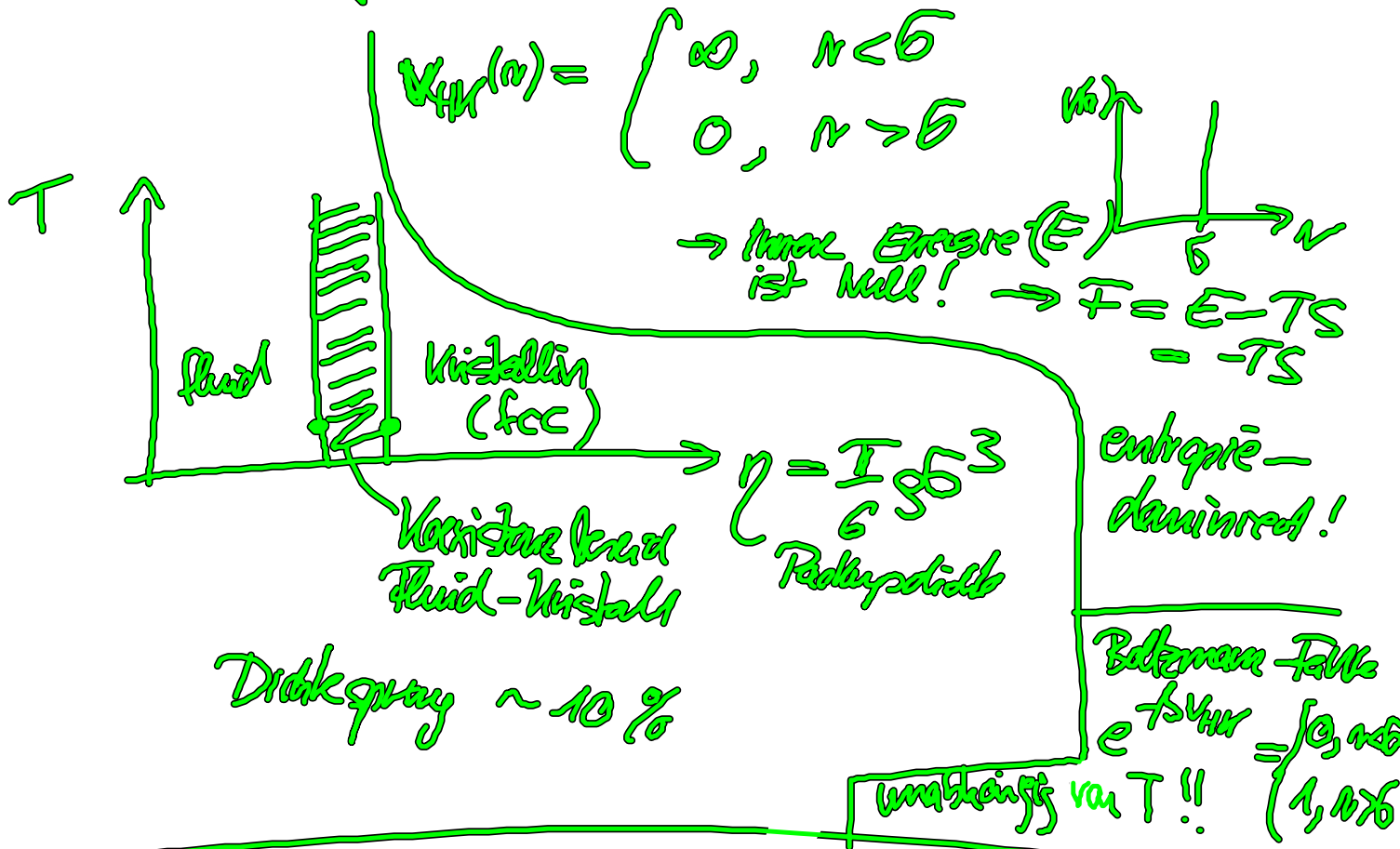


# II, 9. Kristallisation

Beobachtete harte Kugeln in 3D



## Eigenschaften (insbes. Dichteverhalten) in der Kristallphase

- spärlich geordnete Symmetrie  
 (in Abwesenheit eines Feldes (für Kolloide: unvollständig))
- Translationsinvarianz / Homogenität

beachte: Hamiltonian selber ist translationsinvariant!

