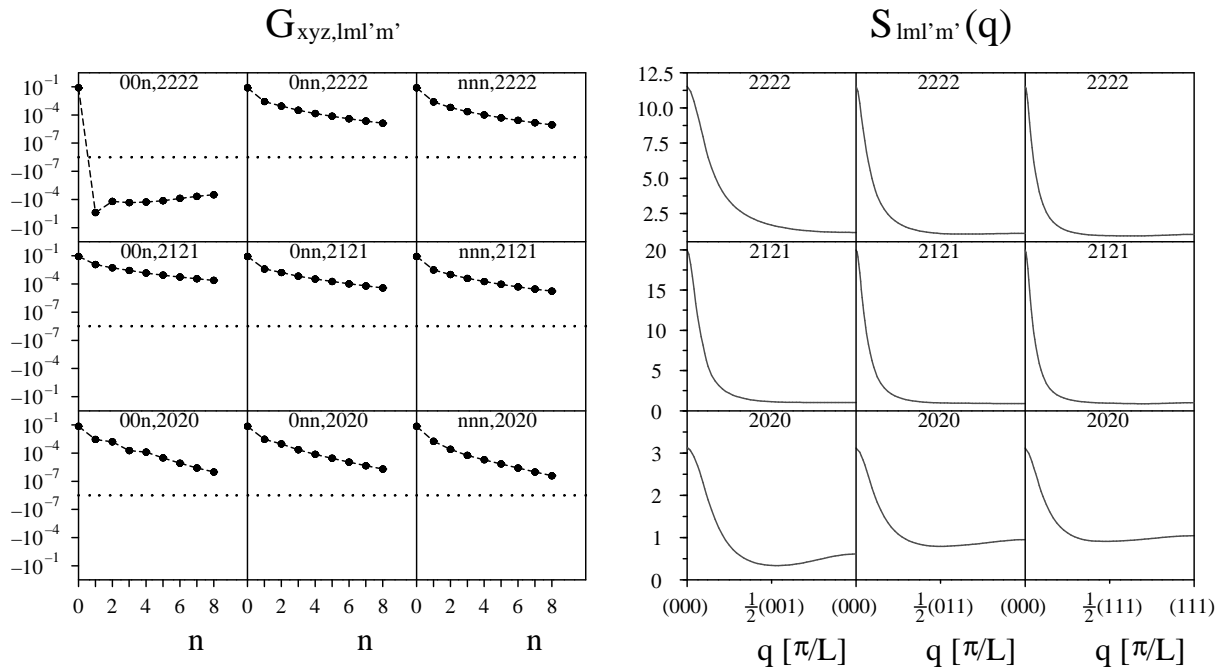


Abbildung 3.27: Wie Abb. 3.4, allerdings für prolate HER mit $a = 5.6L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (23.3, 0.169)$.

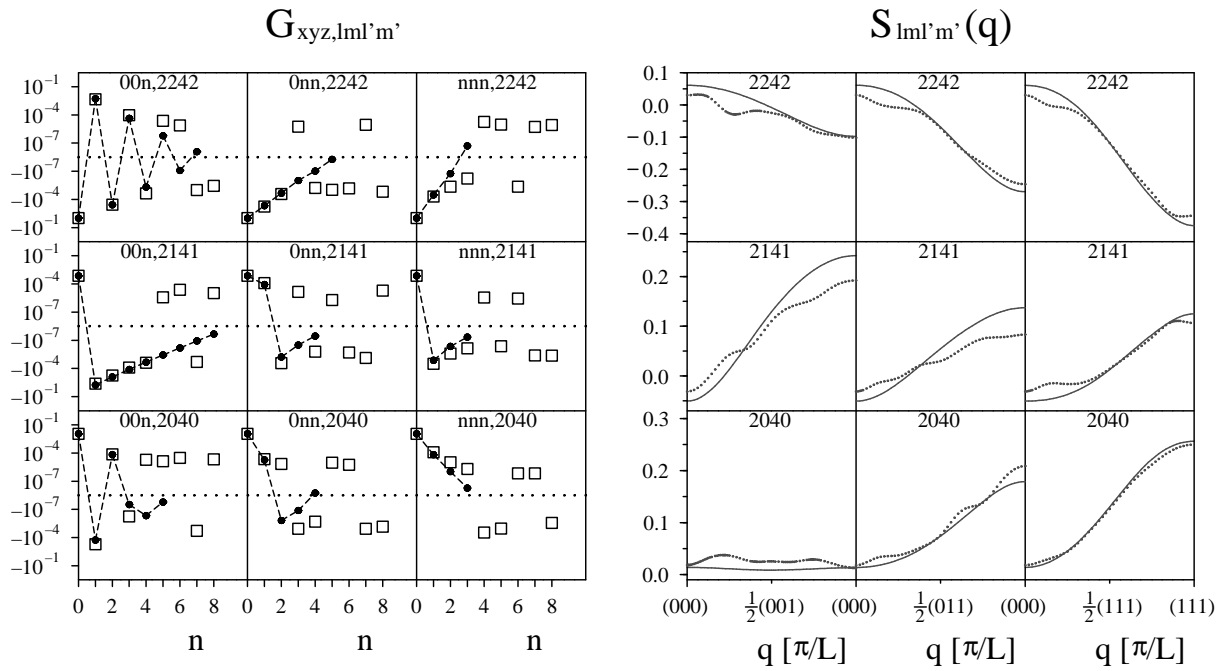


Abbildung 3.28: Wie Abb. 3.5, allerdings für prolate HER mit $a = 2.4L$, $b = 0.24L$, $X = 10$ und $\phi \approx 0.0724$.

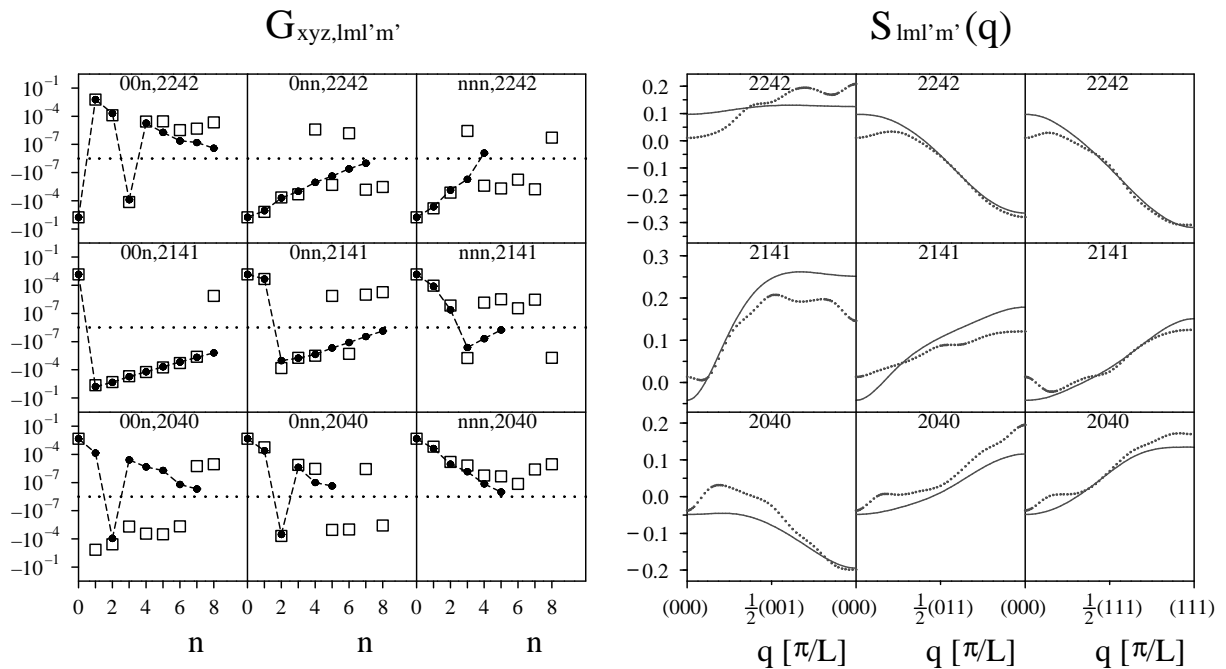


Abbildung 3.29: Wie Abb. 3.5, allerdings für prolate HER mit $a = 3.6L$, $b = 0.24L$, $X = 15$ und $\phi \approx 0.109$.

anzeigt. Das wirkt sich auf die statischen TS aus, indem diese bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ immer weiter anwachsen, wenn a vergrößert wird, und sich sonst kaum noch ändern. Dieser Anstieg bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ wird in Kap. 4 zur offensichtlichen vorhandenen Divergenz dieser Korrelatoren hin extrapoliert. Maxima am Zonenrand sind praktisch nicht mehr vorhanden. Dabei ist die Packungsdichte der hier betrachteten Teilchen gegenüber der dichtesten Packung paralleler Teilchen, wie sie in Abb. 3.3 gezeigt ist, noch bescheiden. Vermutlich frustriert das starre Gitter alle Bewegungsmöglichkeiten dieser nun schon recht langen Teilchen stark, bis auf kollektive Moden, bei denen viele Teilchen sich gleichzeitig von einer Vorzugsrichtung in eine andere bewegen. Beim $G_{00n,20,20}$ -Korrelator zu $a = 4.8L$ in Abb. 3.26 erkennen wir deutlich Unregelmäßigkeiten, sowohl was den Vorzeichenverlauf der Korrelatoren als auch den exponentiellen Abfall ihrer Einhüllenden betrifft. Möglicherweise ist hierfür ebenfalls der Frustrationseffekt des starren Gitters verantwortlich. Man vergleiche die Abbildungen 3.24-3.27 auch mit den extrapolierten statischen TS mitsamt zugehörigen NEP, die in Abb. 4.18 gezeigt sind. Die Abbildungen 3.28 und 3.29 zeigen die $(l = 2, l' = 4)$ -Korrelatoren für $a = 2.4L$ bzw. $a = 3.6L$. Auch hier ist bei $a = 2.4L$ noch eine Oszillation vorhanden, die beim Übergang zu $a = 3.6L$ praktisch verschwindet (siehe die Korrelatoren $G_{00n,22,42}$).

Maxima der TS am Zonenrand - ein alternativer Zugang

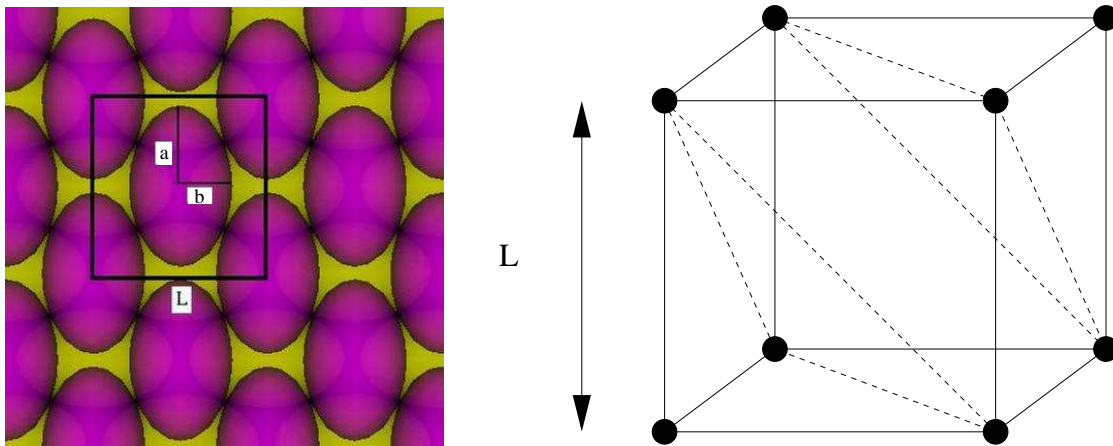


Abbildung 3.30: Links: Anordnung von harten Ellipsoiden in fcc-Schichten, die zu einer die dichtesten Kugelpackungen übertreffenden Packungsdichte führt. O.B.d.A. kann man HER anstatt allgemeiner Ellipsoide benutzen. Das Maximum der so erreichten Packungsdichte von etwa 0.771 tritt für ein Aspektverhältnis der HER von $X = \sqrt{3}$ auf. In diesem Fall steht jedes Ellipsoid in einer fcc-Schicht mit sechs anstatt wie oben gezeigt vier Nachbarelipsoiden in Berührungskontakt. Ein weiteres, gleich großes Packungsdichte-Maximum liegt bei $X = 1/\sqrt{3}$. Aus [42]. Rechts: Flächen im sc-Gitter mit Abstand $\frac{1}{3}\sqrt{3}L$, zwischen denen eine ebene Welle zu $\mathbf{k} = \frac{\pi}{L}(1, 1, 1)^T$ eine Phasendifferenz von π hat (gestrichelt).

Die Autoren von [42] konnten kürzlich Packungen von harten Ellipsoiden konstruieren, die sogar die Packungsdichte einer dichtesten fcc- bzw. hcp-Kugelpackung von ca. 0.740 übertreffen. Diese Arbeit wurde durch zuvor gefundene, überraschend dichte „random-close“-Packungen von harten Ellipsoiden stimuliert [41]. Abb. 3.30 zeigt, wie es gemacht wird. Es werden fcc-Schichten benutzt, wobei in jeder Schicht Ellipsoide parallel zu einer fcc-Achse und mit Berührungskontakt angeordnet sind. Aufeinander folgende Schichten gehen durch eine Drehung um $\frac{\pi}{2}$ auseinander hervor und sind mit Berührungskontakt aufeinander gelegt. Haben die Ellipsoide drei unterschiedliche Achsen a, b, c , so sind die c -Achsen senkrecht zu den fcc-Schichten anzuordnen. Im Hinblick auf die erreichte Packungsdichte kann man jedoch o.B.d.A. $b = c$, also HER annehmen, da $b = c$ immer durch eine affine, dichteerhaltende Transformation senkrecht zu den Schichten erreicht werden kann. Das Maximum der Packungsdichte der so konstruierten Anordnung liegt mit $\phi \approx 0.771$ bei den Aspektverhältnissen $X = \sqrt{3}$ und $X = 1/\sqrt{3}$. Für $1/\sqrt{3} \leq X \leq \sqrt{3}$ sind die Packungsdichten kleiner, jedoch immer noch größer bzw. gleich den dichtesten Kugelpackungen. Auch für $X > \sqrt{3}$ bzw. $X < 1/\sqrt{3}$ finden sich Realisierungen für die Packungsdichte $\phi \approx 0.771$, wie sie bei $X = \sqrt{3}$ und $X = 1/\sqrt{3}$ auftritt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es andere Packungsprinzipien gibt, die zu noch dichteren Packungen als 0.771 führen. Man kann sich leicht vorstellen, dass HER ein Maximum an freiem Volumen haben, wenn man sie wie oben dargestellt auf einem 3d-Gitter anordnet und dann unter Beibehaltung der Orientierungen gleichmäßig verkleinert, so dass die Teilchen Bewegungsspielraum bekommen.

Betrachtet man auf einem sc-Gitter eine ebene Welle zum dreizähligen Vektor $\mathbf{k}_3 = \frac{\pi}{L}(1, 1, 1)^T$ am Zonenrand, so hat diese ihre Phasenflächen senkrecht zu \mathbf{k}_3 und die Phasen wiederholen sich im Abstand $\lambda = 2L/\sqrt{3}$ entlang \mathbf{k}_3 , der $[1, 1, 1]$ -Gitterrichtung. Abb. 3.30 (rechts) veranschaulicht den Sachverhalt. Da die Raumdiagonale in einer sc-Einheitszelle die Länge $\sqrt{3}L$ hat, haben die gestrichelten Flächen in Abb. 3.30 (rechts) einen Abstand von $\frac{1}{3}\sqrt{3}L$ und damit einen Phasenunterschied von π , also Gegenphase. Die Gitterplätze in diesen Flächen bilden regelmäßige Sechsecke, fast wie die Gitterplätze der fcc-Schichten in Abb. 3.30 (links). Hat man nun Orientierungsdichte-Fluktuationen des mit HER dekorierten sc-Gitters vorliegen, so müssen diese für nicht zu lange Teilchen begünstigt sein, wenn sie die HER in Orientierungen drängen, die der oben geschilderten Konfiguration mit großem freiem Volumen sehr ähneln, denn eine Vergrößerung des freien Volumens bewirkt eine Absenkung der freien Energie [68]. Das ist nur bei Orientierungsdichte-Fluktuationen mit einem \mathbf{k} -Vektor möglich, dessen Welle in aufeinanderfolgenden Schichten Gegenphase aufweist, wie z.B. $\mathbf{k}_3 = \frac{\pi}{L}(1, 1, 1)^T$, da ja auch die Ellipsoide in Abb. 3.30 (links) in übereinander liegenden Schichten „gegenphasig“ orientiert sind.

Die statischen TS, die in der linearen Antworttheorie Dichtefluktuationen als Auswirkung eines mechanischen Einflusses liefern [33], sollten gemäß dieser Überlegung vor allem am Zonenrand in dreizähliger Richtung groß werden können. Bei den in diesem Kapitel gezeigten TS kommen die größten Maxima am Zonenrand jedoch meist entlang der zweizähligen reziproken Richtung vor. Hier muss jedoch bedacht werden, dass nicht einzelne Matrixelemente $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ maßgeblich sind, sondern die Eigenwerte der vollen Matrix $\mathbf{S}(\mathbf{q})$. Dass diese das Bild von den größten Maxima in zweizähliger Richtung zugunsten der dreizähligen

Richtung umzukehren vermögen, konnten wir an einigen Beispielen explizit zeigen. Die parallel dazu durchgeführte Berechnung der zugehörigen Eigenfunktionen brachte jedoch keine tiefere Einsicht über die physikalischen Vorgänge, was möglicherweise am zu kleinen Wert von $l_{\max} = 4$ liegt. Eine kleine Unschönheit bildet die Abfolge der Schichten, die in Abb. 3.30 links $ABABABA\dots$, rechts jedoch $ABCABCA\dots$ ist. Da die hier ange stellte Überlegung nur für vergleichsweise kurze HER gelten kann, die nicht stark in eine übernächste Schicht hineinragen und mit ihr wechselwirken können, spielt das aber keine Rolle.

Zusammenfassung von Kapitel 3.5 und Ausblick

Die statischen TS von HER auf einem sc-Gitter, die in dieser Arbeit als selbstkonsistente Lösung der OZ-Gleichung für UMK zusammen mit der PY-Näherung berechnet wurden, stimmen, insgesamt gesehen, gut mit den entsprechenden MC-Strukturfaktoren überein. Das gilt ebenso für die Matrixelemente der DD-Korrelationsfunktion auf dem Gitter, unabhängig davon, welches der drei auftretenden Verhaltensmuster vorliegt (fast exponentieller, monotoner Abfall – oszillatorisches Verhalten mit exponentiell abfallender Einhüllenden – in den Vorzeichen unregelmäßiges Verhalten, teils mit merklichen Abweichungen vom exponentiellen Abfall). Entsprechend diesen Mustern können die assoziierten *Dichtefluktuationen* auf dem Gitter als Winkelfunktionen ausfallen.

Das oszillatorische Verhalten von Matrixelementen tritt bei allen oblaten HER auf und führt zu Maxima mancher TS am Zonenrand. Diese können sehr groß werden und sogar eine Tendenz zur Divergenz zeigen, wenn man sich der OZ/PY-Konvergenzgrenze nähert, die in Abb. 3.3 gezeigt ist, wobei gleichzeitig im Gitterraum die Korrelationslängen zunehmen und eine Instabilität bewirken. Das ist am stärksten bei den ($l = l' = 2$)-Korrelatoren ausgeprägt. Es scheint so, als hinge das Auftreten der Oszillationen bei oblaten HER mit der Möglichkeit der direkten Wechselwirkung zweier HER entlang einer bestimmten Gitterrichtung zusammen. Auch bei genügend breiten prolaten HER treten Oszillationen bei manchen Matrixelementen der DD-Korrelationsfunktion und damit verbunden Maxima der TS am Zonenrand auf. Geht man aber bei diesen HER zu immer kleineren b -Werten (z.B. von $b = 0.6L$ zu $b = 0.24L$), werden die Oszillationen schwächer, und die Maxima am Zonenrand verschwinden. Vergrößert man nun noch die Rotationsachse a der prolaten HER, verschwinden die Oszillationen ganz. Da dieser Effekt in dem Parameterbereich (a, b) auftritt, bei dem die Orientierungsmöglichkeit entlang zweizähliger Gitterrichtungen wegfällt, bleibt zu vermuten, dass die Oszillationen bei prolaten HER ursächlich mit dieser zusammenhängen.

Der monotone Abfall von Matrixelementen der DD-Korrelationsfunktion kommt bei allen untersuchten HER-Systemen vor. Er signalisiert die Tendenz der Teilchen, sich parallel zu stellen und damit eine nematische Ordnung einzugehen. Dieses Verhalten wurde auch schon bei Flüssigkeiten bestehend aus HER gefunden [16, 35, 37, 38]. Dort, wo dünne prolate HER ihre Oszillationen beim Übergang zu immer längeren a verlieren, werden sie vom monotonen Abfall abgelöst, der zu Maxima der TS in der Zonenmitte führt. Diese zeigen ebenfalls die Tendenz zum Divergieren, wenn die Korrelationslängen immer größer

werden, und zwar ebenfalls hauptsächlich für $(l = l' = 2)$ -Korrelatoren. Bei großen $X \gtrsim 4$ kann man diese Divergenz sogar quantitativ festlegen, indem man die Inversen der immer stärker anwachsenden Matrixelemente in Abhängigkeit von a bei festem b aufträgt und den Verlauf zu 0 hin verfolgt (siehe dazu Kap. 4.3). Bei den divergierenden Maxima am Zonenrand ist das schwierig, da die inversen Matrixelemente nicht auf Geraden liegen.

Das unregelmäßige Verhalten von Matrixelementen der DD-Korrelationsfunktion tritt vor allem bei prolaten HER mit kleinen b und großen a auf, für welche die zweizählige Orientierungsmöglichkeit nicht mehr vorhanden ist. Möglicherweise wird es durch den Frustrationseffekt des starren Gitters bewirkt.

Wir haben in diesem Kapitel die PY-Näherung für molekulare Flüssigkeiten übernommen und auf das Gitter eingeschränkt. Da die OZ-Gleichung nur die „physikalischen“ Anteile der direkten und totalen Korrelationsfunktionen verknüpft, welche wegen dem Fehlen von Translationsfreiheitsgraden keine Konstantanteile in den Raumwinkeln haben, muss die volle direkte Korrelationsfunktion, die man aus der PY-Näherung erhält, vor dem Einsetzen in die OZ-Gleichung noch auf den Raum der Winkelfunktionen ohne Konstantanteile projiziert werden. Im einfachsten Fall genügt es dazu, bei den Korrelationsfunktions-Matrizen die erste Zeile und Spalte null zu setzen (für den komplizierteren Fall $K \subset S^2$ siehe Anhang F). Diese Prozedur ist bei Flüssigkeiten nicht vonnöten, da hier Translationsfreiheitsgrade vorhanden sind. Bei den Flüssigkeiten kann man die PY-Näherung auch im Rahmen der Funktionalentwicklung einer gestörten Einteilchendichte begründen [66]. Es wäre zum einen wünschenswert, die PY-Theorie, wie sie in dieser Arbeit benutzt wird, ebenfalls auf eine solidere theoretische Basis zu stellen, und zum anderen, neben der PY-Näherung andere Näherungen zusammen mit der OZ-Gleichung zur Ermittlung der statischen TS zu benutzen und mit den Ergebnissen dieser Arbeit zu vergleichen.

Kapitel 4

MCT-Gleichungen für UMK

In diesem Kapitel werden die MCT-Gleichungen für UMK hergeleitet. Es wird dabei wie in der Einleitung zu Kap. 3 bereits beschrieben vorgegangen, d.h. zuerst wird mit dem Mori-Zwanzig-Projektorformalismus eine Bewegungsgleichung für die zeitabhängigen TS hergeleitet, wonach die MCT-Näherung auf den auftretenden Gedächtniskern angewendet wird. Dieser beschreibt den Einfluss zufällig fluktuierender Kräfte auf die Dichtefluktuationen, welche naturgemäß zu den langsamen Variablen gehören, die man zu Beginn zweckmäßig festlegen muss, wobei jeder Variablensatz andere MCT-Gleichungen liefert. Diese Variablen sind zu unterscheiden von den langsamen Variablen der Hydrodynamik, die zusätzlich noch langsame Variationen im Raum aufweisen müssen. Das entspricht dem Grenzfall $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$ (siehe z.B. [33, 74]). Es existiert auch ein Zugang zum Glasübergang über die Hydrodynamik [75, 76]. Phänomene wie den in der Einleitung besprochenen Käfigeffekt, der sich auf der Längenskala $qd \approx 1$ mit der Lineardimension d der Teilchen abspielt, lassen sich damit aber nicht beschreiben.

In Analogie zu den MCT-Gleichungen für molekulare Flüssigkeiten [13] wählen wir als Variablen zunächst die mikroskopischen tensoriellen Orientierungsdichte-Fluktuationen zu Wellenvektoren \mathbf{q} aus der 1.BZ,

$$\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t) = i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} \int_{S^2} \delta\rho_n(\Omega, t) Y_\lambda(\Omega) d\Omega = i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} [Y_\lambda(\Omega_n(t)) - \langle Y_\lambda \rangle], \quad (4.1)$$

mit $\delta\rho_n(\Omega, t)$ wie in (2.7). Bei Annäherung an den Glaspunkt und im Glas enthalten die $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t)$ per Definition langsame Anteile. Zusätzlich dienen die „longitudinalen“ tensoriellen OSD

$$\begin{aligned} j_\lambda(\mathbf{q}, t) &= i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} \boldsymbol{\omega}_n(t) \cdot \mathbf{L}_n \int_{S^2} \delta\rho_n(\Omega, t) Y_\lambda(\Omega) d\Omega = i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} \boldsymbol{\omega}_n(t) \cdot \mathbf{L}_n Y_\lambda(\Omega_n(t)) \\ &= \mathbf{L}_n \cdot \mathbf{j}_\lambda(\mathbf{q}, t), \end{aligned} \quad (4.2)$$

als Variablen, wo $\mathbf{j}_\lambda(\mathbf{q}, t) = i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} \boldsymbol{\omega}_n(t) Y_\lambda(\Omega_n(t))$ der Vektor der kartesischen OSD, $\boldsymbol{\omega}_n(t)$ die Winkelgeschwindigkeit von Teilchen n zur Zeit t und $\mathbf{L}_n = (L_{x,n}, L_{y,n}, L_{z,n})^T$ der Drehimpulsoperator-Vektor ist, dessen Komponenten auf die unmittelbar als nächstes

folgenden Teilchenwinkel $\Omega_n(t) = (\theta_n(t), \phi_n(t))$ wirken. $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t)$ und $j_\lambda(\mathbf{q}, t)$ sind beide redundant mit beliebigen reziproken Gittervektoren \mathbf{Q} (siehe jedoch Fußnote 4 von Kap. 2 sowie Anhang E), und es gilt $\delta\rho_{00}(\mathbf{q}, t) = j_{00}(\mathbf{q}, t) \equiv 0$. Es besteht der Zusammenhang

$$i \mathcal{L} \delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t) = \dot{\delta\rho}_\lambda(\mathbf{q}, t) = i j_\lambda(\mathbf{q}, t), \quad (4.3)$$

mit dem Liouville-Operator $\mathcal{L} \dots = i \{H, \dots\}$. Die formale Lösung dieser Bewegungsgleichung für $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t)$ ist $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t) = e^{i\mathcal{L}t} \delta\rho_\lambda(\mathbf{q})$. Als Zeitableitung der langsamen Dichtefluktuationen haben auch die tensoriellen OSD langsame Anteile. Man beachte, dass sich obige Definitionen von $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q}, t)$ und $j_\lambda(\mathbf{q}, t)$, abgesehen von der Einschränkung von \mathbf{q} auf die 1.BZ und der Fixierung der Teilchenorte auf einem Kristallgitter, von denen aus [13] im fehlenden Faktor $\sqrt{4\pi}$ unterscheiden, wofür die Gründe zu Beginn von Kap. 3 genannt werden. Bei $j_\lambda(\mathbf{q}, t)$ ist zusätzlich noch der Faktor $[l(l+1)]^{-1/2}$ weggelassen worden, was wir im Anhang C.2 begründen.

Die Option, die einzelnen Komponenten von $\mathbf{j}_\lambda(\mathbf{q}, t)$ als langsame Variablen zu benutzen, dürfte sehr anspruchsvolle Rechenarbeit mit sich bringen. Schon die „longitudinalen“ OSD-OSD-Korrelationen sind aufwändig zu berechnen (siehe hierzu Anhang C.2). Bereits bei molekularen Flüssigkeiten ist die Berechnung der kartesischen OSD-OSD-Korrelationen verglichen mit den longitudinalen OSD deutlich schwieriger [77]. Interessant sind in diesem Zusammenhang die Moden $j_{\alpha,00}(\mathbf{q}, t)$, $\alpha = x, y, z$ bei UMK. Sie verschwinden i.A. nicht, im Gegensatz zu $j_{00}(\mathbf{q}, t)$. Wie das mit der fehlenden Translationsbewegung der Teilchen in Einklang zu bringen ist, ist eine ungeklärte Frage.

Wie wir sehen werden, gibt es bei den MCT-Gleichungen für UMK markante Unterschiede zu denen flüssiger Systeme. Zwei davon sind uns aus Kap. 2 und 3 bereits bekannt. So führt die Anisotropie des Gitters dazu, dass die Einteilchengrößen nicht mehr isotrop sind und ihre Matrizen nicht Einsmatrizen. Der zweite Unterschied kommt von der fehlenden Translationsbewegung der Teilchen, die als auf einem Gitter fixiert angenommen werden. Als Konsequenz verschwinden die TS zu $l = 0$ und/oder $l' = 0$ für alle Zeiten, was dazu führt, dass die endgültigen Gleichungen nur Beziehungen zwischen Matrixelementen mit $l, l' > 0$ enthalten. Der dritte Unterschied sind Umklappprozesse. Wohlbekannt aus der Festkörpertheorie, definieren sie die Gittertranslationsinvarianz und damit verbunden den gegenüber dem freien Raum modifizierten Impulserhaltungssatz. Genauer dazu im Anhang E.

Im Gegensatz zu oben Gesagtem können die bereits bekannten Gleichungen für molekulare Flüssigkeiten [13] jedoch auch als Ausgangsbasis für einen Test der Richtigkeit der in dieser Arbeit hergeleiteten UMK-Gleichungen herangezogen werden. Lässt man bei Ersteren bei allen Summationen über Paare (lm) jeweils den isotropen Translationsanteil $(lm) = (00)$ weg, ersetzt die isotrope Flüssigkeitsdichte $\frac{\rho}{4\pi}$ durch die anisotropen Ausdrücke und die Translationsinvarianz der Flüssigkeit durch die des Gittes bei gleichzeitiger Einschränkung der \mathbf{q} -Vektoren auf die 1.BZ, sollten die UMK-Gleichungen bis auf die andere Definition der Vorfaktoren Eins zu Eins reproduziert werden.

Da die rechte Seite von (4.3) nicht unmittelbar einsichtig ist, wollen wir sie zum Abschluss dieser kurzen Einführung beweisen. Zunächst ist $\dot{\delta\rho}_\lambda(\mathbf{q}, t) = i^l \sum_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}_n} \dot{Y}_\lambda(\Omega_n(t))$,

mit $\dot{Y}_\lambda(\Omega_n(t)) = \lim_{dt \rightarrow 0} [Y_\lambda(\Omega_n(t + dt)) - Y_\lambda(\Omega_n(t))]/dt$. Innerhalb dt rotiert das Teilchen n um den normierten Drehachsenvektor $\mathbf{n}_{n,t}$ um den Winkel $d\varphi_n$ weiter¹. Damit ist $Y_\lambda(\Omega_n(t + dt)) = Y_\lambda((\mathbf{n}_{n,t}, d\varphi_n) \Omega_n(t))$, mit der gedrehten Orientierung $(\mathbf{n}_{n,t}, d\varphi_n) \Omega_n(t)$. $Y_\lambda((\mathbf{n}_{n,t}, d\varphi_n) \Omega_n(t))$ ist aber die zurückgedrehte Funktion $((\mathbf{n}_{n,t}, -d\varphi_n) Y_\lambda)(\Omega_n(t))$. Durch Taylorentwicklung findet man, dass infinitesimal $((\mathbf{n}_{n,t}, -d\varphi_n) Y_\lambda)(\Omega_n(t)) - Y_\lambda(\Omega_n(t)) = i d\varphi_n \mathbf{n}_{n,t} \cdot \mathbf{L}_n Y_\lambda(\Omega_n(t))$ gilt [51]. Setzt man das in obigen Differenzenquotienten ein und bedenkt dabei, dass $\lim_{dt \rightarrow 0} \mathbf{n}_{n,t} d\varphi_n/dt = \boldsymbol{\omega}_n(t)$ ist, erkennt man sofort, dass (4.3) korrekt ist.

4.1 Die Bewegungsgleichung für die TS

Zur Herausprojektion der den langsamen Variablen überlagerten zufälligen Fluktuationen, wie sie schematisch in Abb. 1 (links) dargestellt sind, dienen im Mori-Zwanzig-Formalismus Projektoren, die auf die langsamen Variablen projizieren. Das sind in unserem Fall die Projektoren

$$P_\rho = \frac{4\pi}{N} \sum'_{\lambda\lambda'} |\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})\rangle S_{\lambda\lambda'}^{-1}(\mathbf{q}) \langle \delta\rho_{\lambda'}^*(\mathbf{q})|, \quad (4.4a)$$

$$P_j = \frac{4\pi}{N} \sum'_{\lambda\lambda'} |j_\lambda(\mathbf{q})\rangle J_{\lambda\lambda'}^{-1} \langle j_{\lambda'}^*(\mathbf{q})|. \quad (4.4b)$$

Ihre \mathbf{q} -Abhängigkeit wird nicht mitgeschleppt. Das Summenzeichen \sum'_λ bedeutet Summation über alle $\lambda = (lm)$, wobei jedoch $(lm) = (00)$ auszulassen ist. Die in (4.4) enthaltenen Inversen sind bei weichen Teilchen für $l, l' > 0$ bezüglich $\mathbf{R}^\circ = \mathbf{1}^\circ$ zu bilden (siehe hierzu Kapitel 4.3). Wir lassen jedoch hier und im weiteren Verlauf dieses Kapitels das hochgestellte $^\circ$ der Einfachheit halber weg, da klar ist, was gemeint ist. Es wird die Bra-Ket-Schreibweise von Phasenraumfunktionen als Vektoren benutzt, wie in der Quantenmechanik. Diese Notation ist nützlich, da man über das kanonische Mittelungsintegral ein Skalarprodukt im Raum dieser Vektoren definieren kann [9, 65]. Die Identifikation mit Korrelationsfunktionen erfolgt im einfachsten Fall nach $\langle A^*|B \rangle := \langle A^*B \rangle$. In diesem Formalismus sind die Korrelationsfunktionen also Skalarprodukte, und unkorrelierte Größen korrespondieren mit orthogonalen Vektoren. $\mathbf{J} = -\ddot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, 0)$ mit $J_{\lambda\lambda'} = \frac{4\pi}{N} \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle$ ist die Matrix zur statischen OSD-OSD-Korrelationsfunktion. Sie ist anisotrop und ihre Matrixelemente werden in Anhang C.2 berechnet. Sie verschwinden für $l = 0$ und/oder $l' = 0$. In C.2 wird ebenfalls klar, dass \mathbf{J} für alle $\lambda\lambda'$ eine \mathbf{q} -unabhängige Funktion ist. Äquivalent dazu ist, dass ihre Gitterdarstellung $\mathbf{J}_{nn'}$ nur aus dem Selbstanteil mit $n = n'$ besteht.

Man kann leicht nachprüfen, dass in der Tat $P_\rho |\delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle = |\delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle$ und $P_j |j_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle = |j_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle$ gilt. Z.B. ist $P_\rho |\delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle = \sum'_\lambda R_{\lambda\lambda''} |\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})\rangle = \sum'_\lambda R_{\lambda''\lambda}^* |\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})\rangle$, wo die Summation über den linken Index der Matrixelemente von \mathbf{R} zunächst überrascht. Sie ist aber korrekt, was man erkennt, wenn man die Wirkung von $R(\Omega, \Omega')$ auf eine einstellige Winkelfunktion nach Definition (2.2) als λ -Transformierte schreibt, und liefert das

¹Bei Blick entlang des Vektorpfeils zu $\mathbf{n}_{n,t}$ ist dabei um $d\varphi_n$ im Uhrzeigersinn zu drehen.

gewünschte Ergebnis $|\delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q})\rangle$. Das steht im Gegensatz zur Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ auf zweistellige Winkelfunktionen. Hier ergibt die linksseitige Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ nach (2.3) das Resultat $\sum_{\lambda''} R_{\lambda\lambda''} F_{nn', \lambda''\lambda'}$. Man beachte, dass auf S^2 $R_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}$ gilt, falls $l, l' > 0$ ist, und $R_{\lambda\lambda'} = 0$ sonst.

Wichtig sind neben (4.4) auch die Projektoren auf die orthogonalen Komplemente der langsamen Variablen. Sie lauten

$$Q_\rho = 1 - P_\rho, \quad Q_j = 1 - P_j, \quad Q = 1 - P_\rho - P_j = Q_\rho Q_j = Q_j Q_\rho. \quad (4.5)$$

Die letzte Identität benutzt, dass die tensoriellen OSD und Dichtefluktuationen statisch stets orthogonal, also unkorreliert sind. Das ist so, weil die OSD i.W. die Zeitableitungen der entsprechenden Dichtefluktuationen sind und somit die Zeitumkehrsignatur -1 anstatt $+1$ wie die Dichtefluktuationen haben. Eine Ausnahme hiervon bilden UHT. Zwischen ihnen auftretende Stöße müssen distributionstheoretisch behandelt werden. Als Konsequenz muss der Liouville-Operator \mathcal{L} um den singulären Anteil \mathcal{L}'_+ zum Pseudo-Liouville-Operator \mathcal{L}_+ erweitert werden. Der untere Index $+$ steht dabei für positive Zeiten. Wie in Kap. 2.1 erläutert, arbeiten wir jedoch immer nur mit sehr, aber nicht unendlich harten Teilchen, so dass wir uns mit den Komplikationen, die \mathcal{L}'_+ mit sich bringt, nicht auseinandersetzen müssen².

Die Mori-Zwanzig-Methode arbeitet mit den Laplace-Transformierten der Zeitfunktionen:

$$\hat{f}(z) = i \int_0^\infty f(t) e^{izt} dt. \quad (4.6a)$$

Üblicherweise verlangt man $\Im(z) > b \in \mathbb{R}$. Damit sind alle Funktionen Laplace-transformierbar, für die $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) < c \exp(bt)$ gilt. Die analytischen Eigenschaften von $\hat{f}(z)$ können jedoch ausgenutzt werden, um die Definition der Laplace-Transformierten auf die ganze komplexe Ebene auszudehnen, unabhängig von der Form von $f(t)$. Wir brauchen außerdem

- die Laplace-Transformierte der Ableitung $\dot{f}(t)$:

$$\hat{\dot{f}}(z) = i \int_0^\infty \dot{f}(t) e^{izt} dt = i [f(t) e^{izt}]_0^\infty - i iz \int_0^\infty f(t) e^{izt} dt = -if(0) - iz\hat{f}(z), \quad (4.6b)$$

- die Laplace-Transformierte der zweiten Ableitung $\ddot{f}(t)$:

$$\hat{\ddot{f}}(z) = i \int_0^\infty \ddot{f}(t) e^{izt} dt = i [f(t) e^{izt}]_0^\infty - i iz \int_0^\infty \dot{f}(t) e^{izt} dt = -i\dot{f}(0) - zf(0) - z^2\hat{f}(z), \quad (4.6c)$$

²So wird z.B. in [78] der Ausdruck für \mathcal{L}'_+ bei harten, frei beweglichen Nadeln explizit angegeben und erläutert.

- die Laplace-Transformierte einer Faltung im Zeitraum:

$$\begin{aligned}
\widehat{f}(z)\widehat{g}(z) &= i^2 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{izt} e^{izt'} f(t) g(t') dt dt' = - \int_0^\infty \int_0^\infty e^{iz(t+t')} f(t) g(t') dt dt' \\
&\stackrel{t=\tau-t'}{=} - \int_0^\infty \left(\int_{t'}^\infty e^{iz\tau} f(\tau-t') g(t') d\tau \right) dt' = - \int_0^\infty e^{iz\tau} \left(\int_0^\tau f(\tau-t') g(t') dt' \right) d\tau \\
&= i \widehat{(f*g)}(z)
\end{aligned} \tag{4.6d}$$

wobei $(f*g)(\tau) = \int_0^\tau f(\tau-t') g(t') dt'$ die zeitliche Faltung von f und g ist,

- den Grenzübergang $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \int_0^\infty \dot{f}(t) dt + f(0) = \lim_{z \rightarrow 0} \int_0^\infty \dot{f}(t) e^{izt} dt + f(0) \stackrel{(4.6b)}{=} - \lim_{z \rightarrow 0} z \widehat{f}(z). \tag{4.6e}$$

Nach dem bisher Gesagten und wegen der Hermitizität des Liouville-Operators \mathcal{L} wissen wir, dass $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) | e^{-i\mathcal{L}t} | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle$ ist. Damit kann die Laplace-Transformierte von $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ formal berechnet werden:

$$\widehat{S}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z) = i \int_0^\infty S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) e^{izt} dt = \frac{4\pi}{N} \left\langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{\mathcal{L} - z} \right| \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \right\rangle. \tag{4.7}$$

Für die erste Stufe der Projektion (Herausprojektion der fluktuierenden Anteile der tensoriellen Orientierungsdichtefluktuationen) benutzt man die Identität

$$\begin{aligned}
\widehat{S}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z) &= \frac{4\pi}{N} \left\langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{\mathcal{L} Q_\rho - z} \right| \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \right\rangle \\
&\quad - \frac{4\pi}{N} \left\langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{\mathcal{L} Q_\rho - z} \mathcal{L} P_\rho \frac{1}{\mathcal{L} - z} \right| \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Ihr Beweis ist eine einfache Bruchrechenaufgabe, die benutzt, dass $P_\rho + Q_\rho$ der Einsoperator im Vektorraum aller Phasenraumfunktionen ist³. Die weitere Auswertung der Einzelterme der rechten Seite von (4.8) ist Standard [65]. Man muss dazu P_ρ einsetzen, zweimal nach

³Die Vektoren $|\dots\rangle$ bilden einen vollkommen anderen Definitionsbereich als Funktionen der Art $f(\Omega)$ bzw. $F_{nn'}(\Omega, \Omega')$, um die es sich in den Kapiteln 2 und 3 handelt. Das ist z.B. wichtig bei der Theorie auf $K \subset S^2$, die im Anhang F besprochen wird und bei der $P_\alpha^K + Q_\alpha^K$, $\alpha \in \{\rho, j\}$, nicht gleich dem K -Einsoperator $P^K(\Omega, \Omega')$ gesetzt werden darf.

Taylor entwickeln, $\langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) | \mathcal{L} | \delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q}) \rangle = 0$ sowie die Eigenschaften von P_ρ und Q_ρ (Idempotenz; Kenntnis der Bildbereiche, auf die projiziert wird) ausnutzen und schließlich eine geometrische Reihe wieder geschlossen darstellen [79]. Das Ergebnis ist

$$S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = - \left[z R_{\lambda\lambda''} + \underbrace{\frac{4\pi}{N} \left\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho - z} \right| j_{\lambda''}(\mathbf{q}) \right\rangle}_{\widehat{K}_{\lambda\lambda''}(\mathbf{q}, z)} S_{\lambda''\lambda'''}^{-1}(\mathbf{q}) \right] \widehat{S}_{\lambda'''\lambda'}(\mathbf{q}, z), \quad (4.9a)$$

$$\mathbf{S}(\mathbf{q}) = - \left[z \mathbf{R} + \widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right] \widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z), \quad (4.9b)$$

$$\widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) = - \left[z \mathbf{R} + \widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right]^{-1} \mathbf{S}(\mathbf{q}) = - \left[z \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) + \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right]^{-1}. \quad (4.9c)$$

In Gleichung (4.9a) gilt die Summenkonvention. Nichttrivial sind dabei höchstens die Matrixelemente mit $l, l', l'', l''' > 0$. Daher handelt es sich bei (4.9) um Matrixgleichungen für den Block $l, l' > 0$, und in der vollständigen Notation wären alle Matrizen mit einem hochgestellten \circ gekennzeichnet. Alle Inversen sind zur Einsmatrix für $l, l' > 0$ zu bilden.

Der Gedächtniskern $\widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z)$ enthält den Einfluss von zufälligen Fluktuationen auf die langsame Variation der Dichtefluktuationen. Das wird an der Form des enthaltenen Liouvillean deutlich. Anstatt \mathcal{L} haben wir $Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho$, i.e. \mathcal{L} mit wegprojizierten Dichtefluktuationen. Die im Gedächtniskern vorkommenden OSD $|j_\lambda(\mathbf{q})\rangle$ sind wegen $|j_\lambda(\mathbf{q})\rangle \equiv Q_\rho |j_\lambda(\mathbf{q})\rangle$ von den Dichten wegprojiziert, d.h. orthogonal.

Man beachte außerdem:

- Die λ -Transformierte f_λ der allgemeinen Phasenraumfunktion $f(\Omega, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$ hängt noch von den Phasenraumkoordinaten ab. Somit haben wir $\mathcal{L}f_\lambda := \mathcal{L}f_\lambda(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) = i^l \mathcal{L} \int f(\Omega, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) Y_\lambda(\Omega) d\Omega = i^l \int (\mathcal{L}f)(\Omega, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) Y_\lambda(\Omega) d\Omega = (\mathcal{L}f)_\lambda$, d.h. Zeitableitung und λ -Transformation vertauschen. Hier wird benutzt, dass Ω keine Variable ist, nach der \mathcal{L} ableitet.
- Es ist $j_\lambda(\mathbf{q}) = \mathcal{L} \delta\rho_\lambda(\mathbf{q})$ und $j_\lambda^*(\mathbf{q}) = (\mathcal{L} \delta\rho_\lambda(\mathbf{q}))^* = \mathcal{L} \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q})$, da \mathcal{L} ein reeller Operator ist. Gilt $f_\lambda = R_{\lambda'\lambda} f_{\lambda'}$, hat also f keinen Konstantanteil in Ω , dann ist $\mathcal{L}f_\lambda = \mathcal{L}(R_{\lambda'\lambda} f_{\lambda'}) = R_{\lambda'\lambda} (\mathcal{L}f_{\lambda'}) = R_{\lambda'\lambda} (\mathcal{L}f)_{\lambda'}$. Das bedeutet, dass durch Zeitableitung kein Konstantanteil erzeugt werden kann.
- Haben die Teilchen Kopf-Schwanz-Symmetrie wie z.B. bei HER, die mit ihren Schwerpunkten auf einem sc-Gitter befestigt sind, verschwinden nach Kap. 2 alle Matrixelemente von $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ und $\widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z)$ in den Blöcken gu und ug , und der uu -Block gehört ausschließlich zum Selbstanteil. Dasselbe gilt für die $\widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z)$ -Matrix⁴.

⁴Um das zu erkennen, kann man $\widehat{K}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z)$ z.B. in der Zeitform

$$K_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi}{N} i^{l'-l} \sum_{nn'} e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{x}_{n'} - \mathbf{x}_n)} \iint K_{nn'}(\Omega, \Omega', t) Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega') d\Omega d\Omega' \quad (4.9d)$$

Zu (4.9) gehört nach (4.6b) und (4.6d) die Zeitgleichung

$$\dot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t) + \int_0^t \mathbf{K}(\mathbf{q}, t - t') \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}, t') dt' = \mathbf{0}. \quad (4.10)$$

Sie enthält keine Näherungen und ist daher exakt.

Ein zweiter Projektionsschritt betrifft die tensoriellen OSD, wobei nun die Projektoren P_j , Q_j mit $P_j + Q_j = 1$ Einzug finden. Wieder zerlegt man zunächst die interessierende Korrelationsfunktion, hier also $\widehat{K}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z)$:

$$\begin{aligned} \widehat{K}_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z) &= \frac{4\pi}{N} \left\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho Q_j - z} \right| j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \right\rangle \\ &\quad - \frac{4\pi}{N} \left\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) \left| \frac{1}{Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho Q_j - z} Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho P_j \frac{1}{Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho - z} \right| j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Ähnliche Umformungen wie im ersten Projektionsschritt liefern [3, 79]

$$J_{\lambda\lambda'} = - \left[z R_{\lambda\lambda''} + \frac{4\pi}{N} \underbrace{\left\langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* \left| Q \frac{1}{Q \mathcal{L} Q - z} Q \right| \mathcal{L} j_{\lambda''}(\mathbf{q}) \right\rangle}_{\widehat{M}_{\lambda\lambda''}(\mathbf{q}, z)} J_{\lambda''\lambda''}^{-1} \right] \widehat{K}_{\lambda''\lambda'}(\mathbf{q}, z), \quad (4.12a)$$

$$\mathbf{J} = - \left[z \mathbf{R} + \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right] \widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z), \quad (4.12b)$$

$$\widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z) = - \left[z \mathbf{R} + \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{J} = - \left[z \mathbf{J}^{-1} + \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1}. \quad (4.12c)$$

Das sind wieder Matrixgleichungen für $l, l' > 0$. Der Projektor $Q = Q_\rho + Q_j$ projiziert von beiden Typen langsamer Variablen, Orientierungsdichtefluktuationen und OSD, gleichzeitig weg. Der Gedächtniskern $\widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z)$ enthält die Dynamik und, in Kombination mit dem ersten Projektionsschritt, letztendlich den Einfluss aller nach diesen Projektionen verbleibenden Variablen des Systems, dem „Bad“, auf die zeitabhängigen TS. Die fluktuierenden Kräfte sind $Q | \mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}) \rangle$. Bei ihnen ist Q obligatorisch, im Gegensatz zu Q_ρ bei $| j_\lambda(\mathbf{q}) \rangle$

mit $K_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \langle j_n^*(\Omega) | \exp(-i Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho t) | j_{n'}(\Omega') \rangle$ und $j_n(\Omega) = \boldsymbol{\omega}_n \cdot \mathbf{L}_n \delta \rho_n(\Omega) = \boldsymbol{\omega}_n \cdot \mathbf{L}_n \delta(\Omega | \Omega_n)$ untersuchen. Es ist $K_{nn'}(\Omega, \Omega', t) = \langle j_{n, Q_\rho}^*(\Omega, t) | j_{n'}(\Omega') \rangle$, wobei $j_{n, Q_\rho}(\Omega, t)$ für $t \neq 0$ durch eine „zweite“ Dynamik definiert ist, die durch $| \dot{A}_{Q_\rho} \rangle := i Q_\rho \mathcal{L} Q_\rho | A \rangle$ (anstatt $| \dot{A} \rangle = i \mathcal{L} | A \rangle$) gegeben ist. Speziell gilt $j_{n, Q_\rho}(\Omega, t) = i \mathcal{L} j_{n, Q_\rho}(\Omega, t) - i \frac{4\pi}{N} \sum_{\lambda\lambda'} \delta \rho_\lambda(\mathbf{q}) S_{\lambda\lambda'}^{-1}(\mathbf{q}) \langle j_{\lambda'}^*(\mathbf{q}) | j_{n, Q_\rho}(\Omega, t) \rangle$. Das ist nicht die reale Zeitentwicklung, sondern die im Unterraum der Variablen, die zu den Dichtemoden senkrecht stehen, also mit ihnen unkorreliert sind. Somit kann man ähnlich wie in Fußnote 5 in Kap. 2 erläutert mit der rechten Seite von (2.11) argumentieren, wobei nun jedoch im Integral des Zählers $\boldsymbol{\omega}_n \cdot \mathbf{L}_n \delta(\Omega | \Omega_{n, Q_\rho}(t))$ und $\boldsymbol{\omega}_{n'} \cdot \mathbf{L}_{n'} \delta(\Omega | \Omega_{n'})$ anstatt einfacher δ -Funktionen stehen. Daher besteht auch $\mathbf{K}(\mathbf{q}, t)$ lediglich aus den Blöcken gg und uu und der Block uu tritt nur bei $n = n'$ auf. Damit ist (4.9b) bei Kopf-Schwanz-Symmetrie eine Matrixgleichung für $l, l' > 0$, die in zwei Einzelgleichungen zu den Blöcken gg und uu zerfällt

im ersten Schritt. Betrachtet man Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie auf einem Gitter, zerfallen alle Gleichungen (4.12) wieder in die Blöcke gg und uu, zusätzlich zur Einschränkung auf $l, l' > 0$. Zu (4.12b) gehört die exakte Zeitgleichung

$$\dot{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, t) + \int_0^t \mathbf{M}(\mathbf{q}, t - t') \mathbf{J}^{-1} \mathbf{K}(\mathbf{q}, t') dt' = \mathbf{0}. \quad (4.13)$$

Darin ist $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi}{N} \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q e^{-iQ\mathcal{L}Q t} Q | \mathcal{L} j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle$.

Nun wollen wir beide Projektionsschritte zusammenfügen, um eine Bewegungsgleichung für die zeitabhängigen TS mit dem Gedächtniskern $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$ zu erhalten. Dazu setzen wir (4.12c) in (4.9c) ein:

$$\widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) = - \left\{ z \mathbf{R} - \left[z \mathbf{J}^{-1} + \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right\}^{-1} \mathbf{S}(\mathbf{q}). \quad (4.14)$$

Das entspricht dem bekannten Doppelbruch bei der einfachen Flüssigkeit. Elimination der vorkommenden Inversen zu Summen/Differenzen von Matrizen liefert

$$z^2 \widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) + z \mathbf{S}(\mathbf{q}) + \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \left[z \widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) + \mathbf{S}(\mathbf{q}) \right] - \mathbf{J} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) = \mathbf{0}. \quad (4.15)$$

Unter Benutzung von $\dot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, 0) = \mathbf{0}$ und den Beziehungen (4.6) ergibt sich die zu (4.15) gehörende Zeitgleichung als

$$\ddot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t) + \mathbf{J} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) + \int_0^t \mathbf{M}(\mathbf{q}, t - t') \mathbf{J}^{-1} \dot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t') dt' = \mathbf{0}, \quad (4.16a)$$

$$\ddot{\Phi}(\mathbf{q}, t) + \Omega^2(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}, t) + \Omega^2(\mathbf{q}) \int_0^t \mathbf{m}(\mathbf{q}, t - t') \dot{\Phi}(\mathbf{q}, t') dt' = \mathbf{0}, \quad (4.16b)$$

$$\mathbf{m}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{S}^{1/2}(\mathbf{q}) \mathbf{J}^{-1} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t) \mathbf{J}^{-1} \mathbf{S}^{1/2}(\mathbf{q}), \quad \Omega^2(\mathbf{q}) = \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}) \mathbf{J} \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}). \quad (4.16c)$$

$\Omega^2(\mathbf{q})$ ist die hermitesche Matrix der mikroskopischen Frequenzen. $\Omega(\mathbf{q})$ hat die Dimension einer inversen Zeit. Ihre Inverse definiert Zeitskalen für die schnellen Bewegungen der Teilchen. $\Phi(\mathbf{q}, t) = \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}, t) \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q})$ (Inversen wie immer bezüglich \mathbf{R} für $l, l' > 0$) sind die nach [67, 80] normierten TS. Mit $\mathbf{S}(\mathbf{q}) \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}) \mathbf{S}^{3/2}(\mathbf{q}) \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}) \mathbf{S}^{-1/2}(\mathbf{q}) = \mathbf{R}$ sind die so normierten statischen Strukturfaktoren $\Phi(\mathbf{q}) = \mathbf{R}$, speziell auf S^2 wegen $\mathbf{R} = \mathbf{1}^\circ$ also $\Phi(\mathbf{q}) = \mathbf{1}^\circ$. $\Phi(\mathbf{q}) - \frac{1}{2} \Omega^2(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}) t^2$ sind die ersten Terme einer Kurzzeitentwicklung von $\Phi(\mathbf{q}, t)$, was man erkennt, wenn man das Integral in (4.16b) wegen $t \approx 0$ vernachlässigt. (4.18) ist eine andere Möglichkeit der Normierung, die ebenfalls auf die zeitabhängigen Strukturfaktoren und damit auf (4.16a) angewendet werden kann [14]. Die derart normierten statischen TS sind jedoch in der Matrixdarstellung

nicht mehr 1° wie oben. Der Vorteil dieser zweiten Normierung ist ihre Einfachheit, dass die Diagonalelemente $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}, t)$ als Autokorrelationsfunktionen unabhängig vom Rest normiert werden, was ein unverfälschtes Bild ihres tatsächlichen zeitlichen Abfalls ergibt, und dass die normierten Korrelatoren für $\lambda \neq \lambda'$ und $t > 0$ nicht „aus dem Nichts entstehen“, wie bei der ersten Normierung. Wir haben uns entschlossen, mit den Gleichungen für die unnormierten Strukturfaktoren weiterzurechnen. Jegliche Art der Normierung kann auch nachträglich vorgenommen werden.

Die Zeitgleichungen für einfache und molekulare Flüssigkeiten finden sich in [9, 10, 13] und können zum formalen Vergleich mit (4.16) herangezogen werden. Man beachte, dass bei molekularen Flüssigkeiten, da $\mathbf{K}(\mathbf{q}, z)$ hier eine Summe von vier anstatt nur einer Inversen ist [13], die beiden Integro-Differenzialgleichungen (4.10) und (4.13) nicht zu einer Gleichung zweiter Ordnung zusammengefasst werden können. Das ist bei UMK aufgrund des Wegfalls der Translationsfreiheitsgrade möglich.

Für den Orientierungsglasübergang von UMK ist nur das Langzeitverhalten der zeitabhängigen TS maßgebend, in welchem sich die langsame Glasdynamik widerspiegelt. Die sogenannten NEP, welche die Debye-Waller-Faktoren des Systems darstellen, sind

$$F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \lim_{t \rightarrow \infty} S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t). \quad (4.17)$$

Sie enthalten die Langzeitdynamik. Ihre Normierung nach [14] lautet

$$f_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \frac{F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})}{\sqrt{S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q}) S_{\lambda'\lambda'}(\mathbf{q})}}. \quad (4.18)$$

$f_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ sind die in dieser Arbeit benutzten NNEP. Bei allen Ergebnissen in Kap. 4.4 werden neben den vollen NEP (4.17) immer auch diese NNEP gezeigt, da sie eventuell noch weitergehende Rückschlüsse erlauben als die $F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ [16]. Man beachte, dass die Matrizen $\mathbf{f}(\mathbf{q})$ anderen Symmetriebeziehungen unterliegen als in Kap. 2.4 angegeben.

Die Kontrollparameter des athermalen Systems von HER auf einem sc-Gitter sind die Gitterkonstante L und das Aspektverhältnis X . Äquivalent dazu ist, anstatt der Gitterkonstanten das Packungsverhältnis $\phi = \frac{\pi}{6L^3} ab^2$ als Kontrollparameter zu nehmen. Dann erwarten wir bei kleinen Packungsdichten und/oder Aspektverhältnissen nahe bei 1 verschwindende NEP, und das System ist in seiner ergodischen Phase. Für zunehmende Packungsdichte und/oder zunehmendes (prolate Ellipsoide, $X > 1$) bzw. abnehmendes (oblate Ellipsoide, $X < 1$) Aspektverhältnis sollte jedoch ab einem bestimmten Punkt eine Bifurkation zu nichttrivialen NEP auftreten. Dieser Nichtergodizitätsübergang ist der MCT-Glasübergang, und auf und jenseits der so definierten Glaslinie liegen die MCT-Glaszustände. Zusammenfassend gilt also:

$$\begin{aligned} \text{ungeordnete ergodische Phase} &\iff F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = 0 \quad \forall \mathbf{q}, \lambda, \lambda', \\ \text{Orientierungsglas, sonst.} & \end{aligned} \quad (4.19)$$

Der Langzeitlimes der Bewegungsgleichung kann auf zwei Arten bestimmt werden. Zum

einen kann man (4.6e) zusammen mit (4.14) benutzen. Das liefert

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}(\mathbf{q}) &= -\lim_{z \rightarrow 0} z \widehat{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, z) = \lim_{z \rightarrow 0} z \left\{ z \mathbf{R} - \left[z \mathbf{J}^{-1} + \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right\}^{-1} \mathbf{S}(\mathbf{q}) \\
&= \lim_{z \rightarrow 0} \left\{ \mathbf{R} - \left[z^2 \mathbf{J}^{-1} + z \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right\}^{-1} \mathbf{S}(\mathbf{q}) \\
&= \left\{ \mathbf{R} + \left[\mathbf{J}^{-1} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1} \mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) \right\}^{-1} \mathbf{S}(\mathbf{q}) \\
&= \mathbf{S}(\mathbf{q}) - \left[\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q}) + \mathbf{J}^{-1} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{-1} \right]^{-1}. \tag{4.20}
\end{aligned}$$

Diese Gleichung kann ebenfalls bis auf \mathbf{J}^{-1} inversenfrei geschrieben werden:

$$\mathbf{F}(\mathbf{q}) = \mathbf{S}(\mathbf{q}) \left[\mathbf{J}^{-1} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{-1} \right] \left[\mathbf{S}(\mathbf{q}) - \mathbf{F}(\mathbf{q}) \right]. \tag{4.21}$$

Der andere Zugang benutzt direkt die Zeitgleichung (4.16a). Für lange Zeiten geht $\ddot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t)$ gegen $\mathbf{0}$ und $\mathbf{S}(\mathbf{q}, t)$ gegen $\mathbf{F}(\mathbf{q})$. Beim Integral kann man für große t wie folgt argumentieren. Für große t' ist $\dot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t') \approx \mathbf{0}$. Dieser Integralbeitrag ist also klein. Für kleine t' hingegen ist $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t - t') \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$, was als Konstante vor das Integral gezogen werden kann. Dann bleibt noch $\int_0^t \mathbf{J}^{-1} \dot{\mathbf{S}}(\mathbf{q}, t') dt'$ für $t \rightarrow \infty$ zu integrieren. Das Ergebnis ist $\mathbf{J}^{-1} [\mathbf{F}(\mathbf{q}) - \mathbf{S}(\mathbf{q})]$, und damit gelangt man wieder zu (4.21).

