

Dicke im η -Stell.
$$g(\eta) = \tilde{S}_{\text{Kristall}} + \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{S}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{R}}$$

$$\tilde{S}_{\underline{k}=0} = \tilde{S}_{\text{Kristall}} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} g(\underline{r})$$

annahme:
$$g(\underline{r}) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \sum_{\underline{R}} e^{-\alpha(\underline{r}-\underline{R})^2}$$

$$\tilde{S}_{\underline{k}} = \tilde{S}_{\text{Kristall}} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \quad \frac{1}{\alpha} : \text{Lokalitätsparameter}$$

α kann als Ordnungsparameter des Kristallisationsübergangs aufgefasst werden!

$\alpha = 0$: Fluid

$$\left(\tilde{S}_{\underline{k}} = 0 \text{ für } \underline{k} \neq 0 \right)$$

$\alpha \neq 0$: Kristall

Lindemann:
Parameter

$$\alpha = \frac{1}{d_{\text{kin}}} \left(\frac{3}{2\kappa} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(Gitterkonstante)

Schmelze erzieht
kritisch, tritt ein
bei $\alpha \approx 10\%$
(Lindemann-Kriterium)

Setze nun Ansatz von $g(r)$ in das
Dichtefunktional (2. Ordnung-Strangtheorie)
ein

Parabolische, Youssouf

$$\begin{aligned} \beta \Delta \Omega [g] &= \Omega^{\text{fcc}} [g] - \Omega^{\text{fluid}} [g] && \text{bei fester} \\ & && \text{chemischer} \\ & && \text{Potenzial.} \\ &= \int dr_1 g(r_1) \ln \frac{\rho(r_1)}{\rho_{\text{fluid}}} - \int dr_1 \frac{(g(r_1) - \rho_{\text{fluid}})}{g} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int dr_1 \int dr_2 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2) \frac{C^{(2)}(r_1, r_2)}{C^{(2)}(r_1 - r_2)} \end{aligned}$$

Auswertung des letzten Terms typischerweise
im Fourierraum

$$I = -\frac{1}{2} \int dx_1 \int dx_2 \delta g(x_1) \delta g(x_2) c^{(2)}(x_1 - x_2)$$

$$\rightarrow -\frac{1}{2} \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{c}^{(2)}(\underline{k}) \Delta \hat{P}_{\underline{k}} \Delta \hat{P}_{-\underline{k}}$$

mit $\tilde{c}^{(2)}(\underline{k})$: Fouriertransform von $c^{(2)}(x_1 - x_2)$

$$\Delta \hat{P}_{\underline{k}} = \hat{P}_{\underline{k}, \text{frei}} - \hat{P}_{\underline{k}, \text{bind}}$$

$$\underline{k} = 0: \quad \Delta \hat{P}_{\underline{k}=0} = \hat{P}_{\text{mittel}} - \hat{P}_{\text{bind}}$$

(Differenz der raumgemittelten Dichte)

$$\underline{k} \neq 0 \quad \Delta \hat{P}_{\underline{k}} = \hat{P}_{\underline{k}, \text{frei}} \quad (\text{denn } \hat{P}_{\underline{k}, \text{bind}} = 0 \text{ f\"ur } \underline{k} \neq 0)$$

benutze nun den Ansatz f\"ur die Dichte

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\underline{k}, \text{mittel}} &= \hat{P}_{\text{mittel}} e^{-\frac{k^2}{\tau x^2}} \\ &= \hat{P}_{-\underline{k}} \end{aligned}$$

Direkte Randbedingungen:

$$c^{(n)}(\underline{u}) \rightarrow \text{Polarisiergleichung für das 3D Hart-Kugel-Modell}$$

$$\left(\begin{array}{l} g(n) = 0, \quad n < 6 \\ c(n) = 0, \quad n > 6 \end{array} \right)$$