$$H = H_{kin} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sigma_{HK}(r_{ij}), \quad r_{ij} = |r_i - r_j|$$

im Fluid (ungeordnete Phase),

Variablen  $\rho(\underline{r}) = \rho = \frac{\langle N \rangle}{V} = \text{const}$  atomabhängig  
 $\rho(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \rho^2(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \sim \rho^2(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$

im Kristall:

$\rho(\underline{r})$  atomabhängig,  $\rho^2(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$  hängt von der Position ab!

Fourierentwicklung:

$$\textcircled{*} \quad \rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}_0 + \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{\rho}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

mit  $\underline{k}$ : Wellenvektoren des reziproken Gitters  
(Position der Bragg Peaks)

Fluid:  $\tilde{\rho}_{\underline{k}} = 0$  für  $\underline{k} \neq 0$

Kristall:  $\tilde{\rho}_{\underline{k}} \neq 0$  für  $\underline{k} \neq 0$

$$\tilde{\rho}_{\underline{k}} \textcircled{**} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \rho(\underline{r})$$

falls  $\rho(\underline{r}) = \text{const} = \rho$

$$\tilde{\rho}_{\underline{k}} = \frac{\rho}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \sim \delta(\underline{k} - 0)$$

es gilt:  $\tilde{\rho}_{\underline{k}=0} \textcircled{**} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) = \frac{\langle N \rangle}{V}$  mittlere Dichte  
(Sowohl im Fluid als auch im Kristall)

⇒ Die Fourierkoeffizienten  $\hat{f}_k$  mit  $k \neq 0$  können als Ordnungparameter des Mischungsphasenfelds  $\rightarrow$  Kristalle aufgefasst werden!

gerade: Ordnungparameter charakterisieren die geordnete Phase mit gehobener Symmetrie (herv.: Kristalle) von der ungeordneten Phase (Flüssig)

(beachte: In der kristallinen Phase gilt  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1$

weil die Gitterpunkte Gittervektoren im ~~Reellen~~ Realraum

Bedeutung des Ansatzes (\*) in der DFT:

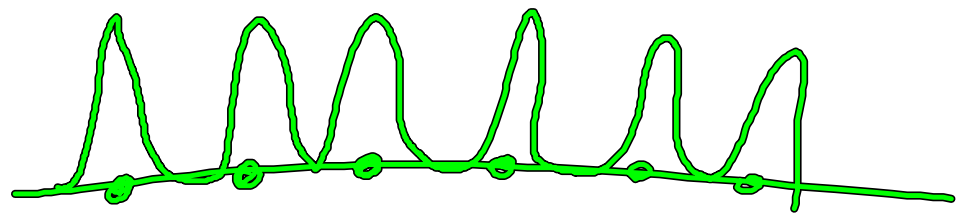
unpraktisch, da es  $\infty$  viele Ordnungparameter gibt

heute nimmt häufig eine alternative Familie (Paraxialansatz)

$$(*) \quad f(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{R}} e^{-\alpha(\underline{r} - \underline{R})^2}$$

Vorteil: Teilchendichte ist "gaussartig" um drei Gitterplätze lokalisiert

in 1 Dim.



$\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$  : Maß für Lokalisierung!

Folgerung aus  $(*)$

$$\int_{\underline{R}} \rho(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{R}} \underbrace{\int_{\underline{R}} d\underline{r} e^{-\alpha(\underline{r}-\underline{R})^2}}_{\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}} \quad \text{3-dim. Gaußintegral}$$
$$= \sum_{\underline{R}} 1 = N \quad \text{richtige Normierung!}$$

es gilt außerdem:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \rho(\underline{r}) = \frac{N}{V}$$

das sieht man aus der Fourierzerlegung  $(*)$

$$\rho(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{K}} e^{-\alpha(\underline{r}-\underline{R})^2} = \sum_{\underline{K}} \tilde{\rho}_{\underline{K}} e^{i\underline{K} \cdot \underline{r}}$$

$$\tilde{\rho}_{\underline{K}} = \frac{1}{V} \int_{\underline{R}} d\underline{r} e^{-i\underline{K} \cdot \underline{r}} \quad \rho(\underline{r}) = \rho_0 e^{-\frac{K^2}{4\alpha}}$$

verschwindet für  $\alpha \rightarrow 0$ , falls  $\underline{K} \neq 0$ !  $\rho_0 = \frac{N}{V}$

Folgerung:

$\alpha$  kann als Ordnungparameter der Kristallstruktur betrachtet werden! ( $\alpha = 0$ : Fluid,  $\alpha > 0$ : Kristall)

→ Reduzierung des Problems!