4.2 Die Modenkopplungsapproximation des Gitters

Die Modenkopplungsapproximation liefert einen Näherungsausdruck für den langsamen und damit für die Glasdynamik interessanten Teil des Gedächtniskern $\mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$. Ausgangspunkt ist

$$\mathcal{P} = \sum'_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4}} \sum'_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_3 \lambda_4}} \left| \delta \rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta \rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \right\rangle g_{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4}(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4) \left\langle \delta \rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta \rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) \right|, \tag{4.22}$$

der \mathbf{q} -unabhängige Projektor auf alle möglichen Paare von Dichtefluktuationen der 1.BZ. Das Summenzeichen $\sum'_{\mathbf{q}}$ bedeutet dabei Summation über alle \mathbf{q} aus der 1.BZ. \mathcal{P} wird in der Bewegungsgleichung auf die fluktuierenden Kräfte angewandt:

$$\begin{aligned}
Q \left| \mathcal{L} j_{\lambda}(\mathbf{q}) \right\rangle \approx \mathcal{P} Q \left| \mathcal{L} j_{\lambda}(\mathbf{q}) \right\rangle &= \sum'_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4}} \sum'_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_3 \lambda_4}} g_{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4}(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4) \times \\
&\times \left\langle \delta \rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta \rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) \right| Q \left| \mathcal{L} j_{\lambda}(\mathbf{q}) \right\rangle \left| \delta \rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta \rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \right\rangle. \tag{4.23}
\end{aligned}$$

Das bedeutet, dass die zufälligen Kräfte durch Paare von Dichtefluktuationsmoden genähert werden. Obschon durch explizites Hinschreiben der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen klar wird [7], dass die fluktuierenden Kräfte in der Tat Terme enthalten, die proportional zu Paaren von Dichtemoden sind, ist die Modenkopplungsnaherung (4.23) einer der unkontrollierbaren Schritte der Theorie, denn die zufälligen Kräfte enthalten außer Produkten von Dichten noch weitere Beiträge.

Der Normierungstensor $\mathbf{g}(\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3\mathbf{q}_4)$ kann mit der Bedingung berechnet werden, dass ein Paar von beliebigen Dichtemoden der 1.BZ unter \mathcal{P} reproduziert wird:

$$\mathcal{P} \left| \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}'_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}'_2) \right\rangle \stackrel{!}{=} \left| \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}'_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}'_2) \right\rangle. \quad (4.24)$$

Zusammen mit der Nebenbedingung, dass der Normierungstensor symmetrisch sein soll, impliziert das, dass er

$$\begin{aligned} \sum'_{\mathbf{q}_3\mathbf{q}_4} \sum'_{\lambda_3\lambda_4} g_{\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4}(\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3\mathbf{q}_4) \langle \delta\rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta\rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) \mid \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}'_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}'_2) \rangle \\ = \frac{1}{2} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_1} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_2} R_{\lambda_1\lambda'_1} R_{\lambda_2\lambda'_2} + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_2} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_1} R_{\lambda_1\lambda'_2} R_{\lambda_2\lambda'_1} \right\} \end{aligned} \quad (4.25)$$

erfüllen muss, wobei $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_1, \mathbf{q}'_2 \in 1.\text{BZ}$ vorausgesetzt ist. Im Rahmen der Näherung

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta\rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) \mid \delta\rho_{\lambda'_1}(\mathbf{q}'_1) \delta\rho_{\lambda'_2}(\mathbf{q}'_2) \rangle \\ \approx \frac{N^2}{(4\pi)^2} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}'_1} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{q}'_2} S_{\lambda_3\lambda'_1}(\mathbf{q}'_1) S_{\lambda_4\lambda'_2}(\mathbf{q}'_2) + \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}'_2} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{q}'_1} S_{\lambda_3\lambda'_2}(\mathbf{q}'_2) S_{\lambda_4\lambda'_1}(\mathbf{q}'_1) \right\} \end{aligned} \quad (4.26)$$

für den Vierpunktkorrelator im Falle $\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}'_1, \mathbf{q}'_2 \in 1.\text{BZ}$ (siehe Anhang E.2 für den allgemeinen Ausdruck dieses Korrelators) hat der Normierungstensor für $l_i > 0$ die Form

$$\begin{aligned} g_{\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4}(\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3\mathbf{q}_4) \\ = \frac{1}{4} \frac{(4\pi)^2}{N^2} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4} S_{\lambda_1\lambda_3}^{-1}(\mathbf{q}_3) S_{\lambda_2\lambda_4}^{-1}(\mathbf{q}_4) + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3} S_{\lambda_1\lambda_4}^{-1}(\mathbf{q}_4) S_{\lambda_2\lambda_3}^{-1}(\mathbf{q}_3) \right\}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Nun haben wir alles beisammen, um die Modenkopplungsnaherung durchzuführen.

In der auf Paare von Dichtemoden projizierten Form hat der Gedächtniskern die Gestalt

$$\begin{aligned} M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) &\approx \frac{4\pi}{N} \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* \mid Q \mathcal{P} Q e^{-iQ\mathcal{L}Qt} Q \mathcal{P} Q \mid \mathcal{L} j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle = \\ &= \frac{4\pi}{N} \sum'_{\substack{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3 \mathbf{q}_4 \\ \mathbf{q}'_1 \mathbf{q}'_2 \mathbf{q}'_3 \mathbf{q}'_4}} \sum'_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \\ \lambda'_1 \lambda'_2 \lambda'_3 \lambda'_4}} \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* \mid Q \mid \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle g_{\lambda_1\lambda_2, \lambda_3\lambda_4}(\mathbf{q}_1\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3\mathbf{q}_4) \times \\ &\quad \times \langle \delta\rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta\rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) \mid Q e^{-iQ\mathcal{L}Qt} Q \mid \delta\rho_{\lambda'_4}(\mathbf{q}'_4) \delta\rho_{\lambda'_3}(\mathbf{q}'_3) \rangle \times \\ &\quad \times g_{\lambda'_4\lambda'_3, \lambda'_2\lambda'_1}(\mathbf{q}'_4\mathbf{q}'_3, \mathbf{q}'_2\mathbf{q}'_1) \langle \delta\rho_{\lambda'_2}^*(\mathbf{q}'_2) \delta\rho_{\lambda'_1}^*(\mathbf{q}'_1) \mid Q \mid \mathcal{L} j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Der zeitabhängige, von den langsamen Variablen wegprojizierte Viererkorrelator wird dabei in Analogie zu (4.26) genähert:

$$\begin{aligned} & \langle \delta\rho_{\lambda_3}^*(\mathbf{q}_3) \delta\rho_{\lambda_4}^*(\mathbf{q}_4) | Q e^{-iQ\mathcal{L}Qt} Q | \delta\rho_{\lambda'_4}(\mathbf{q}'_4) \delta\rho_{\lambda'_3}(\mathbf{q}'_3) \rangle \approx \\ & \approx \frac{N^2}{(4\pi)^2} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}'_3} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{q}'_4} S_{\lambda_3 \lambda'_3}(\mathbf{q}'_3, t) S_{\lambda_4 \lambda'_4}(\mathbf{q}'_4, t) + \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}'_4} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{q}'_3} S_{\lambda_3 \lambda'_4}(\mathbf{q}'_4, t) S_{\lambda_4 \lambda'_3}(\mathbf{q}'_3, t) \right\}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Damit und durch Einsetzen der Normalisierungstensor-Elemente nach (4.27) vereinfacht sich der Näherungsausdruck für $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ nach Zusammenfassung von insgesamt 8 aus (4.28) entstehenden Einzeltermen zu

$$\begin{aligned} M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{2} \frac{(4\pi)^3}{N^3} \sum'_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \sum'_{\substack{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4 \\ \lambda'_1 \lambda'_2 \lambda'_3 \lambda'_4}} \\ & \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle S_{\lambda_1 \lambda_3}^{-1}(\mathbf{q}_1) S_{\lambda_2 \lambda_4}^{-1}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda_3 \lambda'_3}(\mathbf{q}_1, t) \times \\ & \times S_{\lambda_4 \lambda'_4}(\mathbf{q}_2, t) S_{\lambda'_4 \lambda'_2}^{-1}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda'_3 \lambda'_1}^{-1}(\mathbf{q}_1) \langle \delta\rho_{\lambda'_2}^*(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda'_1}^*(\mathbf{q}_1) | Q | \mathcal{L} j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Wie in Kap. 2.4 erwähnt, sind bei Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie die uu-Anteile von $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ ausschließlich mit dem Selbstanteil der DD-Korrelationsfunktion verknüpft. Zumindest aus Paritätsgründen gibt es bei solchen Systemen keinen Grund, weshalb in (4.30) Summanden der rechten Seite mit $l_1, l'_1, l_2, l'_2, l_3, l'_3, l_4, l'_4$ alle gleichzeitig ungerade nicht in die gg-Matrixelemente des Gedächtniskerns eingekoppelt werden sollten. Eine solche Einkopplung würde die Beeinflussung von Paarkorrelationen durch Einteilchengrößen bedeuten, was nicht plausibel klingt. Sie würde verhindert, wenn die in (4.30) enthaltenen Dreierkorrelatoren verschwänden, sobald z.B. l gerade und l_1, l_2 beide ungerade sind⁵. Andererseits sollten die uu-Anteile des Gedächtniskerns sehr wohl von den geraden Anteilen der Strukturfaktoren beeinflusst, also versklavt werden.

Im Anhang E.5 wird ein Näherungsausdruck für die Dreierkorrelatoren hergeleitet, der für Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie beides leistet, d.h. die uu-Strukturfaktoren im

⁵Das ist in der Tat so. Ersetzt man im ersten Dreierkorrelator von (4.30) Q nach (4.5), so bekommt man

$$\begin{aligned} & \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \sum_{n_1 n_2 n} e^{i(\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_{n_1} + \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n_2} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n)} \left\{ \langle (\mathcal{L} j_{n,\lambda})^* | \rho_{n_1, \lambda_1} \rho_{n_2, \lambda_2} \rangle \right. \\ & \left. - \sum'_{\lambda' \lambda''} \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle S_{\lambda' \lambda''}^{-1} \langle \delta\rho_{n, \lambda''}^* | \rho_{n_1, \lambda_1} \rho_{n_2, \lambda_2} \rangle \right\}, \end{aligned} \quad (4.31a)$$

mit $\rho_{n,\lambda} = i^l Y_\lambda(\Omega_n)$. Die $\delta\rho_\lambda(\mathbf{q})$ dürfen im GESAMTAUSDRUCK (4.31a) durch $\rho_\lambda(\mathbf{q})$ ersetzt werden, wovon Gebrauch gemacht wurde. Mit einer Argumentation ähnlich wie in Fußnote 5 von Kap. 2 sieht man anhand (4.31a), dass wegen der Parität der KFF höchstens die Summanden mit $n_1 = n_2$ einen Beitrag

gg-Gedächtniskern außen vor lässt und die uu-Elemente $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ von den gg-Strukturfaktoren versklavt⁶:

$$\begin{aligned} \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle &\approx -\frac{N}{4\pi} \frac{kT}{T} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\lambda}_3 \underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2} \\ &\left\{ b(\underline{l}_3 \underline{l}_2 l) C(\underline{l}_3 \underline{l}_2 l, \underline{m}_3 \underline{m}_2 m) c_{\underline{\lambda}_3 \underline{\lambda}_1}(\mathbf{q}_1) + b(\underline{l}_3 \underline{l}_1 l) C(\underline{l}_3 \underline{l}_1 l, \underline{m}_3 \underline{m}_1 m) c_{\underline{\lambda}_3 \underline{\lambda}_2}(\mathbf{q}_2) \right\} \times \\ &\times S_{\underline{\lambda}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\underline{\lambda}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2). \end{aligned} \quad (4.32a)$$

Durch die Summation über reziproke Gittervektoren \mathbf{Q} kommen Umklappprozesse ins Spiel: Immer dann, wenn $\mathbf{Q} \neq \mathbf{0}$ gewählt werden muss, damit \mathbf{q} , \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 alle gleichzeitig in der 1.BZ liegen, haben wir einen Umklapp vorliegen. Außerdem finden die Matrixelemente der direkten Korrelationsfunktion Einzug. Diese hängen über (3.12) mit den statischen TS zusammen. Es wird die Abkürzung

$$\begin{aligned} b(\underline{l}_3 \underline{l}_2 l) &= \frac{1}{4\pi} i^{l_3+l_2-l} \left[\frac{(2\underline{l}_3+1)(2\underline{l}_2+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ &\times \frac{1}{2} [1 + (-1)^{l_3+l_2+l}] \sqrt{\underline{l}_3(\underline{l}_3+1)} \sqrt{l(l+1)} C(\underline{l}_3 \underline{l}_2 l, 101) \end{aligned} \quad (4.32b)$$

benutzt. $b(\underline{l}_3 \underline{l}_2 l)$ verschwindet, wenn $\underline{l}_3 + \underline{l}_2 + l$ ungerade ist. Das ist für die nach (4.33b) folgende Diskussion der Abhängigkeiten des Gedächtniskerns entscheidend.

liefern können, wenn l gerade und l_1, l_2 beide ungerade sind. Nun ist

$$\begin{aligned} |\delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2)\rangle_{n_1=n_2} &= \sum_{\lambda_3} i^{l_1+l_2-l_3} c(l_1 l_2 l_3) C(l_1 l_2 l_3, m_1 m_2 m_3) | \rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle \\ &- | \rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle i^{l_2} \langle Y_{\lambda_2} \rangle - | \rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle i^{l_1} \langle Y_{\lambda_1} \rangle + \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} i^{l_1+l_2} \langle Y_{\lambda_1} \rangle \langle Y_{\lambda_2} \rangle \\ &= \sum_{\lambda_3} i^{l_1+l_2-l_3} c(l_1 l_2 l_3) C(l_1 l_2 l_3, m_1 m_2 m_3) | \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle - | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle i^{l_2} \langle Y_{\lambda_2} \rangle \\ &- | \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \rangle i^{l_1} \langle Y_{\lambda_1} \rangle + \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} i^{l_1+l_2} \{ \langle Y_{\lambda_1} Y_{\lambda_2} \rangle - \langle Y_{\lambda_1} \rangle \langle Y_{\lambda_2} \rangle \}, \end{aligned} \quad (4.31b)$$

mit $c(l_1 l_2 l_3)$ wie in (B.2). Die ersten drei Summanden verschwinden unter Q , wenn $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q} + \mathbf{Q}$ gilt, was die Translationsinvarianz verlangt, wenn nicht $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \{ \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \}_{n_1=n_2} \rangle$ als Ganzes verschwinden soll. Der letzte Summand mit den Konstanten für $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{Q}$ wird von Q durchgereicht, verschwindet aber bei der Mittelwertbildung mit $(\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^*$.

⁶Die Näherung des Dreierkorrelators $\langle \delta\rho_{n,\lambda} \delta\rho_{n_1,\lambda_1} \delta\rho_{n_2,\lambda_2} \rangle$, die zu (E.45) gehört und auf der (4.32) beruht, ist wegen der Zusatzterme (E.46b) und (E.46c) nicht so, dass der Beitrag mit $n_1 = n_2$ im Dreierkorrelator (4.32a) ganz herausfällt. Sein Verschwinden in der angegebenen Näherung für l gerade und l_1, l_2 beide ungerade beruht hier darauf, dass die Zusatzterme (E.46b) und (E.46c) bei der λ -Transformation mit ungeradem l_1 und/oder l_2 wegen der Teilchensymmetrie $\Omega \longleftrightarrow -\Omega$ verschwinden.

Als letzten Schritt können wir noch (4.32) in (4.30) einsetzen und erhalten als MCT-Gedächtniskern:

$$\begin{aligned}
M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{2} \frac{1}{N} \frac{1}{(4\pi)^2} \left(\frac{kT}{I} \right)^2 \sum_{\mathbf{Q}} \sum'_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q} + \mathbf{Q}} \sum'_{\substack{\lambda_1 \lambda'_1 \\ \lambda_2 \lambda'_2}} S_{\lambda_1 \lambda'_1}(\mathbf{q}_1, t) S_{\lambda_2 \lambda'_2}(\mathbf{q}_2, t) \times \\
&\times \left\{ \sum'_{\lambda_3} [B(l_3 l_2 l, m_3 m_2 m) c_{\lambda_3 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) + B(l_3 l_1 l, m_3 m_1 m) c_{\lambda_3 \lambda_2}(\mathbf{q}_2)] \right\} \times \\
&\times \left\{ \sum'_{\lambda'_3} [B(l'_3 l'_2 l', m'_3 m'_2 m') c_{\lambda'_1 \lambda'_3}(\mathbf{q}_1) + B(l'_3 l'_1 l', m'_3 m'_1 m') c_{\lambda'_2 \lambda'_3}(\mathbf{q}_2)] \right\}. \quad (4.33a)
\end{aligned}$$

Hierin ist

$$B(l_3 l_2 l, m_3 m_2 m) = (4\pi)^{3/2} b(l_3 l_2 l) C(l_3 l_2 l, m_3 m_2 m). \quad (4.33b)$$

Der Vorfaktor $(kT/I)^2$ fällt in der Kombination mit $\mathbf{J}^{-1} \dots \mathbf{J}^{-1}$ heraus (\rightarrow Anhang C.2). Wir verzichten auf eine weitere Zusammenfassung des Produkts der geschweiften Klammern zu Vertizes, wie in den meisten anderen Arbeiten zur MCT üblich, da (4.33) in Kap. 4.3 für die numerische Auswertung noch weiter umgeformt und vereinfacht wird.

Die kontinuierliche Form von (4.33a) erhält man durch Ausführung der Summe über \mathbf{q}_2 , indem man \mathbf{q}_2 überall durch $\mathbf{q} + \mathbf{Q} - \mathbf{q}_1$ ersetzt, wobei genau ein Vektor $\mathbf{Q}(\mathbf{q}, \mathbf{q}_1)$ gewährleistet, dass dieser Ausdruck für \mathbf{q}_2 in der 1.BZ liegt. Damit fällt die Summe über \mathbf{Q} gleichzeitig mit der Ausführung der \mathbf{q}_2 -Summation weg. Die verbleibende Summe über \mathbf{q}_1 ersetzt man nach $N^{-1} \sum'_{\mathbf{q}_1} \dots \rightarrow V_{\text{BZ}}^{-1} \int_{\text{1.BZ}} \dots d^3 q_1$. Die so erhaltene kontinuierliche Darstellung kann man bei Belieben durch Einführung von $\sum_{\mathbf{Q}} \int d^3 q_2 \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q} + \mathbf{Q})$ wieder auf eine in \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 symmetrische Form wie in (4.33a) bringen. In der Form des Gedächtniskerns, bei der \mathbf{q}_2 durch $\mathbf{q} + \mathbf{Q} - \mathbf{q}_1$ ersetzt ist, erkennt man leicht, für welche \mathbf{q} die Umklapps eine Rolle spielen. So ist klar, dass für $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ in der kontinuierlichen Form kein einziger Umklapp auftritt, während z.B. bei $\mathbf{q} = \frac{\pi}{L} (1, 1, 1)^T$ für ein sc-Gitter ein Bruchteil von $\frac{7}{8}$ des \mathbf{q}_1 -Integrationsvolumens mit Umklapps verbunden ist⁷.

Mit (4.33) und (4.32b) lassen sich für Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie die Abhängigkeiten des Gedächtniskerns diskutieren. Dazu brauchen wir, dass bei ihnen die direkte Korrelationsfunktion *ausschließlich* gerade Matricelemente hat, auch im Selbstanteil (siehe Kap. 3.1). Somit müssen in (4.33a) l_3 und l'_3 beide gerade sein, damit das Produkt der geschweiften Klammern nicht verschwindet.

⁷In der diskreten Form ist dieses Bild leicht zu modifizieren, da die reziproken Vektoren auf der Randfläche der 1.BZ durch Addition mit geeigneten reziproken Gittervektoren zu äquivalenten Vektoren auf der „anderen Seite“ der 1.BZ führen. Von diesen Vektoren am Zonenrand ist nur der Minimalatz unabhängiger Vektoren zu betrachten, bei $N = 8n^3$ ($n \in \mathbb{N}$) Teilchen auf einem sc-Gitter also insgesamt die Vektoren $\mathbf{q} = \frac{\pi}{nL} (m_1, m_2, m_3)^T$, mit $m_i \in \{-n+1, \dots, n\}$. Bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ müssen z.B. die \mathbf{q}_1 -Randvektoren aus dieser Menge mit $\mathbf{Q} \neq \mathbf{0}$ umgeklappt werden, um $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q} + \mathbf{Q} - \mathbf{q}_1$ wieder daraus zu erhalten.

- Wir wollen, dass $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ nicht verschwindet. Seien l und l' gerade. Seien o.B.d.A. l_2 und l'_2 ungerade. Somit verbleibt wegen der direkten Korrelationsfunktion in jeder geschweiften Klammer nur einer von zwei Summanden. Dann müssen l_1 und l'_1 gerade sein, da andernfalls die noch verbleibenden Summanden ebenfalls verschwinden. l_3 und l'_3 müssen gerade sein. Damit verschwinden jedoch die Zahlen $b(l_3 l_2 l)$ sowie $b(l'_3 l'_2 l')$ und somit das ganze Matrixelement $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$. Wählt man hingegen l_1, l'_1, l_2 und l'_2 alle gerade, verschwindet $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ i.A. nicht. Daher können zum gg-Block des Gedächtniskerns nur gg-Matrixelemente $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ beitragen.
- Sei o.B.d.A. l gerade, l' ungerade. Da l'_3 gerade sein muss, muss wegen der Matrixelemente der direkten Korrelationsfunktion im Kombination mit den b 's von l'_1, l'_2 eines gerade, eines ungerade sein. Andernfalls verschwindet die untere geschweifte Klammer. Sei o.B.d.A. l'_2 ungerade, l'_1 gerade. Dann muss l_2 ungerade und l_1 gerade sein. Unter diesen Voraussetzungen verschwindet aber die obere geschweifte Klammer und damit $M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$, was zeigt, dass auch in der MCT-Näherung der Gedächtniskern verschwindende gemischte Blöcke hat.
- Seien l, l' beide ungerade. Man startet wie im vorherigen Fall. Es muss, da l'_3 gerade sein muss, von l'_1, l'_2 eines gerade, eines ungerade sein. Sei o.B.d.A. l'_2 ungerade, l'_1 gerade. Dann muss l_2 ungerade, l_1 gerade sein. Das liefert nun jedoch eine i.A. nichtverschwindende obere Klammer. Man sieht deutlich, dass der uu-Block des Gedächtniskerns von den geraden zeitabhängigen Struktur Faktoren verklavt wird.

Zum Abschluss führen wir die Gleichungen für molekulare Flüssigkeiten [13] *formal* in unsere MCT-Gleichungen über. Dies dient als Test für die Richtigkeit der hier abgeleiteten Gleichungen. Nach dieser Transformation muss man natürlich nachträglich noch bei allen Summationen $(lm) = (00)$ ausschließen, alle \mathbf{q} -Vektoren auf die 1.BZ einschränken und die Anisotropie sowie Umklappprozesse beachten, um exakt unsere Gleichungen zu erhalten. Zunächst sind unsere Gleichungen (4.9c) und (4.12c) *formal* identisch mit den in [13] angegebenen. Die Matrixelemente des Gedächtniskerns $\widehat{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, z)$ molekularer Flüssigkeiten lauten jedoch $\sum_{\alpha\alpha'} q_l^\alpha(\mathbf{q}) q_{l'}^{\alpha'}(\mathbf{q}) \widehat{k}_{\lambda\lambda'}^{\alpha\alpha'}(\mathbf{q}, z)$, mit $\alpha, \alpha' \in \{\text{Translation, Rotation}\}$. Wir haben nur Rotationen, womit die Zweifachsumme über α, α' zu einem einzelnen Term entartet und die Indizes α, α' überflüssig werden. Daher hat man $q_l \equiv q_l^R(\mathbf{q}) = [l(l+1)]^{1/2}$ und nur noch den Rotations-Rotations-Block $\widehat{\mathbf{k}}(\mathbf{q}, z) = -[z \mathbf{J}^{-1} + \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1}]^{-1}$, mit \mathbf{J}^{-1} und $\widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z)$ als RR -Anteile der Matrizen, wie sie in [13] angegeben sind. Die Faktoren q_l und $q_{l'}$ sind bei uns nicht vorhanden, können jedoch in $-[z \mathbf{J}^{-1} + \mathbf{J}^{-1} \widehat{\mathbf{M}}(\mathbf{q}, z) \mathbf{J}^{-1}]^{-1}$ einbezogen werden, indem man von der anderen Definition von \mathbf{J} aus [13] zu unserer übergeht. Unsere $J_{\lambda\lambda'}$ sind ja gerade $q_l q_{l'}$ mal die in [13] benutzten Matrixelemente. Nach dieser „Reskalierung“ bleiben in den Gleichungen aus [13] noch die Gedächtniskern-Matrixelemente $q_l M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, z) q_{l'}$. Ein Vergleich mit den Vertizes in [13] zeigt, dass das gerade den Matrixelementen (4.33) unseres Gedächtniskerns entspricht, nur wurden bei uns die Faktoren $q_l, q_{l'}$ in (4.32b) bzw. (4.33b) hineingepackt. Die Gründe hierfür werden im Anhang C.2 genannt.

Das nächste Unterkapitel ist wieder technischer Art und kann übersprungen werden. Die Ergebnisse der MCT für HER auf einem sc-Gitter werden in Kap. 4.4 diskutiert.

4.3 Numerische Methode zur Berechnung der NEP

Die matrixwertige Bewegungsgleichung (4.16) zusammen mit dem Modenkopplungsausdruck (4.33) für den Gedächtniskern stellt ein geschlossenes Gleichungssystem dar, dessen Lösung $\mathbf{S}(\mathbf{q}, t)$ aus den statischen TS eindeutig berechnet werden kann, denn die Matrixelemente der direkten Korrelationsfunktion in (4.33) hängen nach (3.12) mit den $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ zusammen. Dasselbe gilt für die Matrixgleichungen (4.20) und (4.21) für die NEP, denn um $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t)$ zu berechnen, muss man in (4.33) nur alle Matrixelemente $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t)$ durch $F_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ ersetzen. Somit muss man sich lediglich noch die statischen TS oder die direkte Korrelationsfunktion des zu untersuchenden UMK beschaffen.

Die statischen OZ/PY-Strukturfaktoren, die in dieser Arbeit als Input für die MCT-Gleichungen dienen, liegen in einer Aufösung von $32 \times 32 \times 32$ \mathbf{q} -Vektoren in der 1.BZ und für $l, l' \in \{2, 4\}$ mit allen darin enthaltenen (m, m') -Werten vor. Die Ergebnisse im nächsten Unterkapitel zeigen, dass der MCT-Glasübergang des HER-Systems entweder maßgeblich von Maxima mancher Diagonalelemente $S_{2m, 2m}(\mathbf{q})$ in der Zonenmitte oder am Zonenrand getrieben wird. Diese Maxima gewinnen bei geringer Anzahl Gesamtpunkte relativ an Gewicht, was die MCT-Glaslinie signifikant zu kleineren Dichten bzw. in Richtung des Aspektverhältnisses $X = 1$ verschieben kann. Das konnten wir durch Kontrollrechnungen mit $8 \times 8 \times 8$ \mathbf{q} -Vektoren nachweisen. Um die Tragweite dieses Problems der Abhängigkeit von der Stützstellenzahl zu prüfen, haben wir zu einigen (a, b) -Paaren die OZ/PY-Strukturfaktoren auf $64 \times 64 \times 64$ hochinterpoliert und auch mit diesen die MCT-Gleichungen gelöst⁸. Diese höhere Punktzahl ist bei der Lösung der Langzeitgleichungen für $l, l' \in \{2, 4\}$ numerisch noch vernünftig zu bewältigen. Die ermittelten Glaspunkte für $32 \times 32 \times 32$ und $64 \times 64 \times 64$ Stützstellen sind jedoch praktisch identisch. Man kann also davon ausgehen, dass die in Abb. 4.1 gezeigten Linien bereits sehr gut die Glaslinien für kontinuierliche Systeme widerspiegeln, *wenn* mit bei $l_{\max} = 4$ abgeschnittenen Matrizen gerechnet wird, wie in dieser Arbeit meist der Fall.

Die im nächsten Unterkapitel gezeigten MCT-Ergebnisse sind allesamt für $32 \times 32 \times 32$ Punkte. Die Ergebnisse für $64 \times 64 \times 64$ Punkte, wo vorhanden, unterscheiden sich praktisch nicht von denen für die kleinere Punktzahl. Um genügend nahe an den Glaspunkt heranzukommen, war es notwendig, die vorliegenden OZ/PY-Resultate durch weitere zu ergänzen, die mittels Inter- und Extrapolation im (a, b) -Parameterraum gewonnen wurden. Die inter- bzw. extrapolierten Ergebnisse zeigen teilweise Artefakte bei den DD-Korrelatoren, wie wir in Kap. 4.4 sehen werden. Wie die Extrapolation der statischen TS durchgeführt wurde, wird am Ende dieses Unterkapitels besprochen.

⁸Es wurde kubische, bikubische oder trikubische Interpolation benutzt [70], je nachdem, ob die Verbindungslinie von Stützpunkten, auf der der neu hinzugekommene \mathbf{q} -Vektor liegt, parallel zu einer vierzähligen, zweizähligen oder dreizähligen Gitterrichtung ist. Dieses Verfahren hat den Artefakt, dass die Fourier-Rücktransformierte der interpolierten Funktion des reziproken Raums auf den Rändern der assoziierten periodischen Box (siehe Anhang A.3) verschwindet, wenn man diese mit ihrem Mittelpunkt in den Ursprung legt. Allerdings ist garantiert, dass sich der Selbstanteil der Rücktransformierten, hier also die zugehörige DD-Selbstkorrelationsfunktion, durch die Interpolation nicht ändert. Für ein einfaches 1d-Modell mit 8 Punkten konnte beides explizit gezeigt werden.

Die numerische Lösung der MCT-Langzeitgleichung ist vom Prinzip her sehr einfach. Wie bei der numerischen OZ/PY-Lösung wird ein Iterationsverfahren angewendet, das die Langzeitgleichung benutzt, um aus einer gegebenen Näherung $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ für die NEP die nächste Näherung $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)}$ zu berechnen. Dazu kommen prinzipiell beide Gleichungen (4.20) und (4.21) in Frage, in denen jeweils rechts $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ einzusetzen ist, um auf der linken Seite $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)}$ abzulesen. (4.20) ist dabei die bessere Alternative, denn hier ist die rechte Seite bereits hermitesch, i.e. $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)} = [(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)}]^\dagger$. Man sieht das wie beim Beweis der Hermitizität von (3.11c). Hingegen die rechte Seite von (4.21) ist normalerweise nicht hermitesch und muss durch Symmetrisierung dazu gemacht werden, was die Iterationsprozedur verfälscht. Nach konvergierter Iteration müssen natürlich (4.20) und (4.21) beide gleichzeitig erfüllt sein. Eine nächste Näherung kann voll übernommen werden und muss nicht wie bei der OZ/PY-Theorie mit einem Bruchteil $0 < \alpha < 1$ unter die alte gemischt werden. Der Grund hierfür liegt im anderen Typ des Gleichungssystems, auf welches der Banachsche Fixpunktsatz [81] anwendbar ist. Weitere Eigenschaften von Integro-Differenzialgleichungen des einfachen zeitabhängigen MCT-Typs wie Monotonie der Lösung, Verhalten der Näherungen während der Iteration etc. werden in [82] bewiesen. Dort wird auch die Iteration der Langzeitgleichung behandelt. Ob diese Ergebnisse für tensorielle Gleichungen wie (4.16) oder (4.20) ebenfalls gelten, ist derzeit noch offen. Als nullte Näherung $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(0)}$ dienen prinzipiell die statischen TS, i.e. $\mathbf{S}(\mathbf{q})$. Das ist die beste Startbedingung, um nichttriviale MCT-Langzeitlösungen zu erhalten, sofern existent [83].

Auch bei den MCT-Gleichungen ändern sich die Lösungen beim Übergang von weichen Teilchen zu UHT stetig. Das wollen wir bei der numerischen Lösung ausnutzen, um auf S^2 rechnen zu können und nicht die kompliziertere K -Theorie (siehe Anhang F) benutzen zu müssen. Konkret bedeutet das, dass wir mit der Inversen \mathbf{J}^{-1} bezüglich $\mathbf{R} \equiv \mathbf{1}^\circ$ rechnen und als Startbedingung die statischen TS für UHT benutzen, die sich nur minimal von den TS für Teilchen derselben Gestalt mit endlicher, sehr großer Überlappwechselwirkung unterscheiden. Ein wichtiger Unterschied zwischen den MCT- und OZ/PY-Gleichungen verkompliziert den Beweis für die Richtigkeit dieses Vorgehens im Falle der MCT: In (4.16) und (4.20) ist die Inverse \mathbf{J}^{-1} enthalten und kann nicht durch weitere Umformung eliminiert werden. Die Definitionsgleichung $\mathbf{J}^{-1} \mathbf{J} = \mathbf{R}$ für die Inverse auf S^2 ändert sich nach Anhang F beim Übergang zu UHT, die sich nur im Bereich $K \subset S^2$ orientieren können, unstetig nach $\mathbf{J}_{R^K}^{-1} \mathbf{J} = \mathbf{R}^K$, mit \mathbf{R}^K wie in (F.3). Da \mathbf{J} selbst stetig ist, wird sich \mathbf{J}^{-1} daher beim Grenzübergang unstetig verhalten. Im Anhang F.2 werden wir zeigen, dass diese Unstetigkeit sich bei den MCT-Gleichungen nicht auswirkt.

Der aufwändigste Schritt bei der numerischen Prozedur ist die Berechnung der in (4.33a) enthaltenen Faltung im Fourierraum, die mit Ausführung der \mathbf{q}_2 -Summation entsteht. Ein einziger Iterationsschritt bei voller Ausprogrammierung der Faltung ist auf einem dem Stand der Technik entsprechenden PC schon für $l, l' \in \{2, 4\}$ und $8 \times 8 \times 8$ Punkte mit einem Rechenaufwand von vielen Stunden verbunden. Daher haben wir uns in dieser Arbeit zum ersten Mal entschlossen, die Faltung des Gedächtniskerns als Produkt zweier Hilfsfunktionen im Gitterraum mit anschließender Transformation zurück in den reziproken Raum auszurechnen. Ein positiver Nebeneffekt dieser Methode ist, dass die Umklappprozesse da-

bei automatisch berücksichtigt sind. Zunächst bringen wir (4.33a) durch Ausmultiplikation und anschließende Zusammenfassung von Faktoren, die vom gleichen \mathbf{q} -Vektor abhängen, auf die Form

$$M_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \frac{1}{(4\pi)^2} \left(\frac{kT}{I} \right)^2 \sum_{\mathbf{Q}} \sum'_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q} + \mathbf{Q}} \sum'_{\substack{\lambda_2 \lambda'_2 \\ \lambda_3 \lambda'_3}} B(l_3 l_2 l, m_3 m_2 m) \times \quad (4.34a) \\ \times B(l'_3 l'_2 l', m'_3 m'_2 m') \left\{ S_{\lambda_2 \lambda'_2}(\mathbf{q}_2, t) (cSc)_{\lambda_3 \lambda'_3}(\mathbf{q}_1, t) + (cS)_{\lambda_3 \lambda'_2}(\mathbf{q}_1, t) (cS)_{\lambda'_3 \lambda_2}^*(\mathbf{q}_2, t) \right\},$$

mit den Matrizenprodukten

$$(\mathbf{cS}\mathbf{c})(\mathbf{q}, t) \equiv (\mathbf{cS}\mathbf{c})^\circ(\mathbf{q}, t) = \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}) \mathbf{S}^\circ(\mathbf{q}, t) \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}), \quad (4.34b)$$

$$(\mathbf{cS})(\mathbf{q}, t) \equiv (\mathbf{cS})^\circ(\mathbf{q}, t) = \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}) \mathbf{S}^\circ(\mathbf{q}, t). \quad (4.34c)$$

Hierbei wurde von $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$ Gebrauch gemacht. Der zu (4.34) gehörende Ausdruck mit Produkten von Gitterfunktionen ist⁹

$$M_{nn', \lambda\lambda'}(t) = \frac{1}{(4\pi)^2} \left(\frac{kT}{I} \right)^2 \sum'_{\substack{\lambda_2 \lambda'_2 \\ \lambda_3 \lambda'_3}} B(l_3 l_2 l, m_3 m_2 m) B(l'_3 l'_2 l', m'_3 m'_2 m') \times \\ \times \left\{ S_{nn', \lambda_2 \lambda'_2}(t) (cSc)_{nn', \lambda_3 \lambda'_3}(t) + (cS)_{nn', \lambda_3 \lambda'_2}(t) (cS)_{nn', \lambda'_3 \lambda_2}^*(t) \right\}. \quad (4.35)$$

Es tauchen die Rücktransformierten von (4.34b) sowie (4.34c) auf. Wichtig: Es sind zuerst im reziproken Raum die Matrizenprodukte auszuführen und danach von den Produkten die Rücktransformierten zu bestimmen, nicht umgekehrt. So ist (4.35) zu verstehen.

Damit haben wir folgende Prozedur zur Lösung der MCT-Langzeitgleichungen für HER auf einem sc-Gitter:

- Bei Kopf-Schwanz-Symmetrie der Teilchen verschwinden die gu - und ug -Blöcke der Matrizen. Die gg -Blöcke entkoppeln von den uu -Anteilen, während Letztere von den gg -Anteilen versklavt werden. Somit wird zunächst nur mit dem Block gg gerechnet. Konkret wurde $l, l' \in \{2, 4\}$ gewählt. Wie der uu -Block behandelt wird, kommt später.
- Die kanonischen Mittelwerte $\langle Y_\lambda \rangle$ werden nach (2.29) zur Matrix \mathbf{d} gekoppelt und mit dieser entstehen \mathbf{D} sowie \mathbf{J} nach (2.30) bzw. Anhang C.2. Von diesen Matrizen müssen zunächst nur die gg -Anteile bestimmt werden. Aus den statischen OZ/PY-Strukturfaktoren wird nach (3.12) durch Inversion für $l, l' > 0$ die direkte Korrelationsfunktion bestimmt.

⁹ $f(\mathbf{q}) = 1/N \sum_{\mathbf{q}_1} g(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \longleftrightarrow f_{\mathbf{x}} = 1/N \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} f(\mathbf{q}) = 1/N^2 \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}_1} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} g(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) = 1/N \sum_{\mathbf{q}_1} e^{-i\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{x}} g(\mathbf{q}_1) 1/N \sum_{\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1)\cdot\mathbf{x}} h(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) = 1/N \sum_{\mathbf{q}_1} e^{-i\mathbf{q}_1\cdot\mathbf{x}} g(\mathbf{q}_1) h_{\mathbf{x}} = g_{\mathbf{x}} h_{\mathbf{x}}.$

- Das Produkt $B(\dots)B(\dots)$ in (4.35) wird nur einmal zu Beginn berechnet und mit einem mit Hilfe der Matrizensymmetrien reduzierten Satz von $\lambda, \lambda', \lambda_2, \lambda'_2, \lambda_3, \lambda'_3$ indiziert in einem Array gespeichert. Am besten werden dabei nur die Elemente gespeichert, die nichttrivial sind, was für die allerwenigsten Werte von $\lambda, \lambda', \lambda_2, \lambda'_2, \lambda_3, \lambda'_3$ zutrifft. Um weiter Arbeitsspeicher und Rechenarbeit zu sparen, wertet man (4.35) nur für reduzierte Vektoren im Gitterraum aus. Die beiden Summanden in der geschweiften Klammer von (4.35) sind in ihrem Bezug zu $B(\dots)B(\dots)$ nicht äquivalent und müssen getrennt behandelt werden. Das kommt von der unterschiedlichen Reihenfolge von Indizes für Korrelationsfunktions-Matrixelemente.
- Als nullte Näherung wird $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(0)} = \mathbf{S}(\mathbf{q})$ gesetzt. Angenommen nun, wir befinden uns bereits im ν -ten Schritt und arbeiten mit $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$. Dann wird zunächst $\mathbf{c}(\mathbf{q})(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ nach (4.34c) berechnet, in den Gitterraum transformiert und dort der zweite Teil von (4.35), der dem zweiten Summanden der geschweiften Klammer entspricht, durch Multiplikation für alle reduzierten nm' berechnet. Das wieder in den reziproken Raum transformierte Produkt stellt den zweiten Teil von (4.34a) dar. Durch Multiplikation des schon berechneten $\mathbf{c}(\mathbf{q})(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ von rechts mit $\mathbf{c}(\mathbf{q})$ erhält man (4.34b). Man verfährt wie vor und bekommt somit den Gedächtniskern $(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}(\mathbf{q}, t))^{(\nu)}$ in der ν -ten Näherung. Dann wird die letzte Zeile von (4.20) benutzt, um die nächste Näherung $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)}$ der tensoriellen NEP zu berechnen.
- Die Iteration wird abgebrochen, sobald eine der beiden Bedingungen

$$\max_{\mathbf{q}} \max_{l' \geq 2, mm'} \left| (F_{lm, l'm'}(\mathbf{q}))^{(\nu)} \right| \leq 10^{-12} \max_{\mathbf{q}} \max_{l' \geq 2, mm'} \left| S_{lm, l'm'}(\mathbf{q}) \right|, \quad (4.36a)$$

$$\frac{\sqrt{\sum_{\mathbf{q}, l' \geq 2, mm'} \left| (F_{lm, l'm'}(\mathbf{q}))^{(\nu+1)} - (F_{lm, l'm'}(\mathbf{q}))^{(\nu)} \right|^2}}{2 \sum_{\mathbf{q}, l' \geq 2, mm'}} \leq 10^{-12} \max_{\mathbf{q}} \max_{l' \geq 2, mm'} \left| (F_{lm, l'm'}(\mathbf{q}))^{(\nu)} \right| \quad (4.36b)$$

erfüllt ist. Bei der ersten Bedingung wird abgefragt, ob die NEP in der ν -ten Iteration überhaupt noch signifikant im Vergleich zur Größe der statischen TS sind, während bei der zweiten Bedingung geprüft wird, wie stark sich eine ν -te Näherung bei fortschreitender Iteration relativ ändert. Diese Bedingungen waren in allen durchgeführten MCT-Iterationen stets gegenläufig: Sind alle NEP null, dann gehen die Iterationen $(\mathbf{F}(\mathbf{q}))^{(\nu)}$ ab einem bestimmten Punkt mit jedem Schritt schneller gegen null, während das zweite Kriterium erfüllt wird, wenn ein nichttrivialer Fixpunkt der MCT-Gleichungen in der Nähe ist und man sich diesem immer weiter nähert.

Wie bei den OZ/PY-Gleichungen wird auch hier nach jedem Iterationsschritt die korrekte Symmetrie geprüft und danach symmetrisiert, um Rundungsfehler klein zu halten. Die gefundenen NEP werden im nächsten Unterkapitel mit den statischen TS und den NNEP verglichen und diskutiert.

Die Lösung der MCT-Gleichungen für den uu-Block funktioniert wie folgt. Bei Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie hat die direkte Korrelationsfunktion nur gg-Matrixelemente. Damit leisten in (4.34a) und (4.35) prinzipiell nur Terme mit l_3, l'_3 beide gerade einen Beitrag. Zusätzlich spielen in den Produkten (4.34b) und (4.34c) nur die gg-TS eine Rolle. Das bedeutet, dass im zweiten Summanden der geschweiften Klammer von von (4.34a) bzw. (4.35) l_2, l'_2 beide gerade sein müssen, womit aber das Produkt $B(\dots)B(\dots)$ verschwindet, da $l_3 + l_2 + l$ und $l'_3 + l'_2 + l'$ unter diesen Voraussetzungen beide ungerade sind. Somit bleibt nur der erste Summand in den Klammern von (4.34a) und (4.35). Damit dieser nicht ebenfalls verschwindet, müssen l_2, l'_2 beide ungerade gewählt werden, d.h. an dieser Stelle kommt der uu-Block von $\mathbf{S}(\mathbf{q}_2, t)$ ins Spiel, welcher unabhängig von \mathbf{q}_2 ist, da er zum Selbstanteil der DD-Korrelationsfunktion gehört. Speziell an Gleichung (4.35) sieht man nun deutlich, dass man bei der uu-Rechnung nur mit Selbstanteilen auskommt bzw. im reziproken Raum mit \mathbf{q} -unabhängigen Funktionen, welche identisch den Selbstanteilen im Gitterraum sind. Somit ist der wiederholte Umweg über Funktionen im Gitterraum während der Iteration entbehrlich¹⁰. Damit haben wir folgende uu-Iterationsprozedur:

- Zuerst werden die geraden OZ/PY-Strukturfaktoren eingelesen und nach (3.12) die direkte Korrelationsfunktion bestimmt. Die zuvor ermittelten gg-NEP werden ebenfalls eingelesen. Mit $\mathbf{F}(\mathbf{q})$ anstelle von $\mathbf{S}(\mathbf{q}, t)$ wird das Produkt (4.34b) berechnet, in den Gitterraum transformiert und davon der Selbstanteil für $l, l' \in \{2, 4\}$ in einem Array gespeichert. Zusätzlich muss nun der uu-Anteil der Matrix \mathbf{J} bestimmt werden, was wie beim gg-Block funktioniert. Der uu-Anteil besteht in unserem Fall aus $l, l' = 1, 3$ mit allen zugehörigen m, m' . Die Form dieses Blocks für die Symmetrie O_h ist aus (A.5) ersichtlich.
- Die Elemente der zuvor berechneten Matrix $(\mathbf{cF}\mathbf{c})_{nn}$ werden benutzt, um die Summationen über λ_3 und λ'_3 im ersten Teil von (4.34a) auszuführen und das Ergebnis als von $\lambda, \lambda', \lambda_2$ und λ'_2 abhängige Tensorelemente zu speichern.
- Als erste Näherung wird $(\mathbf{F})^{(0)} = \mathbf{d}$ für $l, l' = 1, 3$ benutzt. Durch Summation über die Indizes λ_2, λ'_2 des zuvor berechneten Tensors wird im ν -ten Schritt der uu-Block von $(\mathbf{F})^{(\nu)}$ nach (4.34a) zum uu-Block des Gedächtniskerns gekoppelt. Anschließend wird mit (4.20) die nächste Näherung $(\mathbf{F})^{(\nu+1)}$ berechnet, auf Symmetrie getestet und symmetrisiert.
- Iterationsabbruch, sobald eine der zwei zu (4.36) analogen Bedingungen erfüllt ist.

Zum Abschluss wollen wir erläutern, wie manche der OZ/PY-Strukturfaktoren extrapoliert wurden, um sie danach in die MCT-Gleichungen einzusetzen. Das wurde notwendig, da für sehr lange Ellipsoide mit $X \gtrsim 4.0$ die OZ/PY-Strukturfaktoren $S_{21,21}(\mathbf{0}) = S_{2-1,2-1}(\mathbf{0})$ sowie $S_{22,22}(\mathbf{0}) = S_{2-2,2-2}(\mathbf{0})$ bei zunehmender Packungsdichte deutlich ansteigen, die

¹⁰In (4.34a) erkennt man die Unabhängigkeit von \mathbf{q} , wenn man bedenkt, dass der uu-Block von $\mathbf{S}(\mathbf{q}_2)$ nicht von \mathbf{q}_2 abhängt. Führt man die \mathbf{q}_2 -Summation aus, verbleibt lediglich noch die \mathbf{q}_1 -Summation. Diese filtert für alle \mathbf{q} aus $(\mathbf{cS}\mathbf{c})(\mathbf{q}_1, t)$ den \mathbf{q}_1 -unabhängigen Konstantanteil heraus.

OZ/PY-Theorie jedoch zusammenbricht, bevor die kritische Höhe dieser Korrelatoren erreicht ist, die zum Nichtergodizitätsübergang führt¹¹. Für alle Matrixelemente wurde dazu im ersten Schritt eine Extrapolation mittels einer geeigneten Prozedur mit wandernden minimalen Fehlerquadraten [69] vorgenommen, wie bei der Extrapolation der kanonischen Mittelwerte $\langle Y_\lambda \rangle$ in Kap. 3.3. Bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ist der damit erreichte Anstieg der Korrelatoren $S_{2m,2m}(\mathbf{q})$, $m = \pm 1, \pm 2$, jedoch viel zu klein und mit den vorhandenen Ergebnissen nicht vereinbar. Daher wurde im zweiten Schritt zusätzlich die in (A.4a) angegebene explizite Darstellung des Matrizenblocks $l = l' = 2$ für $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ benutzt. Die Eigenwerte dieses Blocks sind $S_{20,20}(\mathbf{0})$ (2-fach) sowie $S_{21,21}(\mathbf{0})$ (3-fach). $S_{22,22}(\mathbf{0})$ stellt sich als $\frac{1}{2} [S_{20,20}(\mathbf{0}) + S_{21,21}(\mathbf{0})]$ dar. Trägt man nun für feste Achse b die positiven Zahlen $1/S_{20,20}(\mathbf{0})$, $1/S_{21,21}(\mathbf{0})$ sowie $1/S_{22,22}(\mathbf{0})$ gegen die Achse a auf, so legen die Verläufe der letzten beiden Matrixelemente einen gemeinsamen Nulldurchgang nahe, was der gleichzeitigen Divergenz der zugehörigen Matrixelemente beim Wert $a_{b,\text{crit}}$ des Nulldurchgangs entspricht. Hingegen hat die Kurve $1/S_{20,20}(\mathbf{0})$ entweder keinen oder einen jenseits des Durchgangs der ersten beiden Kurven liegenden Nulldurchgang. Somit ist klar, dass das Verhalten von $S_{21,21}(\mathbf{0})$ und $S_{22,22}(\mathbf{0})$ bei zunehmendem $a \lesssim a_{b,\text{crit}}$ alle anderen Matrixelemente in den Schatten stellt. Bei der Extrapolation im zweiten Schritt wurden daher die Kurven $1/S_{20,20}(\mathbf{0})$ und $1/S_{21,21}(\mathbf{0})$ linear extrapoliert und auf der Extrapolationsgeraden der inverse Wert des dazugehörigen Struktur factors abgelesen. Abschließend wurde dann auf die nach dem ersten Extrapolationsschritt erreichten TS für $l = l' = 2$ die \mathbf{q} -abhängige, bei zunehmendem Abstand von $\mathbf{0}$ stark abfallende Matrix

$$\frac{1}{1 + \left(\frac{|\mathbf{q}|}{\xi}\right)^2} \begin{pmatrix} \Delta S_{22,22}(\mathbf{0}) & 0 & 0 & 0 & \Delta S_{22,2-2}(\mathbf{0}) \\ 0 & \Delta S_{21,21}(\mathbf{0}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta S_{20,20}(\mathbf{0}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta S_{21,21}(\mathbf{0}) & 0 \\ \Delta S_{22,2-2}(\mathbf{0}) & 0 & 0 & 0 & \Delta S_{22,22}(\mathbf{0}) \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

addiert, wobei die Länge ξ an die Breite der Spitzen bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ durch Extrapolation angepasst wurde. In (4.37) ist $\Delta S_{22,22}(\mathbf{0}) = \frac{1}{2} [\Delta S_{20,20}(\mathbf{0}) + \Delta S_{21,21}(\mathbf{0})]$ und $\Delta S_{22,2-2}(\mathbf{0}) = \frac{1}{2} [\Delta S_{20,20}(\mathbf{0}) - \Delta S_{21,21}(\mathbf{0})]$. $\Delta S_{20,20}(\mathbf{0})$ und $\Delta S_{21,21}(\mathbf{0})$ bezeichnen die Differenzen zwischen Matrixelementen gemäß der oben beschriebenen linearen Extrapolation und nach dem ersten Extrapolationsschritt tatsächlich vorliegenden Matrixelementen. Man beachte, dass die Addition von (4.37) auf den ($l = l' = 2$)-Block bei beliebigen \mathbf{q} ohne Verletzung der Rotationssymmetrien möglich ist, da diese Matrix nach (A.4a) die höchstmögliche Punktsymmetrie trägt. Im dritten Schritt wurde dafür gesorgt, dass die nach den ersten beiden Schritten gewonnenen TS zu einem Selbstanteil im Gitterraum führen, der mit der schon

¹¹Der Zusammenbruch besteht bei $X \gtrsim 20$ darin, dass das OZ/PY-Verfahren an sich zwar konvergiert, aber TS liefert, die unphysikalisch sind, z.B. negative Diagonalglieder $S_{\lambda\lambda}(\mathbf{q})$. Die hier zu besprechende Divergenz einiger $S_{2m,2m'}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ wird dadurch nicht beeinflusst, da die negativen Diagonalglieder unabhängig von ihr auftreten, und zwar ab der in den Abbildungen 3.3 und 4.1 gezeigten Konvergenzgrenze für $X \gtrsim 20$. Unmittelbar bis zu dieser Grenze zeigen die $S_{2m,2m'}(\mathbf{0})$ das im Folgenden beschriebene, mit der Divergenz mancher Matrixelemente gekoppelte Verhalten der inversen Matrixelemente.

lange zuvor gemachten Extrapolation der Mittelwerte $\langle Y_\lambda \rangle$ verträglich ist. Dazu wurden die TS nach dem zweiten Extrapolationsschritt in den Gitterraum rücktransformiert, der korrekte Selbstanteil eingesetzt und die so gewonnene Gitterkorrelationsfunktion wieder in den \mathbf{q} -Raum transformiert. Mit diesen TS wurden dann die MCT-Gleichungen gelöst. Die Korrektur im dritten Schritt war meist nur marginal. Die Abbildungen 4.17-4.19 zeigen an drei Beispielen, wie sich die extrapolierten statischen TS und die zugehörigen DD-Korrelatoren verhalten und wie sie sich als zeitabhängige Größen beim Glasübergang verändern.

4.4 Der MCT-Orientierungsglasübergang von HER auf einem sc-Gitter: Ergebnisse, Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die OZ/PY-Strukturfaktoren von HER mit Mittelpunkten auf einem sc-Gitter und Inter- bzw. Extrapolationen hiervon, wie in Kap. 4.3 beschrieben, zur Lösung der MCT-Langzeitgleichungen benutzt, da sich die vorhandenen MC-Strukturfaktoren als deutlich zu klein für den Glasübergang erwiesen haben (siehe hierzu jedoch den Ausblick am Ende von Kap. 4). Zunächst wollen wir uns anschauen, wie die Glaslinien im Phasendiagramm verlaufen, das bereits in Abb. 3.3 zu sehen war.

Verlauf der Glaslinien

Die Glaslinien sind in Abb. 4.1 als fette Datenpunkte dargestellt, die durch dick durchgezogene Linien verbunden sind. Sie gelten für bei $l_{\max} = 4$ abgeschnittene Matrizen und $32 \times 32 \times 32$ Stützstellen. Hier beginnt von unten kommend die gg-Langzeitlösung der MCT-Gleichungen für HER auf einem sc-Gitter von verschwindenden zu nichttrivialen NEP (4.17) zu bifurkieren. Man sagt, die Korrelatoren frieren ein. Das ist der ideale MCT-Glasübergang, der in dieser Arbeit zum ersten Mal für ein System nur mit Orientierungsfreiheitsgraden behandelt wird. Für $X \gtrsim 0.5$ fällt dabei die Glaslinie, wo vorhanden, praktisch mit der Grenze der Lösbarkeit der OZ/PY-Gleichungen zusammen, oder liegt sogar jenseits dieser Grenze. Das kommt daher, weil einsetzende mittel- bis langreichweitige Ordnungsphänomene, die durch die OZ/PY-Theorie beschrieben werden und die letztlich ihren Zusammenbruch verursachen, zu sehr großen Werten hauptsächlich bestimmter Diagonalelemente $S_{2m,2m}(\mathbf{q})$ der statischen Strukturfaktoren in der Zonenmitte oder am Zonenrand führen, wie wir in Kap. 3.5 gesehen haben. Solche Maxima treiben den MCT-Glasübergang unseres HER-Systems und gehören zu langreichweitigen Fluktuationen in der Nähe eines Phasenübergangs. Dieser Mechanismus der Glasbildung ist deutlich vom Orientierungskäfigeffekt abzugrenzen. Offensichtlich gibt es jedoch auch UMK, bei denen der MCT-Glasübergang durch Letzteren getrieben wird, da bei ihnen lediglich statische TS mit einer Größe von weniger als 3 nötig sind, um den Glasübergang zu bekommen (siehe dazu Ausblick am Ende dieses Kapitels). Eine interessante Frage ist, wie man mit dem sehr kleinen $l_{\max} = 4$, wie es in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde und mit dem sich

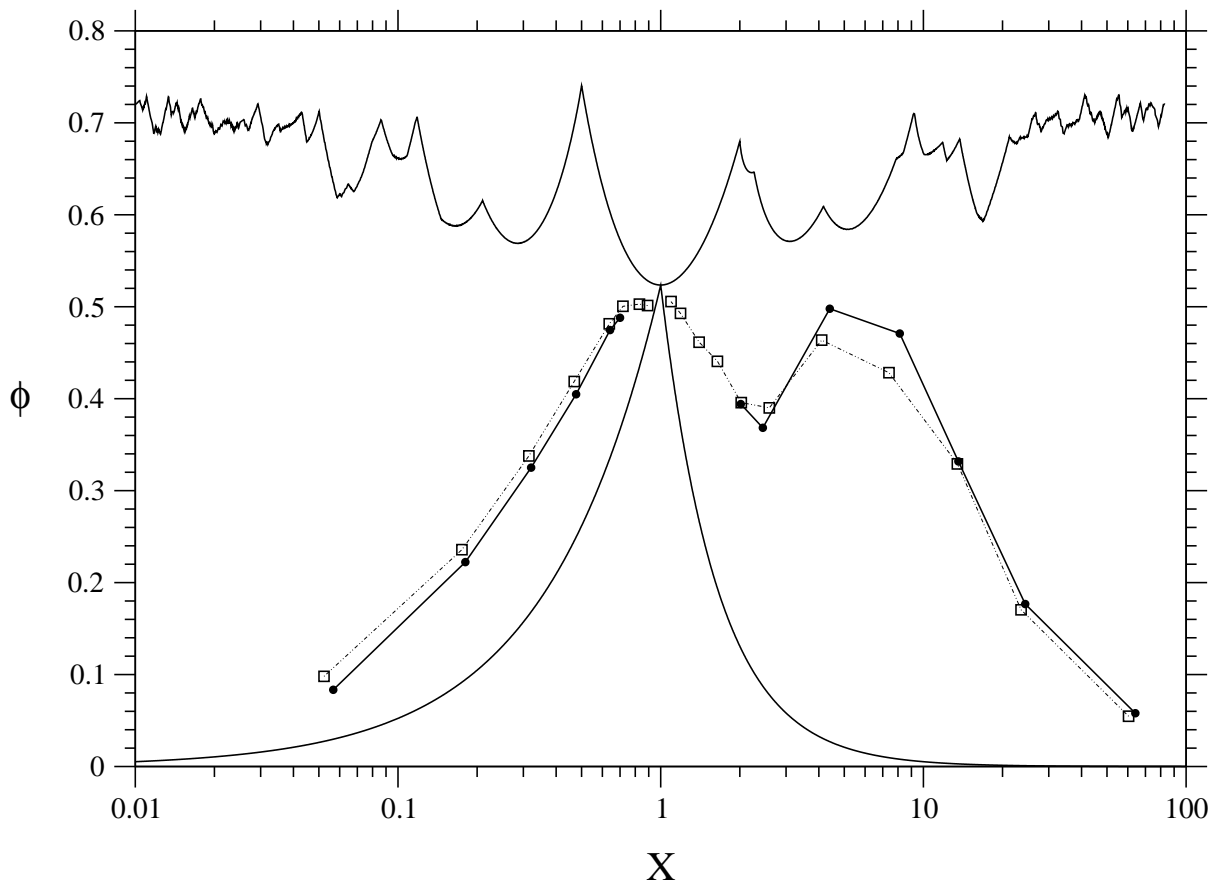


Abbildung 4.1: Die Glaslinien im Zustandsdiagramm von HER auf einem sc-Gitter. Es handelt sich um dasselbe Bild wie Abb. 3.3, jedoch sind als dick durchgezogene Linien mit fetten Punkten noch die Glaslinien für die zeitabhängigen tensoriellen gg-Strukturfaktoren enthalten. Die MC-Phasengrenzen und die Markierungen von HER-Parametern, zu denen OZ/PY- bzw. MC-Ergebnisse vorliegen, sind hingegen der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Für viele Werte von X liegen die Glaslinien sehr nahe bei den OZ/PY-Grenzen, weil dort der Glasübergang durch die Vorläufer langreichweitiger Ordnungen der OZ/PY-Theorie getrieben wird. Diese führen aber auch zum Zusammenbruch der iterativen numerischen Lösung der OZ/PY-Gleichungen. Weitere Erklärungen in Kap. 3.4 und im Haupttext dieses Unterkapitels.

aus den zugehörigen KFF nur sehr schlecht aufgelöste Winkelfunktionen aufbauen lassen, den Orientierungskäfigeffekt quantitativ erfassen könnte.

Für $X \gtrsim 4$, wo die statischen TS der OZ/PY-Theorie in der Nähe der Konvergenzgrenze noch nicht groß genug für den MCT-Glasübergang sind, können die in diesem X -Bereich stark anwachsenden TS bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ zum Nulldurchgang der zugehörigen inversen Matrixelemente hin linear extrapoliert werden. Dieser Nulldurchgang kann merklich jenseits der

OZ/PY-Konvergenzgrenze liegen (siehe Kap. 4.3). Daher liegen einige Punkte der Glaslinie jenseits der OZ/PY-Grenze. Lediglich für $X \lesssim 0.5$ tritt der Glasübergang schon deutlich diesseits der OZ/PY-Divergenz auf. Das könnte mit dem besonderen Verhalten von sehr flachen oblaten HER zusammenhängen: Nähert man sich immer mehr der unendlich flachen Scheibenform, werden die TS nicht wie bei unendlich dünnen Nadeln trivial, sondern bleiben durch Ausschlussvolumen-Effekte nichttrivial, was den Glasübergang vermutlich begünstigt. Man beachte, dass flache Scheiben mit auf dem sc-Gitter fixierten Mittelpunkten für $b > 2L$ geometrisch bedingt nichtergodisch sind: Aus einer gegebenen Orientierung heraus kann eine bestimmte Scheibe nicht mehr jede prinzipiell mögliche Orientierung erreichen, da sie durch die Nachbargitterplätze daran gehindert wird. So sind z.B. die Orientierungen einer einzelnen Scheibe, die keinen Gitterpunkt kreuzen darf, für $2L < b \leq 2\sqrt{2}L$ auf einen von acht Oktanten eingeschränkt.