+ OZ-Gleichung

Hart-Kugel-Modell

Dichtefunktional ansatz

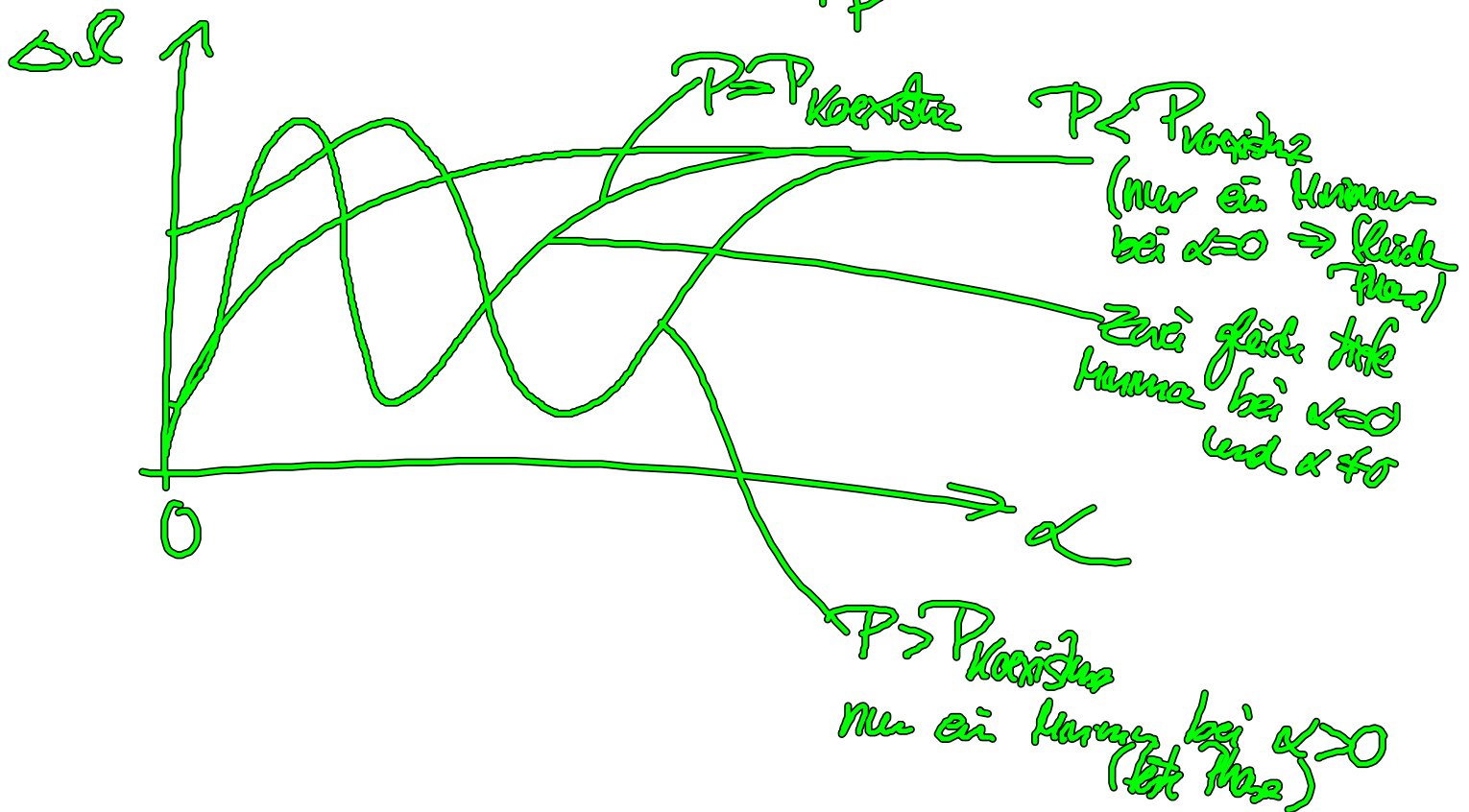
$$\rho_{\text{tot}}(\underline{r}) = \int_{\underline{r}_1} g(\underline{r}_1) \rho_{\text{Kug}}(\underline{r}_1) - (\tilde{\rho}_{\text{Kristall}} - \tilde{\rho}_{\text{Kugel}}) - \frac{1}{2} \sum_{\underline{k}} \Delta \tilde{\rho}_{\underline{k}} \Delta \tilde{\rho}_{-\underline{k}} c^{(6)}(\underline{k})$$