Relation zum "Lindemannparameter"  $L$  — theoretische  
Fehlerrate  
 → beschreibt die mittlere Auslenkung der  
 Teilchen um ihre Ruhelage!

$$L = \frac{1}{d_{nn}} \left[ \int_0^d \overline{r^2 g(r)} \right]^{\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{d_{nn}} \left( \frac{3}{2d} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Abstand der nächsten Nachbarn

exaktmodell:  
 aus Brot der  
 Bogen-Peaks

Lindemann-Kriterium des Schmelzens

Ein Kristall schmilzt dann, wenn  $L \geq 10\%$

gilt für sehr viele atomare, kolloidale Systeme!  
 (fest universell)!!

~~Kombination~~ Kombination von den <sup>Gauss</sup> Ansatz  $\left( \begin{smallmatrix} * \\ * \\ * \end{smallmatrix} \right)$  mit  
 der Störwertentwicklung des großstand. Dichtefunktions

Ramakrishnan, Yussouf (RY-DFT)

Phys. Rev B 19, 2775 (1975)

(Kap. II.8)

$$\begin{aligned} \Delta \Omega[\rho] &= \Omega^{\text{Kristall}}[\rho] - \Omega_{\text{eg}}^{\text{fluid}}[\rho] \quad (\text{bei } \mu = \text{const}) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) \ln \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{\rho_f} - \int d\mathbf{r}_1 (\rho(\mathbf{r}_1) - \rho_f) \quad \rho_f = \rho_{\text{fluid}} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Delta \rho(\mathbf{r}_1) \Delta \rho(\mathbf{r}_2) C^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \Big|_{\rho_f} \end{aligned}$$

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{R})^2}, \quad C^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \Big|_{\text{fluid}}$$

Suche Minime, d.h.  $\frac{\delta \Delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} = 0$

=  $C_{\text{py}}^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$   
Ansatz für die  
dichte  
kor. funkt.

$$\Omega_{\text{eg}}[\rho^{\text{Kristall}}] - \Omega_{\text{eg}}[\rho_f] = 0$$

(Gleichheit der  
Drücke)

Auswertung des Kopplungsansatzes in  $\Delta\Omega[\rho]$  erfolgt leicht,  
 im Fourierraum

$$-\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_2) C^{(2)}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad \text{Faltungstheorem}$$

$$\rightarrow -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{C}^{(2)}(\mathbf{k}) \Delta\hat{\rho}_{\mathbf{k}} \Delta\hat{\rho}_{-\mathbf{k}}$$

Fouriertransf.  
von  $C^{(2)}(r)$

mit  $\Delta\hat{\rho}_{\mathbf{k} \neq 0} = \tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{\text{Kristall}}$  (da  $\tilde{\rho}_{\mathbf{k}}^{\text{Fluid}} = 0$  für  $\mathbf{k} \neq 0$ )

$\rho^{\text{Kristall}} e^{-\frac{1}{2}k^2 \xi^2}$

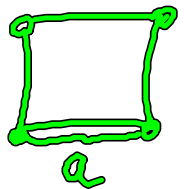
$$\Delta\hat{\rho}_{\mathbf{k}=0} = \rho^{\text{Kristall}} - \rho^{\text{Fluid}}$$

Differenz der mittleren Dichte!