Für Werte $0.7 \lesssim X \lesssim 2$ liefern die OZ/PY-Resultate bis hin zur Konvergenzgrenze keinen Glasübergang, und eine Extrapolation der TS ist hier extrem schwierig, da gegenüber $X \gtrsim 4$ zusätzlich divergierende Peaks am Zonenrand zu berücksichtigen sind und überdies der Abfall der inversen Matrixelemente auf null in diesem Parameterbereich nichtlinear ist. Wir haben die TS in diesem Bereich nach verschiedenen Methoden extrapoliert, aber immer gab es dabei Instabilitäten bei der iterativen Lösung der MCT-Gleichungen. Diese können vermieden werden, wenn man als statische TS Zwischenergebnisse aus der Anfangsphase der OZ/PY-Iterationen jenseits der Konvergenzgrenze benutzt, während der sich die Korrelationen erst noch aufbauen. Diese sind jedoch kaum verlässlich. Aus diesen Gründen verzichten wir auf die Festlegung der Glaslinien im Bereich $0.7 \lesssim X \lesssim 2$.

Neben den gg-Korrelatoren, die im Selbstanteil und distinct-Anteil der DD-Korrelationsfunktion auftreten, können die uu-Korrelatoren, die bei Kopf-Schwanz-Symmetrie nur mit dem Selbstanteil der DD-Korrelation verknüpft sind, einen Nichtergodizitätsübergang machen. Dieser setzt voraus, dass die gg-Korrelatoren bereits eingefroren sind. Er wird üblicherweise mit dem Einfrieren von 180° -Flips der Teilchen in Zusammenhang gebracht [35]. Wir haben den uu-Glasübergang lediglich bei vier untersuchten Paaren von HER-Parametern gefunden. Für diese geben wir später die NNEP zu den rotationsinvarianten Korrelatoren an, die sich als Spur der TS-Untermatrizen zu festem $l = l'$ ergeben.

Die im Folgenden zu sehenden Bilder zeigen die MCT-Ergebnisse mit nach der OZ/PY-Theorie für ein $(32 \times 32 \times 32)$ -System und $l_{\max} = 4$ berechneten statischen TS als Input. Bis auf die Abbildungen 4.5, 4.6, 4.11 und 4.16 werden nur NEP und NNEP von HER in nächster Nähe der Glaslinien gezeigt, welche durch die Verwendung der OZ/PY-Strukturfaktoren sehr genau festgelegt werden konnten, da sehr viele OZ/PY-Ergebnisse in diesen Bereichen des Phasendiagramms erzeugt wurden. Um möglichst gut die *kritischen* NEP zu reproduzieren, die direkt *auf* der Glaslinie auftreten, wurden die OZ/PY-Strukturfaktoren zusätzlich so dicht interpoliert, dass die von der Theorie vorhergesagte Wurzelabhängigkeit [9, 10] der Abweichungen der NEP von den kritischen NEP als Funktion des Abstands von der Glaslinie sichtbar wurde. Diese Vorhersage haben wir für festes $a = 0.08L$, $a = 0.4L$, $b = 0.6L$ bzw. $b = 0.24L$ benutzt, um den Abfall der $F_{21,21}(\mathbf{0})$ bei Variation von b bzw. a zum Glaspunkt hin zu fitten (siehe die Abbildungen 4.7 und 4.20). Diese Fits sind sicherlich nicht eindeutig, jedoch lassen sich aus ihnen die kritischen

NEP $F_{21,21}^c(\mathbf{0})$ sowie die Glaspunkte b^c bzw. a^c in erster Näherung abschätzen. Außerdem lässt sich abschätzen, wie stark die vorliegenden NEP von den kritischen NEP abweichen. Im Falle der $F_{21,21}(\mathbf{0})$ ist diese Abweichung meist kleiner als 10%. Die exakte Festlegung der Glaslinien kann auch durch Untersuchung der Stabilitätsmatrix des zugehörigen MCT-Bifurkationsproblems erfolgen [9].

Die Bilder dieses Kapitels sind wie in Kap. 3.5 aufgebaut. Ihre linken Tableaus unterscheiden sich nicht von denen aus Kap. 3.5. Lediglich die eingetragenen Datenpunkte haben eine andere Bedeutung. So sind im vorliegenden Kapitel die Matrixelemente der statischen DD-Korrelationsfunktion nach der OZ/PY-Theorie als offene Quadrate dargestellt, die durch Linien verbunden sind, im Gegensatz zu fetten, verbundenen Punkten in Kap. 3.5. Fette Punkte ohne Verbindungslinien werden hier nun zur deutlichen Hervorhebung der eingefrorenen DD-Korrelationsfunktion benutzt. Diese ist $F_{xyz,lm,l'm'} = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{xyz,lm,l'm'}(t) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}}' \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) F_{lm,l'm'}(\mathbf{q})$. Bei den rechten Tableaus enthält jedes Einzelbild drei Kurven. Die durchgezogene, schwarze Linie zeigt jeweils die OZ/PY-Strukturfaktoren, während die gepunktete Kurve die NEP wiedergibt. Für diese beiden Kurven sind die Achseneinteilungen am linken Rand des Tableaus zuständig. Die neu hinzugekommenen Einteilungen am rechten Tableaurand sind für die nach (4.18) normierten NEP (NNEP), die durch dicke graue Kurven dargestellt werden. Dabei wurde zur Vermeidung von Verwirrung darauf geachtet, dass die Ursprünge der beiden Achseneinteilungen zu jeder Zeile des Tableaus auf einer Höhe liegen (Ausnahmen hiervon sind die $(m = m' = 0)$ - und $(m = m' = 2)$ -Zeilen in Abb. 4.19). Man beachte, dass bei den NNEP zu den diagonalen TS ein Wertebereich zwischen 0 und 1 ausreichend ist, da es sich hier um den Abfall von Autokorrelatoren handelt, für die keine anderen Werte möglich sind. Dass das bei den MCT-Langzeitlösungen tatsächlich auch der Fall ist, wurde explizit überprüft. Dennoch haben wir uns entschlossen, diesen Bereich bei den Schaubildern auf Werte zwischen -0.05 und 1.05 auszudehnen, um das Einlaufen der Kurven nach 0 bzw. 1 besser zu erkennen¹².

Oblate HER

Wir beginnen wieder mit der Besprechung der Ergebnisse für oblate HER. Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die DD-Korrelatoren, eingefrorenen DD-Korrelatoren, statischen TS, NEP und NNEP für $l = l' = 2$ bzw. $l = 2, l' = 4$ bei HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ und $(X, \phi) \approx (0.0567, 0.0835)$. Geringfügig kleinere HER mit $a = 0.08L$ und $b = 1.41L$ befinden sich noch nicht im Glas. Bezeichnenderweise liegt in diesem b -Bereich gerade der Wert $\sqrt{2}L$, ab dem die HER zusätzlich zu den vierzähligen Richtungen auch über die zweizähligen Richtungen wechselwirken können, und bei den für die MCT relevanten statischen TS aus der OZ/PY-Theorie gibt es in der Gegend von $b = 1.412L$ einen Knick im

¹²Bei vielen Abbildungen dieses Kapitels traten ähnliche Probleme mit Über- und Unterschwingern auf wie sie schon in Kap. 3, Fußnote 15 angesprochen wurden. Im aktuellen Kapitel war es allerdings oft nicht einmal ausreichend, die Kurven zunächst auf die doppelte Stützstellenzahl je Länge zu interpolieren und dann kubische Splines bei doppelter Punktdichte zu benutzen, um die Über-/Unterschwinger zu beseitigen. In solchen Fällen wurden Kurven der Form $\frac{a}{b-x} + c$ sowie $ax^2 + b$ benutzt und in geeigneter Weise lokal aneinandergeschnitten, um „glatte“ Kurvenverläufe für die statischen TS, NEP und NNEP zu erzeugen.

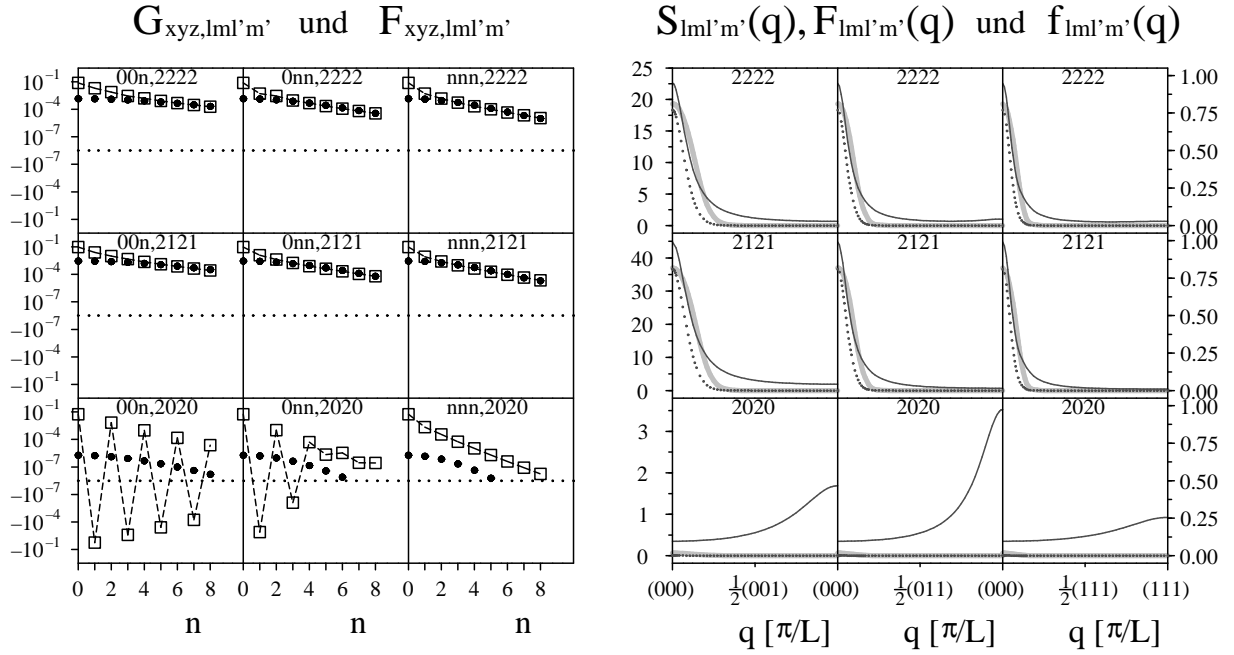
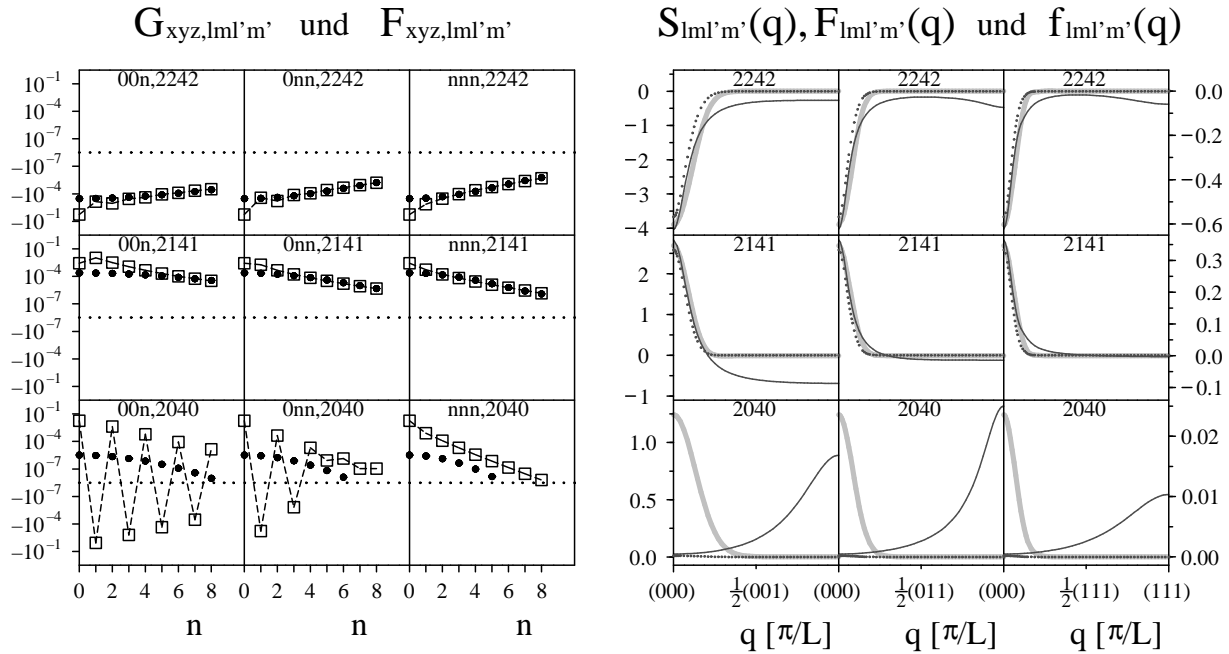


Abbildung 4.2: Linkes Tableau: statische tensorielle DD-Korrelationsfunktion $G_{nm',lm,l'm'} \equiv G_{xyz,lm,l'm'}$ (offene, durch Linien verbundene Quadrate) und die eingefrorenen Korrelatoren $F_{xyz,lm,l'm'} = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{xyz,lm,l'm'}(t) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) F_{lm,l'm'}(\mathbf{q})$ (fette Punkte) von HER auf einem sc-Gitter. Rechtes Tableau: statische TS $S_{lm,l'm'}(\mathbf{q})$ (durchgezogene Kurven, linke Achseneinteilungen), unnormierte NEP $F_{lm,l'm'}(\mathbf{q}) = \lim_{t \rightarrow \infty} S_{lm,l'm'}(\mathbf{q}, t)$ (gepunktete Kurven, ebenfalls linke Achseneinteilungen) und nach (4.18) normierte NEP (dicke, graue Kurven, rechte Achseneinteilungen). Gezeigt sind jeweils die Matrixelemente mit $l = l' = 2$ und $m = m' = 0, 1, 2$ entlang einer vier-, zwei- sowie dreizähligen Richtung für HER mit Achsen $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$, wo L die Gitterkonstante ist. Das sind oblate Ellipsoide mit $(X, \phi) \approx (0.0567, 0.0835)$. Weitere Erläuterungen im Haupttext.

Verlauf z.B. der Korrelatoren $S_{21,21}(\mathbf{0})$ als Funktion von b . Dort ändert sich die Steigung der $S_{21,21}(\mathbf{0})$ -Kurve zu kleineren Werten, um dann für weiter anwachsendes b wieder stark zuzunehmen (siehe die Abbildungen 3.4, 3.8, 4.2 sowie 4.5). Diese Unstetigkeit verwundert nicht, da in der PY-Näherung (3.8) bei $b = \sqrt{2}L$ neue Gitterplatzpaare hinzukommen, bei denen die direkte Korrelationsfunktion nichttriviale Werte annimmt. Die Frage, ob das Auftreten der Glaslinie gerade an der Stelle der Unstetigkeit Zufall ist oder nicht, muss hier unbeantwortet bleiben.

Keine der voll ausgebildeten Oszillationen, die bei den statischen DD-Korrelatoren $G_{00n,20,20}$ und $G_{00n,20,40}$ vorhanden sind, besteht auf lange Zeit. Das steht im Gegensatz zu den Matrixelementen, die monoton und fast exponentiell abfallen. Bis auf kleine *Dips* in der Nähe des Ursprungs, die sich bis zu $n = 5$ erstrecken, fallen Letztere mit der Zeit nicht ab. Das verdeutlicht Abb. 4.4 (links), wo die Quotienten aus eingefrorenen und statischen DD-Korrelatoren entlang der vierzähligen Gitterrichtung für $l = l' = 2$ und

Abbildung 4.3: Wie Abb. 4.2, allerdings für $l = 2$, $l' = 4$.

$m = m' = 1$ in Abhängigkeit von n gezeigt sind. Auch die Teiloszillationen für $n \leq 4$ in $G_{0nn,20,20}$ und $G_{0nn,20,40}$ überleben nicht. An die Stelle der Oszillationen treten monotone Abfälle, die allerdings deutlich unter den Oszillationen verlaufen und daher viel schwächer sind. Scheinbar haben wir es mit einem Zerfall der oszillatorischen Moden zu tun, wobei sich keine anderen als Ersatz aufbauen. Hoch interessant ist die offensichtliche Kopplung der drei Gitterrichtungen: Obwohl die Korrelatoren $G_{nnn,20,20}$ und $G_{nnn,20,40}$ keine Oszillationen haben, zerfallen auch sie praktisch vollständig, und das, obwohl die zugehörigen KFF mit $m = m' = 0$ bezüglich der dreizähligen Gitterrichtung eine ganz andere funktionale Abhängigkeit als entlang der ersten beiden Richtungen haben und daher anders zerfallen sollten. Sind keine Oszillationen in den $(m = m' = 0)$ -Korrelatoren vorhanden, wie bei HER mit $a = 5.875L$ und $b = 0.24L$ direkt an der Glaslinie (siehe Abbildung 4.18), so findet kein derart drastischer Verlust der $(m = m' = 0)$ -Korrelationen im Langzeitlimit statt. Auch wenn man Oszillationen tiefer im Glas betrachtet, wie bei $a = 0.08L$ und $b = 1.52L$ (Abbildungen 4.5 und 4.6) oder bei $a = 1.7L$ und $b = 0.6L$ (Abb. 4.16), so ist der Zerfall dieser Korrelatoren deutlich gehemmt. Als Konsequenz des Zerfalls der Oszillationen zerfallen auch alle Maxima der TS am Zonenrand, wie die rechten Tableaus in den Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen. Das schlägt sich auf die NNEP nieder. Diese haben nur in der Zonenmitte Peaks, die für $m = m' = 0$ jedoch sehr klein sind, da die $S_{l_0, \nu_0}(\mathbf{q})$ in allen drei reziproken Richtungen fast ganz zerfallen. Bei den NNEP für $l = 2$, $l' = 4$ ist Vorsicht bei der Interpretation geboten. Wegen der speziellen Normierung (4.18) bedeutet hier der Wert 1 nicht notwendig, dass die NEP die gleiche Größe haben wie die statischen TS.

Die Einbuchtungen bei den eingefrorenen DD-Korrelatoren am Ursprung gehören zu kleinen Bereichen mit Durchmessern von wenigen Gitterkonstanten, innerhalb derer die Korrelatoren relativ weniger stark einfrieren als für größere Gitterabstände, in denen die eingefrorenen Korrelatoren praktisch keinen Abfall zeigen und über den eingefrorenen Korrelatoren für größere Abstände liegen. Abb. 4.4 (links) zeigt die relative Größe der Korrelatoren $F_{00n,21,21}$ im Vergleich mit den $G_{00n,21,21}$ für $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ etwas deutlicher als Abb. 4.2. Was die zugrunde liegende Physik ist, ist bislang unklar. Möglicherweise wird das Auftreten und die Tiefe der Dips durch das Einfrierverhalten der Selbstkorrelatoren $n = 0$ und damit durch den Orientierungskäfigeffekt bestimmt. Da die Dips zum Teil sehr tief sind (\rightarrow Abb. 4.4 (links)), wäre der Orientierungskäfig dann nur schwach ausgeprägt.

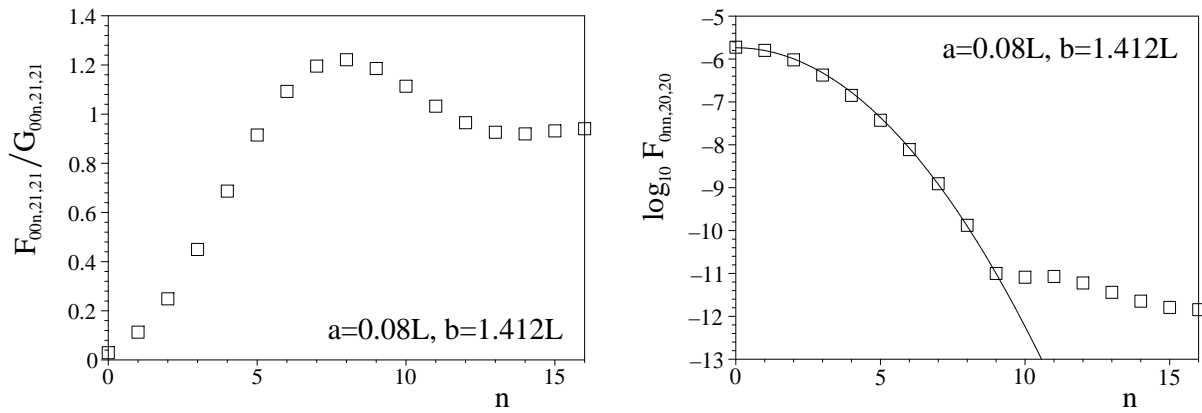


Abbildung 4.4: Links: Das Verhältnis $F_{00n,21,21}/G_{00n,21,21}$ der eingefrorenen Korrelatoren $F_{00n,21,21}$ (siehe Bildunterschrift von Abb. 4.2 und Haupttext) zu den statischen DD-Korrelatoren $G_{00n,21,21}$ als Funktion von n bei HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ und $(X, \phi) \approx (0.0567, 0.0835)$. Rechts: Abfall der eingefrorenen DD-Korrelatoren $F_{00n,20,20}$ bei HER derselben Spezifikation auf einfach logarithmischer Skala, zusammen mit einem Fit mit der Parabel $-5.735 - 0.065n^2$.

Wir haben einige Verläufe mit einfachen Funktionen gefittet. So zeigt Abb. 4.4 (rechts), wo die Matrixelemente $F_{00n,20,20}$ für HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ zu allen n von 0 bis 16 in einfach logarithmischer Auftragung zu sehen sind, auch einen Fit mit der Parabel $-5.735 - 0.065n^2$, die den Punkteverlauf bis einschließlich $n = 9$ sehr gut wiedergibt. Das entspricht einem gaußförmigen Abfall der eingefrorenen DD-Korrelatoren auf linearer Skala. Ab $n = 10$ weicht das Verhalten der Matrixelemente davon ab, was jedoch nicht daher kommt, dass die Zahlenwerte von der numerischen Rechengenauigkeit beeinflusst sind. Diese ist um weitere 4 Zehnerpotenzen größer als die kleinsten hier auftretenden Werte. Zudem zeigen die Ergebnisse für $64 \times 64 \times 64$ Punkte ein ähnliches Verhalten, was für die Echtheit dieses Verlaufs spricht. Man beachte, dass die in Abb. 4.4 (rechts) gezeigten Korrelatoren sehr klein und daher ohne physikalische Bedeutung sind. Der gaußförmige Abfall scheint auf solch kleine Korrelatoren beschränkt zu sein.

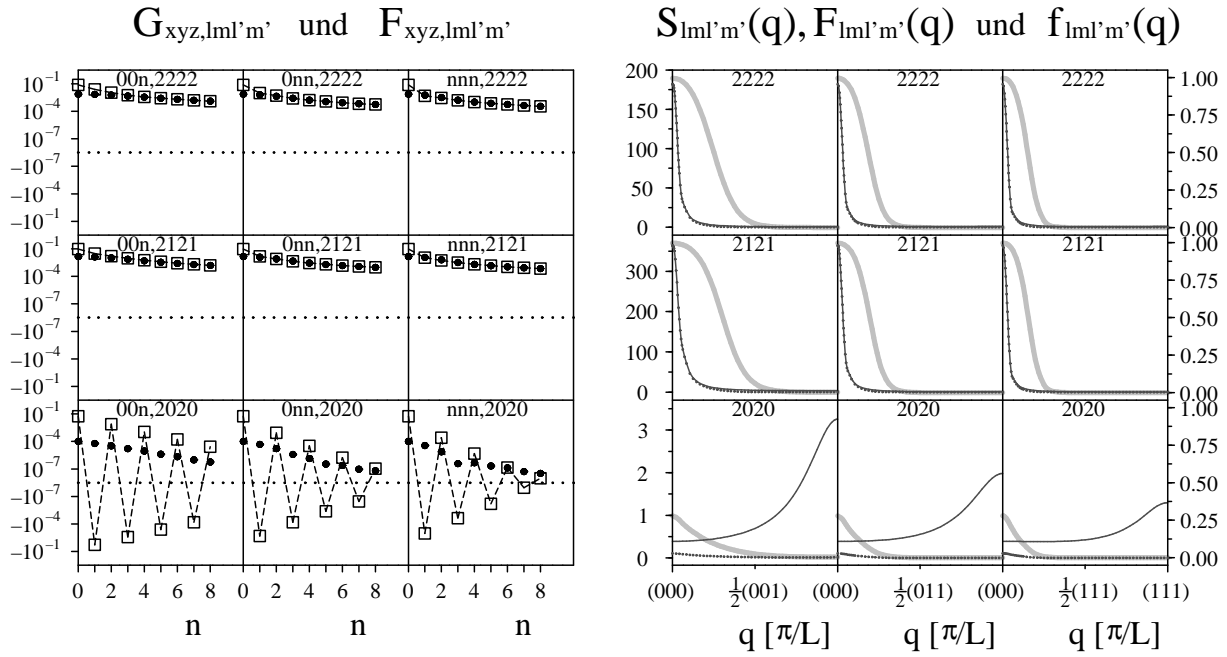


Abbildung 4.5: Wie Abb. 4.2, allerdings für oblate HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.52L$ und $(X, \phi) \approx (0.0526, 0.0968)$.

Die diagonalen NEP, wie sie auftreten, wenn man sich bei $a = 0.08L$ ein Stück ins Glas begibt, zeigen die Abbildungen 4.5 und 4.6 für $b = 1.52L$. Der Vergleich von Abb. 4.5 mit Abb. 4.2 zeigt, dass nun auch die $F_{xyz,20,20}$ -Korrelatoren mehr oder weniger exponentiell und damit im Gegensatz zum gaußförmigen Abfall dieser Korrelatoren für $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$, also in der Nähe des Glaspunktes, deutlich schwächer abfallen. Dennoch verlieren sich auch hier die Oszillationen völlig und werden nicht durch gleichstarke andere Moden ersetzt. Auffällig ist, dass sich die Einbuchtungen der $F_{xyz,2m,2m}$ für $m \geq 1$ am Ursprung merklich verkleinert haben, vielleicht ein Hinweis darauf, dass hier der Orientierungskäfigeffekt stärker ausgeprägt ist als bei HER mit $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$. Schaut man sich die NNEP für $l = l' = 2$ an, so sind die Peaks gegenüber denen bei HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ deutlich verbreitert. Möglicherweise bedingen sich beide Effekte gegenseitig. Die NNEP $f_{2m,2m}(\mathbf{0})$ für $m = m' \geq 1$ haben bei $a = 0.08L$ und $b = 1.52L$ praktisch ihren Maximalwert von 1 erreicht, wie Abb. 4.5 zeigt. Auch die NNEP $f_{20,20}(\mathbf{0})$ zeigen nun mit etwa 0.28 deutlich größere Werte als bei $a = 0.08L$, $b = 1.412L$. Interessant ist, dass die NEP und damit auch die NNEP nicht prinzipiell mit den statischen TS in Phase sind, wie man es von den MCT-Lösungen flüssiger Systeme her gewohnt ist [13, 84, 85].

Abb. 4.6 für $l = l' = 4$ demonstriert deutlich, dass bei den NNEP noch völlig andere als die bisherigen Verläufe möglich sind. So zeigen die meisten der hier auftretenden NNEP, startend bei ihrem Maximalwert bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, über weite Bereiche einen fast linearen Abfall zu 0. Die NNEP $f_{41,41}(\mathbf{q})$ zeigen einen viel schnelleren Abfall als die NNEP zu anderen ($m = m'$)-Werten. Betrachten wir die eingefrorenen DD-Korrelatoren, so stellen wir fest,

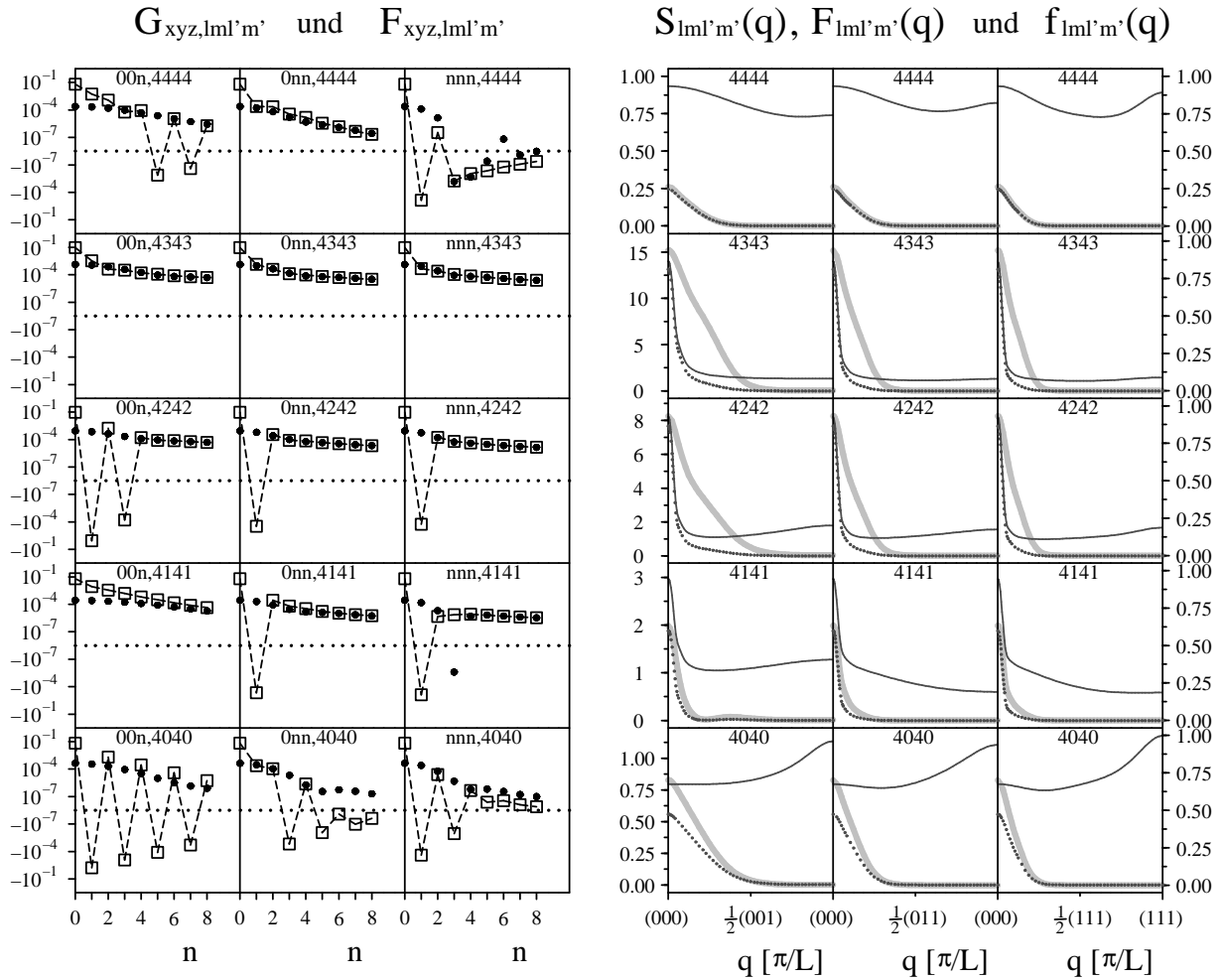


Abbildung 4.6: Wie Abb. 4.2, allerdings für $l = l' = 4$, $m = m' = 0, 1, 2, 3, 4$ bei oblaten HER mit $a = 0.08L$, $b = 1.52L$ und $(X, \phi) \approx (0.0526, 0.0968)$.

dass auch hier Korrelatoren wie $G_{00n,42,42}$ mit Teiloszillationen nach langer Zeit ganz durch den monotonen, fast exponentiellen Abfall ersetzt werden, welcher nun aber von der Größe her mit den statischen Korrelatoren vergleichbar ist, anders als die $F_{xyz,20,20}$ - bzw. $F_{xyz,20,40}$ -Korrelatoren aus den Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.5. Bei den $G_{nnn,40,40}$ findet ab $n = 5$ über lange Zeiten sogar ein Korrelationsaufbau statt.

In Abb. 4.7 (links) ist das Einlaufen der Nichtergodizitätsparameter $F_{21,21}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ für festes $a = 0.08L$ und verschiedene b in den Glaspunkt mit einer Wurzelfunktion gefittet. Solch ein Verhalten sagt die Theorie voraus [9]. Der Fit war hier im Gegensatz zu den Abbildungen 4.7 (rechts) und 4.20 lediglich für drei Datenpunkte möglich. Er liefert den kritischen Korrelator $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 33.3$ und den kritischen Wert $b^c = 1.41172L$. Der Korrelator $F_{21,21}(\mathbf{0}) \approx 36.6$ für $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$ (siehe auch Abb. 4.2) weicht damit um etwa 9% vom kritischen Korrelator für dieses a ab. Ursprünglich war dabei lediglich die Lösung der MCT-Gleichungen für $b = 1.4L$ und $b = 1.42L$ vorgesehen. Erst als klar

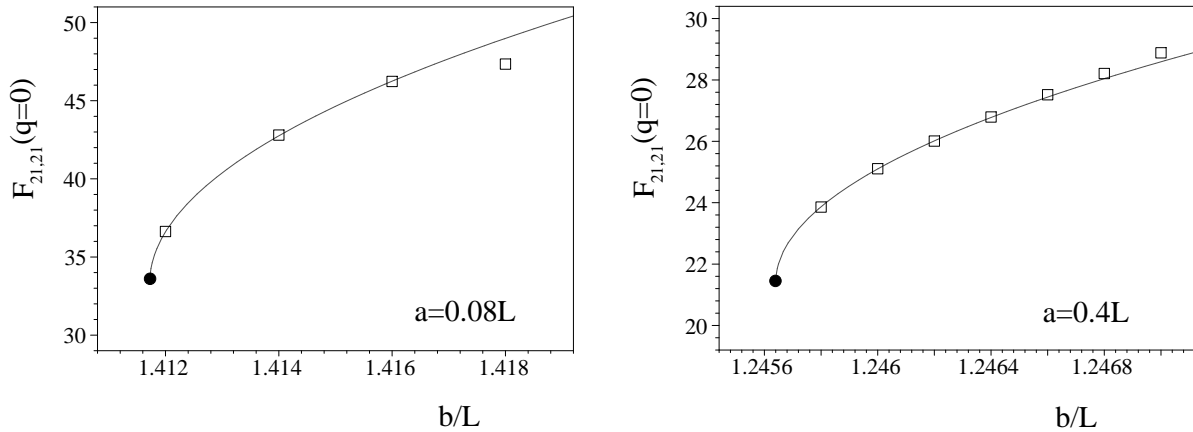


Abbildung 4.7: Links: Fit der $F_{21,21}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ für $a = 0.08L$ und verschiedene b mit der Wurzelfunktion $33.3 + 198\sqrt{b/L - 1.41172}$. Hiermit ergibt sich der kritische Korrelator $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 33.3$ sowie der kritische Wert $b^c = 1.41172$ der HER-Achse b am Glaspunkt. Rechts: Wie im linken Bild, jedoch für $a = 0.4L$ und mit dem Wurzel-Fit $21.4 + 195\sqrt{b/L - 1.24564}$. Die kritischen Größen sind $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 21.4$ sowie $b^c = 1.24564$.

wurde, dass damit die Wurzelabhängigkeit noch nicht erfasst ist und daher die berechneten NEP noch sehr weit von den kritischen NEP entfernt sein könnten, wurden für alle in Abb. 4.7 (links) eingezeichneten b -Werte die statischen TS ermittelt¹³ und auch damit die MCT-Gleichungen gelöst. Man beachte, dass bereits das Intervall zwischen $b = 1.4L$ und $b = 1.42L$ das kritische b^c für $a = 0.08L$ relativ auf $\frac{1.42-1.4}{1.41} \approx 0.0142$, also nur wenig mehr als 1% und damit schon sehr genau festlegt.

Gehen wir zu dickeren HER mit $a = 0.4L$, $b = 1.2458L$ und $(X, \phi) \approx (0.321, 0.325)$, so zeigt uns Abb. 4.8 ein ganz ähnliches Bild des Glasübergangs wie Abb. 4.2 für $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$. Bei beiden Systemen stimmen die in die MCT-Gleichungen eingehenden statischen TS quantitativ und qualitativ gut überein. Es überrascht, dass die DD-Korrelatoren $G_{xyz,20,20}$ bei $a = 0.4L$ und $b = 1.2458L$ merklich größere Korrelationslängen als die für $a = 0.08L$ und $b = 1.412L$ haben und dennoch ganz zerfallen. Ihre Überbleibsel sind sogar noch kümmerlicher als bei $a = 0.08L$, $b = 1.412L$. Abb. 4.7 (rechts) zeigt für konstantes $a = 0.4L$ wieder das Einlaufen der $F_{21,21}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ in den Glaspunkt mittels eines Wurzelfits. Daraus liest man $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 21.4$ sowie $b^c = 1.24564$ ab. Der Wert $F_{21,21}(\mathbf{0}) \approx 23.9$ für $b = 1.2458L$ weicht um etwa 12% vom kritischen Wert ab. Die in Abb. 4.8 gezeigten $G_{00n,22,22}$ mit ihrem einzelnen Unterschwinger bei $n = 7$ dokumentieren

¹³Es handelt sich bei allen eingezeichneten b -Werten um echte OZ/PY-Lösungen. Wie $a = 0.08L$, $b = 1.412L$ (siehe Abb. 4.2 und 4.3) sind aber auch die statischen TS zu $a = 0.08L$ und $b = 1.52L$ (Abb. 4.5 und 4.6, nicht mehr in Abb. 4.7 (links) enthalten), $a = 0.78L$ und $b = 1.1L$ (Abb. 4.11) sowie $a = 1.7L$ und $b = 0.66L$ (Abb. 4.16) echte OZ/PY-Ergebnisse. Die statischen TS zu den in den Abbildungen 4.7 (rechts) enthaltenen und in den Abb. 4.8-4.10 sowie 4.12-4.15 gezeigten (a, b) -Paaren sind aus den OZ/PY-Lösungen durch Interpolation gewonnene statische TS. Bei allen anderen (a, b) -Paaren (Abb. 4.17-4.20) wurden nach Kap. 4.3 extrapolierte statische TS benutzt.

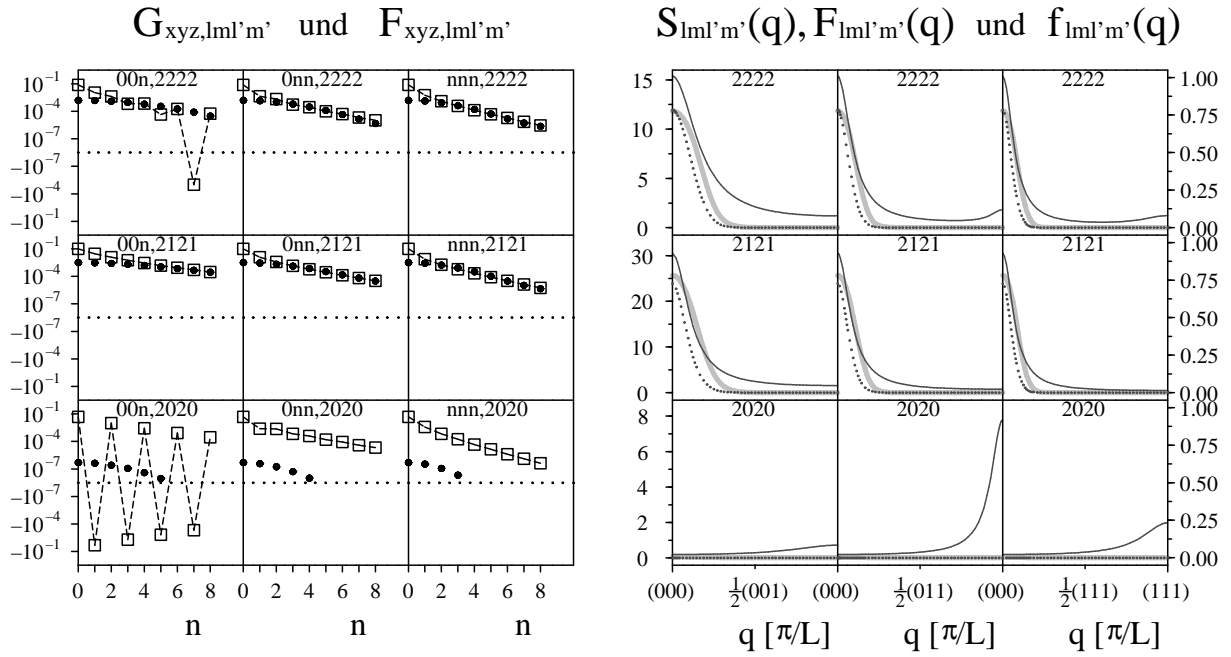


Abbildung 4.8: Wie Abb. 4.2, allerdings für oblate HER mit $a = 0.4L$, $b = 1.2458L$ und $(X, \phi) \approx (0.321, 0.325)$.

das Verschwinden der Oszillationen bei diesen Korrelatoren, wie sie bei kleineren b -Werten noch vorhanden sind (siehe Abb. 3.9).

Auch wenn wir die wesentlich runderen HER mit $a = 0.7704L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.700, 0.488)$ unmittelbar an der Glaslinie betrachten, ergibt sich kein prinzipiell neuartiges Verhalten, wie Abb. 4.9 für $l = l' = 2$ im Vergleich mit den Abbildungen 4.2 und 4.8 sowie Abb. 4.10 für $l = 2$, $l' = 4$ im Vergleich mit Abb. 4.3 verdeutlicht. In Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass die Breite der NNEP-Peaks in der Zonenmitte gegenüber den bisher besprochenen HER deutlich zugenommen hat. Die Einbuchtungen der eingefrorenen DD-Korrelatoren am Ursprung sind gegenüber den bisher besprochenen HER in Nähe der Glaslinie stark reduziert. Wenn dies wirklich mit einem stark ausgeprägten Orientierungskäfigeffekt verknüpft ist, so ist die Ursache für die reduzierten Dips vermutlich in der recht großen Packungsdichte von $\phi \approx 0.488$ der HER mit $a = 1.1L$ und $b = 0.7704L$ zu suchen, denn bei hohen Dichten kann sich naturgemäß der Orientierungskäfig viel besser ausbilden als bei kleinen Packungen. Die $F_{20,40}(\mathbf{q})$ vollziehen etwa auf halber Strecke von der Zonenmitte zum Zonenrand in vierzähliger Richtung einen Vorzeichenwechsel, wie die zugehörige NNEP-Kurve zeigt. Aber auch diese NEP sind so klein, dass sie ohne physikalische Bedeutung sind. Die Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen auch typische Artefakte bei den statischen DD-Korrelatoren, die von der durchgeführten Interpolation der statischen TS herrühren, die nötig war, um sehr nahe an die Glaslinie zu kommen. Für $n \geq 6$ beginnen einige der DD-Korrelatoren in dreizähliger Gitterrichtung zu oszillieren, während andere ab $n = 8$ ansteigen. Beides ist bei den echten OZ/PY-Daten nicht der Fall.

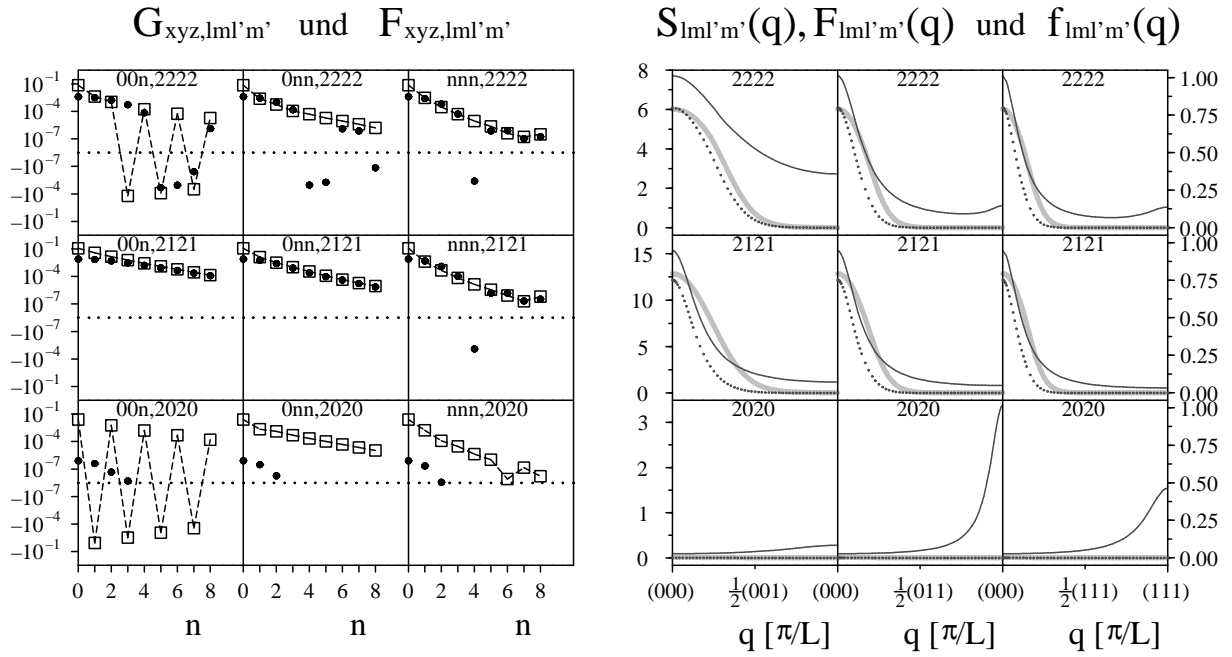


Abbildung 4.9: Wie Abb. 4.2, allerdings für oblate HER mit $a = 0.7704L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.700, 0.488)$.

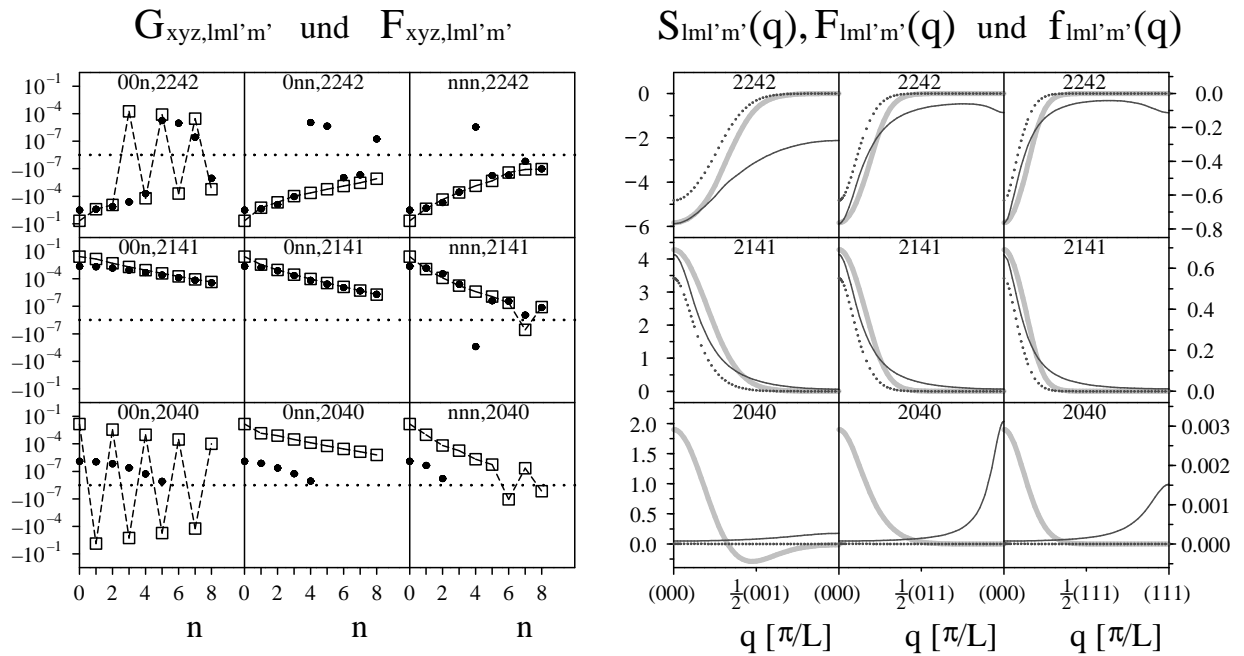


Abbildung 4.10: Wie Abb. 4.3, allerdings für oblate HER mit $a = 0.7704L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.700, 0.488)$.

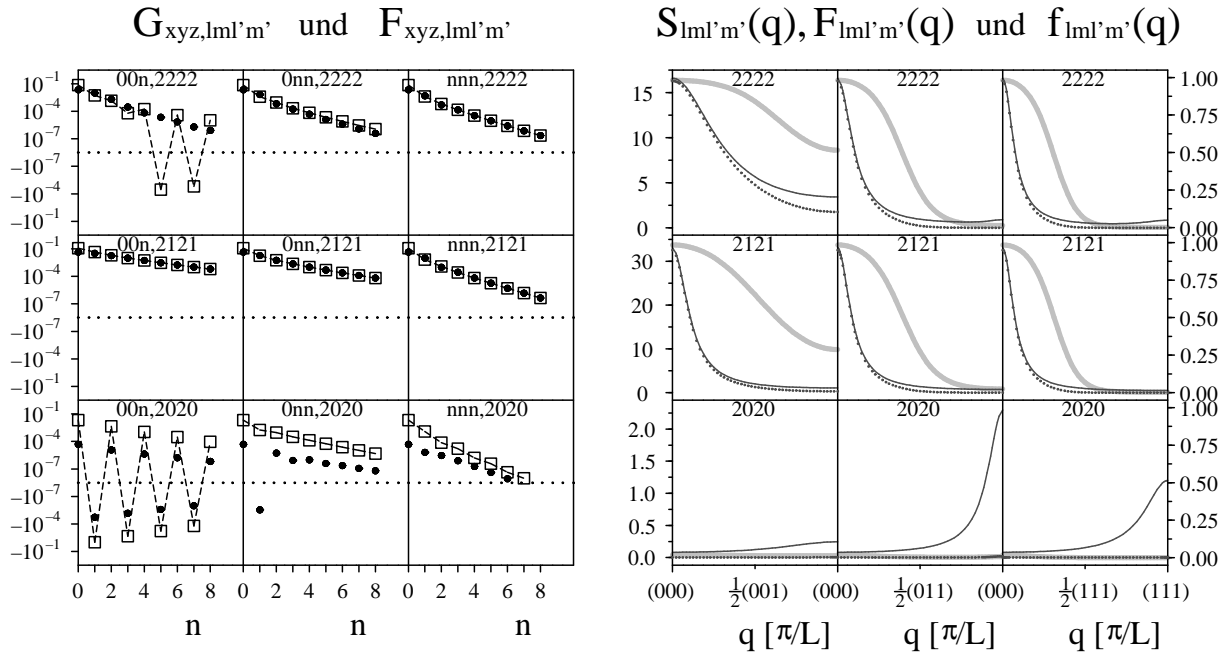


Abbildung 4.11: Wie Abb. 4.2, allerdings für oblate HER mit $a = 0.78L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.709, 0.494)$.

Viel interessanter sind die Verläufe der eingefrorenen Korrelatoren der noch runderen oblaten HER mit $a = 0.78L$, $b = 1.1L$ und $(X, \phi) \approx (0.709, 0.494)$. Ihre Korrelatoren zu $l = l' = 2$ sehen wir in Abb. 4.11. Hier bleiben nun endlich die oszillatorischen Moden auch für lange Zeiten erhalten, wenn auch nur mit winziger Amplitude und daher ohne physikalische Bedeutung. Das führt immerhin dazu, dass die NEP $F_{2m,2m}(\mathbf{q})$ am Zonenrand in vierzähliger Richtung mit etwa 30% ($m = m' = 1$) bzw. 50% ($m = m' = 2$) ihrer Ausgangsstärke überleben. Der Verlauf der ($l = l' = 2$)-DD-Korrelatoren ähnelt sehr dem für $l = 2$, $l' = 4$, der hier nicht gezeigt ist. Die Einbuchtungen der eingefrorenen DD-Korrelatoren am Ursprung sind praktisch völlig verschwunden. Warum gerade bei HER mit $a = 0.78L$ und $b = 1.1L$ die Oszillationen mit geringer Intensität den Langzeitlimites überleben, ist unklar. Allein an der Stärke der statischen Oszillationen kann es nicht liegen, denn diese ist bei $a = 0.4L$, $b = 1.2458L$ (siehe Abb. 4.8) sogar noch etwas größer als für $a = 0.78L$, $b = 1.1L$. Das erkennt man auch an den Maxima des $S_{20,20}(\mathbf{q})$ -Korrelators am Zonenrand in zweizähliger Richtung für diese beiden Fälle. Vermutlich ist die Erklärung wieder in der höheren Packungsdichte zu suchen. Jedoch haben wir sogar noch etwas dichtere oblate Systeme in der Nähe von $X = 1$, die bei $l_{\max} = 4$ bis hin zur OZ/PY-Konvergenzgrenze überhaupt keinen Glasübergang zeigen.

Prolate HER

Bei den prolaten Ellipsoiden starten wir mit $a = 1.4524L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.02, 0.394)$, wofür die Abbildungen 4.12 und 4.13 die Diagonalkorrelatoren zeigen. Die

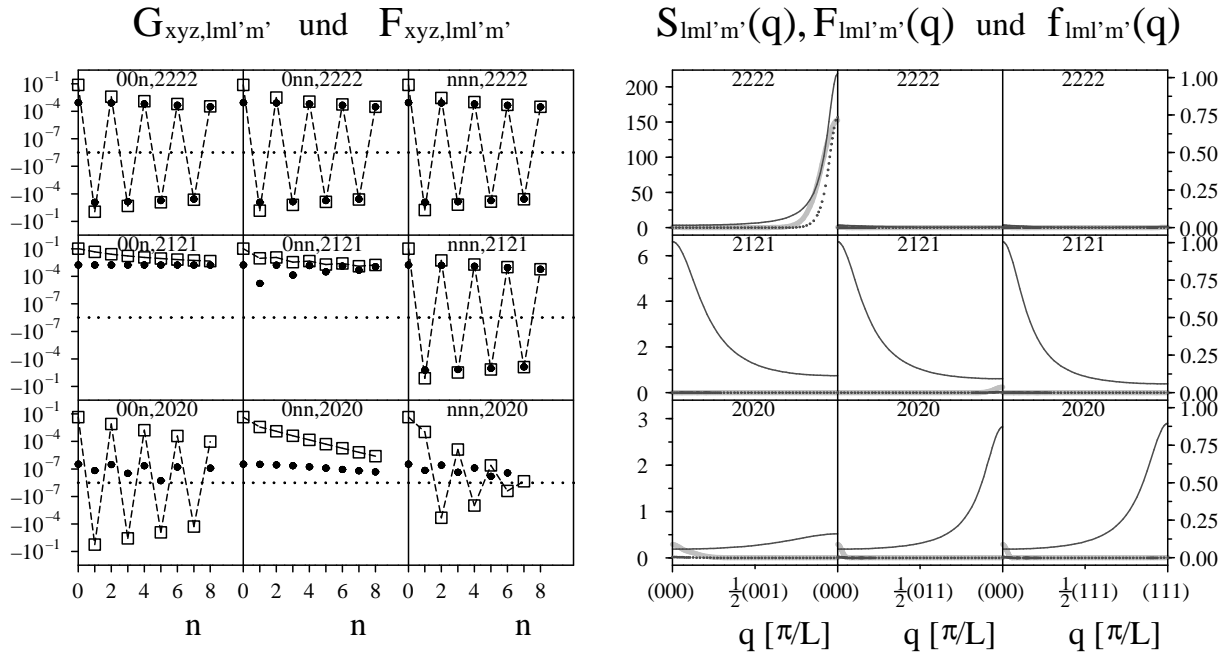


Abbildung 4.12: Wie Abb. 4.2, allerdings für prolate HER mit $a = 1.4524L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.02, 0.394)$.

statischen ($l = l' = 2$)-Korrelatoren sind qualitativ bereits aus Abb. 3.19 bekannt mit Hinweis darauf, dass die Maxima in den TS die tatsächlichen Maxima deutlich überschätzen. Dennoch sind die Korrelatoren zumindest *qualitativ* korrekt. Ihr Langzeitverhalten ist so signifikant und neuartig, dass wir die MCT-Ergebnisse für diese HER ebenfalls einbeziehen wollen. So zeigen z.B. die Matrixelemente $F_{00n,21,21}$ praktisch keinen Korrelationsabfall mit zunehmendem n . Die Oszillationen in den statischen Korrelatoren $G_{xyz,22,22}$ entlang aller drei Raumrichtungen sowie in $G_{nnn,21,21}$ bleiben zum ersten Mal ganz bestehen. Allerdings haben wir für kleine n wieder die Einbuchtung bei den eingefrorenen Korrelatoren. Schauen wir uns parallel dazu die oszillierenden Korrelatoren $G_{00n,40,40}$, $G_{nnn,41,41}$, $G_{0nn,42,42}$, $G_{nnn,43,43}$ und $G_{00n,44,44}$ an. Bei der Langzeitversion des ersten und letzten Korrelators haben wir wieder das Verschwinden der Oszillationen, an deren Stelle nur ein schwacher monotoner Abfall tritt, im Gegensatz zu den anderen Korrelatoren. Das spricht dafür, dass die funktionale Abhängigkeit der jeweiligen KFF mitentscheidet, was im Langzeitlimit passiert. Auffallend ist, dass es unabhängig davon, welches Paar von (l, l') betrachtet wird, scheinbar immer nur die oszillierenden Korrelatoren zu $m = m' = 0$ und $m = m' = 4$ sind, die nicht überleben, obwohl die zugehörigen KFF direkt mit der Vierzähligkeit der z -Richtung vereinbar sind. Möglicherweise ist es gerade diese Kompatibilität, die den Zerfall begünstigt. Dafür sprechen z.B. auch die Korrelatoren, die in den Abbildungen 4.9 und 4.10 zu sehen sind. Bei den NEP haben wir für $l = l' = 2$ nur in $F_{22,22}(\mathbf{q})$ entlang der vierzähligen Richtung am Zonenrand einen Beitrag, der jedoch so riesig ist, dass er das Gesamtgeschehen bestimmt. Für $l = l' = 4$ ist das Spektrum von NEP-Verläufen sehr

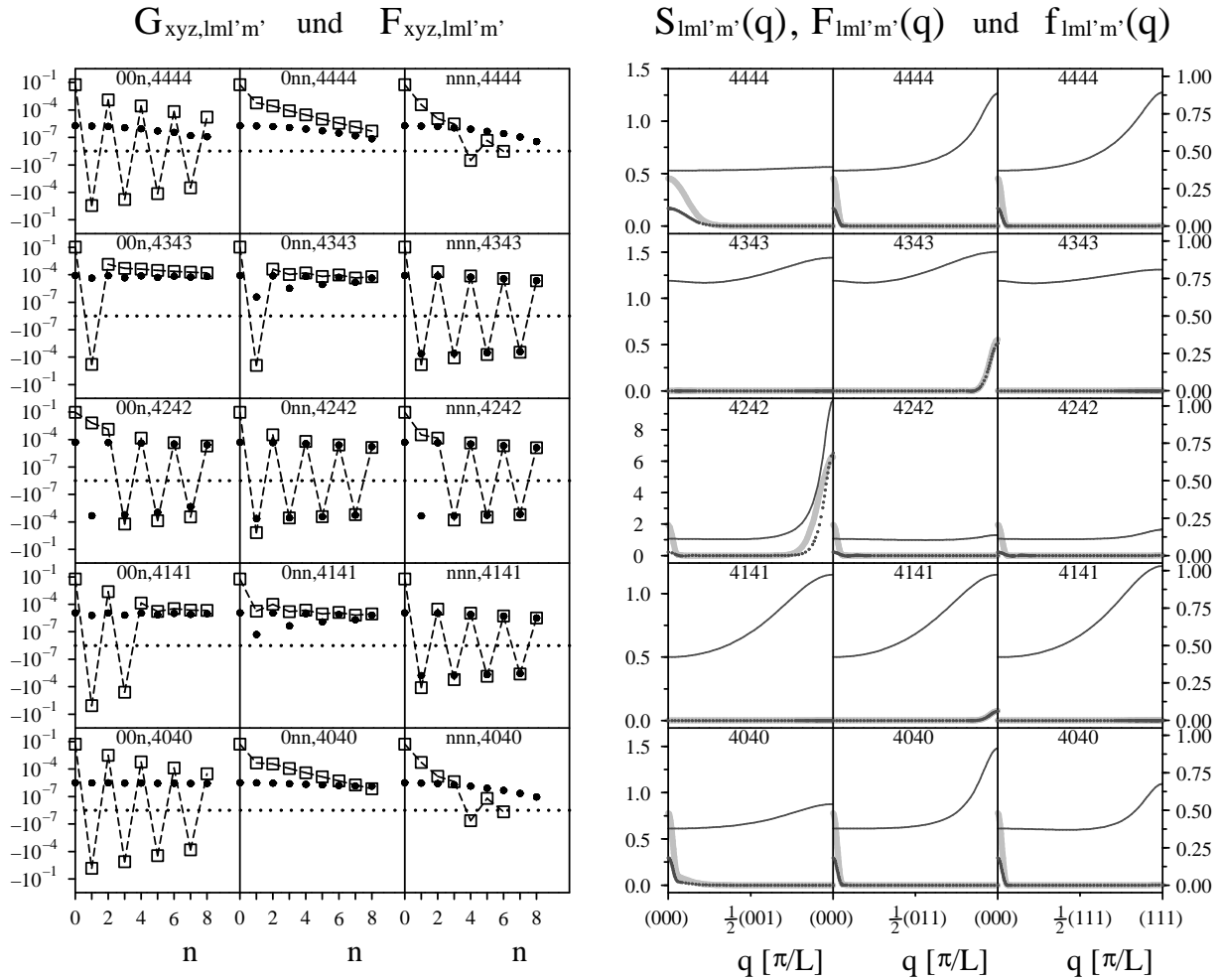


Abbildung 4.13: Wie Abb. 4.6, allerdings für prolate HER mit $a = 1.4524L$, $b = 0.72L$ und $(X, \phi) \approx (2.02, 0.394)$.

breit. Hier gibt es sowohl Maxima am Zonenrand ($F_{42,42}(\mathbf{q})$ in vierzähliger und $F_{43,43}(\mathbf{q})$ in zweizähliger Richtung) als auch in der Zonenmitte ($F_{40,40}(\mathbf{q})$, $F_{42,42}(\mathbf{q})$ und $F_{44,44}(\mathbf{q})$).