Das gesamte Dichtefunktional hat dann (neu) 2 Minimierungsparameter

- 1) $\tilde{\rho}_{\text{Kristall}}$: mittlere Dichte im Kristall
 (\Rightarrow) Gitterkonstante
 (bei vorgegebener Kristallstruktur)

2) α : Locking-Parameter

typischer Verlauf von Δz als
 Funktion von α bei fester Dicke
 (bei fester Dicke)



Ergebnis (mit $C_{P_{max}}$ -Wert)

Kristalldichte

$$\eta^{\text{fluid}} = 0.544 \quad \left(\begin{array}{l} \text{Standard} \\ \eta^{\text{fluid}} = 0.494 \end{array} \right)$$

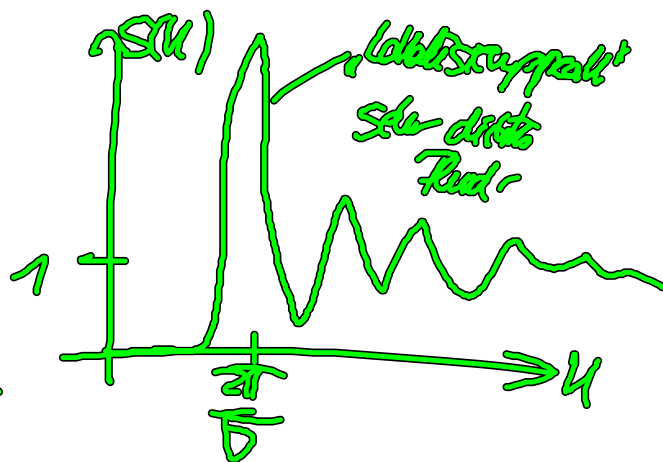
$$\eta^{\text{Kristall (cc)}} = 0.576 \quad (\eta^{\text{Kristall}} = 0.545)$$

$$\alpha \approx 100$$

Bemerkung

- qualitativ nicht konzent, aber aber erstaunlich gut angesichts der Tatsache, dass wir die Kristalle als Störung des Fluids betrachten!
- Warum funktioniert die Methode überhaupt so gut?