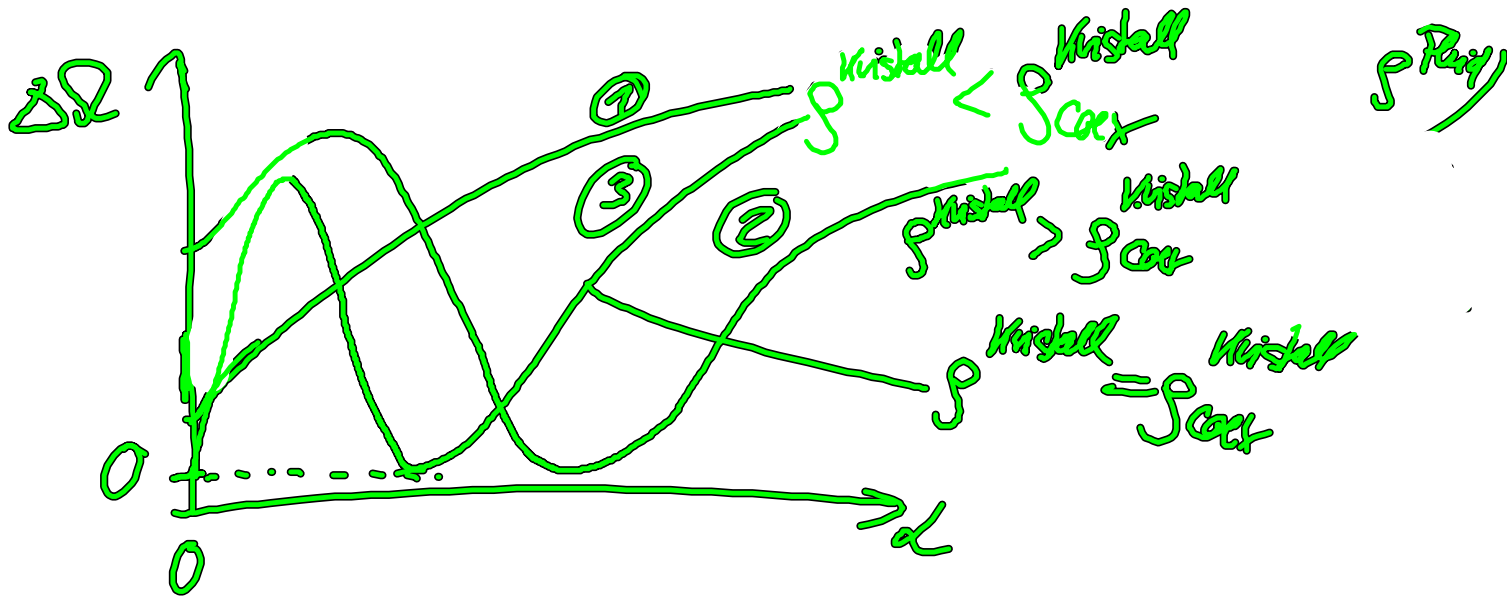
Es gibt dann insgesamt 2 Parameter, die festgelegt werden müssen:

$\rho^{\text{Kristall}}$   
 $a$

$\rightarrow$  Gitterkonstante  $a$   
 Lokalgruppenparameter



typischer Verlauf von  $\Delta\Omega$  als Fkt. von  $\alpha$  (bei festem  $\rho_{\text{Flüss}}$ )



Zu ①: Minimum von  $\Delta\Omega$  liegt bei  $\alpha=0$

→ homogene (Flüss-Phase)  
ist stabil!

② 2 Minima, Minimum bei  $\alpha \neq 0$  ist tiefer

→ kristalline Phase global stabil!  
(flüssige Phase nur noch metastabil!)

③  $\Delta\Omega$  hat 2 Minima, eines bei  $\alpha=0$  und eines bei  $\alpha>0$  — gleich tief  
⇒ Koexistenz!