Bei den etwas länglicheren prolaten HER mit $a = 1.615L$, $b = 0.66L$ und $(X, \phi) \approx (2.45, 0.368)$ mit Korrelatoren wie in den Abbildungen 4.14 und 4.15 haben wir ähnliche Verläufe wie bei $a = 1.4524L$ und $b = 0.72L$. Das zeigt der Vergleich von Abb. 4.14 mit Abb. 4.12. Die Peakbreite von $f_{22,22}(\mathbf{q})$ am Zonenrand in vierzähliger Richtung hat sich bei genauem Hinschauen jedoch gegenüber der aus Abb. 4.12 vergrößert und die Dips der assoziierten oszillatorischen $F_{xyz,2m,2m}$ am Ursprung sind geringfügig kleiner als in Abb. 4.12, so dass man wieder einen gegenseitigen Zusammenhang vermuten könnte. Sollten die Dips wirklich mit dem Orientierungskäfigeffekt zusammenhängen, ist das das zu erwartende Resultat, denn bei HER mit $a = 1.615L$, $b = 0.66L$ haben wir bei ähnlicher Packungsdichte mehr Wechselwirkungspartner, die den Abbau der Selbstkorrelationen verhindern, als bei $a = 1.4524L$, $b = 0.72L$. Wir haben wieder eine verblüffende Ähnlichkeit sowohl bei den

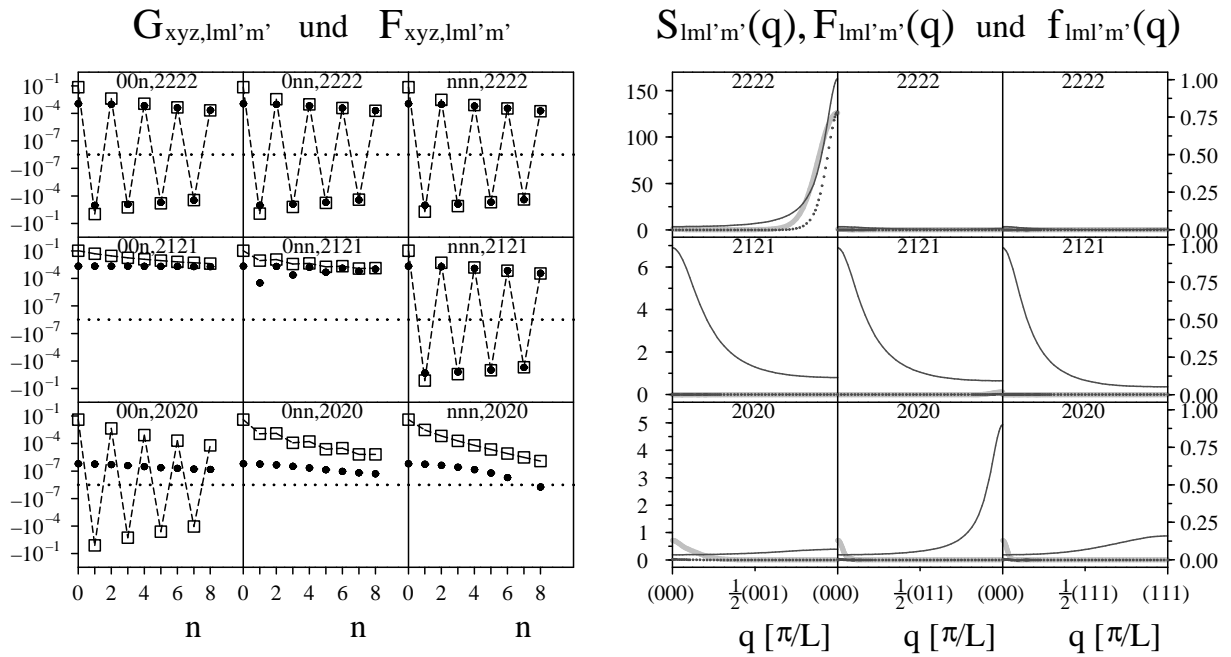


Abbildung 4.14: Wie Abb. 4.2, allerdings für prolate HER mit $a = 1.615L$, $b = 0.66L$ und $(X, \phi) \approx (2.45, 0.368)$.

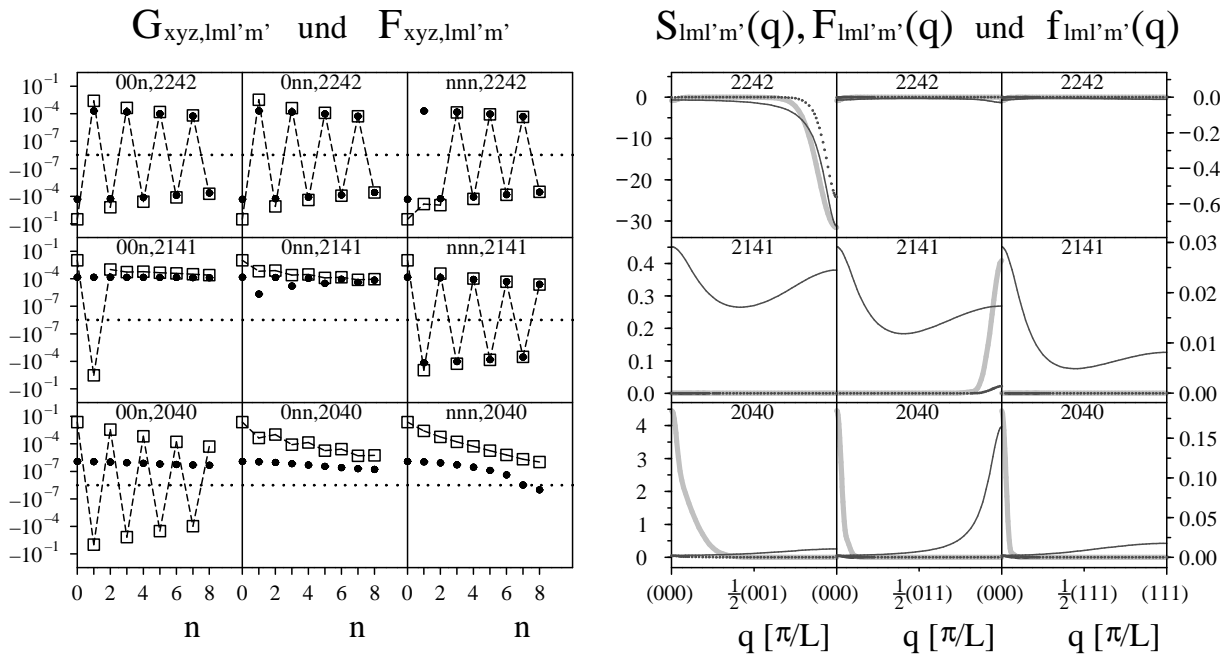


Abbildung 4.15: Wie Abb. 4.3, allerdings für prolate HER mit $a = 1.615L$, $b = 0.66L$ und $(X, \phi) \approx (2.45, 0.368)$.

statischen als auch den eingefrorenen DD-Korrelatoren zu $l = l' = 2$ im Vergleich mit denen zu $l = 2, l' = 4$. Das trifft für die Korrelatoren zu $m = m' = 1, 2$ im reziproken Raum nicht zu.

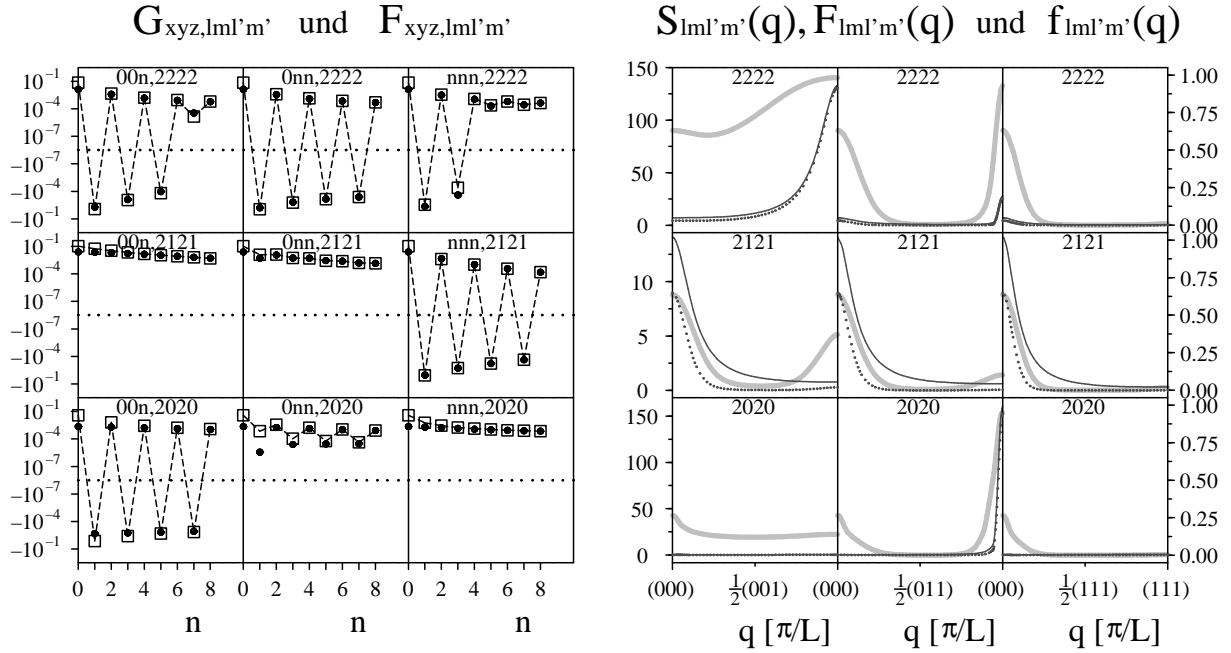


Abbildung 4.16: Wie Abb. 4.2, allerdings für prolate HER mit $a = 1.7L$, $b = 0.66L$ und $(X, \phi) \approx (2.58, 0.388)$.

Für $b = 0.66L$ gehen wir wieder ein Stück weit ins Glas. Hier haben wir mit HER der Abmessungen $a = 1.7L$, $b = 0.66L$ und $(X, \phi) \approx (2.58, 0.388)$ ein Beispiel, bei dem auch die Oszillationen in den ($m = m' = 0$)-Korrelatoren fast unverändert einfrieren, zumindest bei $l = l' = 2$ (Abb. 4.16). Obwohl diese HER näher an der OZ/PY-Konvergenzgrenze liegen, gibt es gegenüber $a = 1.615L$ und $b = 0.33L$ teilweise einen Korrelationsabbau in den statischen DD-Korrelatoren, wie z.B. die $G_{nnn,21,21}$ zeigen. Das ist auch an den statischen TS erkennbar. Das Maximum in $S_{22,22}(\mathbf{q})$ in vierzähliger Richtung am Zonenrand ist bei $a = 1.7L$ merklich kleiner als bei $a = 1.615L$. Wir haben viele unterschiedliche NNEP-Kurvenverläufe, von Kurven mit Maxima gleichzeitig am Zonenrand und in der Zonenmitte, die auf halbem Weg fast verschwinden oder auch dort signifikant bleiben, über Kurven mit auf null abfallenden Maxima in der Zonenmitte zu dem fast konstanten Verlauf von $f_{20,20}(\mathbf{q})$ in vierzähliger Richtung. Allerdings gibt es zu $b = 0.66L$ keine Simulationsergebnisse, so dass wir nicht wissen, ob wir diesen Ergebnissen trauen können.

Wir kommen nun zum Glasübergang der HER-Systeme, für die die statischen TS durch Extrapolation der OZ/PY-Strukturfaktoren zur Divergenz der $S_{21,21}(\mathbf{0})$ - und $S_{22,22}(\mathbf{0})$ -Korrelatoren hin gewonnen wurden (siehe Kap. 4.3). Schauen wir uns zunächst die statischen DD-Korrelationen und TS für $a = 2.6412L$, $b = 0.6L$ und $(X, \phi) \approx (4.40, 0.498)$ in Abb. 4.17 an. Diese sind mit der Entwicklung der TS zu vergleichen, die in den Abbil-

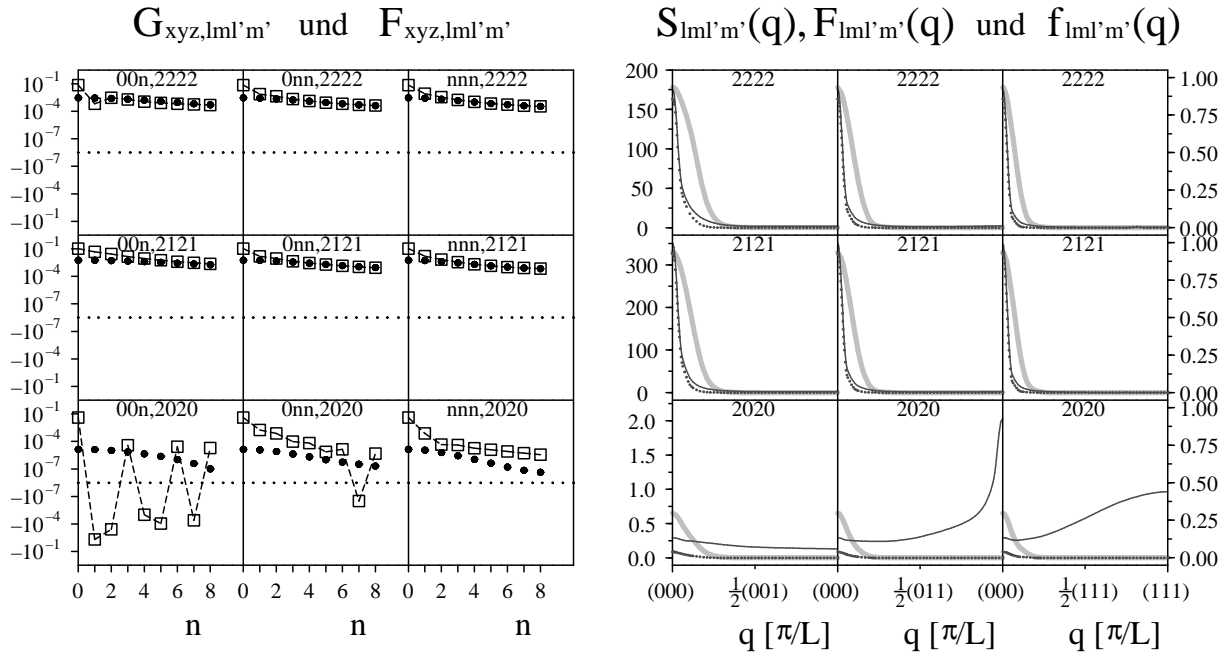


Abbildung 4.17: Wie Abb. 4.2, allerdings für prolate HER mit $a = 2.6412L$, $b = 0.6L$ und $(X, \phi) \approx (4.40, 0.498)$.

dungen 3.20-3.23 für immer größer werdendes a bei $b = 0.6L$ zu sehen ist. Man erkennt einige Eigenheiten, die Artefakte der Extrapolation sein könnten. So scheint das Maximum des Korrelators $S_{20,20}(\mathbf{q})$ in zweizähliger Richtung am Zonenrand zu hoch. Bei den DD-Korrelatoren ist der in Abb. 4.17 gezeigte Verlauf der $G_{xyz,20,20}$ in allen drei Gitterrichtungen sowie der Verlauf von $G_{00n,22,22}$ fraglich, da diese Korrelatoren nicht in das Schema passen, das durch die in den Abbildungen 3.20-3.23 gezeigten sowie weitere, nicht dargestellte Ergebnisse vorgegeben ist. Trotzdem haben wir mit den so extrapolierten statischen TS gerechnet, denn deren Extrapolation scheint halbwegs vernünftig. Zudem erwartet man ohnehin, dass die großen, zur Divergenz tendierenden Korrelatoren in der Zonenmitte das Geschehen vollkommen diktieren. Dass dies tatsächlich der Fall ist, zeigen die eingefrorenen Korrelatoren in Abb. 4.17. Der Verlauf der NNEP ähnelt mit Peaks in der Zonenmitte und dem Abfall auf Werte von beinahe null am Zonenrand wieder sehr dem Verhalten, wie wir es schon von flachen oblaten HER her kennen (siehe dazu die Abbildungen 4.2, 4.5 und 4.8). Abb. 4.20 (links) zeigt das Verhalten der Korrelatoren $F_{21,21}(\mathbf{q} = \mathbf{0})$ in der Nähe des Glaspunktes bei festem $b = 0.6L$ zusammen mit einem Wurzelfit. Dieser verdeutlicht, dass der Korrelator $F_{21,21}(\mathbf{0}) \approx 326$ für $a = 2.6412L$ um etwa 4% vom kritischen Korrelator für $b = 0.6L$ abweicht. Man erkennt auch deutlich, dass für $b = 0.6L$ von den zugrunde gelegten a -Werten die Wurzelsingularität noch nicht gut wiedergegeben wird.

Zum Abschluss zeigen wir in den Abbildungen 4.18 und 4.19 MCT-Ergebnisse für $a = 5.857L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (24.4, 0.177)$ direkt an der Glaslinie sowie $a = 5.9L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (24.6, 0.178)$ ein Stück weit im Glas. Auch hier sind die statischen

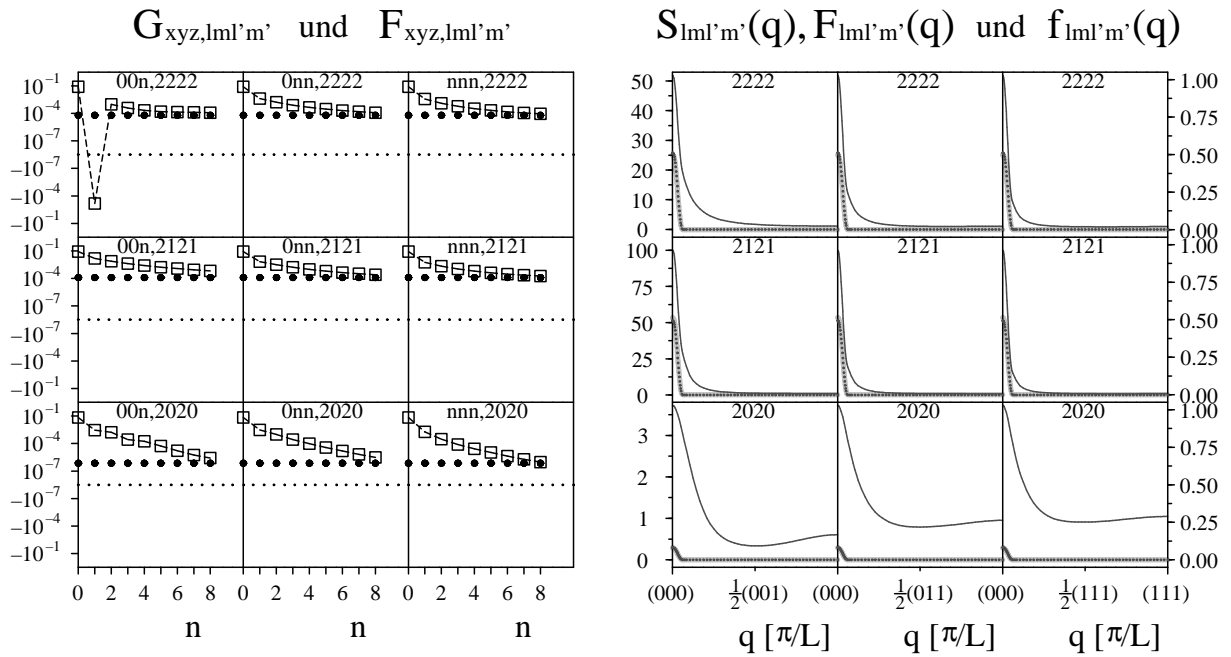


Abbildung 4.18: Wie Abb. 4.2, allerdings für prolate HER mit $a = 5.857L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (24.4, 0.177)$.

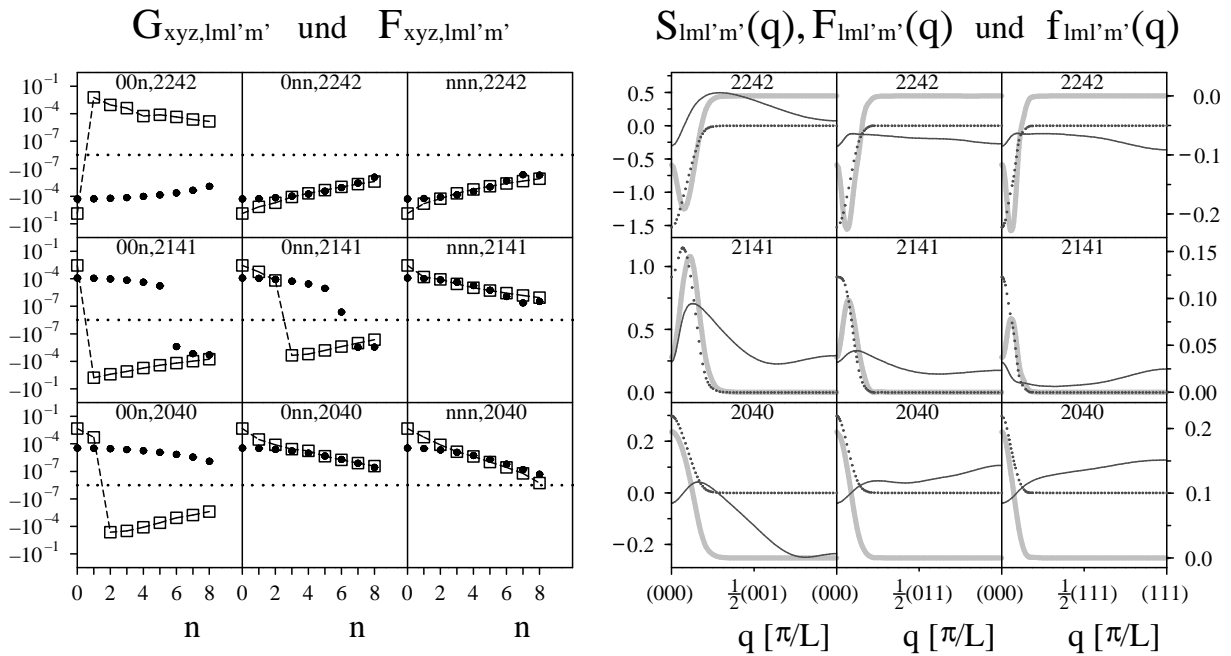


Abbildung 4.19: Wie Abb. 4.3, allerdings für prolate HER mit $a = 5.9L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (24.6, 0.178)$.

Input-Größen durch Extrapolation entstanden. Ein Vergleich von Abb. 4.18 für $a = 5.857L$, $b = 0.24L$ mit den Abbildungen 3.24-3.27 zeigt, dass es wieder Probleme gibt. So bereiten die extrapolierten $G_{00n,22,22}$ -Korrelatoren abermals Kopfzerbrechen. Schaut man bei den OZ/PY-Strukturfaktoren zu $l = l' = 2$ bei $a = 5.6L$ und $b = 0.12L$ sowie $a = 6.4L$ und $b = 0.12L$ nach, so zeigt sich, dass der in den Abbildungen 3.25-3.27 gezeigte Verlauf der $G_{00n,22,22}$ auch bei $a = 5.857L$ maßgeblich sein sollte.

Im Gegensatz zu den vorigen HER sind die Breiten der NEP- und NNEP-Peaks bei $a = 5.857L$, $b = 0.24L$ in der Zonenmitte deutlich schmaler, wie Abb. 4.18 zeigt (nichttriviale NEP existieren nur bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$!), wohingegen bei den eingefrorenen Gitter-Korrelatoren der Dip am Ursprung besonders „stark ausgeprägt“ ist. Diese Gitter-Korrelatoren zeigen überhaupt keinen Abfall, was mit dem Verschwinden der NEP außer bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ korrespondiert. Allerdings hätte man bei derart langen HER einen starken Orientierungskäfig und damit einen sehr kleinen Dip vermutet (wenn ein Zusammenhang dieser Art wirklich existiert). Möglicherweise handelt es sich dabei um einen Artefakt, der durch nichttriviale NEP ausschließlich bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ bedingt ist und verschwindet, wenn mit mehr \mathbf{q} -Werten gerechnet wird. Für $a = 5.857L$, $b = 0.24L$ treten auch für $l = 2$, $l' = 4$ und $l = l' = 4$ nur bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ nichttriviale NEP auf. Die NEP und NNEP für $a = 5.9L$, $b = 0.24L$ und $(X, \phi) \approx (24.6, 0.178)$, wo man angelangt, wenn man für festes $b = 0.24L$ startend von $a = 5.857L$ ein Stück ins Glas geht, haben hingegen auch wieder bei $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$ nichttriviale Werte. In Abb. 4.19 sind die zugehörigen ($l = 2, l' = 4$)-Korrelatoren zu sehen. Hier erweist sich vor allem der Peak in $S_{21,41}(\mathbf{q})$ entlang der vierzähligen Richtung in einiger Entfernung von der Zonenmitte als stabil. Seine Position verschiebt sich über lange Zeiten in Richtung Zonenmitte und beschreibt das Einfrieren einer mittelreichweitigen Orientierungsdichtefluktuations. Bei der Diskussion der nichtdiagonalen TS und NEP muss man jedoch immer im Auge behalten, dass diese im Vergleich zu den ($l = l' = 2$)-Korrelatoren statisch und im Langzeitlimit vernachlässigbar sind, die Physik also i.W. durch die diagonalen Korrelatoren bestimmt ist.

Für $b = 0.24L$ zeigt Abb. 4.20 (rechts) die $F_{21,21}(\mathbf{0})$ für sehr dicht beieinander liegende Werte von a , die alle im Glas sind. Ursprünglich waren links und rechts des Glaspunktes $a^c \approx 5.85688$ nur die beiden Werte $a = 5.84L$ und $a = 5.86L$ zur Lösung der MCT-Gleichungen vorgesehen, im Glas weiterhin $a = 5.88L$ und $a = 5.9L$. Erst als die Wurzelsingularität am Glaspunkt hiermit nicht gefunden wurde, haben wir auch für $b = 0.24L$ weitere Punkte hinzugenommen. In der Tat brachte auch hier erst diese Verfeinerung die Wurzelabhängigkeit zum Vorschein. Man sieht deutlich, dass $F_{21,21}(\mathbf{0})$ für $a = 5.86L$ bereits merklich größer ist als das kritische $F_{21,21}^c(\mathbf{0})$, obgleich der Glaspunkt auch vor der Hinzunahme weiterer TS als Zwischenwerte relativ schon auf $\frac{5.86L-5.84L}{5.85L} \approx 3.4 \times 10^{-3}$ genau festlag! Der Wert $F_{21,21}(\mathbf{0}) \approx 51.3$ für $a = 5.857L$ gibt den kritischen Wert $F_{21,21}^c(\mathbf{0})$ auf etwa 9% genau wieder.

Glasübergang der uu-Korrelatoren

Wie bereits in Kap. 4.2 besprochen, können auch die uu-Anteile der DD-Korrelationsfunktion bzw. TS einfrieren, welche bei Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie nur im Selbstan-

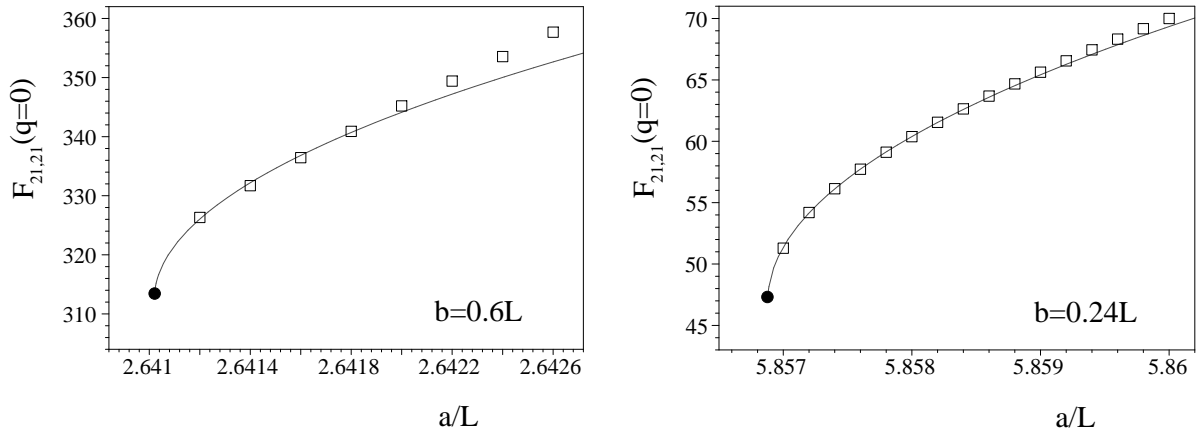


Abbildung 4.20: Links: Fit der $F_{21,21}(\mathbf{0})$ für $b = 0.6L$ und verschiedene a mit der Wurzelfunktion $312.5 + 1010\sqrt{a/L - 2.64102}$. Die kritischen Größen sind $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 312.5$ und $a^c = 2.64102$. Rechts: Wie im linken Bild, jedoch für $b = 0.24L$ und mit einem Fit mit der Wurzelfunktion $47 + 400\sqrt{a/L - 5.85688}$. Die kritische Größen sind $F_{21,21}^c(\mathbf{0}) = 47$ sowie $a^c = 5.85688$.

teil auftreten. Als notwendige Voraussetzung für ihr Einfrieren müssen bereits eingefrorene gg-Anteile vorliegen. Letztere beschreiben wegen der Parität $(-1)^l$ der KFF zum Index l ein Orientierungsglas, bei dem im eingefrorenen Selbstanteil kein Unterschied zwischen den beiden Orientierungen $\Omega_n(\infty)$ und $-\Omega_n(\infty)$ von Teilchen n mehr besteht, obwohl sich dieses für $t = 0$ in einer bestimmten Orientierung $\Omega_n(0)$ befunden hat. Diese Tatsache wird als Möglichkeit für das Auftreten von 180° -Flips interpretiert. Sie fällt weg, sobald die uu-Korrelatoren einfrieren.

Da einzelne Matrixelemente der eingefrorenen DD-Selbstkorrelationsfunktion wegen der Anisotropie und der daraus folgenden großen Anzahl unabhängiger Matrixelemente (siehe dazu die expliziten Darstellungen (A.4a) (links) für den gg- bzw. (A.5) für den uu-Block des Selbstanteils) größtmäßig stark unterschiedlich ausfallen können, macht es mehr Sinn, die zusammengesetzten, $SO(3)$ -rotationsinvarianten, normierten Korrelatoren

$$f_l^{(s)} = \frac{\sum_{m=-l}^l F_{000,lm,lm}}{\sum_{m=-l}^l G_{000,lm,lm}} \quad (4.38)$$

mit $F_{xyz,lm,l'm'} = \lim_{t \rightarrow \infty} G_{xyz,lm,l'm'}(t)$ zu betrachten. Wir haben das Einfrieren der uu-Korrelatoren nur bei vier verschiedenen a -Achsen zu den zwei Werten $b = 1.1L$ und $b = 0.66L$ gefunden. Für sie sind die $f_l^{(s)}$ in Tabelle 4.1 aufgelistet. Man sieht, dass die Beziehung $f_l^{(s)} < f_{l'}^{(s)}$ für $l > l'$, die mit $f^c(q) < f^c(q')$ für $q > q'$ bei einfachen Flüssigkeiten korrespondiert, für gerade und ungerade Werte l getrennt zu gelten scheint. Man beachte, dass der uu-Übergang für beide b -Werte signifikant im Glasbereich der gg-Korrelatoren liegt. Wenn es sich beim uu-Glasübergang um einen Typ-A-Übergang handelt, müssen sich die NEP linear aus dem Bifurkationspunkt heraus entwickeln. Die Linearität ist aus den in

Tabelle 4.1 angegebenen Resultaten für $b = 1.1L$ nicht ersichtlich, so dass man auch hier vermutlich die a -Werte noch genauer auflösen muss.

| (a, b) | $l = 1$ | $l = 2$ | $l = 3$ | $l = 4$ |
|------------------|-----------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| $(0.776L, 1.1L)$ | 0.203 | 0.208 | 0.124 | 0.106 |
| $(0.778L, 1.1L)$ | 0.406 | 0.268 | 0.262 | 0.143 |
| $(0.78L, 1.1L)$ | 0.546 | 0.333 | 0.371 | 0.185 |
| $(1.7L, 0.66L)$ | 3.00×10^{-2} | 0.197 | 8.14×10^{-3} | 3.93×10^{-2} |

Tabelle 4.1: Die rotationsinvarianten Korrelatoren $f_l^{(s)}$ zu $l = 1, 2, 3, 4$ für die HER-Systeme, bei denen die uu-Korrelatoren einfrieren.

Zusammenfassung und Ausblick

Die MCT-Gleichungen von UMK wurden in dieser Arbeit mit den statischen TS als Input gelöst, die die OZ/PY-Theorie für HER auf einem sc-Gitter liefert. Man bekommt einen Nichtergodizitätsübergang („MCT-Glasübergang“), wenn das Aspektverhältnis der HER nicht zu nahe bei $X = 1$ liegt. Es zeigt sich, dass es am Zonenrand oder in der Zonenmitte zur Divergenz tendierende Matrixelemente $S_{lm, l'm'}(\mathbf{q})$ sind, die den Glasübergang treiben. Man kann das verstehen, weil die 1.BZ ein viel kleineres Volumen zur Integration im reziproken Raum darstellt als die volle \mathbf{q} -Integration im MCT-Gedächtniskern bei Flüssigkeiten. Auch fallen bei einem starren Gitter im Gegensatz zu einer Flüssigkeit die ($l = 0$)-Korrelatoren weg, deren quantitative Bedeutung für den Glasübergang noch geklärt werden muss. Dennoch wurde auch schon bei molekularen Flüssigkeiten beobachtet, dass divergierende statische TS bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ den Glasübergang treiben [16]. Die Divergenzen mancher Matrixelemente rühren von einer beginnenden Instabilität der OZ/PY-Gleichungen her und können als Vorläufer eines Phasenübergangs mit durch die OZ/PY-Theorie festgelegter Phasengrenze interpretiert werden.

Bei oblaten HER haben wir eine Glaslinie, die für $X \lesssim 0.5$ sogar noch merklich diesseits der OZ/PY-Phasengrenze liegt. Dennoch sind auch hier schon große Maxima in der Größenordnung zwischen 10 und 100 bei manchen statischen TS vorhanden und für den Glasübergang nötig. Wir finden, dass die Oszillationen in manchen der statischen TS den Langzeitübergang fast nie überleben, aber auch durch keine anderen, gleichwertigen Moden ersetzt werden, die sich im Laufe der Zeit aufbauen. Hingegen monoton abfallende Korrelationen auf dem Gitter behalten ihre Struktur und Stärke in aller Regel bei. Lediglich bei sehr kleinen Teilchenabständen bildet sich hier ein Dip aus, der möglicherweise durch den Glasübergang der Selbstkorrelatoren und damit durch den Orientierungskäfigeffekt diktiert wird. Folglich verschwinden die Maxima der statischen TS am Zonenrand im Langzeitlimit, und nur die in der Zonenmitte überleben. Entsprechend haben die NNEP meist nur in der Zonenmitte einen mehr oder weniger ausgeprägten Peak.

Bei prolaten HER mit $X \lesssim 2.5$ gibt es teilweise so starke Oszillationen in der statischen DD-Korrelationsfunktion, dass auch diese über lange Zeiten bestehen. Hier bleiben dann auch manche Maxima der TS am Zonenrand. Bei den zugehörigen NNEP führt das zu einer

ganzen Vielfalt verschiedener Verhaltensmuster. Für $X \gtrsim 4$ haben wir wieder das Bild wie bei den meisten oblaten HER. Im Langzeitlimit überlebt nur der exponentielle Abfall, mit Maxima der NEP und NNEP ausschließlich in der Zonenmitte. Ohnehin haben bei diesen HER meist schon die statischen DD-Korrelationen keine oszillierenden Elemente.

Der MCT-Glasübergang für ein Modell von Chloradamantan, welches einen fcc-UMK bildet (siehe Kap. 1.3), ist derzeit in Untersuchung. Als Input dienen dabei die statischen TS, die aus MD-Trajektorien für dieses Modell ermittelt werden können (vgl. hierzu [21]). Der MCT-Glasübergang existiert auch für dieses Modells, wird aber nicht durch divergent anwachsende Maxima an bestimmten Punkten der 1.BZ wie bei unseren HER getrieben. Vielmehr sind es hier die TS aus der ganzen 1.BZ, die den Glasübergang treiben. Ihr Absolutmaximum liegt mit Werten zwischen 1 und 4 deutlich unter dem der in dieser Arbeit für den Glasübergang nötigen TS und ist etwa mit der Größe des Maximums der TS einer Flüssigkeit aus HER bei mittleren Dichten vergleichbar [35]. Der Glasübergang von Chloradamantan wird daher durch den Orientierungskäfigeffekt getrieben, nicht wie bei unseren HER durch langreichweitige Fluktuationen in der Nähe einer Phasengrenze. Was die Ursachen dieses Unterschieds sind, konnte bislang nicht geklärt werden. Möglicherweise kommt er vom Auftreten von uu-Matrixelementen auch bei den distinct-Anteilen der DD-Korrelationsfunktion, möglicherweise, weniger wahrscheinlich, von der anderen Form der 1.BZ. Auf jeden Fall versprechen die MCT-Ergebnisse zu Chloradamantan interessant zu werden, und wir hoffen, dass sie neue Einsichten zum Mechanismus des Glasübergangs bei UMK liefern.

Die neuesten Rechnungen bei unseren HER, für die nur ganz wenige OZ/PY-Ergebnisse zu $l_{\max} = 6$ vorliegen, ergeben ebenfalls eine bei viel kleineren Dichten liegende Glaslinie mit deutlich kleineren statischen TS, wenn man die zu $l, l' = 2, 4$ vorliegenden TS der OZ/PY-Theorie auf $l_{\max} = 6$ ausdehnt, indem man in erster Näherung $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = \delta_{\lambda\lambda'}$ für $l = 6$ und/oder $l' = 6$ setzt. Dies spricht dafür, dass möglicherweise der Abbruch bei $l_{\max} = 4$ für die MCT zu früh ist. Hier wäre es wünschenswert, in Zukunft, wenn schnellere Rechner zur Verfügung stehen, die OZ/PY- und MC-Läufe dieser Arbeit für $l_{\max} = 6$ oder gar $l_{\max} = 8$ zu wiederholen und die MCT-Gleichungen damit erneut zu lösen.

Wünschenswert wäre es auch, die zeitabhängigen MCT-Gleichungen für UMK zu lösen, um den Auf- und Abbau von Korrelationen besser zu verstehen. Parallel dazu könnten MD-Simulationen durchgeführt werden, um einen Vergleich zu haben¹⁴. Auch die Untersuchung der zugehörigen MCT-Stabilitätsmatrix wäre sinnvoll. Es sind noch viele Fragen offen, die durch diese Maßnahmen geklärt werden könnten.

¹⁴Diese Simulationen waren schon im Rahmen dieser Arbeit geplant. Allerdings wurde dann schnell klar, dass für die OZ/PY-Theorie die Entwicklungskoeffizienten der Einteilchen-Verteilung nach (2.10) nötig sein würden. Um diese in kurzer Zeit zu erhalten, waren MC-Simulationen die attraktivere Alternative.

Zusammenfassung

- Die vorliegende Arbeit behandelt den Orientierungsglasübergang von UMK. Das sind molekulare Kristalle, bei denen zwar die Teilchenorte translationsgeordnet sind, nicht jedoch die Teilchenorientierungen. Wichtig ist dabei die Anisotropie des Gitters, die die theoretische Behandlung von UMK gegenüber Flüssigkeiten erschwert. Insbesondere ist die Einteilchen-Verteilungsfunktion $\rho^{(1)}(\Omega)$ anisotrop. Nimmt man ein starres Kristallgitter an, kann jedoch im Gegenzug der reziproke Raum auf die 1.BZ eingeschränkt werden. Dann bleiben nur die Orientierungen und Drehimpulse der Teilchen als Freiheitsgrade.
- Der Orientierungsglasübergang wird im Rahmen der MCT-Gleichungen für UMK studiert, die dazu hergeleitet wurden. Als Modell wurden HER auf einem starren sc-Gitter gewählt. Um die statischen TS, die als Input für die MCT benötigt werden, zu bekommen, wurde die OZ-Gleichung des Gitters abgeleitet und zusammen mit der PY-Näherung selbstkonsistent gelöst. Parallel dazu wurden die statischen TS durch MC-Simulationen ermittelt. Die MC-Simulationen liefern auch $\rho^{(1)}(\Omega)$.
- Die OZ-Gleichung für UMK hat dieselbe Struktur wie die für einfache und molekulare Flüssigkeiten. Allerdings sind direkte und totale Korrelationsfunktion lediglich in einer projizierten, „physikalischen“ Form ohne Konstantanteile bezüglich der Winkelvariablen enthalten, was auf das Fehlen von Translationsfreiheitsgraden zurückgeht. In der Matrizenform führt das zu verschwindenden ersten Zeilen und Spalten. Außerdem liefert die anisotrope Einteilchen-Verteilung einen nichttrivialen Zusatzfaktor.
- Die PY-Näherung wurde ohne weitere Modifikation aus der Theorie molekularer Flüssigkeiten übernommen und auf das Gitter eingeschränkt. Da hier direkte und Paarkorrelationsfunktion in voller Form involviert sind, müssen bei beiden vor dem Einsetzen in die OZ-Gleichung die konstanten Winkelanteile entfernt werden. Umgekehrt können die vollen Funktionen aus ihren „physikalischen“ Anteilen berechnet werden.
- Die statischen TS der OZ/PY-Theorie und der MC-Simulationen stimmen gut überein. Bei den Matrixelementen der DD-Korrelationsfunktion gibt es drei unterschiedliche Hauptverläufe: oszillierend mit exponentiell abfallender Einhüllenden, monoton exponentiell abfallend sowie unregelmäßig. Die Oszillationen gehören zu alternierenden Dichtefluktuationen, führen zu TS mit Maxima am Zonenrand und treten bei

oblaten und genügend breiten prolaten HER auf, aber auch, in schwächerer Ausprägung, bei dünnen, nicht zu langen prolaten HER. Der monotone, exponentielle Abfall zeigt sich bei allen untersuchten HER. Bei dünnen, genügend langen prolaten HER gibt es nur den monotonen Abfall. Er führt zu Maxima der TS in der Zonenmitte und zeigt die Tendenz zur Ausbildung einer „nematischen“ Ordnung.

- Die Grenze der OZ/PY-Theorie geht mit divergierenden Maxima oder negativen Diagonalelementen bei den TS einher. Sie stimmt bei oblaten HER gut mit der MC-Phasengrenze überein und verläuft bei prolaten HER zumindest ähnlich wie diese.
- Die MCT-Gleichungen für UMK ähneln sehr denen für molekulare Flüssigkeiten, jedoch spielen bei Ersteren nur Matrixelemente mit $l, l' > 0$ eine Rolle. Zusätzlich führt die Anisotropie der Einteilchen-Verteilung zu einer anisotropen OSD-OSD-Korrelationsfunktion, und durch die in der MCT-Herleitung vorkommenden Dreipunktkorrelationsfunktionen besteht auch die Möglichkeit von Umklapps von Vektoren im reziproken Raum. Bei der numerischen Iteration der MCT-Gleichungen kann die Faltung des Gedächtniskerns erstmalig nicht direkt berechnet werden, sondern muss als Produkt der Fourier-Rücktransformierten ausgewertet werden.
- Die MCT liefert für HER auf einem sc-Gitter eine Glaslinie, die bis auf den Bereich flacher oblater HER von der OZ/PY-Instabilität bestimmt wird. In jedem Fall sind große bis sehr große Maxima der statischen TS zwischen 10 und 300 nötig, um den MCT-Nichtergodizitätsübergang zu bekommen. Das sind viel größere TS als beim Glasübergang von molekularen Flüssigkeiten. Für HER mit Aspektverhältnissen nahe bei $X = 1$ ist keine zuverlässige Festlegung einer Glaslinie möglich. Für $X \gtrsim 4$ müssen die Maxima der OZ/PY-Strukturfaktoren extrapoliert werden. Das zeigt, dass es bei unseren HER nicht der Orientierungskäfigeffekt ist, der den Glasübergang maßgeblich treibt, sondern starke Fluktuationen in der Nähe eines Phasenübergangs.
- Die MCT-Ergebnisse zeigen, dass die oszillierenden Elemente bei der statischen DD-Korrelationsfunktion bis auf prolate HER mit $2 \lesssim X \lesssim 2.5$ im Langzeitlimit weder erhalten bleiben noch durch andere Moden ersetzt werden. Hingegen der monotone, exponentielle Korrelationsabfall bleibt meist mit voller Stärke bestehen, mit Ausnahme von Dips bei kleinen Teilchenabständen auf dem Gitter. Folglich verschwinden außer für $2 \lesssim X \lesssim 2.5$ die Maxima der TS am Zonenrand für lange Zeiten, während die Maxima in der Zonenmitte abgeschwächt erhalten bleiben.
- Die unterschiedlichen NEP-Verläufe führen zu einem ganzen Spektrum verschiedener NNEP-Verläufe, vor allem, wenn man sich ein Stück weit ins Glas begibt.
- Löst man die MCT-Gleichungen mit den statischen TS eines Modells für Chloradamantan, zeigen vorläufige Ergebnisse einen Glasübergang mit viel kleineren statischen TS, die die Größe der statischen TS von molekularen Flüssigkeiten haben. Das zeigt, dass die MCT-Gleichungen für UMK auch den Orientierungskäfigeffekt beschreiben können.

Anhang A

Invarianten und Symmetrien

Die Anhänge A.1 und A.2 setzen sich mit der Ausreduktion der $O(3)$ -induzierten Darstellungen der kubischen Gruppe O_h auseinander, die in dieser Arbeit als Gittersymmetriegruppe für UMK angenommen wird, und beinhalten die O_h -kubischen Invarianten. Die prinzipielle Vorgehensweise ist aber auch auf andere Punktgruppen anwendbar. Im dritten Unterkapitel wird die 1.BZ des sc-Gitters besprochen. Danach wird für einige Paare (l, l') die explizite Form der Korrelationsfunktions-Matrizen für alle reduzierten Vektoren angegeben (siehe hierzu auch Kap. 2.4), um dem Leser ein Gespür dafür zu geben, wie sich die Symmetrieoperationen der Vektoren auf die Form der Matrizen auswirken. Abschließend werden die Matrixelemente der Mayer f -Funktion ins q -frame eines Teilchenpaars transformiert und vereinfacht, was für die numerische Berechnung dieser Matrixelemente von Bedeutung ist.

A.1 Kubische Aufspaltung der $O(3)$ -irreduziblen Darstellungen

Die Kenntnis der irreduziblen Aufspaltung der $O(3)$ -irreps unter kubischer O_h -Symmetrie ist für die vollständige Entwicklung aus Gl. (2.10) unerlässlich, da sich die KFF für ein festes l nach einer $O(3)$ -irrep zu diesem l transformieren. Benötigt werden die invarianten Funktionen zur Einsdarstellung von O_h für jedes l , bei dem eine oder mehrere Einsdarstellungen von O_h in der auf O_h eingeschränkten $O(3)$ -irrep enthalten sind. Die Gruppe O_h kann geschrieben werden als direktes Produkt $O \times \{e, i\}$, wobei O die Rotations-Untergruppe von O_h ist. Ebenso gilt $O(3) = SO(3) \times \{e, i\}$. Für direkte Produkte von Gruppen lassen sich die irreps leicht aus den irreps der Einzelgruppen bilden [50]. Daher können wir uns hier zunächst auf die einfacheren Gruppen O und $SO(3)$ beschränken. Für Anhang A.2 ist noch wichtig, dass die Gruppe O aus 24 Rotationen besteht.

Tabelle A.1 zeigt die Charaktertafel von O [86]. Man kann die Dimension jeder irrep aus der Spalte für das Einselement e entnehmen. Die Einsdarstellung hat den Namen A_1 . Die Angabe x, y, z bei der irrep F_1 bedeutet, dass diese drei Polynome als Funktionen im \mathbb{R}^3 einen Satz Basisfunktionen zur Darstellung F_1 bilden. F_1 ist also die Vektordarstellung

von O . Die Charaktere der durch die Kugelflächenindizes l gekennzeichneten, $(2l + 1)$ -

| O | e | $8C_3$ | $3C_4^2$ | $6C_2$ | $6C_4$ |
|----------------|-----|--------|----------|--------|--------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 |
| F_2 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 |
| $F_1; x, y, z$ | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 |

Tabelle A.1: Die Charaktere der irreps der kubischen Gruppe O .

dimensionalen irreps von $SO(3)$ sind $\frac{\sin(l+1/2)\varphi}{\sin\varphi/2}$, wobei $\varphi \in [0, 2\pi[$ die Konjugationsklassen bezeichnet [86]. Betrachtet man als konkrete Realisierung die Matrixgruppe von $SO(3)$ zu $l = 1$, gewinnt φ die anschauliche Bedeutung des Drehwinkels der Rotation, die durch die entsprechende Matrix im dreidimensionalen Raum beschrieben wird. So reduziert sich für $l = 1$ die $SO(3)$ -Charakterformel auf $2 \cos \varphi + 1$, was bekanntlich die Spur einer Rotationsmatrix mit Drehwinkel φ in 3d ist, unabhängig von der Richtung der Drehachse.

Um die gewünschte Ausreduktion zu bekommen, muss man zunächst die Charaktere der $SO(3)$ -irreps auf den fünf Klassen e, C_3, C_4^2, C_2 sowie C_4 von O berechnen. Die zu benutzenden Werte für ϕ sind dabei $0, \frac{2\pi}{3}, \pi, \pi$ sowie $\frac{\pi}{2}$. Dann muss für jedes l lediglich noch ein LGS für die auftretenden Häufigkeiten von O -irreps gelöst werden, das aus dem Ansatz entsteht, dass für jede Klasse die Häufigkeit einer O -irrep multipliziert mit deren Charakter in der Summe über alle irreps den Charakter der $SO(3)$ -Darstellung für diese Klasse ergibt. So findet man die Aufspaltung der $SO(3)$ -irreps nach O -irreps aus Tabelle A.2. Man sieht, dass die Einsdarstellung A_1 von O für $l \in \{0, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15\}$ einfach und für $l \in \{12, 16\}$ zweifach enthalten ist.

| 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| n_{A_1} | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| n_{A_2} | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| n_E | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 |
| n_{F_2} | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4 | 4 |
| n_{F_1} | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 4 |

Tabelle A.2: Die Anzahlen $n_{A_1}, n_{A_2}, n_E, n_{F_2}$ sowie n_{F_1} der O -irreps in den auf O eingeschränkten irreps zum Index l der Gruppe $SO(3)$.

Der Übergang zur Gruppe O_h geht nun wie folgt. Wegen $O_h = O \times \{e, i\}$ induziert jede irrep von O zwei irreps von O_h . Diese sind Γ_g und Γ_u , mit $\Gamma \in \{A_1, A_2, E, F_2, F_1\}$. Die Klassen von O_h entstehen durch direkte Multiplikation der Elemente der O -Klassen mit e oder i , so dass O_h zehn Klassen hat. Der Charakter von Γ_g ist auf jeder dieser zehn Klassen derselbe wie auf der Klasse von O , aus der sie entstanden ist, während der Charakter von Γ_u

mit der ursprünglichen O -Klasse nur übereinstimmt, wenn diese mit e multipliziert wurde. Sonst ist der ursprüngliche Charakter für Γ_u mit -1 zu multiplizieren. Die Einsdarstellung von O_h ist daher A_{1_g} . Eine analoge Überlegung trifft für die Gruppen $SO(3)$ und $O(3)$ zu.

Die KFF transformieren sich wie $(-1)^l$ unter Inversion. Daher sind für gerade l nur die g - und für ungerade l nur die u -irreps von $O(3)$ relevant. Bei der Einschränkung und Zerlegung nach irreps von O_h bleibt die Parität g bzw. u erhalten, so dass man die Funktionen zur Einsdarstellung von O_h , die in Gl. (2.10) relevant sind, nur bei den geraden l -Werten zu suchen hat, bei denen gemäß Tabelle A.2 die $SO(3)$ -irreps eine oder mehrere A_1 -Darstellungen von O enthalten. Dies trifft bis einschließlich $l = 16$ für $l \in \{0, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16\}$ zu.

A.2 Die kubisch invarianten KFF

Unter Rotationen R hingegen transformieren sich die KFF wie $(RY_{lm})(\Omega) := Y_{lm}(R^{-1}\Omega) = \sum_{m'} D_{m'm}^l(R) Y_{lm'}(\Omega)$ (siehe Anhang A.6). $\bar{Y}_{lm}(\Omega) = \frac{1}{24} \sum_{m', R \in O} D_{m'm}^l(R) Y_{lm'}(\Omega)$ transformiert also unter Rotationen $R' \in O$ wie $(R'\bar{Y}_{lm})(\Omega) = \frac{1}{24} \sum_{m', R \in O} D_{m'm}^l(R) (R'Y_{lm'})(\Omega) = \frac{1}{24} \sum_{m''m', R \in O} D_{m'm}^l(R) D_{m''m'}^l(R') Y_{lm''}(\Omega) = \frac{1}{24} \sum_{m'', R \in O} D_{m''m}^l(R'R) Y_{lm''}(\Omega) = \bar{Y}_{lm}(\Omega)$, wobei im letzten Schritt die Abgeschlossenheit von O bei Multiplikation mit den eigenen Elementen zur Umindizierung benutzt wurde. $\bar{Y}_{lm}(\Omega)$ ist daher eine Invariante von O und für gerades l ebenso von O_h .

Wir wissen noch nicht, ob $\bar{Y}_{lm}(\Omega)$ eventuell verschwindet und ob mit den Funktionen $\{\bar{Y}_{lm}(\Omega) | m = -l, \dots, l\}$ jede Invariante von O aufgebaut werden kann. Man argumentiert wie folgt. Der Operator $P = P^2 = P^\dagger = \frac{1}{24} \sum_{R \in O} R$ ist ein Projektionsoperator auf den Unterraum zur Einsdarstellung von O , wie oben angedeutet. Die Funktionen zu irreps von O können für festes l zu einer vollständigen Orthonormalbasis angeordnet werden, nach der sich die Funktionen $Y_{lm}(\Omega)$ entwickeln lassen. Das wird in der Gruppentheorie ganz allgemein bewiesen. Wendet man nun P auf eine Funktion $Y_{lm}(\Omega)$ an, in deren Entwicklung keine invariante Funktion vorkommt, ist das Ergebnis 0. In allen anderen Fällen erhält man eine nichttriviale Linearkombination der Invarianten. Angenommen, diese höchstens $2l + 1$ Funktionen enthielten mehr linear unabhängige, o.B.d.A. orthonormierte Funktionen als es Einsdarstellungen gibt. Dann hat man einen Widerspruch, da ja jede dieser Funktionen eine Einsdarstellung konstituiert. Andererseits angenommen, es wären weniger linear unabhängige Funktionen als Einsdarstellungen. Das würde bedeuten, dass es eine Invariante gibt, die beim Aufbau keiner der Funktionen $Y_{lm}(\Omega)$ beteiligt ist, diese aber umgekehrt auch nicht als Linearkombination der $Y_{lm}(\Omega)$ dargestellt werden kann. Das ist ebenfalls ein Widerspruch. Daher enthält das Bild des Projektors P , wenn er auf die KFF zu einem festen l angewendet wird, in der Tat alle Invarianten.

Es sei abschließend noch bemerkt, dass bei der Suche nach Basisfunktionen zu anderen irreps als der Einsdarstellung nicht mehr so intuitiv vorgegangen werden kann, sondern schwerere Geschütze aufgeföhren werden müssen. Hier muss man mit weitaus komplizierteren Projektionsoperatoren rechnen [50, 51, 86], deren Spezialfall für die Einsdarstellung der oben am Beispiel der Gruppe O angegebene Projektor ist. In der folgenden Liste invarianter Funktionen für die Gruppe O_h wird die Bezeichnung $\hat{Y}_{lm_i}(\Omega)$ verwendet, die in

Kap. 2.1 eingeführt wird. Alle Funktionen sind reell. Die Argumente Ω sind weggelassen.

$$\hat{Y}_{01} = Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad (\text{A.1a})$$

$$\hat{Y}_{41} = \frac{\sqrt{21}}{6} Y_{40} + \frac{\sqrt{30}}{12} (Y_{44} + Y_{4-4}), \quad (\text{A.1b})$$

$$\hat{Y}_{61} = \frac{\sqrt{2}}{4} Y_{60} - \frac{\sqrt{7}}{4} (Y_{64} + Y_{6-4}), \quad (\text{A.1c})$$

$$\hat{Y}_{81} = \frac{\sqrt{33}}{8} Y_{80} + \frac{\sqrt{42}}{24} (Y_{84} + Y_{8-4}) + \frac{\sqrt{390}}{48} (Y_{88} + Y_{8-8}), \quad (\text{A.1d})$$

$$\hat{Y}_{10,1} = \frac{\sqrt{390}}{48} Y_{10,0} - \frac{\sqrt{11}}{8} (Y_{10,4} + Y_{10,-4}) - \frac{\sqrt{561}}{48} (Y_{10,8} + Y_{10,-8}), \quad (\text{A.1e})$$

$$\hat{Y}_{12,1} = \frac{9\sqrt{451}}{820} Y_{12,0} - \frac{\sqrt{3731}}{205} (Y_{12,4} + Y_{12,-4}) + \frac{\sqrt{1032954}}{1640} (Y_{12,8} + Y_{12,-8}), \quad (\text{A.1f})$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{12,2} &= \frac{\sqrt{166305594}}{19680} Y_{12,0} + \frac{\sqrt{20102874}}{13120} (Y_{12,4} + Y_{12,-4}) + \frac{\sqrt{72611}}{6560} (Y_{12,8} + Y_{12,-8}) \\ &\quad + \frac{5\sqrt{246}}{192} (Y_{12,12} + Y_{12,-12}), \end{aligned} \quad (\text{A.1g})$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{14,1} &= \frac{\sqrt{1785}}{96} Y_{14,0} - \frac{\sqrt{429}}{64} (Y_{14,4} + Y_{14,-4}) - \frac{\sqrt{494}}{64} (Y_{14,8} + Y_{14,-8}) \\ &\quad - \frac{\sqrt{6555}}{192} (Y_{14,12} + Y_{14,-12}), \end{aligned} \quad (\text{A.1h})$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{16,1} &= \frac{\sqrt{167466}}{1356} Y_{16,0} - \frac{7\sqrt{26894}}{3616} (Y_{16,4} + Y_{16,-4}) + \frac{\sqrt{662745}}{2712} (Y_{16,8} + Y_{16,-8}) \\ &\quad + \frac{\sqrt{3446274}}{3616} (Y_{16,12} + Y_{16,-12}), \end{aligned} \quad (\text{A.1i})$$

$$\begin{aligned} \hat{Y}_{16,2} &= \frac{\sqrt{78071361}}{14464} Y_{16,0} + \frac{\sqrt{7331779}}{7232} (Y_{16,4} + Y_{16,-4}) + \frac{\sqrt{1366170}}{14464} (Y_{16,8} + Y_{16,-8}) \\ &\quad + \frac{\sqrt{10509}}{21696} (Y_{16,12} + Y_{16,-12}) + \frac{\sqrt{98310}}{768} (Y_{16,16} + Y_{16,-16}). \end{aligned} \quad (\text{A.1j})$$

Um den Zusammenhang zwischen den Mittelwerten $\langle \hat{Y}_{l m_i} \rangle$ und $\langle Y_{l m} \rangle$ herzustellen, wendet man bei jeder Gleichung die Mittelungsklammer an und bekommt $\langle \hat{Y}_{l m_i} \rangle = \sum_m c_{l m_i, m} \langle Y_{l m} \rangle$. Die Umkehrung hiervon ist $\langle Y_{l m} \rangle = \sum_{m_i} c_{l m_i, m} \langle \hat{Y}_{l m_i} \rangle$. Man beachte, dass die Mittelwerte der Basisfunktionen zu anderen irreps als der Einsdarstellung verschwinden.

A.3 Punkte und Symmetrien der 1.BZ des sc-Gitters

Abb. A.1 zeigt die 1.BZ des sc-Gitters, welches die Symmetrie O_h trägt. Es ist die würfelförmige Wigner-Seitz-Zelle des ebenfalls einfach kubischen reziproken Gitters. Als Teil des Würfels ist ein kleiner Tetraeder zu sehen. Aufgrund der kubischen Symmetrie genügt die Kenntnis \mathbf{q} -abhängiger tensorieller Größen lediglich auf einem solchen Bereich der 1.BZ, welcher $\frac{1}{48}$ ihres gesamten Volumens ausmacht. Das ist der Bruchteil, der der Anzahl Elemente von O_h entspricht. Die fehlenden Funktionswerte erhält man durch Anwendung der Symmetriebeziehungen, die in Kap. 2.4 besprochen werden. Den außerhalb der 1.BZ liegenden Teil des

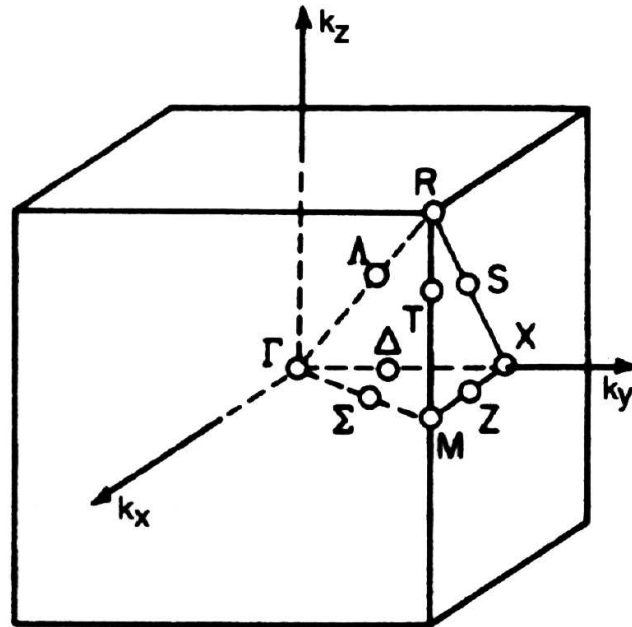


Abbildung A.1: Die 1.BZ des sc-Gitters. Aus [51].

reziproken Raums deckt man schließlich durch einfache Translation mit reziproken Gittervektoren ab, welche Komponenten haben, die ganzzahlige Vielfache der Kantenlänge der 1.BZ sind. Diese hat bei einer Gitterkonstante L den Wert $\frac{2\pi}{L}$. Damit ist das Volumen der 1.BZ $V_{BZ} = (2\pi)^3/L^3 = (2\pi)^3/V$, mit dem Volumen V der Gittereinheitszelle. Abb. A.1 enthält auch die Bezeichnungen der speziellen Punkte in der 1.BZ. Die Symmetrien des reziproken Raums bei diesen Punkten sind in [51] aufgelistet.