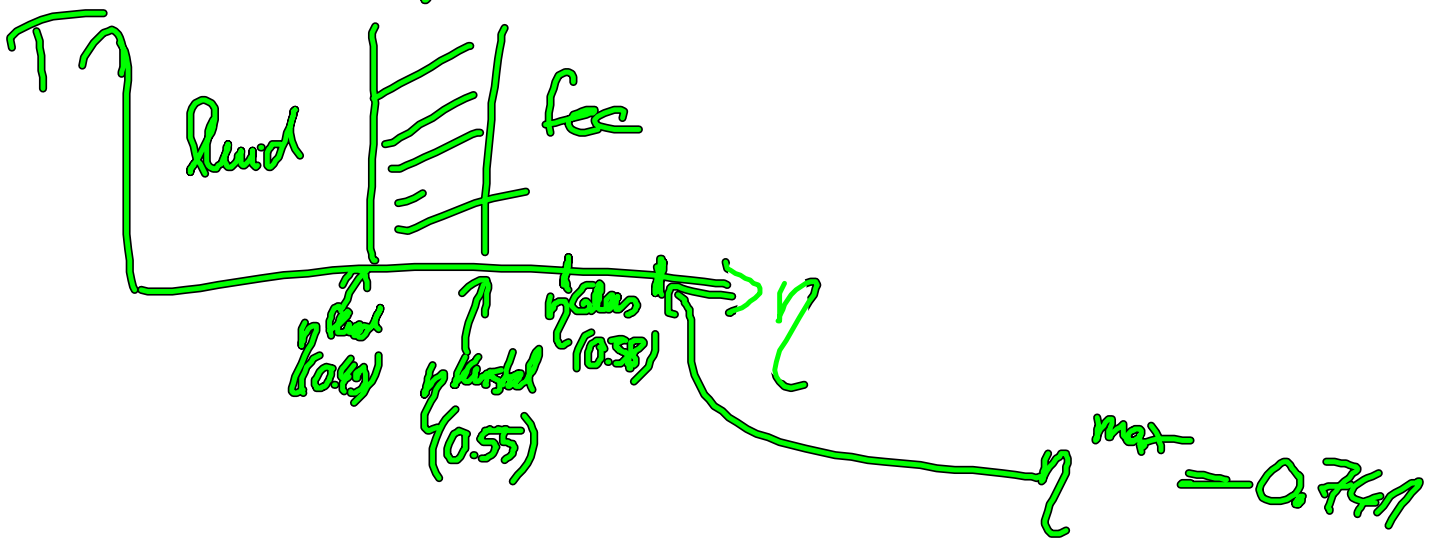
$$C^{(2)}(r) \xleftrightarrow{\text{OE-Gleichung}} S(k)$$



Längsschnitt mit sehr dichten Fluid ist sehr ähnlich wie die im Kristall

Die hier behandelte DFT ist eine mikroskopische Theorie (da aufbauend auf Kondensat_2 & K_2U_2 , hier basierend auf der flüchtigen Phase)

Zusammenfassende Phasendiagramm von Heutheilsystemen.



Zu ϕ^{Glas} :

Schnelles Kühlen aus der flüchtigen Phase heraus zu einer Dichte $\rho > \rho^{\text{Glas}}$

Glasartige Phase = amorphe Phase (ungeordnet)

Charakteristika:

- (statische) Strukturformel sieht aus wie in einer dichten Flüssigkeit
- Viskosität sehr groß!
- Große Kolloidpartikel zerfallen etwas länger mit der Zeit

$$\langle \tilde{\rho}(k, t) \tilde{\rho}(-k, 0) \rangle$$

Experimentell messbar
Theorie: Mode-Kopplungstheorie (MCT)

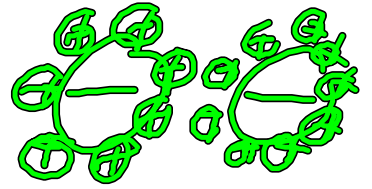
Einfluss der Art der Wechselwirkung auf die Kristallisation:

generell: In Kolloidsystemen gibt es häufig "weiche" und/oder lange reichhaltige Wechselwirkungen
→ Kristallisation in offener Kristallstruktur!

Beispiele

a) Yukawa-artige Systeme (Quasistatische Ladung)

$$u(r) = \frac{q_0 e^{-\lambda r}}{r}$$



λ : inverse Debye-Länge
(abhängig von Ladung, Salzkonzentration...)

Stark Reichweite der Wechselwirkung!