Ergebnis :

~~Zusammenfassende Dinge~~

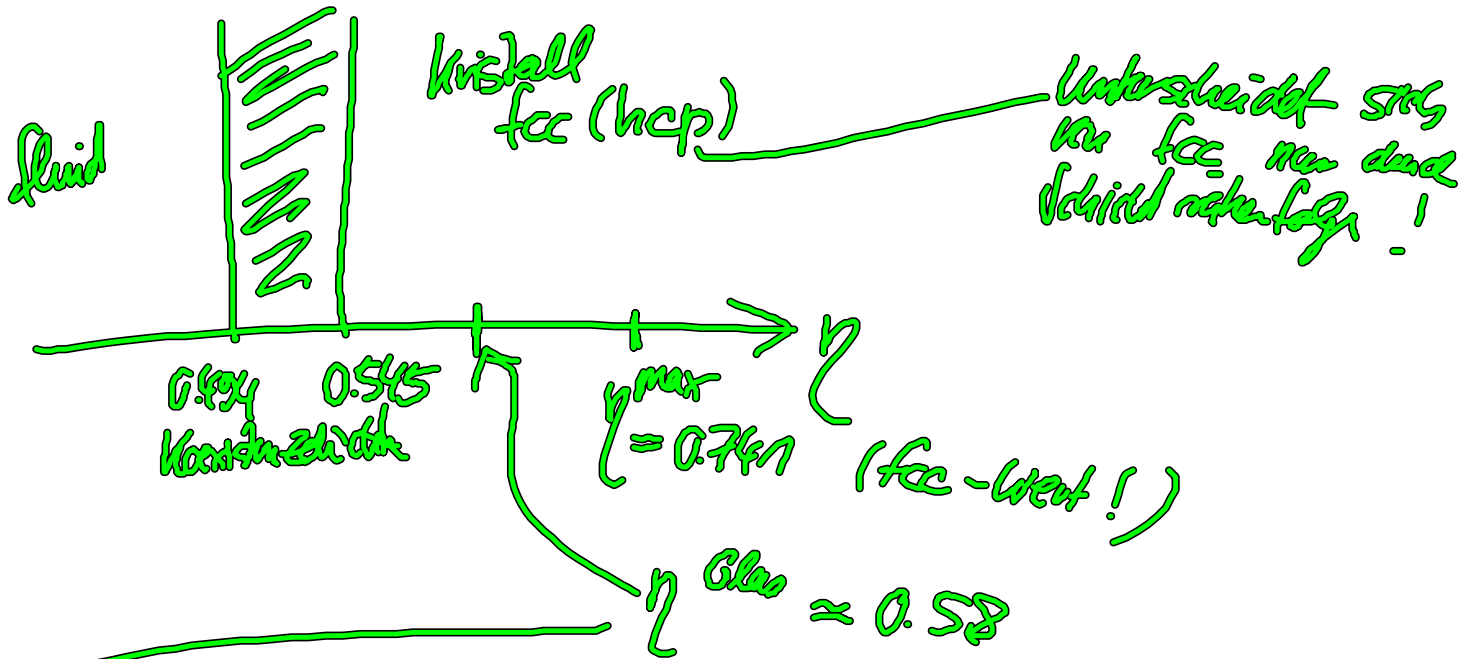
$\eta_{\text{flüssig}} = 0.544$   
( $\eta_{\text{MC}} = 0.494$ )

$\eta_{\text{kristall}} = 0.59$   
( $\eta_{\text{MC}} = 0.54$ )

( $\eta_{\text{flüssig}} = 0.494$ )  
( $\eta_{\text{kristall}} = 0.54$ )  
Macke Glas

Quantitativ: Defizit  
Qualitativ: genau nichts!

Zusammenfassendes Phasendiagramm für Harte Kugel in 3D



(System kann nicht relaxieren!)  
Sehr schnelles Komprimieren der Harte-Kugel-Flüssigkeit

hin zu einer Dichte  $\eta > 0.545$

→ Glasphase (amorphe Phase)

Nichtgleichgewichtszustand!

→ Strukturfaktoren sieht aus wie im Fluid!

- Viskosität extrem groß
- Dickschichtverflüssigung erfolgt extrem langsam mit der Zeit (Relaxationszeit und extrem groß!)

Theorie des Glasübergangs:

Modernes Konzept (Walter Gibbs)  
(MCT) 80-90er Jahre

→ auch hier ist das zentrale Konzept die Kondensationskinetik der Flüssigkeit  
(wie T<sub>g</sub>-DTT)

Das Phänomen ist experimentell bestimmbar!

Ruby, van Meegen et al.

Nature (1986)

Lebensfähigkeit  
Vollzeit