Bei numerischen Berechnungen kann immer nur mit endlichen Systemgrößen gerechnet werden, wobei im realen Raum üblicherweise periodische Ränder angenommen werden, um finite-size-Effekte bestmöglich zu reduzieren. Hier bietet es sich an, das in Wirklichkeit unendliche sc-Gitter in ebenfalls einfach kubische „Überzellen“ zu zerlegen, mit denen sich alle Gittergrößen periodisch wiederholen (siehe Abb. 3.1 und [33], Abb. 3.1.). Umfasst die Überzelle N Gitterplätze mit $N \in \{n^3 | n \in \mathbb{N}\}$, so hat sie ein Volumen $V_P = NV$ und die Kantenlänge $\sqrt[3]{NL}$. Das heißt m.a.W., dass zwei Plätze im unendlichen Gitter identifiziert werden, wenn sie sich um einen Translationsvektor $\mathbf{t} = \sqrt[3]{NL}(z_1, z_2, z_3)^T$ unterscheiden ($z_i \in \mathbb{Z}$). Die Überzellenzerlegung induziert eine einfach kubische Zerlegung des reziproken Raumes und der 1.BZ in Zellen der Größe $(2\pi)^3/V_P = (2\pi)^3/(NV)$ sowie eine Diskretisierung der \mathbf{q} -Werte, mit einem \mathbf{q} pro Zelle. Die 1.BZ wird in N solcher Zellen mit der Kantenlänge $2\pi/(\sqrt[3]{NL})$ aufgeteilt. Die diskretisierten \mathbf{q} -Werte stellen das reziproke Gitter der periodischen Anordnung dar, die durch die Überzellen eingeführt wird.

A.4 Explizite Form einiger tensorieller Korrelatoren für das sc-Gitter

In diesem Abschnitt sind die Korrelationsfunktions-Matrizen mit $l, l' \in \{0, 2\}$ für alle möglichen reduzierten Vektoren im O_h -kubischen reziproken Raum bzw. Gitterraum angegeben. Hier zeigen sich die vorhandenen Symmetrien des jeweiligen Vektors. Bei der Berechnung dieser Matrizen wurde berücksichtigt, dass durch Umklapps mit reziproken Gittervektoren bzw. Umklapps im direkten Raum mit Translationsvektoren der periodischen Anordnung von Überzellen, wie im vorigen Abschnitt erläutert, möglicherweise zwei komponentenmäßig unterschiedliche Vektoren identifiziert werden. Außerdem ist für die ausgewählten Matrixelemente $l + l'$ gerade, so dass nach (2.32) und (2.33) kein Unterschied zwischen den Matrizen im Gitterraum und im Fourierraum besteht.

Die allgemeinste Korrelatormatrix, die keinen Symmetrieoperationen unterliegt, hat nach (2.32) und (2.33) ihre (l, l') -Blöcke $(0, 0)$, $(0, 2)$, $(2, 0)$, $(2, 2)$ gemäß

$$\mathbf{M}^g = \left(\begin{array}{c|ccccc} a & b + \mathcal{I}c & d + \mathcal{I}e & f & -d + \mathcal{I}e & b - \mathcal{I}c \\ \hline b - \mathcal{I}c & g & o + \mathcal{I}p & r + \mathcal{I}s & t + \mathcal{I}u & k + \mathcal{I}l \\ d - \mathcal{I}e & o - \mathcal{I}p & h & v + \mathcal{I}w & m + \mathcal{I}n & -t - \mathcal{I}u \\ f & r - \mathcal{I}s & v - \mathcal{I}w & j & -v - \mathcal{I}w & r + \mathcal{I}s \\ -d - \mathcal{I}e & t - \mathcal{I}u & m - \mathcal{I}n & -v + \mathcal{I}w & h & -o - \mathcal{I}p \\ \hline b + \mathcal{I}c & k - \mathcal{I}l & -t + \mathcal{I}u & r - \mathcal{I}s & -o + \mathcal{I}p & g \end{array} \right), \quad (\text{A.2})$$

wobei, wenn nicht anders angegeben, die Kleinbuchstaben unabhängige reelle Zahlen und \mathcal{I} die imaginäre Einheit sind, die hier zur Vermeidung von Verwechslungen anders als üblich geschrieben wird. Damit dreht es sich in diesem Abschnitt um die Matrizen

$$M_{lm, l'm'}(\mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{T} \in \mathcal{T}} \sum_{R \in R_{\mathbf{u}, \mathbf{T}}^O} D_{mm''}^l(R) D_{mm'''}^{l'*}(R) M_{lm'', l'm'''}^g(\mathbf{u}). \quad (\text{A.3})$$

Hier bedeutet \mathbf{u} einen reduzierten Vektor des reziproken Raums oder Kristallgitters und \mathcal{T} entweder das reziproke Gitter oder das Gitter der Translationsvektoren für die periodischen Randbedingungen. $R_{\mathbf{u}, \mathbf{T}}^O = \{R \in O \mid R\mathbf{u} \bmod \mathbf{T} = \mathbf{u} \vee R\mathbf{u} \bmod \mathbf{T} = -\mathbf{u}\}$ ist der (\mathbf{u}, \mathbf{T}) -abhängige Satz der Rotationen aus O , die \mathbf{u} entweder in sich selbst oder in sein Negatives überführen, wobei jeweils noch der Umklapp mit dem Vektor \mathbf{T} zu berücksichtigen ist. $-\mathbf{u}$ ist hier mit enthalten, da nach (2.32b) und (2.32b) für gerade $l + l'$ eine Rotation, die \mathbf{u} invertiert, dieselbe Matrix ergeben muss. \mathbf{M}^g wurde für alle möglichen \mathbf{u} der Symmetrisierung (A.3) unterworfen und in den Resultaten nach Beziehungen zwischen den Matrixelementen gesucht. Die Ergebnisse sind im Folgenden für alle möglichen reduzierten reziproken Vektoren in bzw. auf dem Rand der 1.BZ angegeben. Die Vektorkomponenten sind in Einheiten von $\frac{\pi}{L}$, wobei $0 < \xi_1 < \xi_2 < \xi_3 < 1$ angenommen wird. Klar: $\mathbf{M}(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \mathbf{M}^g$. Diese Resultate gelten sinngemäß auch auf dem Kristallgitter. Die reziproken Vektoren auf dem Rand der 1.BZ finden allerdings nur dann ein Analogon, wenn Letzteres tatsächlich periodischen Randbedingungen einfach kubischer Symmetrie unterliegt.

$$\begin{aligned}
& \mathbf{M}(0, 0, \xi_1) = & \mathbf{M}(0, 0, 0) = \mathbf{M}(1, 1, 1) = & \mathbf{M}(0, 0, 1) = & \mathbf{M}(0, \xi_1, 1) = \\
& & \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & b-c \\ 0 & 0 & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2b-c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ 0 & b-c & 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} a & 0 & 0 & b & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 & 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & f & 0 & 0 & 0 & c \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} a & b & 0 & c & 0 & b \\ b & d & 0 & j & 0 & g \\ 0 & 0 & e & 0 & h & 0 \\ c & j & 0 & f & 0 & j \\ 0 & 0 & h & 0 & e & 0 \\ b & g & 0 & j & 0 & d \end{pmatrix}, \\
& & & & & (A.4a)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{M}(\xi_1, \xi_1, 1) = & \mathbf{M}(0, \xi_1, \xi_2) = \\
& \begin{pmatrix} a & \mathcal{I}b & 0 & c & 0 & -\mathcal{I}b \\ -\mathcal{I}b & d & 0 & \mathcal{I}j & 0 & g \\ 0 & 0 & e & 0 & \mathcal{I}h & 0 \\ c & -\mathcal{I}j & 0 & f & 0 & \mathcal{I}j \\ 0 & 0 & -\mathcal{I}h & 0 & e & 0 \\ \mathcal{I}b & g & 0 & -\mathcal{I}j & 0 & d \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} a & b & \mathcal{I}c & d & \mathcal{I}c & b \\ b & e & \mathcal{I}k & l & \mathcal{I}m & h \\ -\mathcal{I}c & -\mathcal{I}k & f & \mathcal{I}n & j & -\mathcal{I}m \\ d & l & -\mathcal{I}n & g & -\mathcal{I}n & l \\ -\mathcal{I}c & -\mathcal{I}m & j & \mathcal{I}n & f & -\mathcal{I}k \\ b & h & \mathcal{I}m & l & \mathcal{I}k & e \end{pmatrix}, \\
& & (A.4b)
\end{aligned}$$

$$\mathbf{M}(\xi_1, \xi_2, 1) = \begin{pmatrix} a & b + \mathcal{I}c & 0 & d & 0 & b - \mathcal{I}c \\ b - \mathcal{I}c & e & 0 & m + \mathcal{I}n & 0 & h + \mathcal{I}j \\ 0 & 0 & f & 0 & k + \mathcal{I}l & 0 \\ d & m - \mathcal{I}n & 0 & g & 0 & m + \mathcal{I}n \\ 0 & 0 & k - \mathcal{I}l & 0 & f & 0 \\ b + \mathcal{I}c & h - \mathcal{I}j & 0 & m - \mathcal{I}n & 0 & e \end{pmatrix}, \quad (A.4c)$$

$$\mathbf{M}(\xi_1, \xi_1, \xi_2) = \begin{pmatrix} a & \mathcal{I}b & d - \mathcal{I}d & c & -d - \mathcal{I}d & -\mathcal{I}b \\ -\mathcal{I}b & e & k + \mathcal{I}k & \mathcal{I}l & m - \mathcal{I}m & h \\ d + \mathcal{I}d & k - \mathcal{I}k & f & n + \mathcal{I}n & \mathcal{I}j & -m + \mathcal{I}m \\ c & -\mathcal{I}l & n - \mathcal{I}n & g & -n - \mathcal{I}n & \mathcal{I}l \\ -d + \mathcal{I}d & m + \mathcal{I}m & -\mathcal{I}j & -n + \mathcal{I}n & f & -k - \mathcal{I}k \\ \mathcal{I}b & h & -m - \mathcal{I}m & -\mathcal{I}l & -k + \mathcal{I}k & e \end{pmatrix}, \quad (A.4d)$$

$$\mathbf{M}(0, 1, 1) = \mathbf{M}(\xi_1, 1, 1) = \begin{pmatrix} a & b & 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}}b & 0 & b \\ b & c & 0 & h & 0 & f \\ 0 & 0 & d & 0 & g & 0 \\ -\frac{2}{\sqrt{6}}b & h & 0 & e & 0 & h \\ 0 & 0 & g & 0 & d & 0 \\ b & f & 0 & h & 0 & c \end{pmatrix}, \quad (A.4e)$$

$$\mathbf{M}(0, \xi_1, \xi_1) = \left(\begin{array}{c|cccccc} a & b & \mathcal{I}c & -\frac{2}{\sqrt{6}}b & \mathcal{I}c & b \\ \hline b & d & \mathcal{I}j & k & \mathcal{I}l & g \\ -\mathcal{I}c & -\mathcal{I}j & e & \mathcal{I}m & h & -\mathcal{I}l \\ -\frac{2}{\sqrt{6}}b & k & -\mathcal{I}m & f & -\mathcal{I}m & k \\ -\mathcal{I}c & -\mathcal{I}l & h & \mathcal{I}m & e & -\mathcal{I}j \\ b & g & \mathcal{I}l & k & \mathcal{I}j & d \end{array} \right), \quad (\text{A.4f})$$

$$\mathbf{M}(\xi_1, \xi_1, \xi_1) = \left(\begin{array}{c|cccccc} a & \mathcal{I}b & -b + \mathcal{I}b & 0 & b + \mathcal{I}b & -\mathcal{I}b \\ \hline -\mathcal{I}b & c & f + \mathcal{I}f & -\mathcal{I}g & -h + \mathcal{I}h & c - d \\ -b - \mathcal{I}b & f - \mathcal{I}f & d & \frac{1}{2}(g + \mathcal{I}g) & \mathcal{I}e & h - \mathcal{I}h \\ 0 & \mathcal{I}g & \frac{1}{2}(g - \mathcal{I}g) & 2c - d & \frac{1}{2}(-g - \mathcal{I}g) & -\mathcal{I}g \\ b - \mathcal{I}b & -h - \mathcal{I}h & -\mathcal{I}e & \frac{1}{2}(-g + \mathcal{I}g) & d & -f - \mathcal{I}f \\ \mathcal{I}b & c - d & h + \mathcal{I}h & \mathcal{I}g & -f + \mathcal{I}f & c \end{array} \right), \quad (\text{A.4g})$$

$$\mathbf{M}(\xi_1, \xi_2, \xi_2) = \left(\begin{array}{c|cccccc} a & b + \mathcal{I}c & -c + \mathcal{I}d & -\frac{2}{\sqrt{6}}b & c + \mathcal{I}d & b - \mathcal{I}c \\ \hline b - \mathcal{I}c & e & m + \mathcal{I}n & p + \mathcal{I}o & q + \mathcal{I}r & h + \mathcal{I}j \\ -c - \mathcal{I}d & m - \mathcal{I}n & f & s + \mathcal{I}t & k + \mathcal{I}l & -q - \mathcal{I}r \\ -\frac{2}{\sqrt{6}}b & p - \mathcal{I}o & s - \mathcal{I}t & g & -s - \mathcal{I}t & p + \mathcal{I}o \\ c - \mathcal{I}d & q - \mathcal{I}r & k - \mathcal{I}l & -s + \mathcal{I}t & f & -m - \mathcal{I}n \\ b + \mathcal{I}c & h - \mathcal{I}j & -q + \mathcal{I}r & p - \mathcal{I}o & -m + \mathcal{I}n & e \end{array} \right), \quad (\text{A.4h})$$

$$\text{zu (A.4e): } g = -c + d + f, \quad h = \frac{1}{4} \sqrt{6} (-c + e - f),$$

$$\text{zu (A.4f): } h = -d + e + g, \quad k = \frac{1}{4} \sqrt{6} (-d + f - g), \quad m = \frac{1}{6} \sqrt{6} (j + l),$$

$$\text{zu (A.4g): } g = \frac{1}{3} \sqrt{6} (2f + e), \quad h = f + e,$$

$$\text{zu (A.4h): } k = -e + f + h, \quad o = \frac{1}{6} \sqrt{6} (j - 2l - 4m), \quad p = \frac{1}{4} \sqrt{6} (-e + g - h), \\ q = -l - m, \quad s = -\frac{1}{6} \sqrt{6} (2j - l - 2m), \quad t = \frac{1}{6} \sqrt{6} (n + r).$$

Dass es bei den Vektoren $(0, 0, 0)$ sowie $(1, 1, 1)$ im $(l, l' = 2)$ -Block genau zwei unabhängige Elemente geben muss, sieht man auch an den Ausreduzierungen in Tabelle A.2. In der $(l = 2)$ -Darstellung gibt es zwei kubische irreps. Da sich der besagte Block nach dem Produkt zweier solcher Darstellungen transformiert und genau das Produkt zweier gleicher irreps eine Einsdarstellung beinhaltet, gibt es zwei unabhängige Matrixelemente, zu jeder Eindarstellung eines. Dass diese Elemente reell sind, folgt aus (2.32) und (2.33).

Während die uu-Selbstanteile der statischen Korrelatoren $G_{nn', lm, l'm'}$ und $S_{lm, l'm'}(\mathbf{q})$ bei der OZ/PY-Theorie für Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie ohne Bedeutung sind (sie können einfach aus den Einteilchen-Mittelwerten $\langle Y_\lambda \rangle$ aufgebaut werden, siehe Kap. 2.3), so spielen sie doch bei der MCT für diese Systeme eine Rolle, denn sie können - abhängig vom

Einfrieren der gg-Korrelatoren - ihrerseits einen Nichtergodizitätsübergang vollziehen, der als Einfrieren der 180°-Flips von Teilchen interpretiert wird. Näheres dazu in Kap. 4. Unten wird daher mit den uu-Blöcken (1, 1), (1, 3), (3, 1) und (3, 3) zusätzlich die explizite Form der am niedrigsten indizierten ungeraden Anteile der Selbstkorrelatoren angegeben. Diese tragen wie die erste Matrix in (A.4a) die volle O_h -Symmetrie. Um die Anzahl unabhängiger Elemente pro Block zu verstehen, kann man dieselbe Analyse wie im vorigen Paragraph wiederholen. Es ist $f = -\frac{3}{2}c - d + \frac{5}{2}e$, $g = \frac{1}{2}\sqrt{15}(c - e)$.

$$\left(\begin{array}{ccc|cccccc} a & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4}\sqrt{6}b & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4}\sqrt{10}b \\ 0 & a & 0 & 0 & 0 & 0 & b & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & -\frac{1}{4}\sqrt{10}b & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4}\sqrt{6}b & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -\frac{1}{4}\sqrt{10}b & c & 0 & 0 & 0 & g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 & 0 & f & 0 \\ -\frac{1}{4}\sqrt{6}b & 0 & 0 & 0 & 0 & e & 0 & 0 & 0 & g \\ 0 & b & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{5}{2}c - \frac{3}{2}e & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{4}\sqrt{6}b & g & 0 & 0 & 0 & e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & f & 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ -\frac{1}{4}\sqrt{10}b & 0 & 0 & 0 & 0 & g & 0 & 0 & 0 & c \end{array} \right). \quad (\text{A.5})$$

A.5 Vereinfachung der tensoriellen Mayer-Funktion

Im Gegensatz zu den Korrelationsfunktionen des Gitters unterliegt die Mayer-Funktion $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ (siehe Kap. 3.1) *nicht* der Anisotropie des Gitters, sondern beschreibt ausschließlich, was zwischen zwei Teilchen passiert. Deshalb kann man zur Auswertung ihrer Matrixelemente wie in der Theorie der Flüssigkeiten [13, 47] ins r -frame wechseln, in welchem die Verbindungslinie der beiden Gitterpunkte, auf denen die Teilchen befestigt sind, mit der z_r -Achse zusammenfällt¹. Die im r -frame berechneten Matrixelemente können dann unter Benutzung der Wigner-Drehmatrizen [47] ins Laborsystem zurücktransformiert werden. Im r -frame haben die Matrixelemente ganz ähnliche Eigenschaften

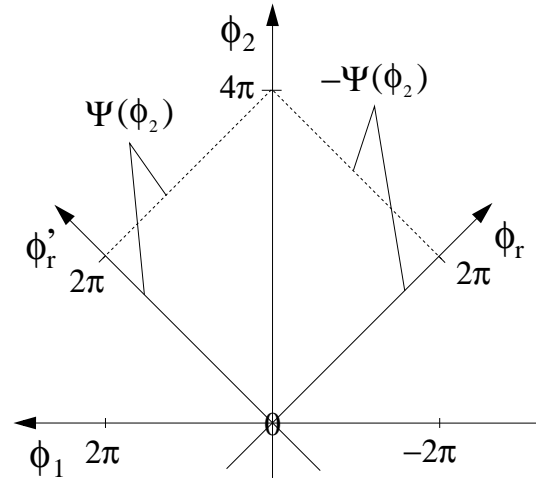


Abbildung A.2: Das Integrationsgebiet zur Berechnung der tensoriellen Mayer-Funktion im r -frame, ein Quadrat in der ϕ_r - ϕ_r' -Ebene.

¹Größen, die sich auf das r -frame beziehen, werden zur Unterscheidung von den Laborgrößen mit einem hoch- oder tiefgestellten r gekennzeichnet.

wie in [13] angegeben:

$$f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,lm,l'm'}^r = \delta_{mm'} f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r, \quad f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r = (-1)^{l+l'} f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^{r*}, \quad f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'-m}^r. \quad (\text{A.6})$$

Die erste Beziehung ist eine Konsequenz der Invarianz der Matrixelemente unter beliebigen Drehungen um die z_r -Achse, die mittlere ist Gl. (2.34b) und die letzte Eigenschaft erhält man durch Anwendung von (2.32d) auf die linke Seite des mittleren Teils von (A.6).

Im Folgenden wird

$$Q_{lm}(\theta) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \sin \theta P_{lm}(\cos \theta), \quad (\text{A.7a})$$

$$P_{l,-m}(\cos \theta) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_{lm}(\cos \theta) \quad (\text{A.7b})$$

benutzt. (A.7a) sind die KFF ohne den Faktor $e^{im\phi}$, jedoch mit der Funktionaldeterminanten $\sin \theta$ für die Kugelflächenintegration, und (A.7b) ist die Ausdehnung der assoziierten Legendre-Polynome auf negative m -Werte, womit (A.7a) für alle $m \in \{-l, \dots, l\}$ gültig wird. Wir haben damit im r -frame

$$f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r = i^{l'-l} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi'_r - \phi_r) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) e^{im(\phi'_r - \phi_r)} d\theta_r d\theta'_r d\phi_r d\phi'_r. \quad (\text{A.8})$$

Die Differenz $\phi'_r - \phi_r$ trägt der Rotationsinvarianz der Anordnung der zwei Teilchen um die z_r -Achse Rechnung. Geht man zu den neuen Variablen $\phi_1 = \phi'_r - \phi_r$ und $\phi_2 = \phi'_r + \phi_r$ über, so bringen diese einen Funktionaldeterminantenfaktor $\frac{1}{2}$:

$$f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r = \frac{1}{2} i^{l'-l} \int_0^{4\pi} \int_{-\Psi(\phi_2)}^{\Psi(\phi_2)} \int_0^\pi \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) e^{im\phi_1} d\theta_r d\theta'_r d\phi_1 d\phi_2, \quad (\text{A.9})$$

wobei $\Psi(\phi_2) = \phi_2$ für $0 \leq \phi_2 \leq 2\pi$ und $\Psi(\phi_2) = 4\pi - \phi_2$ für $2\pi \leq \phi_2 \leq 4\pi$ gilt. Das ist in Abb. A.2 veranschaulicht. Nun können einige Vereinfachungen durchgeführt werden:

$$\begin{aligned} f_{|\mathbf{x}_{nn'}|,l'm}^r &= i^{l'-l} \int_0^{4\pi} \int_0^{\Psi(\phi_2)} \underbrace{\int_0^\pi \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\theta_r d\theta'_r d\phi_1 d\phi_2}_{\otimes} \\ &= 2 i^{l'-l} \int_0^{2\pi} \int_0^{\phi_2} \otimes d\phi_1 d\phi_2 = 2 i^{l'-l} \int_0^{2\pi} \int_{\phi_1}^{2\pi} \otimes d\phi_2 d\phi_1 = 2 i^{l'-l} \int_0^{2\pi} (2\pi - \phi_1) \otimes d\phi_1 \end{aligned}$$

$$= 2\pi i^{l'-l} \int_0^{2\pi} \otimes d\phi_1 = 4\pi i^{l'-l} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\theta_r d\theta'_r d\phi_1. \quad (\text{A.10})$$

Zunächst wurde hierbei $f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, -\phi_1)$ in (A.9) benutzt, dann, dass \otimes keine Funktion von ϕ_2 ist und die ϕ_1 -Integrationsgrenzen symmetrisch um $\phi_2 = 2\pi$ sind. Danach wurden die Integrationsvariablen vertauscht (mit entsprechender Modifikation der Grenzen) und die triviale ϕ_2 -Integration ausgeführt. Die Beziehung $f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, 2\pi - \phi_1)$ zeigt, dass von den dabei entstandenen zwei Summanden im Integral über ϕ_1 ein Anteil $\pi - \phi_1$ herausfällt. Nutzt man nun wieder $f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, 2\pi - \phi_1)$ und die Symmetrien von $\cos(m\phi_1)$, so bekommt man das Endresultat aus (A.10).

Haben die Teilchen Kopf-Schwanz-Symmetrie, sind höchstens gg-Matrixelemente nicht-trivial. Dann ist $f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \pi - \theta'_r, \pi + \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \theta'_r, \pi + \phi_1) = f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \pi - \theta'_r, \phi_1)$. Zusammen mit $Q_{lm}(\theta) = (-1)^{l+m} Q_{lm}(\pi - \theta)$ kann das zur Vereinfachung benutzt werden, wenn man zuerst die ϕ_1 -Integration ausführt:

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\phi_1 \\ &= \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \theta'_r, \pi + \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\phi_1 \\ &= (-1)^{l+m} \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \theta'_r, \pi + \phi_1) Q_{lm}(\pi - \theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\phi_1 \\ & \stackrel{\tilde{\phi}_1 = \pi - \phi_1}{=} (-1)^{l+m+1} \int_\pi^0 f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \theta'_r, 2\pi - \tilde{\phi}_1) Q_{lm}(\pi - \theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos\{m(\pi - \tilde{\phi}_1)\} d\tilde{\phi}_1 \\ &= (-1)^l \int_0^\pi f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\pi - \theta_r, \theta'_r, \tilde{\phi}_1) Q_{lm}(\pi - \theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\tilde{\phi}_1) d\tilde{\phi}_1. \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

Man sieht, dass für die θ_r -Integration eine Funktion bleibt, die die Parität $(-1)^l$ bezüglich $\theta_r = \frac{\pi}{2}$ hat. Das Gesamtintegral verschwindet also bei ungeradem l tatsächlich, während bei geradem l das halbe θ_r -Integral einfach verdoppelt werden kann. Dieselbe Symmetriereduktion kann nun noch für θ'_r durchgeführt werden, und man erhält für den Block gg bei Teilchen mit Kopf-Schwanz-Symmetrie

$$f_{|\mathbf{x}_{nn'}|, ll'm}^r = 16\pi i^{l'-l} \int_0^\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} f_{|\mathbf{x}_{nn'}|}^r(\theta_r, \theta'_r, \phi_1) Q_{lm}(\theta_r) Q_{l'm}(\theta'_r) \cos(m\phi_1) d\theta_r d\theta'_r d\phi_1. \quad (\text{A.12})$$

Die abschließende Rücktransformation ins Laborsystem erfolgt gemäß

$$f_{nn',lm,l'm'} = D_{mm''}^l(\phi^r, \theta^r, \chi^r) D_{m'm''}^{l'*}(\phi^r, \theta^r, \chi^r) f_{|\mathbf{x}_{nn'}|, l'l'm''}^r, \quad (\text{A.13})$$

wobei $(\phi^r, \theta^r, \chi^r)$ die Euler-Winkel einer der unendlich vielen passiven Rotationen sind, die das Laborsystem ins r -frame tragen (zur Berechnung der Matrixelemente $D_{mm'}^l(\phi^r, \theta^r, \chi^r)$ siehe Gleichungen (A.64) und (A.65) aus [47]).

A.6 Gittervektoren und KFF unter Rotation

In dieser Arbeit wird, bis auf Abschnitt A.5, ausschließlich mit aktiven Rotationen gearbeitet, also Rotationen des Raums bei festem Koordinatensystem. Passive Rotationen, d.h. Rotationen des Koordinatensystems, können durch einen Satz von drei Euler-Winkeln (ϕ, θ, χ) charakterisiert werden (für die in dieser Arbeit verwendete Definition der Euler-Winkel – es sind unterschiedliche Konventionen im Gebrauch – siehe [47]). Andererseits kann jede dieser passiven Rotationen auch durch ihre Drehachse mit Drehwinkel (\mathbf{n}, φ) charakterisiert werden. Dann sei die durch die Euler-Winkel (ϕ, θ, χ) induzierte aktive Rotation $R \hat{=} (\phi, \theta, \chi)$ diejenige, die den Raum um (\mathbf{n}, φ) dreht, das Koordinatensystem jedoch unverändert lässt. Im Folgenden müssen wir uns mit zwei unterschiedlichen Aspekten beschäftigen: Transformation von Gittervektoren und Transformation von KFF unter einer aktiven Rotation.

Zunächst zur Transformation von Vektoren. Wir starten mit der passiven Interpretation. Wenn \mathbf{x} und \mathbf{x}' die Komponenten ein und desselben Vektors (angeordnet zu einer 3-Vektorspalte) im Koordinatensystem K und dem durch passive Rotation (ϕ, θ, χ) aus K entstandenen System K' sind, dann gilt

$$\mathbf{x} = \mathbf{T}(\phi, \theta, \chi) \mathbf{x}' = \mathbf{T}_z(\phi) \mathbf{T}_y(\theta) \mathbf{T}_z(\chi) \mathbf{x}' \quad (\text{A.14a})$$

mit der orthogonalen, d.h. reell unitären Matrix $\mathbf{T}(\phi, \theta, \chi)$, die zusammengesetzt ist aus

$$\mathbf{T}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T}_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{A.14b})$$

Umgekehrt ist sofort klar, dass sich die Komponenten \mathbf{x} zu \mathbf{x}' verhalten wie bei der aktiven Rotation $R \hat{=} (\phi, \theta, \chi)$ die Komponenten des rotierten Vektors, für die wir hier die Bezeichnung $R\mathbf{x}$ benutzen, zu denen das Ausgangsvektors. Es gilt also

$$R\mathbf{x} = \mathbf{T}(R) \mathbf{x}. \quad (\text{A.15})$$

Zur Berechnung von $\mathbf{T}(R)$ sind die Euler-Winkel zu R nach (A.14) einzusetzen.

Wie sich die KFF unter passiven Rotationen transformieren, findet man als Gl. (A.41) in [47]. Das dort verwendete Ω besteht allerdings aus drei Euler-Winkeln, anders als bei

der in dieser Arbeit getroffenen Konvention, und ω entspricht unserem Ω . Damit gilt bei passiver Interpretation

$$Y_{lm}(\Omega') = \sum_{m'} D_{m'm}^l(\phi, \theta, \chi) Y_{lm'}(\Omega), \quad (\text{A.16})$$

mit Ω und Ω' ein und dieselbe Orientierung, parametrisiert in den Koordinatensystemen K und K' . $D_{mm'}^l(\phi, \theta, \chi)$ sind Komponenten der unitären Wignerschen Drehmatrizen (siehe (A.64) und (A.65) in [47]). Das ist zu vergleichen mit (A.14a) in der Form $x'_m = T_{m'm}(\phi, \theta, \chi) x_{m'}$. Die Situation, die sich dabei zwischen der festen Orientierung und K' einstellt, ist dieselbe, als wenn man den Raum aktiv mit der Inversen zur Rotation $R \hat{=} (\phi, \theta, \chi)$ gedreht hätte, so dass bei aktiver Interpretation $\Omega' = R^{-1}\Omega$ gesetzt werden muss. Damit haben wir bei aktiven Drehungen

$$(RY)_{lm}(\Omega) := Y_{lm}(R^{-1}\Omega) = \sum_{m'} D_{m'm}^l(R) Y_{lm'}(\Omega), \quad (\text{A.17a})$$

$$(R^{-1}Y)_{lm}(\Omega) = Y_{lm}(R\Omega) = \sum_{m'} D_{mm'}^{l*}(R) Y_{lm'}(\Omega). \quad (\text{A.17b})$$

$(RY)_{lm}(\Omega)$ ist die aus $Y_{lm}(\Omega)$ durch aktive Rotation R entstandene Funktion. Zur Berechnung von $D_{m'm}^l(R)$ sind die Euler-Winkel zu R wie in (A.16) heranzuziehen. Gleichung (A.17a) ist vergleichbar mit (A.15) in der Form $(R^{-1}\mathbf{x})_m = T_{m'm}(R) x_{m'}$.

Bei der Benutzung von (A.15) und (A.17) mit den Transformationsregeln (2.32c), (2.33c) für Korrelationsfunktionen ist zu beachten, dass die Euler-Winkel, die zur Berechnung von $\mathbf{T}(R)$ und $\mathbf{D}^l(R)$ benutzt werden, wobei $\mathbf{T}(R)$ aus der Komponentendarstellung $\mathbf{x}_{nn'}$ zum Gitterplatzpaar nn' den Vektor $R\mathbf{x}_{nn'}$ zum aktiv gedrehten Gitterplatzpaar $R(nn')$ macht, als aktive Rotationen wirklich die korrekten Punktsymmetrierotationen repräsentieren und dass bei beiden Matrizen derselbe Euler-Winkel benutzt werden.

Anhang B

Wichtige Beziehungen für Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Eine Beziehung zwischen Clebsch-Gordan-Koeffizienten für Anhang C.2

In (C.14) kommt der Ausdruck

$$\begin{aligned} & (-1)^m c(l'l'') \left[mm' C(l'l'', -mm'm'') \right. \\ & - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} C(l'l'', -m+1, m'-1, m'') \\ & \left. - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} C(l'l'', -m-1, m'+1, m'') \right] \quad (\text{B.1}) \end{aligned}$$

vor, mit

$$c(l'l'') = \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l''+1)} \right]^{\frac{1}{2}} C(l'l'', 000), \quad (\text{B.2})$$

den man gern vereinfacht haben möchte. Dazu beginnen wir mit der Kopplung von zwei KFF:

$$\begin{aligned} Y_{l,-m} Y_{l',m'} &= \sum_{\lambda''} c(l'l'') C(l'l'', -mm'm'') Y_{l''m''}, \\ Y_{l,-m-1} Y_{l',m'+1} &= \sum_{\lambda''} c(l'l'') C(l'l'', -m-1, m'+1, m'') Y_{l''m''}, \\ Y_{l,-m+1} Y_{l',m'-1} &= \sum_{\lambda''} c(l'l'') C(l'l'', -m+1, m'-1, m'') Y_{l''m''}. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Wir wenden nun \mathbf{L}^2 auf die erste Gleichung aus (B.3) an, rechts in der Form \mathbf{L}^2 mit dem wohlbekannten Resultat, links als $\frac{1}{2}(L^+L^- + L^-L^+) + L_z^2$. Rechts bekommen wir

$\sum_{\lambda''} c(l'l'') C(l'l'', -mm'm'') l''(l'' + 1) Y_{l''m''}$. Links berechnet man die Einzelterme wie folgt:

$$\begin{aligned}
L_z Y_{l-m} Y_{l'm'} &= -m Y_{l-m} Y_{l'm'} + m' Y_{l-m} Y_{l'm'}, \\
L_z^2 Y_{l-m} Y_{l'm'} &= m^2 Y_{l-m} Y_{l'm'} - 2mm' Y_{l-m} Y_{l'm'} + m'^2 Y_{l-m} Y_{l'm'}, \\
L^- Y_{l-m} Y_{l'm'} &= \sqrt{l(l+1) + m(-m-1)} Y_{l,-m-1} Y_{l'm'} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} Y_{l-m} Y_{l',m'-1}, \\
L^+ L^- Y_{l-m} Y_{l'm'} &= \sqrt{l(l+1) + (m+1)(-m)} \sqrt{l(l+1) + m(-m-1)} Y_{l-m} Y_{l'm'} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} \sqrt{l(l+1) + m(-m-1)} Y_{l,-m-1} Y_{l',m'+1} \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) + m(-m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} Y_{l,-m+1} Y_{l',m'-1} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - (m'-1)m'} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} Y_{l-m} Y_{l'm'}, \\
L^+ Y_{l-m} Y_{l'm'} &= \sqrt{l(l+1) + m(-m+1)} Y_{l,-m+1} Y_{l'm'} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} Y_{l-m} Y_{l',m'+1}, \\
L^- L^+ Y_{l-m} Y_{l'm'} &= \sqrt{l(l+1) + (-m+1)m} \sqrt{l(l+1) + m(-m+1)} Y_{l-m} Y_{l'm'} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} \sqrt{l(l+1) + m(-m+1)} Y_{l,-m+1} Y_{l',m'-1} \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) + m(-m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} Y_{l,-m-1} Y_{l',m'+1} \\
&\quad + \sqrt{l'(l'+1) - (m'+1)m'} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} Y_{l-m} Y_{l'm'}. \quad (\text{B.4})
\end{aligned}$$

Insgesamt liefert somit die linke Seite

$$\begin{aligned}
\mathbf{L}^2 Y_{l-m} Y_{l'm'} &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} Y_{l,-m+1} Y_{l',m'-1} \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} Y_{l,-m-1} Y_{l',m'+1} \\
&\quad + [l(l+1) + l'(l'+1) - 2mm'] Y_{l-m} Y_{l'm'}. \quad (\text{B.5})
\end{aligned}$$

Drückt man die hierin vorkommenden zusammengesetzten KFF durch Clebsch-Gordan-Kopplung nach (B.3) aus, so liefert ein Koeffizientenvergleich mit dem Ergebnis der rechten Seite

$$\begin{aligned}
&\sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} c(l'l'') C(l'l'', -m+1, m'-1, m'') \\
&+ \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} c(l'l'') C(l'l'', -m-1, m'+1, m'') \\
&+ [l(l+1) + l'(l'+1) - 2mm'] c(l'l'') C(l'l'', -mm'm'') \\
&= c(l'l'') C(l'l'', -mm'm'') l''(l'' + 1) \quad (\text{B.6})
\end{aligned}$$

oder nach einfacher Umformung

$$(B.1) = (-1)^m \frac{1}{2} c(l'l'') [l(l+1) + l'(l'+1) - l''(l''+1)] C(l'l'', -mm'm''). \quad (B.7)$$

Wertet man (B.7) für $m = m' = m'' = 0$ aus, so erhält man

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sqrt{l(l+1)} \sqrt{l'(l'+1)} [C(l'l'', 1-10) + C(l'l'', -110)] \\ & = \frac{1}{2} [l(l+1) + l'(l'+1) - l''(l''+1)] C(l'l'', 000). \end{aligned} \quad (B.8)$$

Drücken wir nun noch einen Teil der rechten Seite von (B.7) durch die linke Seite von (B.8) aus, so erhalten wir

$$\begin{aligned} (B.1) & = (-1)^{m+1} \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1)} \sqrt{l'(l'+1)} \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l''+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times [C(l'l'', 1-10) + C(l'l'', -110)] C(l'l'', -mm'm''). \end{aligned} \quad (B.9)$$

Beziehungen zwischen Clebsch-Gordan-Koeffizienten für Anhang E.5

Im Folgenden werden Ausdrücke von KFF wieder auf zwei verschiedene Arten ausgedrückt. Durch Koeffizientenvergleich folgen die gewünschten Beziehungen.

- Einerseits:

$$\begin{aligned} (L_z Y_{lm}) L_z (Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}) & = m Y_{lm} L_z (Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}) = \\ & = \sum_{\underline{\lambda}} m Y_{lm} c(l_1 l_2 l) C(l_1 l_2 l, \underline{m_1 m_2 m}) (L_z Y_{\underline{l m}}) \\ & = \sum_{\underline{\lambda} \lambda'} m \underline{m} c(l_1 l_2 l) C(l_1 l_2 l, \underline{m_1 m_2 m}) c(\underline{l l l}') C(\underline{l l l}', m \underline{m m}') Y_{\underline{l' m'}}, \end{aligned} \quad (B.10)$$

andererseits:

$$\begin{aligned} (L_z Y_{lm}) L_z (Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}) & = m Y_{lm} [\underline{m_1} Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} + \underline{m_2} Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}] \\ & = \sum_{\underline{\lambda} \lambda'} [m \underline{m_1} c(\underline{l l_1 l}) C(\underline{l l_1 l}, m \underline{m_1 m}) c(\underline{l l_2 l}') C(\underline{l l_2 l}', \underline{m m_2 m}') \\ & \quad + m \underline{m_2} c(\underline{l l_2 l}) C(\underline{l l_2 l}, m \underline{m_2 m}) c(\underline{l l_1 l}') C(\underline{l l_1 l}', \underline{m m_1 m}')] Y_{\underline{l' m'}}. \end{aligned} \quad (B.11)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} & \sum_{\underline{\lambda}} [m \underline{m_1} c(\underline{l l_1 l}) C(\underline{l l_1 l}, m \underline{m_1 m}) c(\underline{l l_2 l}') C(\underline{l l_2 l}', \underline{m m_2 m}') \\ & \quad + m \underline{m_2} c(\underline{l l_2 l}) C(\underline{l l_2 l}, m \underline{m_2 m}) c(\underline{l l_1 l}') C(\underline{l l_1 l}', \underline{m m_1 m}')] \\ & = \sum_{\underline{\lambda}} m \underline{m} c(l_1 l_2 l) C(l_1 l_2 l, \underline{m_1 m_2 m}) c(\underline{l l l}') C(\underline{l l l}', m \underline{m m}'). \end{aligned} \quad (B.12)$$

- Einerseits:

$$\begin{aligned}
(L^\pm Y_{lm}) L^\mp (Y_{\underline{l}_1 \underline{m}_1} Y_{\underline{l}_2 \underline{m}_2}) &= \sum_{\underline{\lambda}} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}(\underline{l}+1) - \underline{m}(\underline{m} \mp 1)} \times \\
&\quad \times c(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}, \underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}) Y_{l, m \pm 1} Y_{\underline{l}, \underline{m} \mp 1} \\
&= \sum_{\underline{\lambda}'} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}(\underline{l}+1) - \underline{m}(\underline{m} \mp 1)} \times \\
&\quad \times c(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}, \underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}', m \pm 1, \underline{m} \mp 1, m') Y_{l' m'} , \quad (\text{B.13})
\end{aligned}$$

andererseits:

$$\begin{aligned}
(L^\pm Y_{lm}) L^\mp (Y_{\underline{l}_1 \underline{m}_1} Y_{\underline{l}_2 \underline{m}_2}) &= \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l, m \pm 1} \times \\
&\quad \times \left[\sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1 \mp 1)} Y_{\underline{l}_1, \underline{m}_1 \mp 1} Y_{\underline{l}_2 \underline{m}_2} \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2 \mp 1)} Y_{\underline{l}_1 \underline{m}_1} Y_{\underline{l}_2 \underline{m}_2 \mp 1} \right] \\
&= \sum_{\underline{\lambda}'} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1 \mp 1)} \times \right. \\
&\quad \times c(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}) C(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}, m \pm 1, \underline{m}_1 \mp 1, \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}', \underline{m} \underline{m}_2 m') \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2 \mp 1)} \times \\
&\quad \left. \times c(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}, m \pm 1, \underline{m}_2 \mp 1, \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}', \underline{m} \underline{m}_1 m') \right] Y_{l' m'} . \quad (\text{B.14})
\end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
&\sum_{\underline{\lambda}} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1 \mp 1)} \times \right. \\
&\quad \times c(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}) C(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}, m \pm 1, \underline{m}_1 \mp 1, \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}', \underline{m} \underline{m}_2 m') \\
&\quad + \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2 \mp 1)} \times \\
&\quad \left. \times c(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l} \underline{l}_2 \underline{l}, m \pm 1, \underline{m}_2 \mp 1, \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}_1 \underline{l}', \underline{m} \underline{m}_1 m') \right] \\
&= \sum_{\underline{\lambda}} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \sqrt{\underline{l}(\underline{l}+1) - \underline{m}(\underline{m} \mp 1)} \times \\
&\quad \times c(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}, \underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}) c(\underline{l} \underline{l}') C(\underline{l} \underline{l}', m \pm 1, \underline{m} \mp 1, m') . \quad (\text{B.15})
\end{aligned}$$

Anhang C

Die Einteilchen-Funktionen

Dieser Anhang befasst sich mit den Einteilchen-Größen $d(\Omega, \Omega')$, $D(\Omega, \Omega')$ und $J(\Omega, \Omega')$. Die ersten beiden Funktionen wurden bereits in Kap. 2 samt Matrixdarstellung eingeführt (siehe (2.22), (2.29) und (2.30)). Nun dreht es sich darum, ihre Invertierbarkeit und die Richtigkeit der in (3.6) angegebenen Inversen von $D(\Omega, \Omega')$ nachzuweisen. Die Funktion $J(\Omega, \Omega')$ wurde in Kap. 4 als Matrix eingeführt. Hier werden deren Elemente explizit angegeben, $J(\Omega, \Omega')$ im Winkelraum berechnet und bewiesen, dass auch diese Funktion invertierbar ist, mit bislang unbekannter Inverse.

Nur bei $J(\Omega, \Omega')$ gehen wir am Ende explizit auf den Fall $K \subset S^2$ ein, der ausschließlich bei UHT auftreten kann (siehe Kap. 2.1). Sonst gelten alle Ausführungen für $\rho^{(1)}(\Omega) > 0$ auf ganz S^2 , können aber leicht auf $K \subset S^2$ übertragen werden, indem man alle Funktionen nach solchen mit Träger K und solchen mit Träger \bar{K} aufteilt. Invertierbarkeit besteht dabei immer nur auf K .

Invertierbarkeit wird bei $d(\Omega, \Omega')$ und $D(\Omega, \Omega')$ bewiesen, indem nacheinander Injektivität und Surjektivität des durch die jeweilige Funktion vermittels

$$(Of)(\Omega) := \int_{S^2} O(\Omega, \Omega') f(\Omega') d\Omega, \quad (\text{C.1})$$

$O \in \{d, D\}$, definierten Operators gezeigt werden. Da es sich in (C.1) um eine lineare Abbildung handelt, genügt es beim Beweis der Injektivität zu zeigen, dass der Kern des jeweiligen Operators lediglich aus der Nullfunktion besteht.

Bei $J(\Omega, \Omega')$ haben wir keinen Beweis für die Surjektivität gefunden. Hier benutzen wir, dass wegen $(f_1, Jf_2) = \int_{S^2} f_1^*(\Omega) (Jf_2)(\Omega) d\Omega = \int_{S^2} (Jf_1)^*(\Omega) f_2(\Omega) d\Omega = (Jf_1, f_2)$, mit dem Skalarprodukt $(A, B) := \int_{S^2} A^*(\Omega) B(\Omega) d\Omega$ zweier Funktionen, $J(\Omega, \Omega')$ ein hermitescher Operator ist¹. Daher besitzt $J(\Omega, \Omega')$ ein VON-System von Eigenfunktionen unter der Abbildung (C.1). Da die KFF als VON-System auf der Kugel diskrete Indizes haben, muss auch $J(\Omega, \Omega')$ ein diskretes Spektrum haben. $J(\Omega, \Omega')$ ist auf dem Unterraum aller Funktionen invertierbar, der aus den Eigenfunktionen zu Eigenwerten $\neq 0$ aufgebaut wird.

¹Die Eigenschaft der Hermitizität setzt $O(\Omega, \Omega') = O^*(\Omega', \Omega)$ voraus, was für alle hier behandelten Funktionen gilt, da sie reell und symmetrisch sind.

Wir können daher alle Eigenfunktionen von $J(\Omega, \Omega')$ zum Eigenwert 0 bestimmen und wissen dann, dass auf dem Restraum Invertierbarkeit besteht. Dazu bestimmen wir alle Funktionen $f(\Omega)$ mit

$$\int_{S^2} f^*(\Omega) J(\Omega, \Omega') f(\Omega') d\Omega d\Omega' = 0. \quad (\text{C.2})$$

Allerdings müssen die so gefundenen $f(\Omega)$ nachträglich noch untersucht werden, ob es wirklich die gewünschten Eigenfunktionen zum Eigenwert 0 sind, denn (C.2) ist hierfür lediglich eine notwendige Bedingung. Die Methode mit Eigenfunktionen kann selbstverständlich auch bei $d(\Omega, \Omega')$ sowie $D(\Omega, \Omega')$ angewendet werden.

C.1 Invertierbarkeit von $d(\Omega, \Omega')$ und $D(\Omega, \Omega')$

Wir starten mit $d(\Omega, \Omega') = 4\pi \rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega')$. Der Ansatz $0 = \int_{S^2} d(\Omega, \Omega') f(\Omega') d\Omega = 4\pi \rho^{(1)}(\Omega) f(\Omega)$ liefert mit $\rho^{(1)}(\Omega) > 0$, dass $f(\Omega) \equiv 0$ sein muss, $d(\Omega, \Omega')$ also für alle Funktionen injektiv ist. Man sieht auch, dass zu beliebigem $f(\Omega)$ die Funktion $f(\Omega) [4\pi \rho^{(1)}(\Omega)]^{-1}$ die Urbildfunktion ist, aus der durch Anwendung von $d(\Omega, \Omega')$ wieder $f(\Omega)$ hervorgeht. Somit ist $d(\Omega, \Omega')$ auch surjektiv und insgesamt invertierbar. Die Inverse ist

$$d^{-1}(\Omega, \Omega') = \frac{\delta(\Omega|\Omega')}{4\pi \rho^{(1)}(\Omega)}. \quad (\text{C.3})$$

Sie erfüllt $\int_{S^2} d^{-1}(\Omega, \Omega'') d(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = \int_{S^2} d(\Omega, \Omega'') d^{-1}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = \delta(\Omega|\Omega')$.

Kommen wir zu $D(\Omega, \Omega') = 4\pi [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega)]$. Der Ansatz $0 = \int_{S^2} D(\Omega, \Omega') f(\Omega') d\Omega'$ führt zu $0 = 4\pi [\rho^{(1)}(\Omega) f(\Omega) - \rho^{(1)}(\Omega) \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') f(\Omega') d\Omega']$. Das kann durch $4\pi \rho^{(1)}(\Omega)$ geteilt werden, was $f(\Omega) = \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') f(\Omega') d\Omega'$ liefert. Hieran sieht man deutlich, dass keine Ω -Abhängigkeit besteht. Wegen der Normierung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ wird diese Gleichung durch jede Funktion $f(\Omega) = \text{const}$ erfüllt. Somit ist $D(\Omega, \Omega')$ lediglich für Funktionen, die auf S^2 keinen Konstantanteil $\int_{S^2} f(\Omega) d\Omega \neq 0$ haben, injektiv. Solche Funktionen werden nach (3.4) als $f^\circ(\Omega)$ geschrieben. Um zu zeigen, dass es auch zu jeder Funktion $f^\circ(\Omega)$ ein Urbild unter $D(\Omega, \Omega')$ gibt, setzen wir $f^\circ(\Omega) = \int_{S^2} D(\Omega, \Omega') \tilde{f}^\circ(\Omega') d\Omega' = 4\pi [\rho^{(1)}(\Omega) \tilde{f}^\circ(\Omega) - \rho^{(1)}(\Omega) \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') \tilde{f}^\circ(\Omega') d\Omega']$. Das liefert $\tilde{f}^\circ(\Omega) = f^\circ(\Omega) [4\pi \rho^{(1)}(\Omega)]^{-1} + \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') \tilde{f}^\circ(\Omega') d\Omega'$. Wegen der Bedingung, dass $\int_{S^2} \tilde{f}^\circ(\Omega) d\Omega = 0$ sein soll, ist aber $\int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') \tilde{f}^\circ(\Omega') d\Omega' = - \int_{S^2} f^\circ(\Omega') [4\pi \rho^{(1)}(\Omega')]^{-1} d\Omega'$. Wendet man als Test nochmals $D(\Omega, \Omega')$ auf $\tilde{f}^\circ(\Omega) = f^\circ(\Omega) [4\pi \rho^{(1)}(\Omega)]^{-1} - \int_{S^2} f^\circ(\Omega') [4\pi \rho^{(1)}(\Omega')]^{-1} d\Omega'$ an, erhält man in der Tat $f^\circ(\Omega)$. Damit ist $D(\Omega, \Omega')$ auf dem Unterraum aller Funktionen $f^\circ(\Omega)$ injektiv und surjektiv, also die Existenz einer Inversen für diesen Unterraum garantiert.

Nach mehreren Versuchen konnte diese Inverse gefunden werden. Sie lautet (vgl. (3.6)):

$$D^{\circ-1}(\Omega, \Omega') = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{\delta(\Omega|\Omega')}{\rho^{(1)}(\Omega)} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} - \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega')} + \frac{1}{(4\pi)^2} \int_{S^2} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} d\Omega \right]. \quad (\text{C.4})$$

Um ihre Richtigkeit zu testen, berechnen wir

$$\begin{aligned}
& \int_{S^2} D^{\circ-1}(\Omega, \Omega'') D^{\circ}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = \\
& = \int_{S^2} \frac{\delta(\Omega|\Omega'')}{\rho^{(1)}(\Omega'')} [\rho^{(1)}(\Omega'') \delta(\Omega''|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega'') \rho^{(1)}(\Omega')] d\Omega'' \\
& - \int_{S^2} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} [\rho^{(1)}(\Omega'') \delta(\Omega''|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega'') \rho^{(1)}(\Omega')] d\Omega'' \\
& - \int_{S^2} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega'')} [\rho^{(1)}(\Omega'') \delta(\Omega''|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega'') \rho^{(1)}(\Omega')] d\Omega'' \\
& + \int_{S^2} \left[\frac{1}{(4\pi)^2} \int_{S^2} \frac{1}{\rho^{(1)}(\Omega)} d\Omega \right] [\rho^{(1)}(\Omega'') \delta(\Omega''|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega'') \rho^{(1)}(\Omega')] d\Omega''. \quad (C.5)
\end{aligned}$$

Wegen der Normierung von $\rho^{(1)}(\Omega)$ verschwinden die Ω'' -Integrale in der zweiten und vierten Zeile der rechten Seite. Aus der ersten Zeile wird im Integral $\delta(\Omega|\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega')$, aus der dritten $-\frac{1}{4\pi} + \rho^{(1)}(\Omega')$. Damit haben wir

$$\int_{S^2} D^{\circ-1}(\Omega, \Omega'') D^{\circ}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = \delta(\Omega|\Omega') - \frac{1}{4\pi} = \delta^{\circ}(\Omega|\Omega') = R(\Omega, \Omega'), \quad (C.6)$$

mit $R(\Omega, \Omega')$ aus (2.28). Das ist das korrekte Ergebnis, da $R(\Omega, \Omega')$ der Einsoperator auf dem Raum der Funktionen $f^{\circ}(\Omega)$ ohne Konstantanteil auf S^2 ist.

C.2 Matrixelemente und Invertierbarkeit von $J(\Omega, \Omega')$

Die Matrix \mathbf{J} hat die Elemente $J_{\lambda\lambda'} = \frac{4\pi}{N} \langle j_{\lambda}^*(\mathbf{q}) j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle$, mit $j_{\lambda}(\mathbf{q})$ wie in (4.2). Die \mathbf{q} -Unabhängigkeit von $\mathbf{J} \equiv \mathbf{J}(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{J}_{nn}$ haben wir damit schon vorweggenommen. Wir rechnen der Einfachheit halber im Gitterraum. Dort ist

$$\begin{aligned}
J_{nn',\lambda\lambda'} & = 4\pi i^{l'-l} \langle [\boldsymbol{\omega}_n \cdot \mathbf{L}_n Y_{\lambda}(\Omega_n)]^* [\boldsymbol{\omega}_{n'} \cdot \mathbf{L}_{n'} Y_{\lambda'}(\Omega_{n'})] \rangle \\
& = 4\pi i^{l'-l} \langle \underbrace{[\boldsymbol{\omega}'_n \cdot \mathbf{L}'_n Y_{\lambda}(\Omega_n)]^* [\boldsymbol{\omega}'_{n'} \cdot \mathbf{L}'_{n'} Y_{\lambda'}(\Omega_{n'})]}_{\otimes} \rangle. \quad (C.7)
\end{aligned}$$

$\boldsymbol{\omega}'_n = (\omega_{x',n}, \omega_{y',n}, \omega_{z',n})^T$ und $\mathbf{L}'_n = (L_{x',n}, L_{y',n}, L_{z',n})^T$ sind Vektoren mit Komponenten bezüglich des Hauptachsensystems von Teilchen n . Die Hauptachsen-Drehimpulsoperatoren

$L_{x',n}, L_{y',n}, L_{z',n}$ gehen aus den Laborkomponenten $L_{x,n}, L_{y,n}, L_{z,n}$ durch einfache Ersetzung der Winkel θ_n und ϕ_n in den Vorfaktoren und Ableitungen durch die Hauptachsenwinkel θ'_n und ϕ'_n hervor. Unter $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$ verstehen wir die Darstellung $\mathbf{u} \cdot \mathbf{v} = \sum_{\alpha=X,Y,Z} u_\alpha v_\alpha$ des Skalarprodukts in einem kartesischen Koordinatensystem X, Y, Z . Diese ist forminvariant unter orthogonalen Koordinatentransformationen. Daher ist die Umformung in (C.7) so einfach möglich. In den Hauptachsensystemen der Teilchen sind ihre Trägheitstensoren $\mathbf{I}(\Omega_n)$ von den Orientierungen unabhängig und überdies diagonal, i.e. $I_{\alpha\alpha'}(\Omega_n) \equiv I_{\alpha\alpha'} = \delta_{\alpha\alpha'} I_\alpha$, $\alpha, \alpha' \in \{x', y', z'\}$. Damit schreibt sich der kinetische Anteil in der Hamiltonfunktion (2.1) besonders einfach (siehe unten). Ist die z' -Achse parallel zur Symmetrieachse der Teilchen, so ist $I_{x'} = I_{y'} = I$. Wichtig ist, dass es keine Abhängigkeiten von den Winkeln ϕ'_n gibt, da die Invarianz unter $\chi_n \equiv \phi'_n \longrightarrow \phi'_n + \Delta\phi'_n = \chi_n + \Delta\chi_n$ gerade die Axialsymmetrie der Teilchen bedeutet. Somit bildet der Operator $L_{z',n} = -i \frac{\partial}{\partial \phi'_n}$ alle Funktionen auf 0 ab.

In Hauptachsenform haben wir nun

$$J_{nn',\lambda\lambda'} = 4\pi i^{l'-l} \times \frac{\int \otimes \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] \exp[-\frac{\beta}{2} \sum_k \{(J_{x',k}^2 + J_{y',k}^2)/I + J_{z',k}^2/I_{z'}\}] dJ_{x'}^N dJ_{y'}^N d\Omega^N}{\int \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N \int \exp[-\frac{\beta}{2} \sum_k \{(J_{x',k}^2 + J_{y',k}^2)/I + J_{z',k}^2/I_{z'}\}] dJ_{x'}^N dJ_{y'}^N}. \quad (\text{C.8})$$

Wegen Faktorisierung kürzen sich die kinetischen Integrale in Zähler und Nenner bis auf die zu $k = n$ und $k = n'$ weg. Die mit $J_{z',n} = \text{const}$ (\longrightarrow Kap. 2) assoziierten Anteile der Exponentialfunktionen fallen für alle k weg. Als nächstes bemerken wir mit $\omega_{\alpha,n} = \frac{J_{\alpha,n}}{I_\alpha}$, $\alpha \in \{x', y', z'\}$, dass für $n \neq n'$ Integrale der Art $\int_{-\infty}^{\infty} s \exp(-s^2) ds$, $s \in \{J_{x',j}, J_{y',j}\}$, entstehen, welche wegen der negativen Parität des Integranden verschwinden. Somit bekommen wir ein Kronecker-Symbol $\delta_{nn'}$:

$$J_{nn',\lambda\lambda'} = \delta_{nn'} 4\pi i^{l'-l} \frac{\int \otimes \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] \exp[-\frac{\beta}{2I}(J_{x',n}^2 + J_{y',n}^2)] dJ_{x',n} dJ_{y',n} d\Omega^N}{\int \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N \int \exp[-\frac{\beta}{2I}(J_{x',n}^2 + J_{y',n}^2)] dJ_{x',n} dJ_{y',n}}. \quad (\text{C.9})$$

Hierin haben auch die zu Produkten $\omega_{\alpha,n} \omega_{\alpha',n}$ mit $\alpha, \alpha' \in \{x', y', z'\}$, $\alpha \neq \alpha'$ gehörenden Integranden, welche bei der Ausmultiplikation der Skalarprodukte in \otimes entstehen, negative Parität und verschwinden. Somit bleibt

$$J_{nn',\lambda\lambda'} = \delta_{nn'} 4\pi i^{l'-l} \times \frac{\int [\sum_\alpha \omega_{\alpha,n}^2 (L_{\alpha,n} Y_\lambda(\Omega_n))^* (L_{\alpha,n} Y_{\lambda'}(\Omega_n))] \exp[\dots] \exp[\dots] dJ_{x',n} dJ_{y',n} d\Omega^N}{\int \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N \int \exp[-\frac{\beta}{2I}(J_{x',n}^2 + J_{y',n}^2)] dJ_{x',n} dJ_{y',n}}. \quad (\text{C.10})$$

Hierin ist wieder $\alpha \in \{x', y', z'\}$. Nun kann man $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-a^2 x^2) dx = \sqrt{\pi}/(2a^3)$ sowie $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx = \sqrt{\pi}/a$ und damit $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-a^2 x^2) dx / \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a^2 x^2) dx =$

$\frac{1}{2a^2}$ benutzen, um die restlichen kinetischen Variablen auszuintegrieren. Der Summand zu $\alpha = z'$ enthält keine Integrationsvariable – er verschwindet wegen $L_{z',n} Y_\lambda(\Omega_n) = -i \frac{\partial}{\partial \chi_n} Y_\lambda(\Omega_n) \equiv 0$. Formal können wir $J_{z',n} = I_{z'} \sqrt{kT/I}$ annehmen. Dann ist der Vorfaktor vor dem $L_{z',n}$ -Operator derselbe wie der, der bei $L_{x',n}$ und $L_{y',n}$ nach der Integration über $J_{x',n}$ und $J_{y',n}$ zu stehen kommt:

$$\begin{aligned}
J_{nn',\lambda\lambda'} &= \delta_{nn'} 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} \frac{\int (\mathbf{L}'_n Y_\lambda(\Omega_n))^* \cdot (\mathbf{L}'_n Y_{\lambda'}(\Omega_n)) \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N}{\int \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N} \\
&= \delta_{nn'} 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} \frac{\int (\mathbf{L}_n Y_\lambda(\Omega_n))^* \cdot (\mathbf{L}_n Y_{\lambda'}(\Omega_n)) \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N}{\int \exp[-\beta V(\{\Omega_j\})] d\Omega^N} \\
&= \delta_{nn'} 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) (\mathbf{L}_\Omega Y_\lambda(\Omega))^* \cdot (\mathbf{L}_\Omega Y_{\lambda'}(\Omega)) d\Omega. \tag{C.11}
\end{aligned}$$

Hier bedeutet der untere Index Ω Differenziation bezüglich der Winkel (θ, ϕ) .