λ sehr groß: kurzreichweitige Repulsion

$\lambda \rightarrow 0$: $u(r) \rightarrow \frac{q_0}{r}$ Coulomb-LKW
("Plasma"
"One-Component-Plasma")

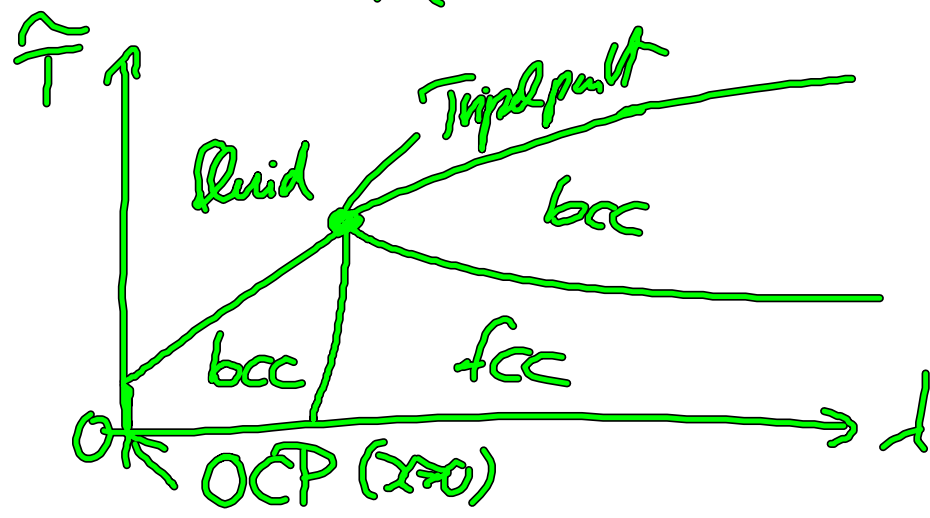
Phasendiagramm

führe ein:

$\lambda = \lambda a$
 mit $a = \varphi^{-\frac{1}{3}} \sim v^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\frac{1}{3}}$

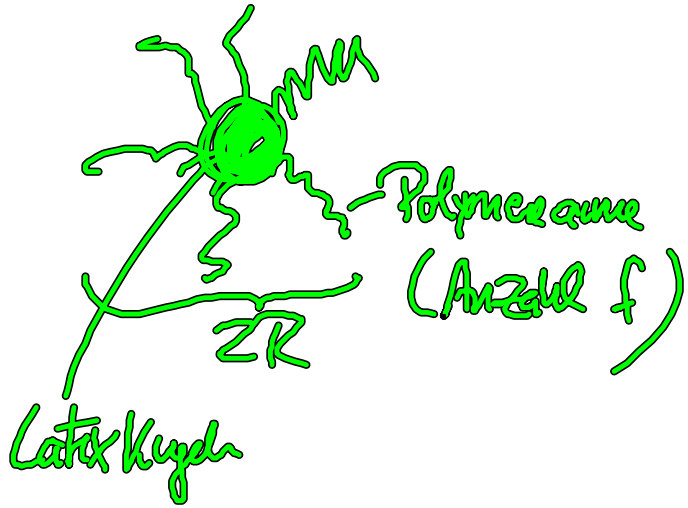
mit einer Teilchen abged.

$\tilde{F} = \frac{k_B T}{\omega} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda}$



bcc: Kubisch
 raumzentriert
 (obere Seite
 als fcc!)
 fcc: flächenzentriert
 2. Ordnung!
 Vorzeichen
 Struktur!