Die Wirkung der Drehimpulsoperatoren ist

$$\begin{aligned}
L_x Y_{lm} &= \frac{1}{2} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l,m+1} + \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l,m-1} \right], \\
L_y Y_{lm} &= \frac{1}{2i} \left[\sqrt{l(l+1) - m(m+1)} Y_{l,m+1} - \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} Y_{l,m-1} \right], \\
L_z Y_{lm} &= m Y_{lm}, \tag{C.12}
\end{aligned}$$

mit $L_x = \frac{1}{2}(L^+ + L^-)$ und $L_y = \frac{1}{2i}(L^+ - L^-)$, wobei L^+ , L^- die Leiteroperatoren sind. Wendet man das mit $J_{\lambda\lambda'} \equiv J_{nn',\lambda\lambda'}$ auf (C.11) an, erhält man die Matrixelemente

$$\begin{aligned}
J_{\lambda\lambda'} &= 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} \left[mm' \langle Y_{lm}^* Y_{l'm'} \rangle \right. \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} \langle Y_{l,m+1}^* Y_{l',m'+1} \rangle \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} \langle Y_{l,m-1}^* Y_{l',m'-1} \rangle \right] \\
&= \frac{kT}{I} \left[mm' d_{lm,l'm'} \right. \\
&\quad + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} d_{l,m+1,l',m'+1} \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} d_{l,m-1,l',m'-1} \right]. \tag{C.13}
\end{aligned}$$

Hieran erkennt man, dass \mathbf{J} aus den Matrixelementen von \mathbf{d} (2.29) aufgebaut werden kann und daher nichts prinzipiell Neues beinhaltet. Lediglich enthält \mathbf{J} eine andere Anisotropie als \mathbf{d} , die der OSD. Man sieht auch direkt, dass diese Matrixelemente für $\lambda = (00)$ und/oder $\lambda' = (00)$ verschwinden, da jede Ableitung der konstanten Funktion $Y_{00}(\Omega) = (4\pi)^{-1/2}$ verschwindet, womit Matrix und assoziierte Winkelfunktion von der Form \mathbf{J}° bzw. $J^\circ(\Omega, \Omega')$ sind. Man kann nun in (C.13) noch $Y_{lm}^*(\Omega) = (-1)^m Y_{l-m}(\Omega)$ und die Clebsch-Gordan-Kopplung [47] benutzen. Damit bekommt man

$$\begin{aligned}
J_{\lambda\lambda'} &= 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} (-1)^m \sum_{\lambda''} \left[mm' C(l'l'', -mm'm'') \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'+1)} C(l'l'', -m-1, m'+1, m'') \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l'(l'+1) - m'(m'-1)} C(l'l'', -m+1, m'-1, m'') \right] \times \\
&\quad \times c(l'l'') \langle Y_{\lambda''} \rangle \\
&= 4\pi \frac{kT}{I} i^{l'-l} (-1)^{m+1} \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1)} \sqrt{l'(l'+1)} \sum_{\lambda''} \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2l''+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\quad \times [C(l'l'', 1-10) + C(l'l'', -110)] C(l'l'', -mm'm'') \langle Y_{\lambda''} \rangle. \tag{C.14}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde (B.9) angewendet. Die Zahlen $c(l'l'')$ sind in (B.2) definiert. Im Falle einer isotropen Verteilung der Orientierungen auf S^2 ist $\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{4\pi}$ und $\langle Y_{l''m''} \rangle = (4\pi)^{-1/2} \delta_{l0} \delta_{m0}$. Mit $C(l'l'0, mm', 0) = (-1)^{l+m} (2l+1)^{-1/2} \delta_{l'l'} \delta_{m-m'}$ [47] wird dann $J_{\lambda\lambda'} = \frac{kT}{I} l(l+1) \delta_{ll'} \delta_{mm'}$, das nach [13] mit unserer davon abweichenden Konvention der Vorfaktoren zu erwartende Ergebnis.

Zum Schluss dieses Teils wollen wir als Beispiel zeigen, wie der $(l = l' = 2)$ -Block von \mathbf{J} aussieht, wenn \mathbf{d} kubische O_h -Symmetrie hat (siehe (A.4a)):

$$\mathbf{d}_{22} = \begin{pmatrix} b & 0 & 0 & 0 & b-c \\ 0 & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2b-c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c & 0 \\ b-c & 0 & 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \tag{C.15}$$

$b, c \in \mathbb{R}$. Die Einträge auf der Hauptdiagonalen sind in der Größenordnung von 1. Im isotropen Spezialfall gilt $d_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}$. Mit (C.13) ist im allgemeinen Fall

$$\mathbf{J}_{22} = \frac{kT}{I} \begin{pmatrix} 4b+2c & 0 & 0 & 0 & -4(b-c) \\ 0 & 8b-2c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8b-2c & 0 \\ -4(b-c) & 0 & 0 & 0 & 4b+2c \end{pmatrix}. \tag{C.16}$$

Dieser Block trägt ebenfalls wieder die kubische Symmetrie, wie (C.15). Die Hauptdiagonalelemente $J_{\lambda\lambda}$ haben die Größenordnung $l(l+1)$.

Kommen wir zur Invertierbarkeit von $J(\Omega, \Omega')$. Die Matrixelemente von $J(\Omega, \Omega')$ sind

$$J_{\lambda\lambda'} = i^{l'-l} \iint_{S^2 S^2} J(\Omega, \Omega') Y_{\lambda}^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega') d\Omega d\Omega'. \quad (\text{C.17})$$

Vergleicht man das mit (C.11), letzter Teil, so erkennt man durch zweifache partielle Integration², dass die Funktion $J(\Omega, \Omega')$ durch

$$J(\Omega, \Omega') = 4\pi \frac{kT}{I} \mathbf{L}_{\Omega}^* \cdot \mathbf{L}_{\Omega'} [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega')] = -4\pi \frac{kT}{I} \mathbf{L}_{\Omega} \cdot \mathbf{L}_{\Omega'} [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega')] \quad (\text{C.18})$$

gegeben ist. Hiermit suchen wir die Funktionen, die (C.2) erfüllen. Das führt zu

$$\iint_{S^2 S^2} (\mathbf{L}_{\Omega} f(\Omega))^* \rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega') (\mathbf{L}_{\Omega'} f(\Omega')) d\Omega d\Omega' = \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) \underbrace{|\mathbf{L}_{\Omega} f(\Omega)|^2}_{\geq 0} d\Omega \stackrel{!}{=} 0. \quad (\text{C.19})$$

Wegen $\rho^{(1)}(\Omega) > 0$ kann diese Bedingung nur erfüllt sein, wenn $|\mathbf{L}_{\Omega} f(\Omega)|^2 = 0$ ist, was wiederum nur für $f(\Omega) = \text{const}$ gelten kann. Dass konstante Funktionen aber zum Eigenwert 0 von $J(\Omega, \Omega')$ gehören, wissen wir bereits aufgrund der speziellen Form der Matrix zu $J(\Omega, \Omega')$, i.e. \mathbf{J}° mit trivialer erster Zeile und Spalte. Hiermit ist nun also auch die Existenz einer inversen Matrix zu \mathbf{J}° gesichert. Ihre Definitionsgleichung ist in abgekürzter Notation

$$\mathbf{J}^{\circ^{-1}} \mathbf{J}^{\circ} = \mathbf{R}^{\circ}. \quad (\text{C.20})$$

Auf S^2 ist $\mathbf{R}^{\circ} = \mathbf{1}^{\circ}$, d.h. die Einsmatrix im Block $l, l' > 0$.

Mit der Transformationsmatrix $T_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \sqrt{l(l+1)}$ für $l, l' > 0$ und $T_{\lambda\lambda'} = 0$, sonst, kann man (C.20) durch Multiplikation von links mit \mathbf{T}° und von rechts mit $\mathbf{T}^{\circ^{-1}}$ umformen:

$$\underbrace{\mathbf{T}^{\circ} \mathbf{J}^{\circ^{-1}} \mathbf{T}^{\circ}} \underbrace{\mathbf{T}^{\circ^{-1}} \mathbf{J}^{\circ} \mathbf{T}^{\circ^{-1}}} = \mathbf{R}^{\circ}. \quad (\text{C.21})$$

Hier entsprechen die markierten Matrizenprodukte den tensoriellen OSD-OSD-Korrelatoren, die man erhält, wenn man die OSD wie in [13] definiert. Der Unterschied besteht in einem zusätzlichen Faktor $\sqrt{l(l+1)}^{-1}$ im Vergleich zu (4.2). Das entspricht bei der Winkelfunktion (C.18) der Anwendung der Operatoren $(\mathbf{L}_{\Omega} \cdot \mathbf{L}_{\Omega})^{-1/2}$ und $(\mathbf{L}_{\Omega'} \cdot \mathbf{L}_{\Omega'})^{-1/2}$ von links, mit $\mathbf{L}_{\Omega} \cdot \mathbf{L}_{\Omega} Y_{lm} = l(l+1) Y_{lm}$. Ihre Wirkung kann jedoch nicht mehr so leicht mit Ableitungen $\frac{\partial}{\partial\theta}, \frac{\partial}{\partial\theta'}, \frac{\partial}{\partial\phi}, \frac{\partial}{\partial\phi'}$ geschrieben werden wie die von \mathbf{L}_{Ω} und $\mathbf{L}_{\Omega'}$ in (C.18), so dass man entwickeln muss. Somit scheint gesichert, dass die Winkelfunktion zu $\mathbf{T}^{\circ^{-1}} \mathbf{J}^{\circ} \mathbf{T}^{\circ^{-1}}$ nicht geschlossen mit Ableitungen wie in (C.18), sondern nur als Reihe gemäß (2.3b) darstellbar ist – ein Punkt, der gegen die Hinzunahme der Faktoren $\sqrt{l(l+1)}^{-1}$ in die OSD spricht. Immerhin garantiert die Überlegung, die zu (C.21) führt, auch für $\mathbf{T}^{\circ^{-1}} \mathbf{J}^{\circ} \mathbf{T}^{\circ^{-1}}$ und die assoziierte Winkelfunktion Invertierbarkeit.

²Man beachte, dass partielle Integrationen auf S^2 ausschließlich Integralterme miteinander verknüpfen, da der dritte auftretende Term periodisch ist und seine Grenzen gerade den periodischen Abstand haben, womit er wegfällt. Das wird gewöhnlich als „Überwälzen“ bezeichnet. Im Fall $K \subset S^2$ ist es sehr aufwändig zu prüfen, ob der dritte Term ebenfalls wegfällt. Hier werden wir deshalb andere Argumente anbringen (siehe letzter Teil dieses Unterkapitels).

Die Funktion $J(\Omega, \Omega')$ für $K \subset S^2$

Die Theorie für $K \subset S^2$ wird im Anhang F genauer erläutert. Hier hält $J(\Omega, \Omega')$ eine Überraschung bereit, wie wir gleich sehen werden. Wir sind uns nicht sicher, ob ein Überwälzen der Drehimpulsoperatoren wie auf S^2 auch auf K noch möglich ist. Man braucht diesen Prozess jedoch gar nicht, wenn man den Fall S^2 schon behandelt hat:

- Wie die Funktionen $d(\Omega, \Omega')$ und $D(\Omega, \Omega')$ bleibt auch $J(\Omega, \Omega')$ nach (C.18) bei $K \subset S^2$ auf ganz S^2 wohldefiniert, und wie die beiden anderen Funktionen verschwindet $J(\Omega, \Omega')$, wenn Ω und/oder Ω' aus \bar{K} gewählt wird. Man sieht das, wenn man $\mathbf{L}_\Omega \cdot \mathbf{L}_{\Omega'} [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega')]$ nach der Produktregel zu $\rho^{(1)}(\Omega) \mathbf{L}_\Omega \cdot \mathbf{L}_{\Omega'} \delta(\Omega|\Omega') + \mathbf{L}_{\Omega'} \delta(\Omega|\Omega') \cdot \mathbf{L}_\Omega \rho^{(1)}(\Omega)$ umschreibt. Ist $\Omega \in \bar{K}$, verschwindet $\rho^{(1)}(\Omega)$, aber auch $\mathbf{L}_\Omega \rho^{(1)}(\Omega)$.
- Auch bei $K \subset S^2$ gilt $\int_{S^2} J(\Omega, \Omega') d\Omega = \int_{S^2} J(\Omega, \Omega') d\Omega' = 0$. Um das zu zeigen, darf partielle Integration mit Überwälzen benutzt werden, da es ja um Integrale über S^2 geht. Da jedoch $J(\Omega, \Omega')$ auf \bar{K} verschwindet, folgern wir, dass diese Integrale auch über K anstatt S^2 verschwinden, $J(\Omega, \Omega')$ also von der Form $J^{K,\circ}(\Omega, \Omega')$ ist.
- Genauso können wir die Auswertung von (C.2) anstatt für $K \subset S^2$ auf S^2 machen. Sie liefert, dass alle Funktionen mit Träger \bar{K} und konstante Funktionen auf K Eigenfunktionen zum Eigenwert 0 sind. Damit ist die auf $K \times K$ eingeschränkte Funktion $J(\Omega, \Omega')$ für alle Funktionen, die auf K keinen Konstantanteil haben, invertierbar, da diese aus Eigenfunktionen mit Eigenwerten $\neq 0$ aufgebaut werden können. Das garantiert mit $\mathbf{R}^{K,\circ}$ aus (F.3) die Existenz einer Inversen der Form

$$\mathbf{J}^{K,\circ^{-1}} \mathbf{J}^{K,\circ} = \mathbf{R}^{K,\circ}. \quad (\text{C.22})$$

- Diese Gleichung kann nicht wie (C.20) transformiert werden. Die Matrix $\mathbf{R}^{K,\circ}$ wird durch die Anwendung von \mathbf{T}° von der einen und $\mathbf{T}^{\circ^{-1}}$ von der anderen Seite nicht reproduziert. Daher besitzt die OSD-OSD-Korrelation mit den nach [13] definierten OSD auf dem Gitter bei $K \subset S^2$ *keine* Inverse. Deshalb haben wir uns in dieser Arbeit entschlossen, die OSD nach (4.2) zu definieren, was die Existenz einer Inversen auch auf K garantiert.

Was endgültig der Grund dafür ist, dass die OSD-OSD-Korrelationen nach [13] für das Gittersystem mit eingeschränkten Orientierungen nicht invertierbar sind, ist unklar. Auch bei $K \subset S^2$ ist die zur Matrix $\mathbf{T}^{\circ^{-1}} \mathbf{J}^{K,\circ} \mathbf{T}^\circ$ gehörende Winkelfunktion vermutlich nicht geschlossen darstellbar. Es könnte sein, dass die Reskalierung der einzelnen KFF in der Entwicklung von $\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega')$ mit $\sqrt{l(l+1)}^{-1}$ zu einem Ausdruck führt, der nicht mehr verschwindet, wenn Ω und/oder Ω' aus \bar{K} gewählt wird. Auf S^2 gibt es diese Bedingung des exakten Verschwindens nicht, nur die der positiven Definitheit von $\rho^{(1)}(\Omega)$.

Anhang D

Berechnung der vollen Korrelationsfunktionen

D.1 Die volle totale Korrelationsfunktion aus ihrem physikalischen Anteil

In diesem Abschnitt geht es darum, aus ihrem physikalischen Anteil $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ für $n \neq n'$ die totale Korrelationsfunktion $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ zu berechnen. Dabei kommt man ohne Zuhilfenahme der PY-Näherung aus. Die Beziehungen (2.16) reichen aus.

Zunächst erhält man aus $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') = \iint_{S^2 S^2} R(\Omega, \Omega'') h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') R(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega'''$, wobei der Projektor $R(\Omega, \Omega')$ in (2.28) definiert ist, den Zusammenhang

$$h_{nn'}(\Omega, \Omega') = h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') + \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' + \frac{1}{4\pi} \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega''') d\Omega''' - \frac{1}{(4\pi)^2} \iint_{S^2 S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') d\Omega'' d\Omega'''. \quad (\text{D.1})$$

Nehmen wir nun das Doppelintegral $\iint_{S^2 S^2} \rho^{(1)}(\Omega) \cdots \rho^{(1)}(\Omega') d\Omega d\Omega'$ auf beiden Seiten von (D.1), so erhalten wir unter Ausnutzung von (2.16) und der Normierung von $\rho^{(1)}(\Omega)$

$$\frac{1}{(4\pi)^2} \iint_{S^2 S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') d\Omega'' d\Omega''' = \iint_{S^2 S^2} \rho^{(1)}(\Omega) h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega') d\Omega d\Omega'. \quad (\text{D.2})$$

Die Anwendung nur von $\int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega') d\Omega'$ auf (D.1) ergibt

$$\frac{1}{4\pi} \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega''') d\Omega''' = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint_{S^2 S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') d\Omega'' d\Omega''' - \int_{S^2} h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega') d\Omega d\Omega'. \quad (\text{D.3})$$

Dann muss $\int_K \rho^{(1)}(\Omega) \cdots d\Omega$ angewendet werden, um eine zweite Beziehung dieser Art zu bekommen. Wir können nun (D.3) und die analoge zweite Beziehung benutzen, um zunächst die Terme $\frac{1}{4\pi} \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega') d\Omega''$ und $\frac{1}{4\pi} \int_{S^2} h_{nn'}(\Omega, \Omega''') d\Omega'''$ aus (D.1) zu eliminieren. Anschließend wird $\frac{1}{(4\pi)^2} \iint_{S^2 S^2} h_{nn'}(\Omega'', \Omega''') d\Omega'' d\Omega'''$ nach (D.2) ersetzt:

$$\begin{aligned} h_{nn'}(\Omega, \Omega') &= h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') - \int_{S^2} h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega''') \rho^{(1)}(\Omega''') d\Omega''' - \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega'') h_{nn'}^\circ(\Omega'', \Omega') d\Omega'' \\ &+ \iint_{S^2 S^2} \rho^{(1)}(\Omega'') h_{nn'}^\circ(\Omega'', \Omega''') \rho^{(1)}(\Omega''') d\Omega'' d\Omega''' \end{aligned} \quad (\text{D.4a})$$

führt. Gleichung (D.4a) zeigt, dass $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ durch den physikalischen Anteil $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ festgelegt ist. Insbesondere erfüllt das so berechnete $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ die Eigenschaften (2.16). Die Eindeutigkeit folgt aus folgender Überlegung: Sei $\tilde{h}_{nn'}(\Omega, \Omega')$ eine zweite Funktion, die nach Anwendung von $R(\Omega, \Omega')$ von links und rechts zur selben Funktion $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ führt wie $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$. Dann ist mit den Symmetrien aus Kap. 2.4 $\tilde{h}_{nn'}(\Omega, \Omega') = h_{nn'}(\Omega, \Omega') + \hat{h}_{nn'}(\Omega) + \hat{h}_{n'n}(\Omega') - \frac{1}{2}(\bar{h}_{nn'} + \bar{h}_{n'n})$ mit einer beliebigen, reellen, von zwei Gitterplätzen abhängigen und mit den Punktsymmetrien verträglichen Funktion $\hat{h}_{nn'}(\Omega)$ und der reellen Konstanten $\bar{h}_{nn'} = \bar{h}_{n'n}$, die ebenfalls die Punktsymmetrien erfüllt¹. Setzen wir nun $\tilde{h}_{nn'}(\Omega, \Omega')$ in (2.16) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) \left[h_{nn'}(\Omega, \Omega') + \hat{h}_{nn'}(\Omega) + \hat{h}_{n'n}(\Omega') - \frac{1}{2}(\hat{h}_{nn'} + \hat{h}_{n'n}) \right] d\Omega \\ = \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega) \hat{h}_{nn'}(\Omega) d\Omega + \hat{h}_{n'n}(\Omega') - \frac{1}{2}(\bar{h}_{nn'} + \bar{h}_{n'n}) \stackrel{!}{=} 0. \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Gleichung (D.5) besagt, dass $\hat{h}_{n'n}(\Omega') = \text{const}$ sein muss. Dasselbe folgt umgekehrt auch für $\hat{h}_{nn'}(\Omega)$. Damit ist $\tilde{h}_{nn'}(\Omega, \Omega') = h_{nn'}(\Omega, \Omega') - \frac{1}{2}(\hat{h}'_{nn'} + \bar{h}'_{n'n})$ mit einer neuen Konstanten $\bar{h}'_{nn'} = \bar{h}'_{n'n}$. Geht man damit nochmals in (2.16), so erkennt man, dass $\bar{h}'_{nn'} \equiv 0$ sein muss.

Für die PY-Näherung (3.9) braucht man neben der tensoriellen Mayer f -Funktion die Matrixelemente $g_{nn', \lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} + h_{nn', \lambda\lambda'}$. Einen Ausdruck für $h_{nn', \lambda\lambda'}$ gewinnt man, indem man zunächst (D.4a) unter Benutzung von $d(\Omega, \Omega') = 4\pi \delta(\Omega|\Omega') \rho^{(1)}(\Omega)$ (2.29) erweitert:

$$\begin{aligned} h_{nn'}(\Omega, \Omega') &= h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') \\ &- \frac{1}{4\pi} \iint_{S^2 S^2} h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega''''') d(\Omega''''', \Omega''''') d\Omega'''''' d\Omega'''''' - \frac{1}{4\pi} \iint_{S^2 S^2} d(\Omega'', \Omega''') h_{nn'}^\circ(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega''' \\ &+ \frac{1}{(4\pi)^2} \iiint_{S^2 S^2 S^2} d(\Omega'', \Omega''') h_{nn'}^\circ(\Omega''', \Omega''''') d(\Omega''''', \Omega''''') d\Omega'' d\Omega''' d\Omega'''''' d\Omega'''''''. \end{aligned} \quad (\text{D.4b})$$

¹Hier wurde von Gleichung (D.1) Gebrauch gemacht, welche für allgemeine Funktionen $F(\Omega, \Omega')$ besagt, dass sich die zugehörige Funktion $F^\circ(\Omega, \Omega')$ ohne Konstantanteile höchstens durch die Summe einer Funktion in Ω , einer in Ω' und einer Konstanten von $F(\Omega, \Omega')$ unterscheidet.

In dieser Form kann man die Darstellung mit Matrixelementen nun leicht ablesen. Dazu muss man bedenken, dass eine integrierte „innere“ Winkelvariable wie Ω''' beim ersten Integral von (D.4b) zu einer unendlichen Summe z.B. über λ'' bei den Matrixelementen führt. Weiter hängt dieses erste Integral nicht von Ω' ab, was bei der Ω' -Integration nach (2.3a) zu einem Faktor $\sqrt{4\pi} \delta_{\lambda',00}$ führt. Zusammen mit dem Vorfaktor $\frac{1}{4\pi}$ verbleibt $(4\pi)^{-1/2} \delta_{\lambda',00} \cdot (4\pi)^{-1/2}$ liefert zusammen mit der Ω''' - und Ω'''' -Integration $d_{\lambda'',00}$, wonach kein Vorfaktor mehr übrig ist. Insgesamt erhält man so

$$\begin{aligned} h_{nn',\lambda\lambda'} &= h_{nn',\lambda\lambda'}^\circ - h_{nn',\lambda\lambda'}^\circ d_{\lambda'',00} \delta_{\lambda',00} - \delta_{\lambda,00} d_{00,\lambda''} h_{nn',\lambda''\lambda'}^\circ \\ &\quad + \delta_{\lambda,00} d_{00,\lambda''} h_{nn',\lambda''\lambda'''}^\circ d_{\lambda''',00} \delta_{\lambda',00} \\ &= (\delta_{\lambda\lambda''} - \delta_{\lambda,00} d_{00,\lambda''}) h_{nn',\lambda''\lambda'''}^\circ (\delta_{\lambda'''\lambda'} - \delta_{00,\lambda'} d_{\lambda''',00}) . \end{aligned} \quad (\text{D.4c})$$

Die Gleichungen für die Theorie auf $K \subset S^2$

Wie in Kap. 2.1 erläutert, muss man eigentlich für UHT, die nicht alle Orientierungen einnehmen können und für die somit $K \subset S^2$ gilt, eine eigene Theorie benutzen, die mit Raumwinkeln aus K auskommt. Man kommt für praktische Zwecke jedoch auch ohne die auf K eingeschränkten Gleichungen aus, da die physikalisch relevanten Strukturfaktoren auch durch den Grenzübergang von weichen Teilchen zu UHT gewonnen werden können. Dieser ist z.B. bei den OZ/PY-Strukturfaktoren schon durchgeführt, wenn man mit UHT auf S^2 rechnet, auch wenn in Wirklichkeit $K \subset S^2$ gelten sollte. Das wird bei der numerischen Lösung der OZ/PY-Gleichungen in Kap. 3 benutzt und im Anhang F genauer erläutert.

Die Theorie für $K \subset S^2$ ist mathematisch so interessant, dass wir im Anhang F tiefer darauf eingehen wollen und hier zunächst die auf K eingeschränkten Gleichungen dieses Kapitels angeben. Die zur K -Theorie gehörenden Funktionen werden mit einem hochgestellten K markiert. Die Matrixelemente $F_{nn',\lambda\lambda'}^K$ sind nicht mehr wie in (2.3a) als Integrale über S^2 , sondern nur noch über K definiert. Die Bedingungen (2.16) bleiben bestehen, doch als Integrale über K . Durch das Fehlen der Integralteile über $\bar{K} = S^2 \setminus K$ geht wegen $\rho^{(1)}(\Omega) = 0 \iff \Omega \in \bar{K}$ keine Information verloren. Wenn man nun noch anstatt des Projektors $R(\Omega, \Omega')$ den analogen Projektor $R^K(\Omega, \Omega')$ für K benutzt, der Konstantanteile auf K herausprojiziert (siehe (F.3)), erhält man anstatt (D.1)

$$\begin{aligned} h_{nn'}^K(\Omega, \Omega') &= h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega') + \frac{1}{K} \int_K h_{nn'}^K(\Omega'', \Omega') d\Omega'' + \frac{1}{K} \int_K h_{nn'}^K(\Omega, \Omega''') d\Omega''' \\ &\quad - \frac{1}{K^2} \iint_{KK} h_{nn'}^K(\Omega'', \Omega''') d\Omega'' d\Omega''' , \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

wobei das Symbol K in Gleichungen neben dem Namen des Gebietes K gleichzeitig die Bedeutung des Flächeninhalts von K hat. K,\circ bedeutet, dass eine Funktion keine Konstantenteile bezüglich K hat. Man kann nun alle Rechenschritte von vorher für K wiederholen

und gelangt dann anstatt zu (D.4a) zu

$$\begin{aligned}
h_{nn'}^K(\Omega, \Omega') &= h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega') - \int_K h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega''') \rho^{(1)}(\Omega''') d\Omega''' - \int_K \rho^{(1)}(\Omega'') h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega'', \Omega') d\Omega'' \\
&+ \iint_{KK} \rho^{(1)}(\Omega'') h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega'', \Omega''') \rho^{(1)}(\Omega''') d\Omega'' d\Omega'''. \quad (\text{D.7a})
\end{aligned}$$

Das Einfügen der Funktion $d(\Omega, \Omega')$ wie im Schritt von (D.4a) nach (D.4b) ist ebenfalls ohne Probleme möglich. Man beachte, dass $d(\Omega, \Omega')$ auf \bar{K} (genauer auf $(S^2 \times S^2) \setminus (K \times K)$), also für $\Omega \in \bar{K}$ und/oder $\Omega' \in \bar{K}$) auch für UHT wohldefiniert ist und dort den Wert null annimmt. Bei der Berechnung der Matrixelemente aus der so erhaltenen Gleichung ist alles wie vor, allerdings muss man bei der Integration über Ω und/oder Ω' Acht geben, wenn der Ausdruck nicht vom jeweiligen Winkel abhängt. Dann tauchen Teilintegrale von KFF über K anstatt S^2 auf, und diese sind nicht mehr einfach $\sqrt{4\pi} \delta_{\lambda,00}$. Anstattdessen kann man die Integrale in Kombination mit den immer vorhandenen komplexen Vorfaktoren $i^{l-l'}$ durch die Matrixelemente der ersten Zeile/Spalte des Projektionsoperator $P^K(\Omega, \Omega')$ (siehe (F.1)) ausdrücken, und man bekommt

$$\begin{aligned}
h_{nn',\lambda\lambda'}^K &= h_{nn',\lambda\lambda'}^{K,\circ} - h_{nn',\lambda\lambda'}^{K,\circ} d_{\lambda'',00} P_{00,\lambda'}^K - P_{\lambda,00}^K d_{00,\lambda''} h_{nn',\lambda''\lambda'}^{K,\circ} \\
&+ P_{\lambda,00}^K d_{00,\lambda''} h_{nn',\lambda''\lambda'''}^{K,\circ} d_{\lambda''',00} P_{00,\lambda'} \\
&= (P_{\lambda\lambda''}^K - P_{\lambda,00}^K d_{00,\lambda''}) h_{nn',\lambda''\lambda'''}^{K,\circ} (P_{\lambda'''\lambda'}^K - P_{00,\lambda'}^K d_{\lambda''',00}). \quad (\text{D.7b})
\end{aligned}$$

D.2 Die volle direkte Korrelationsfunktion aus ihrem physikalischen Anteil

Hier soll nun die direkte Korrelationsfunktion $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ für $n \neq n'$ aus dem physikalischen Anteil $c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ berechnet werden. Im Gegensatz zur Herleitung in Anhang D.1 brauchen die Ausführungen dieses Kapitels die PY-Näherung oder einen anderen, zur Debatte stehenden Näherungsausdruck für die direkte Korrelationsfunktion. Es handelt sich im interessantesten Fall, i.e. bei UHT, um einen nicht konstruktiven Beweis, d.h. es wird gezeigt, wie die volle direkte Korrelationsfunktion prinzipiell berechnet werden kann, ohne einen Ausdruck, der $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ als Funktion von $c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ darstellt, explizit angeben zu können, was bei weichen Potentialen im Prinzip möglich ist. Allerdings müssen bei weichen Potentialen, zumindest in der PY-Näherung, zur Berechnung von $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ für ein festes Paar nn' die Werte $c_{n''n'''}^\circ(\Omega, \Omega')$ dieses und aller anderen Paare herangezogen werden, anders als bei der Berechnung von $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$. Das wiederum ist bei UHT nicht notwendig.

- **Weiche Potentiale:**

Nehmen wir zuerst ein weiches Paarpotential für das interessierende Teilchenpaar nn' an, d.h. $v_{nn'}(\Omega, \Omega') < \infty \quad \forall \Omega, \Omega' \in S^2$, und dass man die Funktionen $c_{n''n'''}^\circ(\Omega, \Omega')$ für

alle Paare $n''n'''$ kennt. Dann liefert die OZ-Gleichung z.B. durch Auflösen von (3.11b) nach $\mathbf{h}^\circ(\mathbf{q})$ und anschließende Rücktransformation die Funktion $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$, und mit (D.4a) kann $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ und schließlich $g_{nn'}(\Omega, \Omega') = h_{nn'}(\Omega, \Omega') + 1$ berechnet werden. Nun benutzt man die PY-Näherung (3.8) in der oberen Form, um mit $g_{nn'}(\Omega, \Omega')$ und der bekannten Funktion $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ problemlos durch einfache Multiplikation $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ zu erhalten. Der Weg über die OZ-Gleichung und daher die Kenntnis der physikalischen direkten Korrelationsfunktion für alle $n''n'''$ ist unumgänglich, da die Funktionswerte $g_{nn'}(\Omega, \Omega')$ in der PY-Näherung eine wichtige Rolle spielen, sobald $v_{nn'}(\Omega, \Omega') \neq 0$ und endlich ist. Das steht im Gegensatz zu PY bei harten Teilchen, bei denen entweder $g_{nn'}(\Omega, \Omega') = 0$ ist (Überlapp der Teilchen, $v_{nn'}(\Omega, \Omega') = \infty$) oder die Funktionswerte von $g_{nn'}(\Omega, \Omega')$ unter den Tisch fallen (kein Überlapp, $v_{nn'}(\Omega, \Omega') = 0$).

- **Unendlich harte Teilchen:**

Hier hat die Mayer-Funktion eine Gestalt wie in (3.2). Die Ausführungen dieses Abschnitts sind mit Hinblick auf die in Kap. 3 benutzte Rechenmethode auf S^2 für beliebige UHT, was nach Kap. 2.1 nicht erlaubt ist, wenn $K \subset S^2$ gilt. Dass das dennoch der richtige Weg ist, wird im Anhang F.2 genau begründet. Eine Komplikation entsteht durch folgenden Sachverhalt: Man kann für jedes Teilchenpaar nn' das Gebiet \bar{K} disjunkt zerlegen gemäß $\bar{K} = \bar{K}_{1,nn'} \cup \bar{K}_{2,nn'}$, wobei der Ausschlussbereich $\bar{K}_{1,nn'}$ allein durch das Teilchenpaar auf den Gitterplätzen n und n' zustande kommt und $\bar{K}_{2,nn'}$ erst durch Hinzunahme aller anderen Teilchen auf dem Gitter.

Wichtig ist im Folgenden, dass es keinen Raumwinkel Ω'_0 gibt, zu dem das Paar $(n\Omega, n'\Omega'_0)$ für alle Ω Überlapp hat. Diese Voraussetzung ist im generischen Fall immer dann gewährleistet, wenn wir Ω und Ω'_0 auf K eingrenzen. Andererseits wäre ja $\Omega'_0 \notin K$. Für bestimmte Teilchengeometrien und spezielle Werte $\Omega'_0 \in K$ kann es sogar sein, dass das Teilchenpaar $(n\Omega, n'\Omega'_0)$ für kein $\Omega \in K$ Überlapp aufweist, obwohl die zwei Teilchen prinzipiell wechselwirken². Gemäß dem oben Gesagten könnte man die Raumwinkel Ω, Ω'_0 jeweils sogar aus $K \cup \bar{K}_{2,nn'}$ wählen. Für $\Omega, \Omega' \in K$ verfährt man nun wie folgt.

Es gibt eine Funktion $\Omega_0(\Omega'_0)$, die für jedes $\Omega'_0 \in K$ einen Raumwinkel $\Omega_0 \in K$ liefert, so dass das Teilchenpaar $(n\Omega_0, n'\Omega'_0)$ keinen Überlapp hat. Wir betrachten nur den generischen Fall, bei dem die Gebiete, in denen kein Überlapp vorliegt, im vierdimensionalen Konfigurationsraum der zwei Teilchen bei nn' , aufgespannt durch $(\theta, \phi, \theta', \phi')$, vierdimensionale Objekte sind, und nicht etwa zu Ebenen oder Geraden degenerieren³. Damit kann $\Omega_0(\Omega'_0)$ sogar so gewählt werden, dass auch für alle Raumwinkel $\Omega \in V_0(\Omega_0)$ Überlappfreiheit besteht, mit $V_0(\Omega_0)$ ein Gebiet in K , das Ω_0 als inneren Punkt enthält. Sei nun $c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') = (Rc_{nn'}R)(\Omega, \Omega')$. Dann kann

²Man denke hier z.B. an zwei genügend weit entfernte HER auf einem sc-Gitter, von denen eines bei Ω'_0 eine T-Stellung zur Verbindungslinie einnimmt.

³Wir sind uns keiner Möglichkeit bewusst, wie die Form von harten Teilchen für solch einen Spezialfall sein müsste.

$c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ geschrieben werden als

$$c_{nn'}(\Omega, \Omega') = c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') + \hat{c}_{nn'}(\Omega) + \hat{c}_{n'n}(\Omega') - \frac{1}{2}(\bar{c}_{nn'} + \bar{c}_{n'n}) \quad (\Omega, \Omega' \in S^2). \quad (\text{D.8})$$

Es ist gemäß PY-Näherung $c_{nn'}(\Omega, \Omega') = 0$, wenn $(n\Omega, n'\Omega')$ keinen Überlapp hat. Mit (D.8) hat man also $0 = c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega'_0) + \hat{c}_{nn'}(\Omega) + \hat{c}_{n'n}(\Omega'_0) - \frac{1}{2}(\bar{c}_{nn'} + \bar{c}_{n'n}) \quad \forall \Omega \in V_0(\Omega_0)$, was äquivalent zu $\hat{c}_{nn'}(\Omega) = -c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega'_0) - \hat{c}_{n'n}(\Omega'_0) + \frac{1}{2}(\bar{c}_{nn'} + \bar{c}_{n'n})$ ist, mit $\Omega \in V_0(\Omega_0)$. Das bedeutet, dass $\hat{c}_{nn'}(\Omega)$ auf $V_0(\Omega_0)$ durch $-c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ bis auf eine Konstante bestimmt ist. Wählt man nun endlich viele Ω'_0 , so ist $\hat{c}_{nn'}(\Omega)$ auf K bis auf verschiedene Konstanten festgelegt. Das erlaubt die Berechnung z.B. von $\hat{c}_{nn'}^{K,\circ}(\Omega)$ auf ganz K , i.e. $\hat{c}_{nn'}(\Omega)$ ohne Konstantanteile auf K . Ebenso findet man $\hat{c}_{n'n}^{K,\circ}(\Omega')$, und wir haben

$$c_{nn'}(\Omega, \Omega') = c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega') + \hat{c}_{nn'}^{K,\circ}(\Omega) + \hat{c}_{n'n}^{K,\circ}(\Omega') - \frac{1}{2}(\bar{c}'_{nn'} + \bar{c}'_{n'n}) \quad (\Omega, \Omega' \in K), \quad (\text{D.9})$$

wobei man $\frac{1}{2}(\bar{c}'_{nn'} + \bar{c}'_{n'n})$ erhält, wenn (D.9) bei Winkeln ausgewertet wird, bei denen die Konfiguration $(n\Omega, n'\Omega')$ keinen Überlapp hat. Dann nämlich verschwindet die linke Seite, und rechts ist alles außer $\frac{1}{2}(\bar{c}'_{nn'} + \bar{c}'_{n'n})$ bereits bekannt.

Für die S^2 -Rechnung sollte $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ auch dann aus $c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ berechenbar sein, wenn Ω und/oder Ω' aus \bar{K} stammt. Nach der PY-Näherung ist jedoch $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ unbestimmt, falls das Teilchenpaar $(n\Omega, n'\Omega')$ Überlapp hat, also in jedem Fall dann, wenn $\Omega \in \bar{K}_{1,nn'}$ und/oder $\Omega' \in \bar{K}_{1,nn'}$ ist. Gleichzeitig wird $h_{nn'}(\Omega, \Omega') = -1$. Diese Unbestimmtheit führt dazu, dass man zu einer gegebenen vollen direkten Korrelationsfunktion die Funktion $\tilde{c}_{nn'}(\Omega) + \tilde{c}_{n'n}(\Omega')$ addieren kann, wobei $\tilde{c}_{nn'}(\Omega)$ mit Träger auf $\bar{K}_{1,nn'}$ wie immer den Punktsymmetrien unterliegen muss, sonst jedoch beliebig sein kann, ohne dabei die PY-Näherung bzw. den gegebenen physikalischen Teil $c_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ zu verletzen. Diese Mehrdeutigkeit kann durch die selbstkonsistente OZ/PY-Lösung nicht ausgeräumt werden, da eine zusätzliche Bedingung an $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ wie (2.16) bei der totalen Korrelationsfunktion fehlt. Andererseits kann man einwenden, dass es z.B. bei der Flüssigkeit harter Kugel des Durchmessers d so ist, dass die direkte Korrelationsfunktion für $r < d$ über die OZ-Gleichung eindeutig festliegt. Man bedenke aber, dass hier ein völlig anderer Sachverhalt vorliegt, da auf $\bar{K}_{1,nn'}$ $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ ist, der geschilderte Fall bei harten Kugeln jedoch durch $\rho^{(2)}(r) = 0$ zusammen mit $\rho > 0$ charakterisiert wird. In die Strukturfaktoren gehen nur die Werte auf K ein, welche bei den OZ/PY-Gleichungen von UHT vollkommen von den restlichen Werten entkoppeln (die umgekehrte Aussage gilt nicht!). Daher interessiert uns die Unbestimmtheit nicht weiter.

Bei Teilchen mit unendlich hartem Kern, aber weichen Rändern muss man eine Mischform der beiden in diesem Unterkapitel geschilderten Fälle zur Berechnung der vollen Funktion $c_{nn'}(\Omega, \Omega')$ anwenden.

Anhang E

Mehrfachkorrelationsfunktionen

In diesem Anhang wollen wir Näherungsausdrücke für die Drei- und Vierfachkorrelationsfunktionen, die bei der MCT für UMK in Kap. 4 benötigt werden, bestimmen. Um Einsicht über das prinzipielle Vorgehen bei der Behandlung solcher Funktionen zu gewinnen und einen Vergleich zu haben, geben wir auch die Herleitungen und Ergebnisse für einfache und molekulare Flüssigkeiten an. Wir beginnen zunächst ganz einfach mit den Mittelwerten der mikroskopischen Dichten und Korrelationen von zwei Dichtefluktuationen und arbeiten uns dann mit (E.2) und (E.3) zu den höheren Korrelatoren von Dichtefluktuationen durch. Am Ende gehen wir dann auf den Korrelator $\langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ für die Gitter-MCT ein.

Folgende Zerlegungen für Zwei-, Drei- und Vierfachkorrelatoren von Dichtefluktuationen sind praktisch:

$$\langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle = \langle \rho(1) \rho(2) \rangle - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \quad (\text{E.1})$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \delta\rho(3) \rangle &= \langle \rho(1) \rho(2) \rho(3) \rangle - \langle \rho(1) \rangle \langle \delta\rho(2) \delta\rho(3) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(2) \rangle \langle \delta\rho(3) \delta\rho(1) \rangle - \langle \rho(3) \rangle \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \langle \rho(3) \rangle \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \delta\rho(3) \delta\rho(4) \rangle &= \langle \rho(1) \rho(2) \rho(3) \rho(4) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(1) \rangle \langle \delta\rho(2) \delta\rho(3) \delta\rho(4) \rangle - \langle \rho(2) \rangle \langle \delta\rho(3) \delta\rho(4) \delta\rho(1) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(3) \rangle \langle \delta\rho(4) \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle - \langle \rho(4) \rangle \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \delta\rho(3) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \langle \delta\rho(3) \delta\rho(4) \rangle - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(3) \rangle \langle \delta\rho(2) \delta\rho(4) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(4) \rangle \langle \delta\rho(2) \delta\rho(3) \rangle - \langle \rho(2) \rangle \langle \rho(3) \rangle \langle \delta\rho(1) \delta\rho(4) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(2) \rangle \langle \rho(4) \rangle \langle \delta\rho(1) \delta\rho(3) \rangle - \langle \rho(3) \rangle \langle \rho(4) \rangle \langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle \\ &\quad - \langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \langle \rho(3) \rangle \langle \rho(4) \rangle \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Für einfache Flüssigkeiten sind die Argumente (i) durch (\mathbf{q}_i) zu ersetzen, für molekulare Flüssigkeiten und UMK durch $(\lambda_i, \mathbf{q}_i)$. Bei den Herleitungen wird zum Teil auch im

Orts- und/oder Winkelraum gearbeitet. Dann steht (i) für (\mathbf{x}_i) , (\mathbf{q}_i, Ω) , (\mathbf{x}_i, Ω) oder, auf dem Gitter, (n, Ω) . Bei UMK wird auf S^2 gerechnet. Die Einschränkung auf $K \subset S^2$ ist problemlos.

E.1 Mittelwerte der mikroskopischen Dichten

Die mikroskopischen Dichten bzw. ihre Fluktuationen wurden bereits in (2.5), (2.7), (3.1a) und (3.3a) angegeben. Die Mittelwerte der fouriertransformierten mikroskopischen Dichten für die einzelnen Systeme sind:

- **Einfache Flüssigkeit:**

$$\langle \rho(\mathbf{q}) \rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n} \right\rangle = N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}}. \quad (\text{E.4})$$

- **Molekulare Flüssigkeit:**

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}, \Omega) \rangle &= \left\langle \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n} \delta(\Omega | \Omega_n) \right\rangle = N \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \underbrace{\langle \delta(\Omega | \Omega_1) \rangle}_{\rho^{(1)}(\Omega) = \frac{1}{4\pi}}, \\ \langle \rho_\lambda(\mathbf{q}) \rangle &= N \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{0}} \delta_{l0} \delta_{m0}. \end{aligned} \quad (\text{E.5})$$

- **UMK:**

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}, \Omega) \rangle &= \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_n} \langle \delta(\Omega | \Omega_n) \rangle = N \sum_{\mathbf{Q}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\delta}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}} \underbrace{\langle \delta(\Omega | \Omega_1) \rangle}_{\rho^{(1)}(\Omega)}, \\ \langle \rho_\lambda(\mathbf{q}) \rangle &= N i^l \langle Y_\lambda \rangle \sum_{\mathbf{Q}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\delta}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}}. \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Bei den ersten beiden Mittelwerten zeigt man mit der Translationsinvarianz des Systems unter $\mathbf{x}_n \rightarrow \mathbf{x}_n + \Delta \mathbf{x}$ ($\Delta \mathbf{x}$ beliebig), dass nur bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ ein nichttrivialer Wert auftreten kann. Die Summation liefert dort einfach $\sum_{n=1}^N 1 = N$. Beim Gitter treten Werte bei allen reziproken Gittervektoren \mathbf{Q} auf – das ist die Translationsinvarianz des Gitters, die sich auf Gittervektoren beschränkt. Der Phasenfaktor $\exp(i\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\delta})$, wobei $\boldsymbol{\delta}$ der Ortsvektor eines beliebigen Gitterpunktes ist, tritt auch bei den höheren Gitterkorrelationsfunktionen auf und ist nur dann ungleich 1, wenn sich kein Gitterpunkt auf dem Ursprung des Koordinatensystems befindet. Wir legen immer einen Gitterpunkt in den Ursprung und können den Phasenfaktor damit vergessen. Die λ -Transformation der Winkelfunktionen wird in Kap. 2 besprochen. Bei den molekularen Flüssigkeiten ergibt sich das angegebene einfache Ergebnis aus der isotropen Orientierungsverteilung.

E.2 Korrelationen von zwei Dichtefluktuationen

Zunächst werden jeweils nach (E.1) die Korrelatoren $\langle \rho(1) \rho(2) \rangle$ im Fourierraum berechnet, um danach durch Abziehen von $\langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle$ zu den $\langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \rangle$ zu gelangen, die nach (E.2) und (E.3) in die Dreier- und Viererkorrelationen von Dichteschwankungen eingehen.

- **Einfache Flüssigkeit:**

$$\langle \rho(\mathbf{q}_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rangle = \left\langle \sum_{\substack{n, n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \right\rangle = N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} + \left\langle \sum_{\substack{n, n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \right\rangle. \quad (\text{E.7})$$

Zur Auswertung der Teilsumme zu $n = n'$ haben wir (E.4) mit $\mathbf{q} = \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$ benutzt. Die Teilsumme mit $n \neq n'$ ist

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{\substack{n, n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \right\rangle &= \iint_V e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}'} \overbrace{\left\langle \sum_{\substack{n, n'=1 \\ n \neq n'}}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}'_n) \right\rangle}^{=\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \equiv \rho^{(2)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x})} d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \iint_V e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x})} \rho^{(2)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \rho^{(2)}(\mathbf{q}_2) \int_V e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} = V \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \rho^{(2)}(\mathbf{q}_2). \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

Mit $\rho^{(2)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) = \rho^2 g(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) = \rho^2 [h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + 1]$ und $\rho = \frac{N}{V}$ wird das zu

$$\left\langle \sum_{\substack{n, n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \right\rangle = N^2 \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{0}} + N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \rho h(\mathbf{q}_2). \quad (\text{E.9})$$

Die oben eingeführte Schreibweise mit dem Differenzvektor $\mathbf{x}' - \mathbf{x}$, die auf der Translationsinvarianz des Systems beruht, verschleiert etwas, dass $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ symmetrisch gegenüber Koordinatenvertauschung $\mathbf{x} \longleftrightarrow \mathbf{x}'$ ist, da $\mathbf{x}' - \mathbf{x}$ dadurch das Vorzeichen ändert. Dieses Problem schlägt sich auch in der Fouriertransformierten nach (E.9) nieder, in der $h(\mathbf{q}_2)$ vorkommt, nicht jedoch $h(\mathbf{q}_1)$. Man kann es beseitigen, indem man die Symmetrie $h(\mathbf{x}) = h(-\mathbf{x})$ ausnutzt und $h(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ durch $\frac{1}{2} [h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}')]]$ ersetzt. Man kann auch in (E.9) nach der Fouriertransformation $\mathbf{q}_2 = -\mathbf{q}_1$ und $h(\mathbf{q}) = h(-\mathbf{q})$ ausnutzen, um $h(\mathbf{q}_1)$ ins Spiel zu bringen. Diese Operationen blähen insbesondere bei den Drei- und Vierfachkorrelatoren die Schreibweise unnötig auf, so dass wir auf die explizite Symmetrisierung der aufgeführten Relationen verzichten.

Mit (E.1), (E.4), (E.7) und (E.9) bekommt man das schon aus Kap. 3 bekannte Resultat

$$\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \rangle = N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} [1 + \rho h(\mathbf{q}_2)]. \quad (\text{E.10})$$

- **Molekulare Flüssigkeit:** Es erscheint vorteilhaft, die Korrelatoren zunächst im Winkelraum auszuwerten und die λ -Transformationen nachträglich durchzuführen.

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rangle &= \left\langle \sum_{n,n'=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \right\rangle \\ &= \frac{1}{4\pi} N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta(\Omega|\Omega') + \left\langle \sum_{\substack{n,n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Der distinct-Anteil hiervon ist

$$\begin{aligned} &\left\langle \sum_{\substack{n,n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \right\rangle \\ &= \iint_V e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}'} \left\langle \sum_{\substack{n,n'=1 \\ n \neq n'}}^N \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_{n'}) \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \right\rangle d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \iint_V e^{i(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot (\mathbf{x}' - \mathbf{x})} \rho^{(2)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ &= \rho^{(2)}(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \int_V e^{i(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2) \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} = V \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \rho^{(2)}(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega'). \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

Mit $\rho^{(2)}(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') = \frac{\rho^2}{(4\pi)^2} g(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') = \frac{\rho^2}{(4\pi)^2} [h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') + 1]$ und $\rho = \frac{N}{V}$ kann man (E.12) umformen zu

$$\begin{aligned} &\left\langle \sum_{\substack{n,n'=1 \\ n \neq n'}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \right\rangle \\ &= \frac{N^2}{(4\pi)^2} \delta_{\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} + \frac{N\rho}{(4\pi)^2} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega'). \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

Insgesamt ergibt sich mit (E.1), (E.5), (E.11) und (E.13)

$$\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rangle = \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \left[\delta(\Omega|\Omega') + \frac{\rho}{4\pi} h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \right]. \quad (\text{E.14})$$

Die λ -Transformierte von $\langle \delta\rho(-\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rangle$ ergibt bis auf Vorfaktoren (3.3c):

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle &= i^{l_2-l_1} \iint_{S^2 S^2} \langle \delta\rho(-\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rangle Y_{\lambda_1}^*(\Omega) Y_{\lambda_2}(\Omega') d\Omega d\Omega' \\ &= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \left[\delta_{\lambda_1 \lambda_2} + \frac{\rho}{4\pi} h_{\lambda_1 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) \right]. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

- **UMK:** Nach den Ausführungen aus Kap. 2 ist unter der Nebenbedingung $\mathbf{h}_{nn} = \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} &\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rangle \\ &= N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \left[\delta(\Omega|\Omega') \rho^{(1)}(\Omega') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega') + \rho^{(1)}(\Omega) h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega') \right] \\ &= \frac{N}{4\pi} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \left[D(\Omega, \Omega') + \frac{1}{4\pi} (DhD)(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \right], \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

$$\langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \frac{N}{4\pi} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2+\mathbf{Q}} \left[D_{\lambda_1 \lambda_2} + \frac{1}{4\pi} D_{\lambda_1 \Delta_1} h_{\Delta_1 \Delta_2}(\mathbf{q}_2) D_{\Delta_2 \lambda_2} \right]. \quad (\text{E.17})$$

E.3 Korrelationen von drei Dichtefluktuationen

Für $\langle \delta\rho(1) \delta\rho(2) \delta\rho(3) \rangle$ werden bei der einfachen und molekularen Flüssigkeit zuerst die Korrelatoren $\langle \rho(1) \rho(2) \rho(3) \rangle$ unter Benutzung geeigneter Näherungen berechnet und davon Terme nach (E.2) abgezogen. Bei UMK funktioniert dieses Verfahren nicht wie gewünscht, da die Näherung für die Dreiteilchen-Verteilung $\rho_{nn'n''}^{(3)}(\Omega, \Omega', \Omega'')$ des Gitters, die aus der Verallgemeinerung der bei den Flüssigkeiten gemachten Näherungen hervorgeht, zu Faltungen von Fouriertransformierten führt, was nicht erwünscht ist. Daher wird für UMK ein völlig neuer Näherungsausdruck für $\langle \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ angegeben und diskutiert.

- **Einfache Flüssigkeit:**

$$\begin{aligned} \langle \rho(\mathbf{q}_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3) \rangle &= \left\langle \sum_{n, n', n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{n=n'=n''=1}^N + \sum_{\substack{n=n', n''=1 \\ n \neq n''}}^N + \sum_{\substack{n'=n'', n=1 \\ n' \neq n}}^N + \sum_{\substack{n''=n, n'=1 \\ n'' \neq n'}}^N + \sum_{\substack{n, n', n''=1 \\ n \neq n' \neq n'' \neq n}}^N \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

Zuerst berechnen wir den Term mit $n = n' = n''$. Dazu können wir (E.4) benutzen:

$$\left\langle \sum_{n=n'=n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \right\rangle = \left\langle \sum_{n=1}^N e^{i(\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3) \cdot \mathbf{x}_n} \right\rangle = N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{0}}. \quad (\text{E.19})$$

Die mittleren drei Terme von (E.18) sind gleichwertig und gehen durch zyklische Vertauschung der \mathbf{q}_i ineinander über. Wir brauchen daher nur den ersten Term berechnen, wobei wir von (E.9) Gebrauch machen:

$$\left\langle \sum_{\substack{n=n',n''=1 \\ n \neq n''}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \right\rangle = N^2 \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} + N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \rho h(\mathbf{q}_3). \quad (\text{E.20})$$

Hier ist nun die Bevorzugung von \mathbf{q}_3 gegenüber \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 gerechtfertigt, im Gegensatz zu den Formeln aus Anhang E.2. Bei der letzten Einzelsumme in (E.18) benutzen wir, dass die Dreiteilchen-Verteilung $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ der einfachen Flüssigkeit als $\langle \sum_{n \neq n' \neq n'' \neq n} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}_{n'}) \delta(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}_{n''}) \rangle$ geschrieben werden kann (vergleiche mit der Darstellung von $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ in (E.8)). Damit bekommen wir

$$\left\langle \sum_{\substack{n,n',n''=1 \\ n \neq n' \neq n'' \neq n}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \right\rangle = \iiint_V e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}'} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}''} \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' d\mathbf{x}'' . \quad (\text{E.21})$$

$\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ als Korrelationsfunktion von drei Teilchen beinhaltet neue Information im Vergleich zu den Paarkorrelationen. Trotzdem lassen sich sinnvolle Näherungsausdrücke für $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ finden, die mit Paarfunktionen auskommen, wobei man bei jeder Näherung bestimmte Artefakte im Kauf nimmt. Dazu schreibt man

$$\begin{aligned} \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') &= \rho^3 [1 + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \\ &\quad + h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') h(\mathbf{x}' - \mathbf{x})] + \delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') . \end{aligned} \quad (\text{E.22})$$

Die ganze unbekannte Information steckt in $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$. Man kann sich überlegen [87, 88], dass $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ klein ist, wenn die drei Teilchen bei \mathbf{x} , \mathbf{x}' und \mathbf{x}'' paarweise hinreichend großen Abstand voneinander haben. Dasselbe trifft zu, wenn zwei Teilchen beliebig nahe beisammen sind, das dritte jedoch weit entfernt ist. Der Grenzfall hiervon liefert folgende anschauliche Randbedingung für $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$: Liegt mindestens ein Teilchen im Unendlichen, muss $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') = 0$ gelten. Wegen $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \infty} h(\mathbf{x}) = 0$ garantiert das, dass $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ nach (E.22) zu $\rho \rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \rho^3 [1 + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x})]$ wird, wenn z.B. das Teilchen bei \mathbf{x}'' im Unendlichen liegt, wie es sein muss, da dann das Teilchenpaar $(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ von diesem Teilchen dekorreliert. $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ ist nur dann groß, wenn alle Teilchen nahe beisammen sind. Zwei weitere Randbedingungen an $\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ lassen sich unter der Forderung ableiten, dass z.B. das Integral $\int_V \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') d^3x''$ bis auf einen Vorfaktor ebenfalls $\rho^{(2)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ ergeben und $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}, \mathbf{x}'') = 0$ gelten muss, wenn die Teilchen bei Annäherung stark abstoßenden Kräften unterliegen [87, 88].

Die Faltungsnäherung (convolution approximation) besteht nun in der Annahme

$$\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') \approx \rho^4 \int_V h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}) h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}') h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}'') d\mathbf{x}''' . \quad (\text{E.23})$$

Dieser Ausdruck verschwindet, wenn mindestens ein Teilchen im Unendlichen liegt, allerdings garantiert er nicht bei jeder Teilchenkonfiguration $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') \geq 0$. Mit (E.23) in (E.22) und unter Ausnutzung von $h(\mathbf{x}) = h(-\mathbf{x})$ vor oder $h(\mathbf{q}) = h(-\mathbf{q})$ nach der Fouriertransformation wird (E.21) zu

$$\begin{aligned}
& N^3 \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \\
& + N^2 \rho \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_2) + \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_3) + \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_1, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_1) \right] \\
& + N \rho^2 \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \left[h(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q}_3) + h(\mathbf{q}_2) h(\mathbf{q}_1) + h(\mathbf{q}_3) h(\mathbf{q}_2) \right] \\
& + N \rho^3 \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q}_2) h(\mathbf{q}_3). \tag{E.24}
\end{aligned}$$

Auch dieses Ergebnis ist in den N^2 -Termen nicht vollkommen symmetrisch gegenüber Vertauschung der \mathbf{q}_i , was jedoch aufgrund der unsymmetrischen Form von (E.22) nicht zu erwarten war. Von (E.18) sind nun noch Terme nach (E.2) abzuziehen, was mit (E.4), (E.10), (E.19)-(E.21) und (E.24)

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \rangle & = N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \left\{ 1 + \rho \left[h(\mathbf{q}_1) + h(\mathbf{q}_2) + h(\mathbf{q}_3) \right] \right. \\
& \quad \left. + \rho^2 \left[h(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q}_3) + h(\mathbf{q}_2) h(\mathbf{q}_1) + h(\mathbf{q}_3) h(\mathbf{q}_2) \right] + \rho^3 h(\mathbf{q}_1) h(\mathbf{q}_2) h(\mathbf{q}_3) \right\} \\
& = N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_1) \right] \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_2) \right] \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_3) \right] \\
& = N \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} S(\mathbf{q}_1) S(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_3) \tag{E.25}
\end{aligned}$$

liefert. In (E.25) sind alle unsymmetrischen Anteile herausgefallen. Zur Berechnung des speziellen Korrelators $\langle \delta\rho^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \rangle$ benutzt man $\delta\rho^*(\mathbf{q}_1) = \delta\rho(-\mathbf{q}_1)$.

Wir sehen an (E.24), dass bei der Fouriertransformation von (E.22) Terme entstehen, die proportional zu N , N^2 sowie N^3 sind. Bei der Betrachtung des Viererkorrelators von Dichtefluktuationen der einfachen Flüssigkeit in Kap. E.4 interessiert uns die genaue Gestalt der N -Terme nicht mehr. Daher fassen wir nun die entsprechenden Terme von $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ zu einem einzigen Term zusammen, der nicht weiter spezifiziert wird:

$$\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') = \rho^3 \left[1 + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'') \right] + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}''). \tag{E.26}$$

$\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ muss verschwinden, wenn eine Koordinate im Unendlichen liegt, darf aber prinzipiell Teile enthalten, die nicht von allen drei Koordinaten gleichzeitig

abhängen¹. Der zu (E.26) gehörende Ausdruck für $\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \rangle$ lautet

$$\begin{aligned} & \langle \delta\rho(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \rangle \\ &= N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \left\{ 1 + \rho [h(\mathbf{q}_1) + h(\mathbf{q}_2) + h(\mathbf{q}_3)] + \rho^{-1} \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

Er beinhaltet *keine* Näherung. Die einzelnen Teile von $\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ hängen wegen der Translationsinvarianz jeweils nur von zwei der Differenzvektoren $\mathbf{x}' - \mathbf{x}$, $\mathbf{x}'' - \mathbf{x}'$ und $\mathbf{x} - \mathbf{x}''$ ab, wodurch im Dreifach-Fourierintegral zu $\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3)$ die letzte Ortskoordinaten-Integration $\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0}$ und einen Faktor $V = N \rho^{-1}$ liefert.

$$\frac{1}{\rho^3} p_c(1,2,3) = \quad | \quad + \quad \begin{array}{c} \circ \\ | \\ \circ \end{array} \quad + \quad \begin{array}{c} \circ \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} \quad + \quad \begin{array}{c} \circ \\ | \\ \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array}$$

Abbildung E.1: Diagrammatische Darstellung der Dreiteilchen-Verteilungsfunktion $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ einer einfachen Flüssigkeit in Einheiten von ρ^3 in der Faltungsnäherung. Zur Erklärung siehe nachfolgenden Text. Aus [87].

Abb. E.1 zeigt abschließend zur Verdeutlichung nochmals $\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ in der Faltungsnäherung. Hier bedeutet der einzelne Strich die Zahl 1. Striche, die durch offene oder gefüllte Kreise begrenzt werden, bedeuten die totale Korrelationsfunktion an den beiden Orten, die durch die Begrenzungskreise angegebenen werden. Jeder offene Kreis steht für eine Ortsvariable der linken Seite, während ein gefüllter Kreis eine Variable, die ausintegriert wird, mit einem zusätzlichen Faktor ρ kennzeichnet. Kommen in einem Teildiagramm zwei oder mehr Striche vor, sind die assoziierten totalen Korrelationsfunktionen zu multiplizieren. Zusätzlich ist jedes Teildiagramm noch durch Permutation der Variablen der linken Seite zu vervielfachen, sofern das zu neuen Summanden führt.

- **Molekulare Flüssigkeit:** Wir beginnen mit

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rangle \\ &= \left\langle \sum_{n,n',n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.28})$$

¹Als Beispiel hierfür ersetze man in (E.22) und/oder (E.23) die totale durch die Paarkorrelationsfunktion nach $h(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x}) - 1$. Die zugehörige Fouriertransformierte ist dann immer noch von der Ordnung N .

Die Dreifachsumme ist wie bei (E.18) in Einzelsummen aufzuspalten. Die Teilsumme mit $n = n' = n''$ wird mit (E.5)

$$\left\langle \sum_{n=n'=n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \right\rangle = \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega''). \quad (\text{E.29})$$

Mit (E.13) wird die erste der drei Teilsummen, bei denen zwei n gleich sind,

$$\left\langle \sum_{\substack{n=n', n''=1 \\ n \neq n''}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \right\rangle = \delta(\Omega|\Omega') \left[\frac{N^2}{(4\pi)^2} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} + \frac{N\rho}{(4\pi)^2} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \right]. \quad (\text{E.30})$$

Die Teilsumme

$$\left\langle \sum_{\substack{n, n', n''=1 \\ n \neq n' \neq n'' \neq n}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \right\rangle = \iiint_V e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}'} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}''} \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \Omega, \Omega', \Omega'') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' d\mathbf{x}'' \quad (\text{E.31})$$

wird in der verallgemeinerten Faltungsnäherung

$$\begin{aligned} \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \Omega, \Omega', \Omega'') &\approx \frac{\rho^3}{(4\pi)^3} \left[1 + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') \right. \\ &+ h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}', \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'', \Omega'', \Omega) + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}', \Omega', \Omega'') \\ &+ h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}', \Omega', \Omega'') h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'', \Omega'', \Omega) + h(\mathbf{x} - \mathbf{x}'', \Omega'', \Omega) h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega') \left. \right] \\ &+ \underbrace{\frac{\rho^4}{(4\pi)^4} \iiint_{VS^2} h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}, \Omega, \Omega''') h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}', \Omega', \Omega''') h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}'', \Omega'', \Omega''') d\Omega''' d\mathbf{x}'''}_{\delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \Omega, \Omega', \Omega'')} \end{aligned} \quad (\text{E.32})$$

unter Benutzung von $h(\mathbf{x}, \Omega, \Omega') = h(-\mathbf{x}, \Omega', \Omega)$ vor oder $h(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') = h(-\mathbf{q}, \Omega', \Omega)$

nach der Fouriertransformation, wo nötig (siehe dazu (2.31a)), zu

$$\begin{aligned}
& \frac{N^3}{(4\pi)^3} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} + \frac{N^2 \rho}{(4\pi)^3} \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') + \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \right. \\
& + \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_1, \mathbf{0}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{0}} h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) \left. \right] + \frac{N \rho^2}{(4\pi)^3} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \left[h(\mathbf{q}_1, \Omega', \Omega) h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \right. \\
& + h(\mathbf{q}_2, \Omega'', \Omega') h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) + h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \left. \right] \\
& + \frac{N \rho^3}{(4\pi)^4} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \int_{S^2} h(\mathbf{q}_1, \Omega''', \Omega) h(\mathbf{q}_2, \Omega''', \Omega') h(\mathbf{q}_3, \Omega''', \Omega'') d\Omega'''. \quad (\text{E.33})
\end{aligned}$$

Insgesamt ist damit $\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta\rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rangle$ gemäß (E.2)

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta\rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rangle &= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \left\{ \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \right. \\
& + \frac{\rho}{4\pi} \left[\delta(\Omega'|\Omega'') h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) + \delta(\Omega''|\Omega) h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') + \delta(\Omega|\Omega') h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \right] \\
& + \frac{\rho^2}{(4\pi)^2} \left[h(\mathbf{q}_1, \Omega', \Omega) h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{q}_2, \Omega'', \Omega') h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) + \right. \\
& \left. h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \right] + \frac{\rho^3}{(4\pi)^3} \int_{S^2} h(\mathbf{q}_1, \Omega''', \Omega) h(\mathbf{q}_2, \Omega''', \Omega') h(\mathbf{q}_3, \Omega''', \Omega'') d\Omega''' \left. \right\} \\
&= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \int_{S^2} S(\mathbf{q}_1, \Omega''', \Omega) S(\mathbf{q}_2, \Omega''', \Omega') S(\mathbf{q}_3, \Omega''', \Omega'') d\Omega''', \quad (\text{E.34})
\end{aligned}$$

mit $S(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') := \delta(\Omega|\Omega') + \frac{\rho}{4\pi} h(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$. Die λ -Transformierten $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ hiervon sind die statischen TS der molekularen Flüssigkeit. Wir benutzen im Folgenden auch die einfachen Transformierten $S_\lambda(\mathbf{q}, \Omega) = i^l \int_{S^2} S(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') Y_\lambda(\Omega') d\Omega'$, mit $S_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = i^{-l} \int_{S^2} S_{\lambda'}(\mathbf{q}, \Omega) Y_\lambda^*(\Omega) d\Omega$. Dann wird aus (E.34) durch λ -Transformation

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle &= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \int_{S^2} S_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1, \Omega) S_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2, \Omega) S_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3, \Omega) d\Omega \\
&= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \iiint_{S^2 S^2 S^2} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega|\Omega'') S_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1, \Omega) S_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2, \Omega') S_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3, \Omega'') d\Omega d\Omega' d\Omega'' \\
&= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \sum_{\lambda_2 \lambda_3} i^{l_2 + l_3} \int_{S^2} Y_{\lambda_2}(\Omega) Y_{\lambda_3}(\Omega) S_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1, \Omega) S_{\lambda_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda_3 \lambda_3}(\mathbf{q}_3) d\Omega =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{N}{4\pi} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{0}} \sum_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} i^{l_1+l_2+l_3} (-1)^{m_1} \left[\frac{(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi(2l_1+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\
&\quad \times C(l_2 l_3 l_1, 000) C(l_2 l_3 l_1, \underline{m}_2 \underline{m}_3 - \underline{m}_1) S_{\lambda_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\lambda_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda_3 \lambda_3}(\mathbf{q}_3). \quad (\text{E.35})
\end{aligned}$$

Auch dieses Endergebnis ist vollkommen symmetrisch gegenüber Vertauschung von Paaren $(\lambda_i, \mathbf{q}_i)$, wie man mit den Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten [47] zeigen kann. Mit $\delta\rho_{lm}^*(\mathbf{q}_1) = (-1)^{l+m} \delta\rho_{l-m}(-\mathbf{q}_1)$ und (2.33a) sowie (2.33d) kann man daraus bis auf den fehlenden Vorfaktor $(4\pi)^{3/2}$, der auf die andere Definition der Dichtefluktuationen zurückgeht, die Näherung für $\langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ ableiten, die in [13] angegeben ist und dort auf anderem Wege gefunden wurde. Man vergleiche diese Ergebnisse mit (E.47) und (E.48).

- **UMK:** Um $\langle \rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ zu berechnen, schreiben wir diesen Korrelator im Winkelraum wie in (E.18) als Dreifachsumme über Gitterplätze. Die Auswertung der ersten vier Teilsummen bereitet keine Schwierigkeiten. Mit der Abkürzung $\rho(\Omega) = \rho^{(1)}(\Omega)$ haben wir

$$\begin{aligned}
&\sum_{n=n'=n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \langle \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \rangle \\
&= N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega''), \quad (\text{E.36})
\end{aligned}$$

und mit der Nebenbedingung $h_{nn}(\Omega, \Omega') = 0$ wird²

$$\begin{aligned}
&\sum_{\substack{n=n', n''=1 \\ n \neq n''}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \langle \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \delta(\Omega''|\Omega_{n''}) \rangle \\
&= N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \\
&+ N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') [h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') - 1] \rho(\Omega''). \quad (\text{E.37})
\end{aligned}$$

Unannehmlichkeiten bereitet die Summe über Gitterplätze, die alle verschieden sind.

²Es ist $\sum_{n \neq n'} e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \langle \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \rangle = [\sum_{n, n'} - \sum_{n=n'}] e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \langle \rho_n(\Omega) \rho_{n'}(\Omega') \rangle$. Die erste Teilsumme liefert nach (E.1), (E.6) und (E.16) $N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \rho(\Omega) \rho(\Omega') + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} [\delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') - \rho(\Omega) \rho(\Omega') + \rho^{(1)}(\Omega) h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \rho^{(1)}(\Omega')]$, und die zweite Teilsumme ergibt $N \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}}$, zusammen also $\sum_{n \neq n'} e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} \langle \delta(\Omega|\Omega_n) \delta(\Omega'|\Omega_{n'}) \rangle = N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \rho(\Omega) \rho(\Omega') + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \rho^{(1)}(\Omega) [h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') - 1] \rho^{(1)}(\Omega')$. Dieses Ergebnis wird in (E.37) mit $\mathbf{q}_1 \rightarrow \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2$, $\mathbf{q}_2 \rightarrow \mathbf{q}_3$, $\Omega \rightarrow \Omega'$ und $\Omega' \rightarrow \Omega''$ benutzt.

Wie bereits angedeutet, liefert die Faltungs-Näherung

$$\begin{aligned} \rho_{nn'n''}^{(3)}(\Omega, \Omega', \Omega'') &= \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \left[1 + h_{nn'}(\Omega, \Omega') + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) \right. \\ &+ h_{nn'}(\Omega, \Omega') h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') h_{n''n}(\Omega'', \Omega) + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \\ &\left. + \sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n, n', n''}}^N \int_{S^2} h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''' \right] \quad (\text{E.38}) \end{aligned}$$

für die Dreiteilchen-Orientierungsverteilung, die lediglich für $n \neq n' \neq n'' \neq n$ definiert ist, ein für uns unbrauchbares Resultat. Wir betrachten dazu als ein Beispiel den letzten Summanden der eckigen Klammer von (E.38). Die Dreifachsumme über verschiedene n lässt sich zerlegen gemäß

$$\sum_{\substack{n, n', n''=1 \\ n \neq n' \neq n'' \neq n}}^N = \sum_{n, n', n''=1}^N - \sum_{n=n', n''=1}^N - \sum_{n'=n'', n=1}^N - \sum_{n''=n, n'=1}^N + 2 \sum_{n=n'=n''=1}^N. \quad (\text{E.39})$$

Hiervon untersuchen wir die letzte Teilsumme mit diesem Summanden. Das liefert

$$\begin{aligned} 2 \sum_{n=n'=n''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} \times \\ \times \sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n, n', n''}}^N \int_{S^2} h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega'''. \quad (\text{E.40}) \end{aligned}$$

Nun ist allgemein

$$\begin{aligned} \sum_{n, n'=1}^N e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \cdot \mathbf{x}_n} f_{nn'} g_{nn'} h_{nn'} &= \\ &= \frac{1}{N^3} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} \sum_{n, n'=1}^N e^{i(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{x}_n} e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'') \cdot \mathbf{x}_{n'}} F(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}') H(\mathbf{q}'') \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{Q}'} F(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}') H(\mathbf{q}'') \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} \delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'', \mathbf{Q}'} F(\mathbf{q}) G(\mathbf{q}') H(\mathbf{q}''). \quad (\text{E.41}) \end{aligned}$$

Von genau dieser Form aber ist (E.40) wegen der Nebenbedingung $h_{nn}(\Omega, \Omega') = 0$. Das ist nicht mehr einfach ein Produkt reziproker totaler Korrelationsfunktionen

dort, wo $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3$ ein reziproker Gittervektor ist, wie man es bräuchte, um praktisch handzuhabende Näherungen wie (E.25) oder (E.35) zu erzeugen, sondern eine durch spezielle Faltung entstehende Konstante. (E.41) ist in Wirklichkeit $\sim N$, denn die innere Summe läuft über je N Vektoren \mathbf{q} und \mathbf{q}' , welche gemeinsam \mathbf{q}'' festlegen. Man macht sich leicht klar, dass das der einzige Term seiner Art ist, der beim Ausarbeiten der Einzelsummen in (E.39) zusammen mit dem letzten Summanden aus (E.38) vorkommt, welcher als einziger dritte Potenzen der totalen Korrelationsfunktion liefert. Wertet man die anderen Teilsommen nach (E.39) mit ihm aus, entstehen Terme mit der reziproken totalen Korrelationsfunktion in dritter Potenz, die einfache Produkte oder Produkte mit Faltungen als Faktoren sind, die aber alle noch von \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 und \mathbf{q}_3 abhängen [79] und nicht mit nach (E.2) abzuziehenden Termen wegfallen. Der Grund für solche Terme, die gegenüber den Ergebnissen bei den Flüssigkeiten aus der Reihe tanzen, ist auch hier wieder die Sonderrolle, die beim Gittersystem gleiche Gitterplätze spielen. Bei den Integralen für die Flüssigkeiten sind diese Terme vom Maß null, nicht jedoch bei Summen auf dem Gitter.

Motiviert durch das Erfordernis, dass die Näherung für $\langle \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ eine bestimmte Gestalt haben muss, damit man bei der Näherung des Korrelators $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ für Kap. 4 ein „einfaches“ Ergebnis erhält, haben wir zunächst untersucht, welche Terme in $\langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_{n'}(\Omega') \delta\rho_{n''}(\Omega'') \rangle$ vorkommen.

– Mit $\rho_n(\Omega) = \delta(\Omega|\Omega_n)$ sowie $\langle \rho_n(\Omega) \rangle = \rho^{(1)}(\Omega) = \rho(\Omega)$ hat man für $n = n' = n''$

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_n(\Omega') \delta\rho_n(\Omega'') \rangle &= \overbrace{\delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'')}^{\langle \rho_n(\Omega) \rho_n(\Omega') \rho_n(\Omega'') \rangle} - \overbrace{\delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'')}^{\langle \rho_n(\Omega) \rho_n(\Omega') \rangle \langle \rho_n(\Omega'') \rangle} \\ &- \underbrace{\delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') \rho(\Omega)}_{\langle \rho_n(\Omega') \rho_n(\Omega'') \rangle \langle \rho_n(\Omega) \rangle} - \underbrace{\delta(\Omega''|\Omega) \rho(\Omega) \rho(\Omega')}_{\langle \rho_n(\Omega'') \rho_n(\Omega) \rangle \langle \rho_n(\Omega') \rangle} + \underbrace{2 \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'')}_{2 \langle \rho_n(\Omega) \rangle \langle \rho_n(\Omega') \rangle \langle \rho_n(\Omega'') \rangle} . \quad (\text{E.42}) \end{aligned}$$

– Für $n \neq n' = n''$ wird mit (E.2)

$$\begin{aligned} \langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_n(\Omega') \delta\rho_{n''}(\Omega'') \rangle &= \\ &= \overbrace{\rho(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho(\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'')}^{\langle \rho_n(\Omega) \rho_{n'}(\Omega') \rho_{n''}(\Omega'') \rangle} + \rho(\Omega) \rho(\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \\ &- \underbrace{\rho(\Omega'') \rho(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho(\Omega')}_{\langle \rho_{n''}(\Omega'') \rangle \langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_{n'}(\Omega') \rangle} - \underbrace{\rho(\Omega') \rho(\Omega'') h_{n'n}(\Omega'', \Omega) \rho(\Omega)}_{\langle \rho_{n'}(\Omega') \rangle \langle \delta\rho_{n''}(\Omega'') \delta\rho_n(\Omega) \rangle} \\ &- \underbrace{\rho(\Omega) [\delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') - \rho(\Omega') \rho(\Omega'')]}_{\langle \rho_n(\Omega) \rangle \langle \delta\rho_{n'}(\Omega') \delta\rho_{n''}(\Omega'') \rangle} - \underbrace{\rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'')}_{\langle \rho_n(\Omega) \rangle \langle \rho_n(\Omega') \rangle \langle \rho_n(\Omega'') \rangle} = \\ &= \rho(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho(\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') - \rho(\Omega'') \rho(\Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \rho(\Omega') \\ &- \rho(\Omega') \rho(\Omega'') h_{n'n}(\Omega'', \Omega) \rho(\Omega) . \quad (\text{E.43}) \end{aligned}$$

Hier können die Funktionswerte der totalen Korrelationsfunktion bei Bedarf unter Benutzung von (2.31a) umgestellt werden.

- Halten wir an der verallgemeinerten Faltungs-Näherung (E.38) für das Gitter fest, so wird unter erneuter Anwendung von (E.2) für $n \neq n' \neq n'' \neq n$

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_{n'}(\Omega') \delta\rho_{n''}(\Omega'') \rangle &= \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \left[1 + \right. \\
&+ h_{nn'}(\Omega, \Omega') + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) + h_{nn'}(\Omega, \Omega') h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') \\
&+ h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') h_{n''n}(\Omega'', \Omega) + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \\
&+ \left. \sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n, n', n''}}^N \int_{S^2} h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''' \right] \\
&\underbrace{- \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h_{nn'}(\Omega, \Omega') + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) + 1]}_{\text{Term, der durch die Unterklammer gekennzeichnet ist}} \\
&= \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \left[h_{nn'}(\Omega, \Omega') h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') \right. \\
&+ h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') h_{n''n}(\Omega'', \Omega) + h_{n''n}(\Omega'', \Omega) h_{nn'}(\Omega, \Omega') \\
&+ \left. \sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n, n', n''}}^N \int_{S^2} h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''' \right]. \quad (\text{E.44})
\end{aligned}$$

Im Term, der durch die Unterklammer gekennzeichnet ist, sind dabei alle nach (E.2) nicht zu $\langle \rho_n(\Omega) \rho_{n'}(\Omega') \rho_{n''}(\Omega'') \rangle$ gehörenden Terme zusammengefasst.

Durch explizites Ausrechnen kann man unter Benutzung von (2.16) und der Vertauschung (2.31a) zeigen, dass die Näherung

$$\begin{aligned}
&\langle \delta\rho_n(\Omega) \delta\rho_{n'}(\Omega') \delta\rho_{n''}(\Omega'') \rangle \\
&\approx \sum_{n'''=1}^N \int_{S^2} \frac{G_{nn'''}(\Omega, \Omega''')}{\rho(\Omega''')} \frac{G_{n'n'''}(\Omega', \Omega''')}{\rho(\Omega''')} \frac{G_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''')}{\rho(\Omega''')} \rho(\Omega''') d\Omega''' \\
&= \sum_{n'''=1}^N \int_{S^2} G_{nn'''}(\Omega, \Omega''') G_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') G_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''')^{-2} d\Omega''' \quad (\text{E.45})
\end{aligned}$$

mit $G_{nn'''}(\Omega, \Omega''') = \delta_{nn'''} [\rho^{(1)}(\Omega) \delta(\Omega|\Omega''') - \rho^{(1)}(\Omega) \rho^{(1)}(\Omega''')] + (1 - \delta_{nn'''}) \rho^{(1)}(\Omega) \times h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') \rho^{(1)}(\Omega''')$ (siehe (2.22) und (2.23)) in den jeweiligen Einzelfällen die

Terme (E.42)-(E.44) liefert, mitsamt den überschüssigen Termen

$$\sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n}}^N \int_{S^2} \rho(\Omega) h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') \rho(\Omega') h_{nn'''}(\Omega', \Omega''') \rho(\Omega'') h_{nn'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''', \quad (\text{E.46a})$$

$$\int_{S^2} [\delta(\Omega|\Omega') - \rho(\Omega)] \rho(\Omega') h_{n'n}(\Omega', \Omega''') \rho(\Omega'') h_{n'n}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''', \quad (\text{E.46b})$$

$$\sum_{\substack{n'''=1 \\ n''' \neq n, n'}}^N \int_{S^2} \rho(\Omega) h_{nn'''}(\Omega, \Omega''') \rho(\Omega') h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') \rho(\Omega'') h_{n'n'''}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''', \quad (\text{E.46c})$$

$$- \int_{S^2} \rho(\Omega) \rho(\Omega') h_{n'n}(\Omega', \Omega''') \rho(\Omega'') h_{n'n}(\Omega'', \Omega''') \rho(\Omega''') d\Omega''', \quad (\text{E.46d})$$

für die Fälle $n = n' = n''$ (E.46a), $n''' = n \neq n' = n''$ (E.46b), $n \neq n' = n'' \neq n''' \neq n$ (E.46c) und $n''' = n \neq n' \neq n'' \neq n$ (E.46d). Man beachte, dass im letzten Fall, bei dem n, n', n'' paarweise unterschiedlich sind, zwei weitere gleichberechtigte Terme hinzukommen. Leider lässt sich nicht sagen, ob die Terme (E.46) vernachlässigbar sind und wie gut die Näherung (E.45) ist. Es sei ausdrücklich betont, dass alle drei Faktoren der Art $G_{nn'''}(\Omega, \Omega''')$ gleichberechtigt sind. Nach der λ -Transformation ist das nicht mehr so einfach zu erkennen. (E.45) wurde im Übrigen durch Intuition aufgestellt, um sich erst später in Kap. E.5 als die Näherung zu erweisen, die für $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ ein sauberes und handliches Ergebnis liefert.

Nun wollen wir noch $\langle \delta\rho_\lambda(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q}_3) \rangle$ in dieser Näherung berechnen. Dazu können wir z.B. zunächst in (E.45) $G_{nn'''}(\Omega, \Omega''') = G_{n''n}(\Omega''', \Omega)$ nach (2.31a) ersetzen, und dann die Notation benutzen, die bei (E.35) eingeführt wurde, i.e. $S_\lambda(\mathbf{q}, \Omega) = i^l \int S(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') Y_\lambda(\Omega') d\Omega'$, wobei $S(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') = 4\pi G(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$ gelten soll. Mit $(d^{-1}S)_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q})$ ist die λ -Transformierte der Produktfunktion $(d^{-1}S)(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$ gemeint, i.e. $(d^{-1}S)_{\lambda\lambda'}(\mathbf{q}) = i^{l'-l} \iint [\int d(\Omega, \Omega'') S(\mathbf{q}, \Omega'', \Omega') d\Omega''] Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega') d\Omega d\Omega'$, mit $d^{-1}(\Omega, \Omega')$ nach (C.3). $d^{-1}(\Omega, \Omega')$ hat i.A. keine verschwindenden Konstantanteile. Daher verschwindet die erste Zeile und Spalte von \mathbf{d}^{-1} nicht, und es handelt sich um eine volle Inverse unter Berücksichtigung von $l = 0$ und $l' = 0$. Man kann nun praktisch wie bei der Herleitung (E.35) vorgehen und erhält

$$\begin{aligned} & \langle \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle = \quad (\text{E.47}) \\ & = \frac{N}{4\pi} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2 \lambda_3} i^{l_1+l_2+l_3} (-1)^{m_1} \left[\frac{(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi(2l_1+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \times C(l_2 l_3 l_1, 000) C(l_2 l_3 l_1, \underline{m}_2 \underline{m}_3 - \underline{m}_1) S_{\lambda_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\lambda_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) (d^{-1}S)_{\lambda_3 \lambda_3}(\mathbf{q}_3). \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis stimmt bis auf die beiden Faktoren $d^{-1}(\Omega, \Omega')$, welche bei Isotropie die Einsmatrix liefern, die Umklappprozesse $\sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}}$ und den modifizierten Laufbereich der Summationsvariablen bei der inneren Summe mit (E.35) überein. Die inneren Indizes $\underline{\lambda}_2$ und $\underline{\lambda}_3$ müssen in (E.47) explizit auch (00) durchlaufen, weil die Funktion $d(\Omega, \Omega')$ und damit auch $d^{-1}(\Omega, \Omega')$ i.A. nicht konstantanteilfrei ist. Man beachte, dass man die beiden Faktoren d^{-1} auch beliebig anders zu den TS gesellen kann. Die Frage, wie man das und damit der Symmetrie von (E.47) unter Vertauschung von Paaren $(\lambda_i, \mathbf{q}_i)$ alleine anhand der rechten Seite von (E.47) zeigen kann, ist offen.

(E.47) ist bereits soweit in der Form, wie wir sie im Anhang E.5 brauchen. Allerdings ist dort $\langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ einzusetzen. Mit $\delta\rho_{lm}^*(\mathbf{q}_1) = (-1)^{l+m} \delta\rho_{l-m}(-\mathbf{q}_1)$ und (2.33a) sowie (2.33d) wird

$$\begin{aligned} & \langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle = & (E.48) \\ & = \frac{N}{4\pi} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\lambda}_1} \sum_{\underline{\lambda}_2 \underline{\lambda}_3} i^{l_2+l_3-l_1} \left[\frac{(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi(2l_1+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \\ & \quad \times C(l_2 l_3 l_1, 000) C(l_2 l_3 l_1, \underline{m}_2 \underline{m}_3 \underline{m}_1) S_{\lambda_1 \underline{\lambda}_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_3 \lambda_3}(\mathbf{q}_3). \end{aligned}$$

Ein ganz ähnliches Resultat ergibt sich für $\langle \delta\rho_{\lambda_1}^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \delta\rho_{\lambda_3}(\mathbf{q}_3) \rangle$ bei der molekularen Flüssigkeit (siehe (E.35)).

E.4 Korrelationen von vier Dichtefluktuationen

Es wird jeweils zuerst $\langle \rho(1) \rho(2) \rho(3) \rho(4) \rangle$ berechnet, um danach Terme nach (E.3) abzuziehen. Die Zerlegung der in den ausgeschriebenen Fouriertransformierten auftretenden Mehrfachsummen ist nun schon recht aufwändig. Wir beschränken uns auf die einfache Flüssigkeit und UMK.

- **Einfache Flüssigkeit:**

$$\begin{aligned} & \langle \rho(\mathbf{q}_1) \rho(\mathbf{q}_2) \rho(\mathbf{q}_3) \rho(\mathbf{q}_4) \rangle = \left\langle \sum_{n, n', n'', n'''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n''''}} \right\rangle \\ & = \left\langle \sum_{\text{alle } n \text{ gleich}} + 4 \sum_{\text{drei } n \text{ gleich}} + 3 \sum_{2 \times 2 \text{ } n \text{ gleich}} + 6 \sum_{\text{zwei } n \text{ gleich}} + \sum_{\text{alle } n \text{ ungleich}} \right\rangle. \quad (E.49) \end{aligned}$$

Bei den mittleren drei Einzelsummen gibt es 3, 4 und 6 verschiedene, gleichwertige Versionen. Die Summe mit $n = n' = n'' = n'''$ kann nach (E.4) berechnet werden:

$$\left\langle \sum_{n=n'=n''=n'''=1}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n''''}} \right\rangle = N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{0}}. \quad (E.50)$$

Für die Summe mit $n = n' = n'' \neq n'''$ können wir (E.9) benutzen:

$$\left\langle \sum_{\substack{n=n'=n'',n'''\neq 1 \\ n \neq n'''}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n'''}} \right\rangle = N^2 \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} + N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \rho h(\mathbf{q}_4) \quad (\text{E.51})$$

Die drei anderen, dazu gleichwertigen Summen erhält man durch zyklische Vertauschung der \mathbf{q}_i . Auch bei den Summen mit 2×2 gleichen n kann man mit (E.9) arbeiten:

$$\left\langle \sum_{\substack{n=n',n''=n'''' \\ n \neq n''}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n'''}} \right\rangle = N^2 \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} + N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \rho h(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4). \quad (\text{E.52})$$

Die anderen beiden Terme erhält man durch geeignete Vertauschung der \mathbf{q}_i . Eine zyklische Vertauschung allerdings erbringt hier nicht das gewünschte Resultat, da sie lediglich zwei verschiedene Terme liefert, in Wirklichkeit aber drei Terme der Art (E.52) existieren. Unter Benutzung von (E.21) und (E.26) (siehe auch (E.24)) wird die erste der sechs Summen mit zwei gleichen n

$$\left\langle \sum_{\substack{n=n',n'',n'''\neq 1 \\ n \neq n'' \neq n''' \neq n}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n'''}} \right\rangle \quad (\text{E.53})$$

$$= N^3 \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} + \rho N^2 \left[\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} h(\mathbf{q}_3) + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} h(\mathbf{q}_4) \right. \\ \left. + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} h(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \right] + N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \rho^{-1} \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4).$$

Die anderen fünf Terme dieser Art erhält man durch geeignete Vertauschung der \mathbf{q}_i . Die Einzelsumme mit paarweise ungleichen n schreibt man analog zu (E.21) als

$$\left\langle \sum_{\substack{n,n',n'',n'''\neq 1 \\ \text{paarweise ungleich}}}^N e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'}} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''}} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n'''}} \right\rangle = \iiint \iiint_V e^{i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}} e^{i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}'} e^{i\mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}''} e^{i\mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}'''} \rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' d\mathbf{x}'' d\mathbf{x}'''. \quad (\text{E.54})$$

Der Ansatz

$$\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''') = \rho^4 \left[1 + h(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}) + h(\mathbf{x}'' - \mathbf{x}') \right. \\ \left. + h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}') + h(\mathbf{x}''' - \mathbf{x}'') \right] + \rho \left[\Delta \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'') + \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''') \right. \\ \left. + \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{x}'', \mathbf{x}''', \mathbf{x}) + \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{x}''', \mathbf{x}, \mathbf{x}') \right] + \delta \rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''') \quad (\text{E.55})$$

garantiert, dass $\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''')$ zu $\rho \rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$ nach (E.26) wird, sofern der Ausdruck $\delta\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''')$ verschwindet, wenn z.B. das Teilchen bei \mathbf{x}''' im Unendlichen liegt. In (E.55) besteht eine Asymmetrie bei den sechs Termen mit der totalen Korrelationsfunktion, die man mit $h(\mathbf{x}) = h(-\mathbf{x})$ beseitigen könnte. Abb. E.2 zeigt eine Faltungs-Näherung für $\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''')$, die nur mit Paarfunktionen auskommt.

Mit (E.55) wird (E.54) zu

$$\begin{aligned}
& N^4 \delta_{\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} \\
& + N^3 \rho \left[\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} h(\mathbf{q}_2) + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} h(\mathbf{q}_3) + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} h(\mathbf{q}_4) \right. \\
& \quad \left. + \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} h(\mathbf{q}_3) + \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} h(\mathbf{q}_4) + \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} h(\mathbf{q}_4) \right] \\
& + N^2 \rho^{-1} \left[\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_4,0} \delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_1,0} \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \right. \\
& \quad \left. + \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4+\mathbf{q}_1,0} \delta_{\mathbf{q}_2,0} \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_1) + \delta_{\mathbf{q}_4+\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3,0} \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_4, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \right] \\
& + N \rho^{-1} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \delta\rho^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \tag{E.56}
\end{aligned}$$

Mit (E.3), (E.4), (E.10), (E.27), (E.49)-(E.53) sowie (E.56) bekommt man

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1) \delta\rho(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \delta\rho(\mathbf{q}_4) \rangle & = N \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \left\{ 1 + \rho \left[h(\mathbf{q}_1) + h(\mathbf{q}_2) + h(\mathbf{q}_3) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + h(\mathbf{q}_4) + h(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4) + h(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4) + h(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \right] + \rho^{-1} \left[\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4) + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3) + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) + \delta\rho^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4) \right] \right\} \\
& + N^2 \left\{ \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2,0} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4,0} \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_2) + \rho h(\mathbf{q}_4) \right] + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3,0} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4,0} \times \right. \\
& \quad \left. \times \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_3) + \rho h(\mathbf{q}_4) \right] + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4,0} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3,0} \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_3) + \rho h(\mathbf{q}_4) \right] \right\}. \tag{E.57}
\end{aligned}$$

Man sieht, dass die N^2 -Terme aus (E.52) und je einer von drei N^2 -Termen aus den Einzelsummen nach (E.53) nicht wegfallen. Schränkt man als Näherung den speziellen Korrelator $\langle \delta\rho^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho^*(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \delta\rho(\mathbf{q}_4) \rangle = \langle \delta\rho(-\mathbf{q}_1) \delta\rho(-\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \delta\rho(\mathbf{q}_4) \rangle$ auf $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_3$ sowie $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_4$ oder $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_4$ sowie $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3$ ein, so ist der führende Beitrag $\sim N^2$ und lautet

$$\begin{aligned}
& \langle \delta\rho^*(\mathbf{q}_1) \delta\rho^*(\mathbf{q}_2) \delta\rho(\mathbf{q}_3) \delta\rho(\mathbf{q}_4) \rangle \\
& \approx N^2 \left[\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_4} + \delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_4} \delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3} \right] \left[1 + \rho h(\mathbf{q}_3) + \rho h(\mathbf{q}_4) \right] \\
& \approx N^2 \left[\delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_3} \delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_4} + \delta_{\mathbf{q}_1,\mathbf{q}_4} \delta_{\mathbf{q}_2,\mathbf{q}_3} \right] S(\mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_4). \tag{E.58}
\end{aligned}$$

Das ist die in der MCT übliche Näherung für Viererkorrelatoren von Dichtefluktuationen der einfachen Flüssigkeit [9]. Man erkennt, dass darin nicht einmal alle N^2 -Terme nach (E.57) enthalten sind. Es fehlen die Terme mit $\mathbf{q}_2 = -\mathbf{q}_1$ und $\mathbf{q}_4 = -\mathbf{q}_3$. Unter der oben gemachten Einschränkung an die \mathbf{q}_i sind diese Terme allerdings um einen Faktor $2N$ seltener als die in (E.58) angegebenen Ausdrücke. Beim Schritt von der zweiten in die dritte Zeile von (E.58) werden Terme der Art $\rho^2 h(\mathbf{q}_3) h(\mathbf{q}_4)$ hinzugenommen und von (3.1c) Gebrauch gemacht. Diese zusätzliche Näherung wird in der Grenze $\rho \rightarrow 0$ exakt.

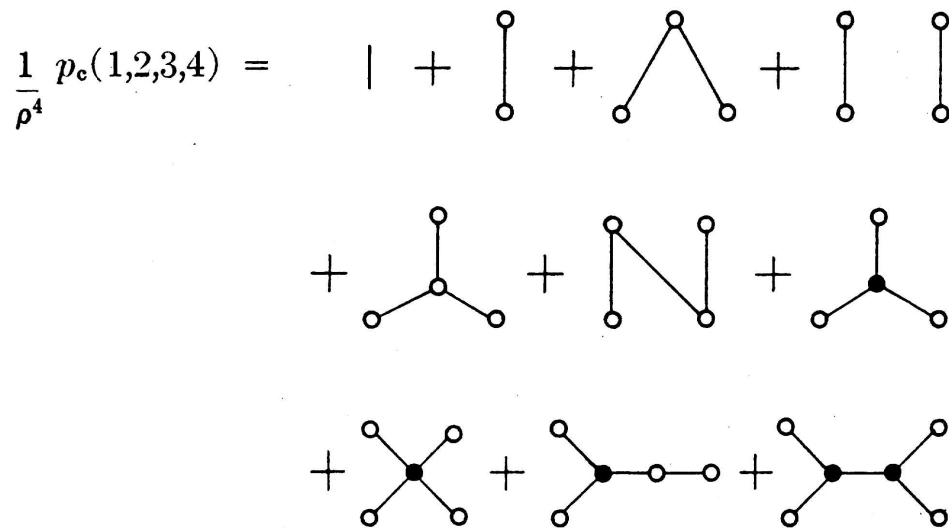


Abbildung E.2: Diagrammatische Darstellung einer Faltungs-Näherung für $\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''')$ einer einfachen Flüssigkeit in Einheiten von ρ^4 . Die letzten beiden Diagramme der rechten Seite von Abb. E.1 repräsentieren die durch (E.22) mit (E.23) gegebene Wahl von $\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'')$. Sie kommen neben der Zahl 1 und der einfachen totalen Korrelationsfunktion auch in obiger Darstellung vor, in Übereinstimmung mit (E.54) für diese Wahl. Die restlichen Diagramme sind jeweils von allen vier Teilchenkoordinaten abhängig und gehören zu $\delta\rho^{(4)}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{x}'', \mathbf{x}''')$, welches bei der oben gezeigten Realisierung korrekterweise verschwindet, wenn eine der vier Koordinaten ins Unendliche gelegt wird. Zur Erklärung der Diagramme siehe die Erläuterungen zu Abb. E.1. Aus [87].

- **UMK:** Wir wollen bei den Vierfachkorrelatoren für UMK die auftretenden Terme ebenfalls ohne Näherung angeben und sehen, ob sich tatsächlich Terme nach (E.3) auch für UMK so herausheben, wie es die Verallgemeinerung von (E.58) nahe legt. Das ist nicht auf den ersten Blick klar, da es, wie wir bereits gesehen haben, auf dem Gitter zu Komplikationen kommt, wenn man gleiche Gitterplätze hat. Wir benutzen wieder die Abkürzung $\rho(\Omega) = \rho^{(1)}(\Omega)$. Nicht zu vergessen ist die Nebenbedingung $h_{mn}(\Omega, \Omega') = 0$ für die fouriertransformierte totale Korrelationsfunktion.

Der Mittelwert der mikroskopischen Dichte im Winkelraum ist in (E.6) oben angegeben. Als Korrelation zweier Dichtefluktuationen benutzen wir den mittleren Ausdruck in (E.16). Zerlegt man die Dreifach-Fouriersumme zu $\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta\rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rangle$ nach (E.18), so findet man mit (E.42)-(E.44)

$$\begin{aligned}
\langle \delta\rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta\rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rangle &= N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \left\{ \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') \right. \\
&+ 2 \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') + \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') - 1] \\
&+ \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') \rho(\Omega) [h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) - 1] + \delta(\Omega''|\Omega) \rho(\Omega) \rho(\Omega') [h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') - 1] \\
&- \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_1, \Omega'', \Omega) + h(\mathbf{q}_1, \Omega', \Omega)] \\
&- \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') + h(\mathbf{q}_2, \Omega'', \Omega')] \\
&\left. - \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'')] + \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \Omega, \Omega', \Omega'') \right\}, \tag{E.59}
\end{aligned}$$

wobei mit $\Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \Omega, \Omega', \Omega'')$ die Fouriertransformierte der linken Seite von (E.44) gemeint ist, ohne diese genauer zu spezifizieren, wie es auf rechten Seite von (E.44) gemacht wird. Wenn ihre Originalfunktion verschwindet, sobald zwei ihrer Gitterplatzargumente gleich sind, hat diese Fouriertransformierte lediglich Terme der Ordnung N . Da gleiche Gitterplätze in (E.44) nicht betrachtet werden, können wir das als Nebenbedingung voraussetzen. Obige Darstellung entspricht der allgemeinen Form (E.27) bei der einfachen Flüssigkeit.

Die Vierfach-Gittersumme zu $\langle \rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rho(\mathbf{q}_4, \Omega''') \rangle$ spalten wir wie in (E.49) auf. Dann bekommen wir, wenn ... für $e^{i(\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{x}_n + \mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{x}_{n'} + \mathbf{q}_3 \cdot \mathbf{x}_{n''} + \mathbf{q}_4 \cdot \mathbf{x}_{n'''})} \times \langle \rho_n(\Omega) \rho_{n'}(\Omega') \rho_{n''}(\Omega'') \rho_{n'''}(\Omega''') \rangle$ steht,

$$\sum_{n=n'=n''=n'''=1}^N \dots = N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega'''). \tag{E.60}$$

Für die erste von vier Teilsummen mit drei gleichen n benutzen wir (E.37):

$$\begin{aligned}
\sum_{\substack{n=n'=n'', n'''=1 \\ n \neq n'''}}^N \dots &= N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') \\
&+ N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_4, \Omega'', \Omega''') - 1] \rho(\Omega'''). \tag{E.61}
\end{aligned}$$

Ebenso berechnet man man

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{n=n', n''=n'''=1 \\ n \neq n''}}^N \dots = N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega') \rho(\Omega''') \\
& + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega') [h(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') - 1] \rho(\Omega''').
\end{aligned} \tag{E.62}$$

Für eine Teilsumme mit zwei gleichen Gitterplätzen setzen wir o.B.d.A $n = n'$. Wir benutzen die Zerlegung der zugehörigen Fouriersumme mit nunmehr drei unabhängigen Summenindizes nach

$$\sum_{\substack{n', n'', n'''=1 \\ n' \neq n'' \neq n''' \neq n'}}^N = \sum_{n', n'', n'''=1}^N + 2 \sum_{n'=n''=n'''=1}^N - \sum_{n'=n'', n'''=1}^N - \sum_{n''=n''', n'=1}^N - \sum_{n'''=n', n''=1}^N. \tag{E.63}$$

Nach dem bei (E.44) und (E.59) Gesagten haben wir für $n = n' \neq n'' \neq n''' \neq n'$

$$\begin{aligned}
& \langle \rho_{n'}(\Omega) \rho_{n'}(\Omega') \rho_{n''}(\Omega'') \rho_{n'''}(\Omega''') \rangle = \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') [1 + \\
& + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') + h_{n''n'}(\Omega''', \Omega') + \Delta \rho_{n'n''n'''}^{(3)}(\Omega', \Omega'', \Omega''')].
\end{aligned} \tag{E.64}$$

Alle diese Terme müssen nun gemäß den Einzelsummen in (E.63) fouriertransformiert werden. Der Faktor $\delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''')$ wird dazu weggelassen und erst im Endergebnis wieder dazugenommen.

– Die Zahl 1 aus (E.64) in der rechten Seite von (E.63) liefert

$$\begin{aligned}
& N^3 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \mathbf{Q}''} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} + 2N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \\
& - N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} [\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'}]
\end{aligned} \tag{E.65}$$

– Setzt man die totale Korrelationsfunktion $h_{n'n''}(\Omega', \Omega'')$ aus (E.64) in die rechte Seite von (E.63) ein, tragen wegen der Nebenbedingung $h_{nn}(\Omega', \Omega'') = 0$ nur die erste und die letzten beiden Summen bei. Diese ergeben

$$\begin{aligned}
& N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \\
& + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} [h(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'')].
\end{aligned} \tag{E.66}$$

Die Ausdrücke, die sich mit $h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''')$ und $h_{n''n'}(\Omega''', \Omega')$ in (E.63) ergeben, erhält man hieraus durch zyklische Vertauschung.

- Setzt man $\Delta\rho_{n'n''n'''}^{(3)}(\Omega', \Omega'', \Omega''')$ in die rechte Seite von (E.63) ein, so liefert wegen der Nebenbedingungen an diesen Ausdruck nur die erste Summe den Beitrag $N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \Delta\rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega'', \Omega''')$.

Man sieht, dass diese Rechnung viel komplizierter ist als bei der einfachen Flüssigkeit, da gleiche Gitterplätze stets eine Fallunterscheidung verlangen. Wir fassen unter Benutzung von $h(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') = h(-\mathbf{q}, \Omega', \Omega)$ zusammen:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\substack{n=n', n'', n'''=1 \\ n' \neq n'' \neq n''' \neq n'}}^N \dots = \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') \times \\
& \times \left[N^3 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \mathbf{Q}''} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} + N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} [h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') - 1] \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} [h(\mathbf{q}_4, \Omega'', \Omega''') - 1] + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} [h(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') - 1] \right\} \right. \\
& \quad \left. + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \left\{ 2 + h(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') + h(\mathbf{q}_3, \Omega''', \Omega'') \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + h(\mathbf{q}_4, \Omega'', \Omega''') + h(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') + h(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \Omega''', \Omega') \right\} \right] \quad (\text{E.67})
\end{aligned}$$

Die Vierteilchen-Verteilungsfunktion des Gitter schreiben wir in Analogie zu (E.55) für paarweise unterschiedliche Gitterplätze:

$$\begin{aligned}
\rho_{nn'n''n'''}^{(4)}(\Omega, \Omega'\Omega'', \Omega''') &= \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') \left[1 + h_{nn'}(\Omega, \Omega') \right. \\
& \quad \left. + h_{n'n''}(\Omega', \Omega'') + h_{n''n'''}(\Omega'', \Omega''') + h_{n''n}(\Omega''', \Omega) + h_{nn''}(\Omega, \Omega'') + h_{n'n'''}(\Omega', \Omega''') \right] \\
& \quad + \rho(\Omega) \Delta\rho_{n'n''n'''}^{(3)}(\Omega', \Omega'', \Omega''') + \rho(\Omega') \Delta\rho_{n''n''n}^{(3)}(\Omega'', \Omega''', \Omega) + \rho(\Omega'') \Delta\rho_{n''n''n'}^{(3)}(\Omega''', \Omega, \Omega') \\
& \quad + \rho(\Omega''') \Delta\rho_{nn'n''}^{(3)}(\Omega, \Omega', \Omega'') + \delta\rho_{nn'n''n'''}^{(4)}(\Omega, \Omega'\Omega'', \Omega'''). \quad (\text{E.68})
\end{aligned}$$

Die zugehörige Fouriersumme ist die letzte in (E.49), d.h. sie läuft nur über paarweise verschiedene n . Es erscheint geschickt, diese Summe für die Berechnung der Transformaten einiger Terme aus (E.68) wie folgt aufzuspalten:

$$\sum_{\substack{n, n', n'', n''' \\ \text{paarweise ungleich}}} = \sum_{n, n', n'', n'''} - 6 \sum_{n=n'=n''=n'''} + 8 \sum_{n=n'=n'', n'''} + 3 \sum_{n=n', n''=n'''} - 6 \sum_{n=n', n'', n'''} . \quad (\text{E.69})$$

Die Zahlen 6, 8, 3, 6 geben die Vielfachheiten an, wie oft eine bestimmte Einzelsumme vorkommt. So sieht man, dass die Summe mit $n = n' = n'' = n'''$ 6-fach zu nehmen

ist. Summen mit drei gleichen Gitterplätzen gibt es in vier gleichwertigen Formen. Dann besagt (E.69), dass jede dieser Formen doppelt zu nehmen ist. Wo vorhanden, wird der Faktor $\rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''')$ zunächst wieder weggelassen. Beginnen wir mit der Auswertung.

– Die Zahl 1 aus (E.68) in (E.69) ergibt

$$\begin{aligned}
& N^4 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \mathbf{Q}'', \mathbf{Q}'''} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}''} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'''} - N^3 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \mathbf{Q}''} \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} \right. \\
& \quad + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}''} + \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} \\
& \quad \left. + \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}''} + \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}''} \right] \\
& + N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \right. \\
& \quad + 2 \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + 2 \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}'} + 2 \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4 + \mathbf{q}_1, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \\
& \quad \left. + 2 \delta_{\mathbf{q}_4 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \right] - 6N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}}. \tag{E.70}
\end{aligned}$$

– Setzt man $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ in (E.69) ein, so liefert das

$$\begin{aligned}
& N^3 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}', \mathbf{Q}''} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \\
& - N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left\{ \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \right] h(\mathbf{q}_1, \Omega', \Omega) \right. \\
& \quad \left. + \left[\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \right] h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') \right\} \\
& + N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \left[2h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') + h(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \Omega, \Omega') + h(\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \Omega, \Omega') \right]. \tag{E.71}
\end{aligned}$$

Der N^3 -Term kommt von der ersten Summe rechts in (E.69), wohingegen die Summe $n = n' = n'' = n'''$ wegen $h_{nn}(\Omega, \Omega') = 0$ keinen Beitrag liefert. Zwei der acht Einzelsummen mit drei gleichen Gitterplätzen liefern den zweifach zu nehmenden Summanden der eckigen Klammer zum N -Beitrag. Die restlichen N -Beiträge werden von den Summen mit 2×2 gleichen Gitterplätzen geliefert. Die N^2 -Terme gehen auf die sechs Summen mit zwei gleichen Gitterplätzen zurück.

– Setzt man $\rho(\Omega) \Delta \rho_{n'n''n'''}^{(3)}(\Omega', \Omega'', \Omega''')$ ein, erhält man

$$\begin{aligned} & N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \rho(\Omega) \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega'', \Omega''') \\ & - N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \rho(\Omega) \Delta \rho^{(3)}(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \Omega', \Omega'', \Omega'''). \end{aligned} \quad (\text{E.72})$$

Die Beiträge stammen von der ersten und einer der sechs letzten Summen in (E.69).

– Zur Transformation von $\delta \rho_{nn'n''n'''}^{(4)}(\Omega, \Omega', \Omega'', \Omega''')$ braucht man (E.69) nicht. Dieser Term liefert direkt $N \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta \rho^{(4)}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4, \Omega, \Omega', \Omega'', \Omega''')$.

Nun können wir schauen, welche Terme in $\langle \delta \rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta \rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta \rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \delta \rho(\mathbf{q}_4, \Omega''') \rangle$ vorkommen. Nach (E.3) werden von $\langle \rho(\mathbf{q}_1, \Omega) \rho(\mathbf{q}_2, \Omega') \rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \rho(\mathbf{q}_4, \Omega''') \rangle$ nur Terme abgezogen, die $\sim N^2$, $\sim N^3$ oder $\sim N^4$ sind. Alle N -Terme, welche in der Kombination mit $\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}}$ vorkommen, sind daher auch im Korrelator der Dichtefluktuationen vorhanden. Sammelt man nun sorgfältig alle Terme dieses Korrelators, die von höherer Ordnung als N sind, so sieht man mit (E.6), dass der N^4 -Term aus (E.70) durch Abziehen von $\langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \langle \rho(3) \rangle \langle \rho(4) \rangle$ nach (E.3) kompensiert wird. Ebenfalls erkennt man, dass die N^3 -Terme in (E.67), (E.70) und (E.71) durch Abziehen der sechs Produkte der Art $\langle \rho(1) \rangle \langle \rho(2) \rangle \langle \delta \rho(3) \delta \rho(4) \rangle$ wegfallen. Aufwändiger ist die Betrachtung der N^2 -Terme. Es gibt in (E.72) vier gleichwertige N^2 -Terme. Sie fallen mit den vier nach (E.3) abzuziehenden Korrelatoren der Art (E.59) weg, die zuvor noch mit einem einfachen Mittelwert multipliziert werden. Vier Terme $2 \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''')$, die ebenfalls nach (E.59) im Produkt mit einfachen Mittelwerten vorkommen und abgezogen werden, kompensieren sich mit 4×2 entsprechenden N^2 -Termen aus (E.70), und die in (E.59) enthaltenen $\delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega'')$ gehen mit denen aus (E.61) weg. Summen der Art (E.67) liefern insgesamt 12 N^2 -Beiträge, die Kronecker wie $\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'}$ führen. Diese ergeben mit den $4 \times 3 = 12$ durch (E.59) entstehenden und abzuziehenden Terme im Produkt mit einem einfachen Mittelwert null. Die restlichen $4 \times 6 = 24$ abzuziehenden N^2 -Terme nach (E.59) kompensieren sich mit 6×4 N^2 -Termen aus (E.71), während 6 N^2 -Terme nach (E.71) bleiben (die mit Faktoren $\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'}$ usw.). Auch alle derartigen N^2 -Terme aus (E.62), (E.67), (E.70) und (E.71) bleiben. Zusammengefasst ergibt das

$$\begin{aligned} & N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left\{ \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} \delta(\Omega|\Omega') \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega') \rho(\Omega''') \right. \\ & \quad + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}''} \delta(\Omega|\Omega'') \delta(\Omega'|\Omega''') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') \\ & \quad \left. + \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta_{\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}''} \delta(\Omega|\Omega''') \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega''') \rho(\Omega'') \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') [h(\mathbf{q}_4, \Omega'', \Omega''') - 1] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega'') \rho(\Omega'') \rho(\Omega') \rho(\Omega''') [h(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') - 1] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega|\Omega''') \rho(\Omega''') \rho(\Omega') \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') - 1] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') \rho(\Omega) \rho(\Omega''') [h(\mathbf{q}_4, \Omega, \Omega''') - 1] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega'|\Omega''') \rho(\Omega''') \rho(\Omega) \rho(\Omega'') [h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') - 1] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} \delta(\Omega''|\Omega''') \rho(\Omega''') \rho(\Omega) \rho(\Omega') [h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') - 1] \\
& + \rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') [\delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} + \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} \\
& - \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_2, \Omega, \Omega') - \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') \\
& - \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_4, \Omega, \Omega''') - \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \\
& - \delta_{\mathbf{q}_2+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') - \delta_{\mathbf{q}_3+\mathbf{q}_4, \mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{Q}'} h(\mathbf{q}_4, \Omega'', \Omega''')] \}. \quad (\text{E.73})
\end{aligned}$$

Schränkt man sich wieder auf $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{Q}$ und $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_4 + \mathbf{Q}'$ oder $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_4 + \mathbf{Q}$ und $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{Q}'$ ein, ergibt sich

$$\begin{aligned}
& \langle \delta\rho^*(\mathbf{q}_1, \Omega) \delta\rho^*(\mathbf{q}_2, \Omega') \delta\rho(\mathbf{q}_3, \Omega'') \delta\rho(\mathbf{q}_4, \Omega''') \rangle \approx N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left\{ \right. \\
& \quad \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3+\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4+\mathbf{Q}'} [\delta(\Omega|\Omega'') \rho(\Omega'') - \rho(\Omega) \rho(\Omega'') + \rho(\Omega) h(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') \rho(\Omega'')] \times \\
& \quad \times [\delta(\Omega'|\Omega''') \rho(\Omega''') - \rho(\Omega') \rho(\Omega''') + \rho(\Omega') h(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') \rho(\Omega''')] \\
& + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4+\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3+\mathbf{Q}'} [\delta(\Omega|\Omega''') \rho(\Omega''') - \rho(\Omega) \rho(\Omega''') + \rho(\Omega) h(\mathbf{q}_4, \Omega, \Omega''') \rho(\Omega''')] \times \\
& \quad \times [\delta(\Omega'|\Omega'') \rho(\Omega'') - \rho(\Omega') \rho(\Omega'') + \rho(\Omega') h(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \rho(\Omega'')] \left. \right\} \\
& \approx N^2 \sum_{\mathbf{Q}, \mathbf{Q}'} \left[\delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_3+\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_4+\mathbf{Q}'} G(\mathbf{q}_3, \Omega, \Omega'') G(\mathbf{q}_4, \Omega', \Omega''') \right. \\
& \quad \left. + \delta_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_4+\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{Q}'} G(\mathbf{q}_4, \Omega, \Omega''') G(\mathbf{q}_3, \Omega', \Omega'') \right] \quad (\text{E.74})
\end{aligned}$$

Die Faktoren $G(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$ sind die fouriertransformierten DD-Korrelationsfunktionen. Unter Beachtung von (2.25) kann man (E.74) λ -transformieren und hat dann den zugehörigen Ausdruck mit TS, der, falls alle \mathbf{q} in der 1.BZ liegen, zu (4.26) entartet. Die Terme mit $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 + \mathbf{Q}$, die unter der gemachten Einschränkung an die \mathbf{q}_i um einen Faktor N seltener als die in (E.74) angegebenen sind, wurden vernachlässigt.

Zusätzlich wurde in (E.74) bereits die Näherung gesteckt, dass Produkte der Art $\rho(\Omega) \rho(\Omega') \rho(\Omega'') \rho(\Omega''') h(\mathbf{q}, \Omega, \Omega') h(\mathbf{q}', \Omega'', \Omega''')$ vernachlässigbar sind. Dies ist sicher schwerer zu kontrollieren als bei der einfachen Flüssigkeit, wo man genau weiß, in welchem Grenzfall diese zusätzliche Näherung gut ist (siehe dazu Diskussion zu (E.58)).

E.5 Die Dreierkorrelation $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$

Ersetzen wir zunächst Q nach (4.5), so fällt wegen der unterschiedlichen Zeitumkehrsignaturen von $j_\lambda(\mathbf{q})$ und $\mathcal{L}j_{\lambda'}(\mathbf{q})$ der Anteil mit P_j heraus:

$$\begin{aligned} & \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle \\ &= \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle - \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | P_\rho | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.75})$$

Behandeln wir zuerst den zweiten der beiden Summanden der rechten Seite:

$$\begin{aligned} & - \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | P_\rho | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \\ &= - \sum'_{\lambda'\lambda''} \frac{4\pi}{N} \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle S_{\lambda'\lambda''}^{-1}(\mathbf{q}) \langle \delta\rho_{\lambda''}^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle \\ &= - \sum'_{\lambda'\lambda''} \frac{4\pi}{N} \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle S_{\lambda'\lambda''}^{-1}(\mathbf{q}) \langle \delta\rho_{\lambda''}^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle \\ &= - \sum'_{\lambda'\lambda''} J_{\lambda\lambda'} S_{\lambda'\lambda''}^{-1}(\mathbf{q}) \langle \delta\rho_{\lambda''}^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.76})$$

Hier ist \mathbf{J} die im Anhang C.2 berechnete OSD-Korrelationsmatrix, deren Elemente in (C.13) und (C.14) angegeben sind. Mit der Näherung (E.48) für den Dreierkorrelator von Dichtefluktuationen wird

$$\begin{aligned} & - \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | P_\rho | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = - \frac{N}{4\pi} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \times \\ & \times \sum'_{\underline{\lambda}} \sum_{\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2} i^{\underline{\lambda}_1+\underline{\lambda}_2-\underline{\lambda}} c(\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2 \underline{\lambda}) C(\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2 \underline{\lambda}, \underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}) J_{\lambda\lambda} (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2). \end{aligned} \quad (\text{E.77})$$

Hier wird die Abkürzung $c(\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2 \underline{\lambda})$ benutzt, die in (B.2) definiert ist.

Der erste Summand der rechten Seite von (E.75) spaltet wegen der Produktregel in zwei

Einzelterme auf:

$$\begin{aligned}
& \langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \\
& = \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | (\mathcal{L}\delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1)) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle + \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) (\mathcal{L}\delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2)) \rangle \\
& = \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle + \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) j_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle. \tag{E.78}
\end{aligned}$$

Ersetzt die OSD gemäß (4.2), so entsteht je eine Doppelsumme über n, n' , für die die Rechnung aus Anhang C.2 wiederholt werden kann. So ist z.B. $\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = i^{l_1-l} \frac{kT}{I} \sum_n e^{i(\mathbf{q}_1-\mathbf{q})\cdot\mathbf{x}_n} \langle (\mathbf{L}_n Y_\lambda(\Omega_n))^* \cdot (\mathbf{L}_n Y_{\lambda_1}(\Omega_n)) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$. Der Teil mit den Drehimpulsoperatoren wurde ebenfalls bereits im Anhang C.2 berechnet. Damit wird

$$\begin{aligned}
& \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \\
& = \frac{kT}{I} i^{l_1-l} (-1)^m \sum_{\underline{\lambda}}' \left[mm_1 C(ll_1\underline{l}, -mm_1\underline{m}) \right. \\
& - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l_1(l_1+1) - m_1(m_1+1)} C(ll_1\underline{l}, -m-1, m_1+1, \underline{m}) \\
& \left. - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l_1(l_1+1) - m_1(m_1-1)} C(ll_1\underline{l}, -m+1, m_1-1, \underline{m}) \right] \times \\
& \quad \times \underbrace{c(ll_1\underline{l}) \sum_n e^{i(\mathbf{q}_1-\mathbf{q})\cdot\mathbf{x}_n} \langle Y_{\underline{\lambda}}(\Omega_n) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle}_{i^{-l} \langle \delta\rho_{\underline{\lambda}}(\mathbf{q}_1-\mathbf{q}) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle} \\
& = \frac{N}{4\pi} \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum_{\underline{\lambda}}' i^{l_1+l-l} (-1)^{m+m} \left[mm_1 C(ll_1\underline{l}, -mm_1-\underline{m}) \right. \\
& - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{l_1(l_1+1) - m_1(m_1+1)} C(ll_1\underline{l}, -m-1, m_1+1, -\underline{m}) \\
& \left. - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{l_1(l_1+1) - m_1(m_1-1)} C(ll_1\underline{l}, -m+1, m_1-1, -\underline{m}) \right] \times \\
& \quad \times c(ll_1\underline{l}) S_{\underline{\lambda}\lambda_2}(\mathbf{q}_2), \tag{E.79}
\end{aligned}$$

wobei die trivialen Beziehungen $\langle \langle Y_{\underline{\lambda}}(\Omega_n) \rangle \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = 0$ sowie $\langle \delta\rho_{\underline{\lambda}}(\mathbf{q}_1-\mathbf{q}) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = (-1)^{l+m} \langle \delta\rho_{\underline{l}, -\underline{m}}^*(\mathbf{q}-\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle = \frac{N}{4\pi} (-1)^{l+m} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} S_{\underline{l}, -\underline{m}, \lambda_2}(\mathbf{q}_2)$ benutzt wurden. Die $\underline{\lambda}$ -Summation kann sich auf $\underline{l} > 0$ beschränken, da $S_{\underline{\lambda}\lambda_2}(\mathbf{q}_2)$ für $\underline{l} = 0$ verschwindet. Im nächsten Schritt wird unter Ausnutzung von $j_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) = R_{\underline{\lambda}_1 \lambda_1} j_{\underline{\lambda}_1}(\mathbf{q}_1)$ künstlich ein

Faktor „Eins“ eingeführt:

$$\begin{aligned}
\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle &= \sum'_{\underline{\Delta}_1} R_{\underline{\Delta}_1 \lambda_1} \langle j_\lambda(\mathbf{q})^* | j_{\underline{\Delta}_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle \\
&= \frac{N}{4\pi} \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\Delta}_1 \underline{\Delta}_1'} i^{l_1+l-l} (-1)^{m+m} \left[m \underline{m}_1 C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m \underline{m}_1 - \underline{m}) \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1+1)} C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m-1, \underline{m}_1+1, -\underline{m}) \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1-1)} C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m+1, \underline{m}_1-1, -\underline{m}) \right] \times \\
&\quad \times c(\underline{l}_1 \underline{l}) S_{\underline{\Delta}_1 \lambda_1}^{-1}(\mathbf{q}_1) S_{\lambda' \lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\underline{\Delta}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) \tag{E.80}
\end{aligned}$$

Nacheinander setzen wir nun einzelne Teile von $\mathbf{S}^{-1}(\mathbf{q})$ in (E.80) ein. Nach (3.12) ist mit der Inversen \mathbf{d}^{-1} zur Matrix \mathbf{d} gemäß (2.29), wobei \mathbf{d}^{-1} die Winkelfunktion (C.2) hat,

$$\mathbf{S}^{\circ-1}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}^{\circ-1} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q}) = \underbrace{\mathbf{d}^{-1}}_{\mathbf{d}^{-1}} + \underbrace{\mathbf{D}^{\circ-1}}_{\mathbf{D}^{\circ-1}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q})}_{\frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q})}, \tag{E.81}$$

- Beim Einsetzen von \mathbf{d}^{-1} nach (E.81) berücksichtigen wir $\langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) j_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$, den Partnerkorrelator aus (E.78), gleich mit. Für ihn findet man leicht durch Indexbenennungen einen Ausdruck wie (E.80). Den dadurch entstehenden Anteil von $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ nennen wir Teil I. Benutzen wir in (E.80) die Identität $d_{\lambda_1 \lambda'}^{-1} S_{\lambda' \lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\underline{\Delta}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) = d_{\underline{\Delta}_2 \lambda_2} (d^{-1}S)_{\underline{\Delta}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\Delta}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2)$ und setzen die Elemente von \mathbf{d} explizit nach (2.29) ein (analog beim Partnerkorrelator), so wird

$$\begin{aligned}
\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{Teil I}} &= N \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\substack{\underline{\Delta}_1 \underline{\Delta}_1' \\ \underline{\Delta}_1 \underline{\Delta}_2}} i^{l_1+l_2-l} (-1)^m \\
&\left\{ \left[-\frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1+1)} C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m-1, \underline{m}_1+1, \underline{m}) \right. \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1-1)} C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m+1, \underline{m}_1-1, \underline{m}) \\
&\quad \left. \left. + m \underline{m}_1 C(\underline{l}_1 \underline{l}, -m \underline{m}_1 \underline{m}) \right] c(\underline{l}_1 \underline{l}) c(\underline{l}_2 \underline{l}') C(\underline{l}_2 \underline{l}', \underline{m}_2 \underline{m}_2 m') \right. \\
&\quad + \left[-\frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2+1)} C(\underline{l}_2 \underline{l}, -m-1, \underline{m}_2+1, \underline{m}) \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2-1)} C(\underline{l}_2 \underline{l}, -m+1, \underline{m}_2-1, \underline{m}) \\
&\quad \left. \left. + m \underline{m}_2 C(\underline{l}_2 \underline{l}, -m \underline{m}_2 \underline{m}) \right] c(\underline{l}_2 \underline{l}) c(\underline{l}_1 \underline{l}') C(\underline{l}_1 \underline{l}', \underline{m}_1 \underline{m}_1 m') \right\} \times \\
&\quad \times \langle Y_{\lambda'} \rangle (d^{-1}S)_{\underline{\Delta}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\Delta}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= N \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\lambda}} \sum_{\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2 \lambda'} i^{\underline{\lambda}_1 + \underline{\lambda}_2 - l} (-1)^m \\
&\left[-\frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}(\underline{l}+1) - \underline{m}(\underline{m}+1)} C(\underline{l}\underline{l}', -m-1, \underline{m}+1, m') \right. \\
&\quad - \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}(\underline{l}+1) - \underline{m}(\underline{m}-1)} C(\underline{l}\underline{l}', -m+1, \underline{m}-1, m') \\
&\quad \left. + m\underline{m} C(\underline{l}\underline{l}', -m\underline{m}m') \right] c(\underline{l}\underline{l}') \langle Y_{\lambda'} \rangle c(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}) C(\underline{l}_1 \underline{l}_2 \underline{l}, \underline{m}_1 \underline{m}_2 \underline{m}) \times \\
&\quad \times (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2). \tag{E.82}
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde von den Formeln (B.12) und (B.15) für $m \rightarrow -m$ Gebrauch gemacht³. Ein Teil dieses letzten Ausdrucks ist (C.13), geschrieben für $J_{\lambda\underline{\lambda}}$. Der Rest hat genau die Form, dass sich $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{Teil I}}$ mit (E.77) weghebt. Das rechtfertigt nachträglich noch die Näherung (E.48) für den Dreierkorrelator für Dichtefluktuationen, die sicher nicht unmittelbar einleuchtend ist, da sie durch die Glieder (E.46) möglicherweise deutliche Abweichungen von tatsächlichen Korrelator enthält. Die in (E.82) angegebenen vollen Laufbereiche für die Summenindizes $\underline{\lambda}_1$, $\underline{\lambda}_2$ und λ' sind im Rahmen dieser zusammenfassenden Schreibweise von zwei Einzeltermen korrekt und notwendig.

- Nun Betrachten wir Teil II von $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$, der von $\mathbf{D}^{\circ^{-1}} - \mathbf{d}^{-1}$ aus (E.81) herrührt. Wir werden hier den „Rechenweg“ für die Theorie auf S^2 benutzen, da dieser schnell zum Ergebnis führt (das gleiche Ergebnis findet man auch in umständlicherer Rechnung [79] in der K -Theorie \rightarrow Anhang F). Die Winkelfunktion zu $\mathbf{D}^{\circ^{-1}} - \mathbf{d}^{-1}$ ist mit (3.6) und (C.3) $(D^{\circ^{-1}} - d^{-1})(\Omega, \Omega') = \{-[4\pi \rho^{(1)}(\Omega)]^{-1} - [4\pi \rho^{(1)}(\Omega')]^{-1} + (4\pi)^{-2} \int_{S^2} \rho^{(1)}(\Omega)^{-1} d\Omega\} / (4\pi)$. Nach (2.3a) und mit $\int_{S^2} Y_\lambda(\Omega) d\Omega = \sqrt{4\pi} \delta_{l0} \delta_{m0}$ bedeutet das aber, dass die Matrix $\mathbf{D}^{\circ^{-1}} - \mathbf{d}^{-1}$ einen verschwindenden Block $l, l' \geq 1$ hat, also höchstens nichttriviale Einträge in der ersten Zeile und Spalte haben kann. Nach (E.80) ist diese Matrix von rechts mit $\mathbf{S}^\circ(\mathbf{q}_1)$ zu multiplizieren, welche nur nichttriviale Einträge im Block $l, l' \geq 1$ haben kann. Nach den Regeln der Matrizenmultiplikation kann dann $(\mathbf{D}^{\circ^{-1}} - \mathbf{d}^{-1}) \mathbf{S}^\circ(\mathbf{q}_1)$ nichttriviale Einträge höchstens in der ersten Zeile haben, und dort nur ab der zweiten Spalte. In (E.80) ist jedoch $\underline{\lambda}_1 = (00)$ a priori ausgeschlossen, und daher verschwindet dieser Teil von (E.80). Eine analoge Argumentation gilt für den Partnerkorrelator von (E.80). Somit ist $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{Teil II}} = 0$.
- Wir kommen nun zu Teil III von $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$, der von Anteil $-\frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^\circ(\mathbf{q})$ in (E.81) kommt. Aus (E.80) gemeinsam mit dem Partnerausdruck wird

³Bei (B.12) und (B.15) wird explizit auch der Term $\underline{\lambda} = (00)$ benötigt, der in (E.80) nicht vorkommt und zur Auswertung des ersten Summanden aus (E.81) in (E.80) wieder hinzugenommen werden muss (und darf, da der Summand zu $\underline{\lambda} = (00)$ in (E.80) ohnehin verschwindet). Auf der rechten Seite von (E.82) ist dann $\underline{\lambda} = (00)$ wieder weggelassen, da er dort keinen Beitrag liefert.

beim Einsetzen der zugehörigen Matrixelemente

$$\begin{aligned}
\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle_{\text{Teil III}} &= -\frac{N}{(4\pi)^2} \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\lambda}'} \\
&\left\{ \sum'_{\underline{\lambda}_1} i^{\underline{l}_1+\underline{l}-\underline{l}} (-1)^{m+\underline{m}} \left[m\underline{m}_1 C(\underline{l}\underline{l}_1\underline{l}, -m\underline{m}_1 - \underline{m}) \right. \right. \\
&- \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1+1)} C(\underline{l}\underline{l}_1\underline{l}, -m-1, \underline{m}_1+1, -\underline{m}) \\
&- \left. \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}_1(\underline{l}_1+1) - \underline{m}_1(\underline{m}_1-1)} C(\underline{l}\underline{l}_1\underline{l}, -m+1, \underline{m}_1-1, -\underline{m}) \right] \times \\
&\quad \times c(\underline{l}\underline{l}_1\underline{l}) c_{\underline{\lambda}_1\lambda'}(\mathbf{q}_1) S_{\lambda'\lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\underline{\lambda}\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \\
&+ \sum'_{\underline{\lambda}_2} i^{\underline{l}_2+\underline{l}-\underline{l}} (-1)^{m+\underline{m}} \left[m\underline{m}_2 C(\underline{l}\underline{l}_2\underline{l}, -m\underline{m}_2 - \underline{m}) \right. \\
&- \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2+1)} C(\underline{l}\underline{l}_2\underline{l}, -m-1, \underline{m}_2+1, -\underline{m}) \\
&- \left. \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \sqrt{\underline{l}_2(\underline{l}_2+1) - \underline{m}_2(\underline{m}_2-1)} C(\underline{l}\underline{l}_2\underline{l}, -m+1, \underline{m}_2-1, -\underline{m}) \right] \times \\
&\quad \times c(\underline{l}\underline{l}_2\underline{l}) c_{\underline{\lambda}_2\lambda'}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda'\lambda_2}(\mathbf{q}_2) S_{\underline{\lambda}\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \left. \right\} \\
&= -\frac{N}{4\pi} \frac{kT}{I} \sum_{\mathbf{Q}} \delta_{\mathbf{q}_1+\mathbf{q}_2, \mathbf{q}+\mathbf{Q}} \sum'_{\underline{\lambda}'} \\
&\left\{ \sum'_{\underline{\lambda}_1} b(\underline{l}_1\underline{l}\underline{l}) C(\underline{l}_1\underline{l}\underline{l}, \underline{m}_1\underline{m}\underline{m}) c_{\underline{\lambda}_1\lambda'}(\mathbf{q}_1) S_{\lambda'\lambda_1}(\mathbf{q}_1) S_{\underline{\lambda}\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \right. \\
&\quad \left. + \sum'_{\underline{\lambda}_2} b(\underline{l}_2\underline{l}\underline{l}) C(\underline{l}_2\underline{l}\underline{l}, \underline{m}_2\underline{m}\underline{m}) c_{\underline{\lambda}_2\lambda'}(\mathbf{q}_2) S_{\lambda'\lambda_2}(\mathbf{q}_2) S_{\underline{\lambda}\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \right\}. \tag{E.83}
\end{aligned}$$

Für den letzten Schritt haben wir die Indizes der Clebsch-Gordan-Koeffizienten einmal zyklisch nach links verschoben [47] und (B.9) benutzt. $b(\underline{l}_1\underline{l}\underline{l})$ ist dabei wie in (4.32b) definiert. Indexumbenennungen liefern nun (4.32).

Einige Worte zum Verhalten des Korrelators $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ beim Grenzübergang von weichen Teilchen zu UHT, die sich nur auf $K \subset S^2$ orientieren können. In der Zerlegung (E.75) geht der erste Teil ohne Zweifel stetig in den Korrelator der K -Theorie (\longrightarrow Anhang F) über. Nach den Ausführungen in F.2 gilt das auch für den zweiten Teil mit P_ρ , obwohl er eine Inverse enthält, die eine Unstetigkeit aufweist. Dasselbe stetige Verhalten

beim Grenzübergang finden wir auch bei der Näherung (4.32), die auf der Näherung (E.48) aufbaut. (E.48) wird in (E.76) benutzt, um (E.77) zu erhalten. Daher hängt die Stetigkeit von (4.32) ganz allein daran, ob auch (E.77) noch stetig ist. Das ist in der Tat der Fall, denn nach (2.23), (2.25) und (C.3) haben die Winkelfunktionen $(d^{-1}S)(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$ keine inversen Einteilchendichten mehr, die beim Grenzübergang divergieren könnten. Allerdings enthält $(d^{-1}S)(\mathbf{q}, \Omega, \Omega')$ in Ω noch die Abhängigkeit von \bar{K} , die aber insgesamt wegfällt. Dafür sorgt \mathbf{J} , denn es gilt auf S^2

$$\begin{aligned} (E.77) &\sim \sum_{\underline{\lambda}}' \sum_{\underline{\lambda}_1 \underline{\lambda}_2} i^{l_1+l_2-l} J_{\lambda \underline{\lambda}} (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_1 \lambda_1}(\mathbf{q}_1) (d^{-1}S)_{\underline{\lambda}_2 \lambda_2}(\mathbf{q}_2) \int_{S^2} Y_{\underline{\lambda}}^*(\Omega) Y_{\underline{\lambda}_1}(\Omega) Y_{\underline{\lambda}_2}(\Omega) d\Omega \\ &= \int_{S^2} (J_\lambda(\Omega))^* (d^{-1}S)_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1, \Omega) (d^{-1}S)_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2, \Omega) d\Omega, \end{aligned} \quad (E.84)$$

mit $(d^{-1}S)_\lambda(\mathbf{q}, \Omega)$ bzw. $J_\lambda(\Omega)$ wie in (E.35). Die Funktion $J_\lambda(\Omega)$ verschwindet auf \bar{K} , wenn die Teilchen immer härter werden (siehe dazu Anhang C.2). Bei der Herleitung von (E.84) wurde von Gleichung (A.40) in [47] Gebrauch gemacht.

Anhang F

Wenn die Teilchen unendlich hart sind

Sind die Teilchen unendlich hart, sind alle Beziehungen nur auf $K \subseteq S^2$ definiert, wobei $K \subset S^2$ nach Kap. 2.1 höchstens dann auftritt, wenn die Teilchen lang und/oder dick genug sind. In diesem Anhang soll ausdrücklich $K \subset S^2$ gelten und damit auch die hier benutzte Notation mit einem hochgestellten K deutlich von den Gleichungen abgegrenzt werden, die auf ganz S^2 gelten und bei denen dies nicht explizit gekennzeichnet ist, wie im Hauptteil der Arbeit. Selbstverständlich geht alles in diesem Anhang in die Beziehungen für S^2 über, wenn man $K = S^2$ hat. Wichtig für die Theorie auf $K \subset S^2$ sind folgende Punkte:

- Einige der Korrelationsfunktionen sind weiterhin auch auf S^2 wohldefiniert, verschwinden jedoch, falls eines ihrer Winkelargumente aus \bar{K} ist. Zu dieser Gruppe gehören die DD-Korrelationsfunktion (2.18), insbesondere $D(\Omega, \Omega')$, sowie die Hilfsfunktion (2.29), i.e. $d(\Omega, \Omega')$. Nur sie werden in der K -Theorie nicht explizit gekennzeichnet. Hingegen die Inversen dieser Korrelationsfunktionen sind divergent und daher nicht definiert, wenn Ω oder auch Ω' aus \bar{K} ist. Sie müssen daher als K -Inverse gekennzeichnet sein.
- Die Transformation (2.3a) nach Matrizen ist nur noch als Doppelintegral über $K \times K$ definiert. Man beachte, dass die KFF nicht mehr den optimalen Satz von Basisfunktionen darstellen, da sie bezüglich K nicht orthonormiert sind. Weil sie einen abzählbar unendlichen Funktionensatz darstellen, ist es jedoch mit dem Schmidtschen Orthonormalisierungsverfahren möglich, aus ihnen eine ONB auf K zu konstruieren. Auch Gleichungen wie (2.16) sind nun als K -Integrale aufzufassen.
- Auch bei der K -Theorie spielen Funktionen ohne Konstantanteil eine besondere Rolle, jedoch ist hier der Konstantanteil auf K gemeint. Die Matrizen solcher Funktionen haben ebenfalls verschwindende erste Zeilen und Spalten. Als Bezeichnung für diese Funktionen wurde K, \circ gewählt. Aus einer beliebigen Funktion auf K lässt sich durch

Anwendung von $R^K(\Omega, \Omega')$ nach (F.3) eine Funktion ohne K -Konstantanteile erzeugen. Zusammen mit dem Verschwinden von $D(\Omega, \Omega')$ und $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ auf \bar{K} beweisen die Gleichungen (2.21), dass diese Funktionen bereits in der Form $^{K, \circ}$ vorliegen.

- Die identische Funktion auf der auf K eingeschränkten Kugeloberfläche ist der Projektor $P^K(\Omega, \Omega')$ mit

$$P^K(\Omega, \Omega') = \delta(\Omega|\Omega'), \quad \Omega, \Omega' \in K, \quad (\text{F.1a})$$

$$P_{\lambda\lambda'}^K = i^{l'-l} \int_K Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega) d\Omega. \quad (\text{F.1b})$$

Dies ist die auf K eingeschränkte δ -Funktion. Beispielsweise ist die Inverse der vollen Funktion $d(\Omega, \Omega')$ nicht wie im Anhang C mit der δ -Funktion auf S^2 , sondern mit $P^K(\Omega, \Omega')$ anzusetzen, d.h. sie ist über $\int_K (d^K)^{-1}(\Omega, \Omega'') d(\Omega'', \Omega') d\Omega'' = P^K(\Omega, \Omega')$ lediglich für $\Omega, \Omega' \in K$ definiert.

Besonders interessant an diesem Projektor ist seine Matrixdarstellung. So hat die Mayer f -Funktion keine verschwindenden Funktionswerte auf \bar{K} . Hier kann die Projektormatrix (F.1b) benutzt werden, um die Matrixelemente $f_{nn',lm,l'm'}^K$ bezüglich K aus den Matrixelementen zu S^2 zu berechnen:

$$f_{nn',\lambda\lambda'}^K = P_{\lambda\lambda''}^K f_{nn',\lambda''\lambda'''} P_{\lambda'''\lambda'}^K \quad (\text{F.2})$$

Auch im Zusammenhang mit der Berechnung der vollen totalen Korrelationsfunktion auf K (siehe Anhang D) treten die Matrixelemente von $P^K(\Omega, \Omega')$ auf. In Anhang D wird auch darauf eingegangen, wie die volle direkte Korrelationsfunktion in der K -Theorie zu berechnen ist.

- Auf K wird die Funktion $R(\Omega, \Omega')$ (siehe (2.28)) durch den Projektor

$$R^K(\Omega, \Omega') = \delta(\Omega|\Omega') - \frac{1}{K}, \quad \Omega, \Omega' \in K, \quad (\text{F.3a})$$

$$\begin{aligned} R_{\lambda\lambda'}^K &= i^{l'-l} \int_K Y_\lambda^*(\Omega) Y_{\lambda'}(\Omega) d\Omega - i^{l'-l} \frac{1}{K} \int_K Y_\lambda^*(\Omega) d\Omega \int_K Y_{\lambda'}(\Omega') d\Omega' \\ &= P_{\lambda\lambda'}^K - \frac{4\pi}{K} P_{\lambda,00}^K P_{00,\lambda'}^K \end{aligned} \quad (\text{F.3b})$$

ersetzt. Die Inversen von $D(\Omega, \Omega')$, der vollen DD-Korrelationsfunktion $G_{nn'}(\Omega, \Omega')$ sowie aller anderen Funktionen mit verschwindendem Konstantanteil über K sind bezüglich $R^K(\Omega, \Omega')$ zu bilden, so dass dieser Projektor die Eins in Unterraum der Funktionen ohne Konstantanteil über K ist.

Bei der K -Theorie ist zu beachten, dass keine physikalisch relevante Funktion als Einismatrix, i.e. $1_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}$, in Erscheinung tritt. Bildet man nämlich mit der Einismatrix die

Rücktransformierte gemäß (2.3b), so sieht man, dass dies zur vollen δ -Funktion führt, was im Widerspruch zur Beschränkung auf K steht. Trotzdem kann man mit der Einsmatrix als Hilfsmittel für die K -Theorie rechnen. Was dahintersteckt, wird am Ende des nächsten Unterkapitels kurz erläutert.

F.1 OZ/PY-Lösungen für UHT

Kommen wir zur OZ/PY-Theorie auf K und wie man Lösungen der zugehörigen Gleichungen erhalten kann. Die Diskussion in diesem Unterkapitel wird der Einfachheit halber für die Funktionen im Winkelraum geführt. Mit diesen hat man kaum Rechenaufwand, im Gegensatz zur matrixwertigen PY-Näherung (3.9), die durch aufwändige Anwendung von Matrixelementen von \mathbf{P}^K auf K eingeschränkt werden muss.

Mit einer Rechnung wie in Kap. 3 kann man leicht zeigen, dass man die OZ-Gleichung für K erhält, wenn Gleichung (3.11a) auf K eingeschränkt wird, also Ω und Ω' auf K eingeschränkt werden, die beiden Integrale nur über K geführt sowie alle Funktionen mit einem hochgestellten K als eingeschränkte Funktionen kenntlich gemacht werden. Bequem, aber nicht nötig ist es, auch auf K den Vorfaktor 4π beizubehalten, der in (2.22) eingeführt wird¹. Durch Einschränkung gewinnt man auch die PY-Näherung für K , und man hat somit für $\Omega, \Omega' \in K$

$$(1 - \delta_{nn'}) h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega') = c_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega') + \frac{1}{4\pi} \sum_{n'' \neq n'} \iint_{KK} c_{nn''}^{K,\circ}(\Omega, \Omega'') D(\Omega'', \Omega''') h_{n''n'}^{K,\circ}(\Omega''', \Omega') d\Omega'' d\Omega''', \quad (\text{F.4a})$$

$$c_{nn'}^K(\Omega, \Omega') = \{ \exp[-\beta v_{nn'}^K(\Omega, \Omega')] - 1 \} [g_{nn'}^K(\Omega, \Omega') - c_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega')] \quad (n \neq n'). \quad (\text{F.4b})$$

Hierbei ist $h_{nn'}^K(\Omega, \Omega') = g_{nn'}^K(\Omega, \Omega') - 1$ nach Gl. (D.7a) aus $h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega')$ zu berechnen, und für die Berechnung von $c_{nn'}^K(\Omega, \Omega')$ aus $c_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega')$ ist das Verfahren aus Anhang D.2 anzuwenden.

In Kap. 2.1 wurde behauptet, man könne den Grenzübergang von sehr, aber nicht ganz harten Teilchen zu UHT machen, um die korrekten TS zu erhalten, ohne sich mit den Schwierigkeiten der K -Theorie auseinandersetzen zu müssen. Anhand der Gleichungen (2.23) und (2.24) sehen wir, dass das genau dann richtig ist, wenn die totale Korrelationsfunktion $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ auf S^2 nach Grenzübergang, Einschränkung auf K sowie abschließender Herausprojektion der eventuell noch bestehenden Konstantanteile bezüglich K die totale Korrelationsfunktion $h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega')$ der K -Theorie ergibt. Das kommt daher, weil die Faktoren $D(\Omega, \Omega')$ links und rechts von $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ im Verlauf des Grenzübergangs auf \bar{K} wie $\rho^{(1)}(\Omega)$ verschwinden und gleichzeitig $D(\Omega, \Omega')$ invariant unter Anwendung von

¹Tut man das nicht, sondern rechnet z.B. mit dem Flächeninhalt K anstatt 4π , dann machen die Strukturfaktoren (2.25), (2.26) in der Tat einen Sprung, wenn man von sehr harten Teilchen zu UHT übergeht.

$R^K(\Omega, \Omega')$ wird, womit die Anteile von $h_{nn'}^\circ(\Omega, \Omega')$ auf \bar{K} keine Rolle mehr spielen und vom Rest auf K sogar noch die Konstantanteile abgezogen werden. Diese Argumentation setzt allerdings voraus, dass $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ für $\Omega \in K_{2,nn'}$ und $\Omega' \in K_{2,nn'}$, $\Omega \in K$ und $\Omega' \in K_{2,nn'}$ oder $\Omega \in K_{2,nn'}$ und $\Omega' \in K$, (siehe Anhang D.2), wo ja die Paarkorrelationsfunktion in der PY-Näherung eventuell unbestimmt bleibt², beim Grenzübergang nirgends schneller als $\rho^{(1)}(\Omega)^{-1}$ bzw. $\rho^{(1)}(\Omega')^{-1}$ zu divergieren beginnt. Für $\Omega \in K_{1,nn'}$ und/oder $\Omega' \in K_{1,nn'}$ hingegen wird beim Grenzübergang $h_{nn'}(\Omega, \Omega') = 0$, und für $\Omega, \Omega' \in K$ sagt einem die physikalische Intuition, dass sich $h_{nn'}(\Omega, \Omega')$ vernünftig verhalten muss.

Einfacher als die Durchführung des Grenzübergangs ist es, sich eine Lösung $h_{nn'}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ der OZ/PY-Gleichungen für UHT auf S^2 zu verschaffen, die auf K nach Herausprojektion der K -Konstantanteile mit der Lösung von (F.4) übereinstimmen muss, um danach mit ihr die DD-Korrelationsfunktion (2.23) zu berechnen³. Das wird bei der numerischen Lösung der OZ/PY-Gleichungen in Kap. 3 benutzt. Die Äquivalenz dieses Verfahrens und des Grenzübergangs kommt daher, weil das Ergebnis des Grenzübergangs eine S^2 -Lösung für UHT ist. Man sieht das leicht mit den S^2 -Gleichungen (3.8) und (3.11a), wenn man bedenkt, dass die beiden Funktionen $D(\Omega, \Omega')$ und $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$, welche alleine das Verhalten der Lösungen bestimmen, sich beim Grenzübergang stetig verhalten⁴, und sich diese Stetigkeit auf die totale und direkte Korrelationsfunktion überträgt. Wie schon oben angedeutet, hat dabei die Voraussetzung, dass auf bestimmten Teilen von \bar{K} keine Divergenzen auftreten, den Stellenwert eines Postulats.

Somit muss nun noch gezeigt werden, dass jede S^2 -Lösung von OZ/PY für UHT die korrekte K -Lösung liefert, insbesondere also, dass $h_{nn'}^{K,\circ}(\Omega, \Omega') = (R^K (h_{nn'}^{\infty,\circ})^K R^K)(\Omega, \Omega') := \iint_{KK} R^K(\Omega, \Omega'') (h_{nn'}^{\infty,\circ})^K(\Omega'', \Omega''') R^K(\Omega''', \Omega')$ gilt, wobei $(h_{nn'}^{\infty,\circ})^K(\Omega, \Omega')$ eine auf K eingeschränkte S^2 -Lösung für UHT ist. $h_{nn'}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ wird als für alle Teilchenpaare bekannt vorausgesetzt, womit über die OZ-Gleichung $c_{nn''}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ berechnet werden kann, während die vollen Funktionen auf S^2 mit ihren physikalischen Anteilen über (D.4a) bzw. das Verfahren aus Anhang D.2 zusammenhängen. Beweiskette:

- Wir schränken die OZ-Gleichung (3.11a), die wir uns mit den Funktionen $h_{nn''}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ und $c_{nn''}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ geschrieben denken, auf K ein und wenden beidseitig den Operator $R^K(\Omega, \Omega')$ an, um zu $(R^K (h_{nn''}^{\infty,\circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$ zu gelangen. Einschränken bedeutet auch, dass die Integrale nur über K geführt werden. Für die Korrelationsfunktionen auf K ändert sich dadurch nichts, da $D(\Omega, \Omega')$ auf \bar{K} verschwindet. Zusätzlich muss $D(\Omega, \Omega') = (R^K D R^K)(\Omega, \Omega')$ benutzt werden. Nun hat man die K -Gleichung (F.4a) dastehen, gelöst durch die beiden Funktionen $(R^K (u_{nn''}^{\infty,\circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$, $u \in \{h, c\}$.
- Nun müssen aus den $(R^K (u_{nn''}^{\infty,\circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$ die vollen Korrelationsfunktionen berechnet werden. Wir wissen, dass auf S^2 aus $h_{nn''}^{\infty,\circ}(\Omega, \Omega')$ mit (D.4a) die Funktion

²Unbestimmtheit der Paarkorrelationsfunktion trifft natürlich auch für bestimmte Paarkonstellationen auf K zu. Bei diesen setzen wir aber voraus, dass alle Grenzwerte existieren und wohldefiniert sind, da es sich um das physikalische Gebiet handelt.

³Nach Anhang D.2 gibt es ja auf den unphysikalischen Winkelbereichen viele S^2 -Lösungen.

⁴Die Funktion $\rho^{(1)}(\Omega)$ ist für $D(\Omega, \Omega')$ verantwortlich und geht als Phasenraumintegral (2.6) stetig gegen die Grenzfunktion, und zu $f_{nn'}(\Omega, \Omega')$ gehört die ebenfalls stetige Exponentialfunktion $\exp[-v_{nn'}(\Omega, \Omega')]$.

$h_{nn'}^\infty(\Omega, \Omega')$ folgt. In der K -Theorie kann man durch Einsetzen und explizites Ausrechnen zeigen, dass die Funktion $(R^K (h_{nn'}^{\infty, \circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$ zusammen mit (D.7a) die auf K eingeschränkte Funktion $(h_{nn'}^\infty)^K(\Omega, \Omega')$ liefert. Äquivalent dazu ist, dass die K -Gleichungen (2.16), die zu (D.7a) führen, durch $(h_{nn'}^\infty)^K(\Omega, \Omega')$ erfüllt werden, sofern die S^2 -Gleichungen durch $h_{nn'}^\infty(\Omega, \Omega')$ erfüllt sind, weil wiederum die Integralteile über \bar{K} wegen $\rho^{(1)}(\Omega) = 0$ keine Rolle für K spielen.

- Bei der direkten Korrelationsfunktion argumentieren wir in der umgekehrten Richtung, was auch für die totale Korrelationsfunktion möglich ist. Wir haben n.V. $c_{nn'}^{\infty, \circ}(\Omega, \Omega') = (R c_{nn'}^\infty R)(\Omega, \Omega')$ auf S^2 , wovon wir beide Seiten auf K einschränken und darauf von links und rechts $R^K(\Omega, \Omega')$ anwenden. Rechts bleibt die schon bekannte Funktion $(R^K (c_{nn'}^{\infty, \circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$, mit der die aus S^2 hervorgegangene OZ-Gleichung für K gelöst wird, während man links $(R^K (R c_{nn'}^\infty R)^K R^K)(\Omega, \Omega')$ erhält. Das ist aber $(R^K (c_{nn'}^\infty)^K R^K)(\Omega, \Omega')$, da das Entfernen der $c_{nn'}^\infty(\Omega, \Omega')$ -Konstantanteile auf S^2 mit anschließender Einschränkung auf K , gefolgt von der Entfernung der Konstantanteile auf K der sofortigen Einschränkung auf K und anschließenden Entfernung der K -Konstantanteile gleichkommt⁵. Wir wissen nun, dass die Einschränkung von $c_{nn'}^\infty(\Omega, \Omega')$ auf K die eindeutige volle Funktion zu $(R^K (c_{nn'}^{\infty, \circ})^K R^K)(\Omega, \Omega')$ ist.
- Im letzten Schritt bleibt nur noch zu sagen, dass die PY-Näherung (F.4b) auf K durch die oben genannten vollen Funktionen erfüllt wird, da diese aus der einfachen Einschränkung der vollen Funktionen der S^2 -Theorie hervorgehen, genau wie die PY-Näherung. Im Gegensatz zur S^2 -Theorie angewandt für den Fall $K \subset S^2$ sollte die Lösung der K -Theorie eindeutig sein.

Bei der nach $\mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q})$ aufgelösten OZ-Gleichung der K -Theorie, in voller Schreibweise also

$$\mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q}) = \left[\left(\mathbf{R}^{K, \circ} - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{K, \circ} \right)_{\mathbf{R}^{K, \circ}}^{-1} \right]^{K, \circ} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}), \quad (\text{F.5a})$$

wo der untere Index Inversion bezüglich der Projektormatrix $\mathbf{R}^{K, \circ}$ bedeutet, darf mit der an sich nicht erlaubten Einsmatrix gearbeitet werden. Man kann das folgendermaßen verstehen: Aus der OZ-Gleichung und mit den Projektoreigenschaften folgt, dass die Inverse auf der rechten Seite von (F.5a) gleich $\mathbf{R}^{K, \circ} + \frac{1}{4\pi} \mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}$ ist. Andererseits ist aber gemäß OZ-Gleichung $\mathbf{1}^\circ + \frac{1}{4\pi} \mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D} = [\mathbf{1}^\circ - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}]_{\mathbf{1}^\circ}^{-1}$, denn $[\mathbf{1}^\circ - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}] [\mathbf{1}^\circ + \frac{1}{4\pi} \mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}] = \mathbf{1}^\circ$ ist die OZ-Gleichung. Damit ist eine zu (F.5a) alternative Form

$$\mathbf{h}^{K, \circ}(\mathbf{q}) = \left[\left(\mathbf{1}^\circ - \frac{1}{4\pi} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}) \mathbf{D}^{K, \circ} \right)_{\mathbf{1}^\circ}^{-1} \right]^{K, \circ} \mathbf{c}^{K, \circ}(\mathbf{q}), \quad (\text{F.5b})$$

⁵Die einer beliebigen Funktion zugeordnete Funktion ohne Konstantanteile unterscheidet sich von der Ausgangsfunktion höchstens durch die Summe einer Funktion nur in Ω , einer nur in Ω' und einer Konstanten. Schränkt man diese Summe auf K ein, besteht sie immer noch aus drei Einzelfunktionen, die als zweistellige Funktionen in Ω, Ω' bezüglich mindestens einer dieser zwei Raumwinkel konstant sind und daher bei Anwendung von $R^K(\Omega, \Omega')$ von links und rechts herausfallen, womit die Entfernung der Konstantanteile auf S^2 hinfällig ist, wenn danach die K -Konstantanteile entfernt werden.

wobei die Inverse der rechten Seite zur Einsmatrix für $l, l > 0$ anstatt zu $\mathbf{R}^{K,\circ}$ zu bilden ist. Es handelt sich hier um eine mathematische Spitzfindigkeit, die das Invertieren in der K -Theorie wesentlich erleichtert und darauf zurückgeht, dass nicht nur \mathbf{R}^K , sondern auch die Einsmatrix im Produkt mit Matrizen der K -Theorie diese reproduziert. Physikalisch haben weder die Einsmatrix an sich noch eine zusammengesetzte Funktion, die neben physikalisch relevanten Funktionen die Einsmatrix beinhaltet, noch die Inverse einer solchen Funktion eine Bedeutung.

Wir wollen zum Abschluss noch anmerken, dass für die OZ/PY-Theorie auch die komplizierteren K -Gleichungen programmiert und für einige Systeme gelöst wurden. Dazu mussten die Integrale $\int_K Y_{lm}(\Omega) d\Omega$ der KFF durch MC-Simulationen ermittelt und mittels Clebsch-Gordan-Kopplung zu den Matrizen \mathbf{P}^K sowie \mathbf{R}^K der K -Projektionsoperatoren zusammengesetzt werden. Die ermittelten Fixpunktlösungen sind qualitativ völlig von den auf S^2 berechneten Lösungen verschieden, wobei nur Letztere zufriedenstellend mit den MC-Ergebnissen übereinstimmen. Systematische Untersuchungen hierzu fehlen jedoch, so dass keine weitergehenden Aussagen über die Ursachen möglich sind. Da wir in diesem Unterkapitel im Winkelraum bewiesen haben, dass beide Theorien die gleichen statischen TS liefern, was natürlich auch für die Matrixgleichungen gelten muss, haben wir hierfür nur die Erklärung, dass für die K -Theorie die benutzten Werte des cut-off l_{\max} für die Matrixelemente viel zu klein sind, um korrekte Ergebnisse zu liefern. So sind z.B. die K -Projektoren, wenn man sie bei $l_{\max} = 4$ oder $l_{\max} = 6$ abschneidet, signifikant nicht-idempotent.

F.2 Wie sich die MCT-Langzeitlösungen beim Grenzübergang verhalten

Die korrekte matrixwertige Bewegungsgleichung für die zeitabhängigen TS in der K -Theorie, für die mit dem entsprechenden Pseudo-Liouville-Operator (\longrightarrow Kap. 4) gearbeitet werden muss, da es sich bei $K \subset S^2$ immer um UHT handelt, wurde in dieser Arbeit nicht aufgestellt. Ihre Langzeitform muss jedoch unabhängig von Stößen sein, so dass im Langzeitlimes kein Unterschied zu der mit dem gewöhnlichen Liouvillean hergeleiteten Gleichung besteht. Ziel dieser Arbeit war ohnehin lediglich die Ermittlung der NEP in der Modenkopplungsnäherung. Daher beschränken wir uns hier auf die Diskussion der Langzeitgleichungen.

Wir sind am Grenzübergang von weichen Teilchen zu UHT interessiert. Dazu können wir einen Parameter v einführen, der die Wechselwirkung der immer härter werdenden Teilchen charakterisiert. Der Wert $v = \infty$ bedeute UHT. Wir geben nun allen Größen das Symbol v bzw. ∞ , wenn explizit $v = \infty$ gemeint ist. Bei den Matrizen und Projektionsoperatoren wird anstatt ∞ ein hochgestelltes K verwendet, wie gehabt, da in diesem Anhang n.V. UHT immer zu $K \subset S^2$ führen. Speziell gilt $\lim_{v \rightarrow \infty} H^v(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) = H^\infty(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$. Wegen dieser v -Abhängigkeit der Hamilton-Funktion müssen die Skalarprodukte und damit die Korrelationsfunktionen besonders gekennzeichnet werden.

Für weiche Teilchen, also $v < \infty$, ist (4.21) die Langzeitgleichung. Unter der Vorausset-

zung, dass $\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q})$ invertierbar ist, können wir sie in die äquivalente Form

$$\begin{aligned} & \left[\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \right] \mathbf{S}^{v,\circ^{-1}}(\mathbf{q}) \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \\ &= \left[\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \right] \left[\mathbf{J}^{v,\circ^{-1}} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}^v(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{v,\circ^{-1}} \right] \left[\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \right] \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

in vereinfachter Schreibweise bringen. Es fehlen die hochgestellten \circ bei allen Matrizen. Die Inversen sind im Block $l, l' > 0$ bezüglich $\mathbf{R}^\circ \equiv \mathbf{1}^\circ$ zu bilden. Das Ziel dieser Umformung ist es, die v -abhängigen Projektionsoperatoren (4.4) einzuführen. Dazu müssen wir noch die Faktoren $\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q})$ auf der rechten Seite von (F.6) als Zeitintegrale schreiben, was zu

$$\begin{aligned} & \left[\mathbf{S}^v(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \right] \mathbf{S}^{v,\circ^{-1}}(\mathbf{q}) \mathbf{F}^v(\mathbf{q}) \\ &= \iint\limits_{0 \ 0}^{\infty \ \infty} \dot{\mathbf{S}}^v(\mathbf{q}, t') \left[\mathbf{J}^{v,\circ^{-1}} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}^v(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{v,\circ^{-1}} \right] \dot{\mathbf{S}}^v(\mathbf{q}, t'') dt' dt'' \end{aligned} \quad (\text{F.7})$$

führt. Die entsprechende Gleichung der K -Theorie, i.e. $v = \infty$, lautet

$$\begin{aligned} & \left[\mathbf{S}^K(\mathbf{q}) - \mathbf{F}^K(\mathbf{q}) \right] \mathbf{S}^{K,\circ^{-1}}(\mathbf{q}) \mathbf{F}^K(\mathbf{q}) \\ &= \iint\limits_{0 \ 0}^{\infty \ \infty} \dot{\mathbf{S}}^K(\mathbf{q}, t') \left[\mathbf{J}^{K,\circ^{-1}} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{M}^K(\mathbf{q}, t) \right) \mathbf{J}^{K,\circ^{-1}} \right] \dot{\mathbf{S}}^K(\mathbf{q}, t'') dt' dt''. \end{aligned} \quad (\text{F.8})$$

Auch hier müssen in der vollständigen Schreibweise alle Matrizen noch den Index \circ bekommen, da die assoziierten Winkelfunktionen auf K keine Konstantanteile und die Matrizen verschwindende erste Zeilen und Spalten haben. Die Matrixinversen sind für $l, l' > 0$ bezüglich $\mathbf{R}^{K,\circ}$ zu bilden.

Nun gilt

$$S_{\lambda\lambda'}^v(\mathbf{q}, t) = \frac{4\pi}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}, t) | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle^v = \frac{4\pi}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}, -t) \rangle^v, \quad (\text{F.9a})$$

$$\dot{S}_{\lambda\lambda'}^v(\mathbf{q}, t) = -\frac{4\pi i}{N} \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}, t) | \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle^v = \frac{4\pi i}{N} \langle \delta\rho_\lambda^*(\mathbf{q}) | j_{\lambda'}(\mathbf{q}, -t) \rangle^v, \quad (\text{F.9b})$$

$$\begin{aligned} M_{\lambda\lambda'}^v(\mathbf{q}, t) &= \frac{4\pi}{N} \langle (\mathcal{L} j_\lambda(\mathbf{q}))^* | Q e^{-iQ\mathcal{L}Q t} Q | \mathcal{L} j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle^v \\ &= \frac{4\pi}{N} \langle j_\lambda^*(\mathbf{q}) | \mathcal{L} Q e^{-iQ\mathcal{L}Q t} Q \mathcal{L} | j_{\lambda'}(\mathbf{q}) \rangle^v. \end{aligned} \quad (\text{F.9c})$$

Ersetzt man die Matrixelemente in (F.7) und (F.8) nach (F.9) in der jeweils passenden Form, so erkennt man, dass alle Inversen durch die Einführung der v -abhängigen Projekti-

onsoperatoren (4.4) ⁶ im Fall von (F.7) und der entsprechenden K -Projektionsoperatoren P_ρ^K bzw. P_j^K im Fall von (F.8) „eliminiert“ werden können. P_ρ^K und P_j^K sind

$$P_\rho^K = \frac{4\pi}{N} \sum'_{\lambda\lambda'} | \delta\rho_\lambda(\mathbf{q}) \rangle S_{R^K, \lambda\lambda'}^{S^0^{-1}}(\mathbf{q}) \langle \delta\rho_{\lambda'}(\mathbf{q})^* |, \quad (\text{F.10a})$$

$$P_j^K = \frac{4\pi}{N} \sum'_{\lambda\lambda'} | j_\lambda(\mathbf{q}) \rangle J_{R^K, \lambda\lambda'}^{-1} \langle j_{\lambda'}(\mathbf{q})^* |. \quad (\text{F.10b})$$

Sie können nicht durch den Grenzübergang $v \rightarrow \infty$ erzeugt werden, sondern enthalten mit Matrixelementen von bezüglich \mathbf{R}^K invertierten Matrizen eine andere Physik. Die entstehenden Gleichungen werden hier nicht explizit angegeben. Wichtig ist nur, dass sie Ausdrücke der Form $\langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^v | B_{\lambda'} \rangle^v$ bzw. $\langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^K | B_{\lambda'} \rangle^\infty$ mit Phasenraumfunktionen $A(\Omega, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$ und $B(\Omega, \{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$, jedoch explizit keine Inversen mehr beinhalten. Im Folgenden wird erklärt, warum $\langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^v | B_{\lambda'} \rangle^v$ beim Grenzübergang zu UHT zu $\langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^K | B_{\lambda'} \rangle^\infty$ wird.

Die Wirkung z.B. des Projektors P_ρ^v auf $| B_{\lambda'} \rangle$ ist es, den Anteil im von den Funktionen $\delta\rho_{\lambda''}(\mathbf{q})$ für alle $\lambda'' \neq (00)$ aufgespannten Untervektorraum herauszufiltern. Wegen $\langle (P_\rho^v B_{\lambda'}) | 1 - P_\rho^v | B_{\lambda'} \rangle^v = \langle B_{\lambda'} | P_\rho^v - P_\rho^v | B_{\lambda'} \rangle^v = 0$ ist der Teil von $| B_{\lambda'} \rangle$, der durch P_ρ^v entfernt wird, orthogonal zu $P_\rho^v | B_{\lambda'} \rangle$. Daher induziert P_ρ^v eine orthogonale Zerlegung von $| B_{\lambda'} \rangle$. Das funktioniert für alle $v < \infty$. Dasselbe macht P_ρ^K , jedoch wird die Orthogonalität hier durch das Verschwinden des Skalarprodukts $\langle f_1^* | f_2 \rangle^\infty \neq \langle f_1^* | f_2 \rangle^{v < \infty}$ definiert, was einer anderen Zerlegung von $| B_{\lambda'} \rangle$ entspricht. Nun gilt wegen $\lim_{v \rightarrow \infty} H^v(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\}) = H^\infty(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$ offensichtlich $\lim_{v \rightarrow \infty} \langle f_1^* | f_2 \rangle^{v < \infty} = \langle f_1^* | f_2 \rangle^\infty$, womit die Zerlegungen ineinander übergehen, da jede orthogonale Zerlegung stets eindeutig ist. Das bedeutet $\lim_{v \rightarrow \infty} P_\rho^v | B_{\lambda'} \rangle = P_\rho^K | B_{\lambda'} \rangle$. Damit haben wir das Problem der unstetigen Matrixinversen umgangen. Für die Mittelwerte gilt $\lim_{v \rightarrow \infty} \langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^v | B_{\lambda'} \rangle^v = \langle A_\lambda^* | P_{\rho/j}^K | B_{\lambda'} \rangle^K$, da $P_{\rho/j}^v | B_{\lambda'} \rangle^v$ gegen $P_{\rho/j}^K | B_{\lambda'} \rangle$ und gleichzeitig das Skalarprodukt $\langle f_1^* | f_2 \rangle^v$ gegen $\langle f_1^* | f_2 \rangle^\infty$ strebt.

Nun wollen wir noch zeigen, dass die Annahme eines stetigen Grenzübergangs des MCT-Gedächtniskerns (4.33) zum K -Gedächtniskern, der mit den Matrixelementen $c_{\lambda\lambda'}^K(\mathbf{q})$ zu schreiben ist, zu keinem Widerspruch führt. Immerhin stellt sich die direkte Korrelationsfunktion nach (3.7) als Differenz zweier inverser Funktionen dar, die, von weichen Teilchen kommend, beim Grenzprozess Schwierigkeiten bereiten könnte. Schaut man in Anhang E.5 nach, so sieht man, dass es sich dort, wo die direkte Korrelationsfunktion erstmals ins Spiel kommt, um die exakte Umformung von $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle$ handelt, die dort für S^2 durchgeführt wird und ebenso auf K möglich ist. Da $\langle (\mathcal{L}j_\lambda(\mathbf{q}))^* | \delta\rho_{\lambda_1}(\mathbf{q}_1) \delta\rho_{\lambda_2}(\mathbf{q}_2) \rangle^v$ keine Inversen enthält und daher mit $H(\{\Omega_i\}, \{\mathbf{J}_i\})$ stetig in den Korrelator der K -Theorie übergeht, muss das auch für alle Ausdrücke gelten, die den Dreierkorrelator exakt repräsentieren, was plausibel macht, dass mit der Existenz der direkten Korrelationsfunktion im MCT-Gedächtniskern keine Unstetigkeit beim Übergang von weichen zu unendlich harten Teilchen verbunden ist.

⁶Die v -Abhängigkeit steckt bei den Projektoren in den Matrixelementen $S_{\lambda\lambda'}^{v^{-1}}(\mathbf{q})$.

Literaturverzeichnis

- [1] *Wikipedia - Die freie Enzyklopädie*. <http://de.wikipedia.org/wiki/Glas>.
- [2] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, *Relaxationsdynamik in Gläsern*, Physikal. Blätter **56** (6), 35 (2000).
- [3] R. Schilling, *Theorie ungeordneter Systeme*. Manuskript zur gleichnamigen Vorlesung, Universität Mainz.
- [4] J. Jäckle, *Models of the glass transition*, Rep. Prog. Phys. **49**, 171 (1986).
- [5] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, *Glassy dynamics*, Cont. Phys. **41**, 15 (2000).
- [6] R. Brand, P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Relaxation dynamics in plastic crystals*, J. Chem. Phys. **116**, 10386 (2002).
- [7] R. Schilling, *Theories of the structural glass transition*, in: *Collective dynamics of nonlinear and disordered systems*, herausgegeben von G. Radons, W. Just, P. Häussler (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [8] W. Götze, T. Voigtmann, *Ideale Glasübergänge*, Physikal. Blätter **57** (4), 41 (2001).
- [9] W. Götze, *Aspects of structural glass transitions*, in: *Les Houches 1989: Liquids, freezing and the glass transition*, herausgegeben von J.-P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, Band 1, S. 287–503 (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [10] R. Schilling, *Mode-coupling approach to the glass transition*, in: *Disorder effects on relaxational processes*, herausgegeben von R. Richert, A. Blumen, S. 193–231 (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- [11] W. Kob, *Computer simulations of supercooled liquids and glasses*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, R85 (1999).
- [12] W. Götze, *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A1 (1999).
- [13] R. Schilling, T. Scheidsteger, *Mode-coupling approach to the ideal glass transition of molecular liquids: Linear molecules*, Phys. Rev. E **56**, 2932 (1997).

- [14] A. Winkler, A. Latz, R. Schilling, C. Theis, *Molecular mode-coupling theory applied to a liquid of diatomic molecules*, Phys. Rev. E **62**, 8004 (2000).
- [15] K. Dawson, G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, T. Voigtmann, E. Zaccarelli, *Higher-order glass-transition singularities in colloidal systems with attractive interactions*, Phys. Rev. E **63**, 011401 (2000).
- [16] M. Letz, R. Schilling, A. Latz, *Ideal glass transitions for hard ellipsoids*, Phys. Rev. E **62**, 5173 (2000).
- [17] J. N. Sherwood (Herausgeber), *The plastically crystalline state* (John Wiley & Sons, Chichester, 1979).
- [18] J. D. Wright, *Molecular crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [19] A. Criado, M. Jiménez-Ruiz, C. Cabrillo, F. J. Bermejo, R. Fernández-Perea, H. E. Fischer, F. R. Trouw, *Rotational dynamics in the plastic-crystal phase of ethanol: Relevance for understanding the dynamics during the structural glass transition*, Phys. Rev. B **61**, 12082 (2000).
- [20] C. Talón, M. A. Ramos, S. Vieira, G. J. Cuello, F. J. Bermejo, A. Criado, M. L. Senent, S. M. Bennington, H. E. Fischer, H. Schober, *Low-temperature specific heat and glassy dynamics of a polymorphic molecular solid*, Phys. Rev. B **58**, 745 (1998).
- [21] F. Affouard, M. Descamps, *Is there something of mode-coupling theory in orientationally disordered crystals?*, Phys. Rev. Lett. **87**, 035501 (2001).
- [22] R. M. Lynden-Bell, K. H. Michel, *Translation-rotation coupling, phase transitions and elastic phenomena in orientationally disordered crystals*, Rev. Mod. Phys. **66**, 721 (1994).
- [23] M. H. Müser, D. Löding, P. Nielaba, K. Binder, *Computer simulations of a Lennard-Jones model for $Ar_{1-x}(N_2)_x$: A prototype system for quadrupolar glasses*, Ferroelectrics **208-209**, 293 (1998).
- [24] M. Ricker, R. Schilling, *Microscopic theory of glassy dynamics and glass transition for molecular crystals*, cond-mat/0411759, erscheint bei Phys. Rev. E (2005).
- [25] M. Yvinec, R. M. Pick, *Orientalional disorder in plastic molecular crystals. I. Group theory and ODIC description*, J. Phys. (Paris) I **41**, 1045 (1980).
- [26] R. M. Pick, M. Yvinec, *Orientalional disorder in plastic molecular crystals. II. Neutron scattering and orientational dynamics*, J. Phys. (Paris) I **41**, 1053 (1980).
- [27] W. Breymann, R. M. Pick, *Orientalional probability distribution function in a plastic crystal: first determination of a coefficient of the second kind*, Europhys. Lett. **6**, 227 (1988).

- [28] W. Breymann, R. M. Pick, *A realistic molecular dynamics simulation of the plastic crystalline phase of neopentane. I. The model and its static properties*, J. Chem. Phys. **91**, 3119 (1989).
- [29] W. Breymann, R. M. Pick, *A realistic molecular dynamics simulation of the plastic crystalline phase of neopentane. II. Individual orientational dynamics*, J. Chem. Phys. **100**, 2232 (1994).
- [30] C. Renner, H. Löwen, J. L. Barrat, *Orientalional glass transition in a rotator model*, Phys. Rev. E **52**, 5091 (1995).
- [31] B. Kuchta, M. Descamps, F. Affouard, *A Monte Carlo study of metastable structures of the cyanoadamantane crystal*, J. Chem. Phys. **109**, 6753 (1998).
- [32] F. Affouard, M. Descamps, *Two-step rotational relaxation in glassy crystal cyanoadamantane*, Phys. Rev. B **59**, R9011 (1999).
- [33] J.-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids* (Academic Press, San Diego, 1990), 2. Auflage.
- [34] J. Ram, R. C. Singh, Y. Singh, *Solution of the Percus-Yevick equation for pair-correlation functions of molecular fluids*, Phys. Rev. E **49**, 5117 (1994).
- [35] M. Letz, A. Latz, *Fluids of hard ellipsoids: Phase diagram including a nematic instability from Percus-Yevick theory*, Phys. Rev. E **60**, 5865 (1999).
- [36] J. Vieillard-Baron, *Phase transitions of the classical hard-ellipse system*, J. Chem. Phys. **56**, 4729 (1972).
- [37] D. Frenkel, B. M. Mulder, J. P. McTague, *Phase diagram of a system of hard ellipsoids*, Phys. Rev. Lett. **52**, 287 (1984).
- [38] D. Frenkel, B. M. Mulder, *The hard ellipsoid-of-revolution fluid. I. Monte Carlo simulations*, Mol. Phys. **100**, 201 (2002).
- [39] F. Fonseca, H. J. Herrmann, *Sedimentation of oblate ellipsoids at low and moderate Reynolds numbers*, cond-mat/0402489 (2004).
- [40] J. W. Perram, M. S. Wertheim, *Statistical mechanics of hard ellipsoids. I. Overlap algorithm and the contact function*, J. Comp. Phys. **58**, 409 (1985).
- [41] A. Donev, I. Cisse, D. Sachs, E. A. Variano, F. H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato, P. M. Chaikin, *Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids*, Science **303**, 990 (2004).
- [42] A. Donev, F. H. Stillinger, P. M. Chaikin, S. Torquato, *Unusually dense crystal packings of ellipsoids*, Phys. Rev. Lett. **92**, 255506 (2004).

- [43] S. Stapf, R. Kimmich, *Translational versus rotational molecular dynamics in plastic crystals studied by NMR relaxometry and diffusometry*, Mol. Phys. **92**, 1051 (1997).
- [44] M. Tyagi, S. S. N. Murthy, *Study of the nature of glass transitions in the plastic crystalline phases of cyclo-octanol, cycloheptanol, cyanoadamantane and cis-1,2-dimethylcyclohexane*, J. Chem. Phys. **114**, 3640 (2001).
- [45] M. Jiménez-Ruiz, A. Criado, F. J. Bermejo, G. J. Cuello, F. R. Trouw, R. Fernández-Perea, H. Löwen, C. Cabrillo, H. E. Fischer, *Purely dynamical signature of the orientational glass transition*, Phys. Rev. Lett. **83**, 2757 (1999).
- [46] M. Descamps, *Intermolecular correlations and neutron scattering in plastic adamantane derivatives: mean-field treatment of the hard-core repulsions*, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 7265 (1982).
- [47] C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of molecular fluids*, Band 1 (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- [48] C. Theis, F. Sciortino, A. Latz, R. Schilling, P. Tartaglia, *Test of molecular mode-coupling theory for general rigid molecules*, Phys. Rev. E **62**, 1856 (2000).
- [49] L. Fabbian, A. Latz, R. Schilling, F. Sciortino, P. Tartaglia, C. Theis, *Molecular correlations in a supercooled liquid*, Phys. Rev. E **62**, 2388 (2000).
- [50] H.-R. Trebin, *Gruppentheoretische Methoden der Physik*. Manuskript zur gleichnamigen Vorlesung, Universität Stuttgart.
- [51] M. Wagner, *Gruppentheoretische Methoden in der Physik* (Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1998).
- [52] F. C. von der Lage, H. A. Bethe, *A method for obtaining electronic eigenfunctions and eigenvalues in solids with an application to sodium*, Phys. Rev. **71**, 612 (1947).
- [53] R. Schilling, *Persönliche Kommunikation*.
- [54] J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li, G. Coddens, H. Z. Cummins, F. Fujara, W. Petry, H. Sillescu, *Neutron and light-scattering study of supercooled glycerol*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3052 (1994).
- [55] W. M. Du, G. Li, H. Z. Cummins, M. Fuchs, J. Toulouse, L. A. Knauss, *Light-scattering study of the liquid-glass transition in propylene carbonate*, Phys. Rev. E **49**, 2192 (1994).
- [56] A. Latz, M. Letz, *On the theory of light scattering in molecular liquids*, Eur. Phys. J. B **19**, 323 (2001).
- [57] T. Franosch, M. Fuchs, A. Latz, *Light-scattering spectra of supercooled molecular liquids*, Phys. Rev. E **63**, 061209 (2001).

- [58] C. Theis, R. Schilling, *Neutron scattering and molecular correlations in a supercooled liquid*, Phys. Rev. E **60**, 740 (1999).
- [59] B. J. Berne, P. Pechukas, *Gaussian model potentials for molecular interactions*, J. Chem. Phys. **56**, 4213 (1972).
- [60] D. Frenkel, *Statistical mechanics of liquid crystals*, in: *Les Houches 1989: Liquids, freezing and the glass transition*, herausgegeben von J.-P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, Band 2, S. 689–762 (North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [61] A. Saupe, *Kernresonanzen in kristallinen Flüssigkeiten und in kristallinflüssigen Lösungen. Teil I*, Z. Naturforsch. A **19A**, 161 (1964).
- [62] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, W. Paul, F. Varnik, *Molecular dynamics simulations*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, S429 (2004).
- [63] W. Paul, *Persönliche Kommunikation*.
- [64] L. Verlet, *Computer experiments on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions*, Phys. Rev. **165**, 201 (1968).
- [65] D. Forster, *Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry and correlation functions* (Benjamin Inc., Reading, 1975).
- [66] J. K. Percus, *Approximation methods in classical statistical mechanics*, Phys. Rev. Lett. **8**, 462 (1962).
- [67] A. Latz, M. Letz, R. Schilling, T. Theenhaus, *Microscopic dynamics of hard ellipsoids in their liquid and glassy phase*, J. Non-Cryst. Sol. **307-310**, 172 (2002).
- [68] M. Ricker, R. Schilling, *Ornstein-Zernike equation and Percus-Yevick theory for molecular crystals*, Phys. Rev. E **69**, 061105 (2004).
- [69] P. Lancaster, K. Šalkauskas, *Curve and surface fitting* (Academic Press, London, 1986).
- [70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992), 2. Auflage.
- [71] V. I. Lebedev, *Spherical quadrature formulas exact to orders 25-29*, Übersetzung von Sib. Mat. Z. **18**, 132 (1977).
- [72] A. D. Becke, *A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- [73] W. G. Hoover, F. H. Ree, *Melting transition and communal entropy for hard spheres*, J. Chem. Phys. **49**, 3609 (1968).

- [74] P. C. Martin, O. Parodi, P. S. Pershan, *Unified hydrodynamic theory for crystals, liquid crystals and normal fluids*, Phys. Rev. A **6**, 2401 (1972).
- [75] S. P. Das, G. F. Mazenko, S. Ramaswamy, J. J. Toner, *Hydrodynamic theory of the glass transition*, Phys. Rev. Lett. **54**, 118 (1985).
- [76] S. P. Das, G. F. Mazenko, *Fluctuating nonlinear hydrodynamics and the liquid-glass transition*, Phys. Rev. A **34**, 2265 (1986).
- [77] R. Schilling, *Reference-point-independent dynamics of molecular liquids and glasses in the tensorial formalism*, Phys. Rev. E **65**, 051206 (2002).
- [78] M. Huthmann, T. Aspelmeier, A. Zippelius, *Granular cooling of hard needles*, Phys. Rev. E **60**, 654 (1999).
- [79] M. Ricker, *Arbeitsnotizen zur MCT für UMK*. In LaTeX, auf Anfrage.
- [80] T. Theenhaus, R. Schilling, A. Latz, M. Letz, *Microscopic dynamics of molecular liquids and glasses: Role of orientations and translation-rotation coupling*, Phys. Rev. E **64**, 051505 (2001).
- [81] M. Hanke-Bourgeois, *Grundlagen der numerischen Mathematik und des wissenschaftlichen Rechnens* (Teubner-Verlag, Wiesbaden, 2002).
- [82] W. Götze, L. Sjögren, *General properties of certain non-linear integro-differential equations*, J. Math. Anal. Appl. **195**, 230 (1995).
- [83] M. Sperl, *Persönliche Kommunikation*.
- [84] M. Fuchs, I. Hofacker, A. Latz, *Primary relaxation in a hard-sphere system*, Phys. Rev. A **45**, 898 (1992).
- [85] W. Götze, L. Sjögren, *Relaxation processes in supercooled liquids*, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [86] M. Hamermesh, *Group theory and its application to physical problems* (Dover Publications, Inc., New York, 1989). Ungekürzter, korrigierter Nachdruck der bei Addison-Wesley, Inc., Reading verlegten zweiten, korrigierten Auflage von 1964.
- [87] D. K. Lee, H. W. Jackson, E. Feenberg, *Notes on the three-particle distribution function of an extended uniform system*, Ann. Phys. **44**, 84 (1967).
- [88] E. Feenberg, *Theory of quantum fluids* (Academic Press, New York, 1969).

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Michael Ricker
Geburtstag: 25. September 1972
Geburtsort: Heilbronn-Sontheim
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Angaben zum schulischen und beruflichen Werdegang

ab Juni 2005: Wiss. Angestellter, Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen
April 2001 - Mai 2005: Wiss. Angestellter und Doktorand, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 2004
Gesamtbewertung: magna cum laude
Oktober 2000 - März 2001: Wiss. Angestellter, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart
September 1999 - September 2000: Diplomand zum Thema „Kontinuumstheorie von Versetzungen in ikosaedrigen Quasikristallen“, Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart
August 1998 - Oktober 1998: Betriebspraktikum, BASF AG, Ludwigshafen
Oktober 1994 - September 2000: Studium der Physik, Universität Stuttgart
Abschluss: Diplom, mit Auszeichnung
Oktober 1993 - September 1994: Studium der Chemie, Universität Stuttgart
Juli 1992 - September 1993: Grundwehrdienst und Soldat auf Zeit, Bundeswehr
August 1983 - Mai 1992: Hohenstaufen-Gymnasium, Bad Wimpfen
Abschluss: Abitur, Gesamtschnitt 1.0
August 1979 - Juli 1983: Grundschule, Gundelsheim/Neckar