b) Ultraweiche Kolloide: Starpolymer

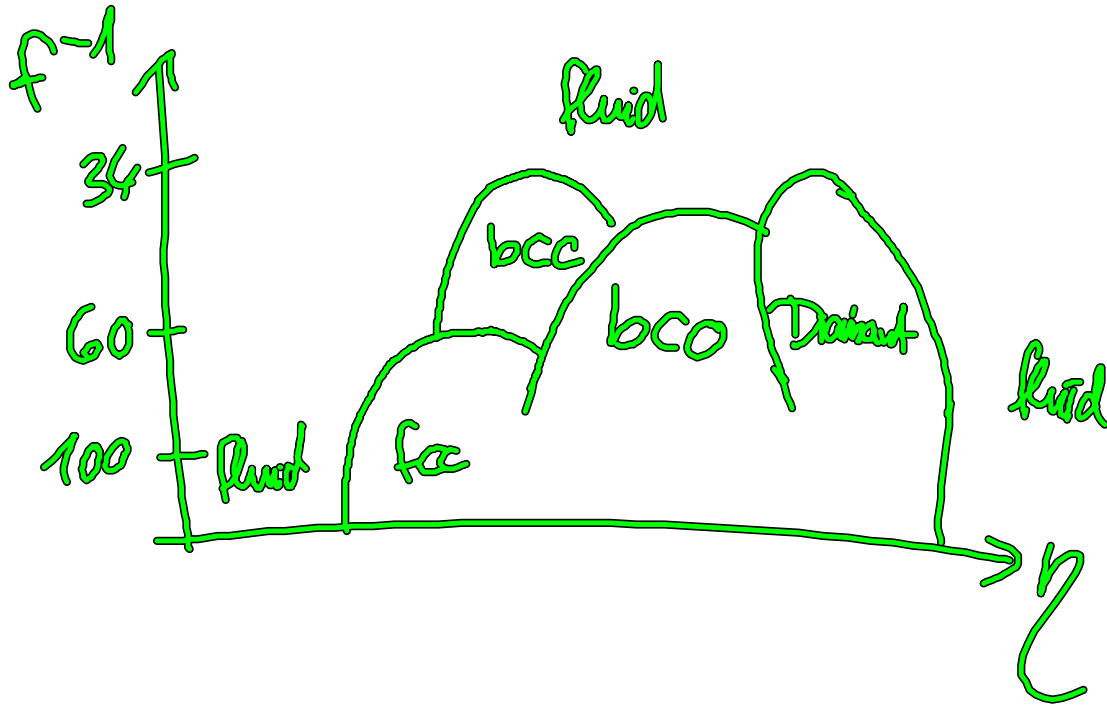
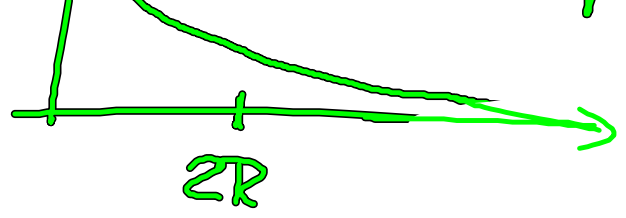


effektive Wechselwirkung
 zwischen den Massen-
 Schwerpunkten.

$u(r) \sim k_B T \tilde{u}(r, f)$

ultra-weiße Population!

Watawa et al., Giron et al.
PRL (1998)



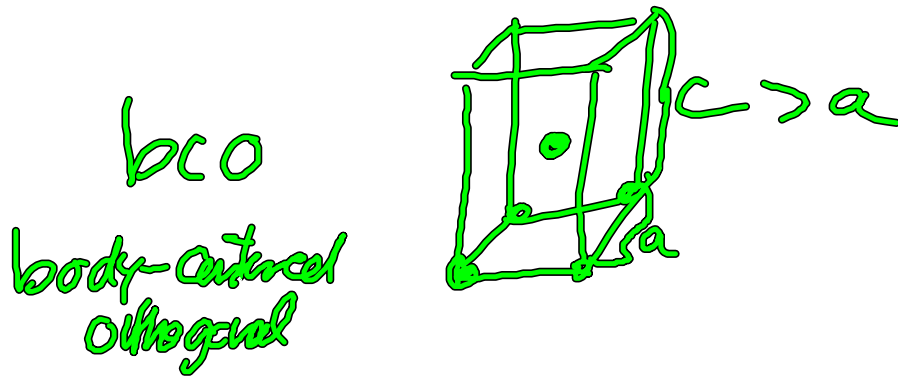
f groß: WW stark, entspricht tiefer Temperatur
 f klein: WW ~~stark~~ weich, entspricht hoher Temperatur

Sehr große f (kleine T):

Übergang fluid - fcc

(planar, existiert in 2D)

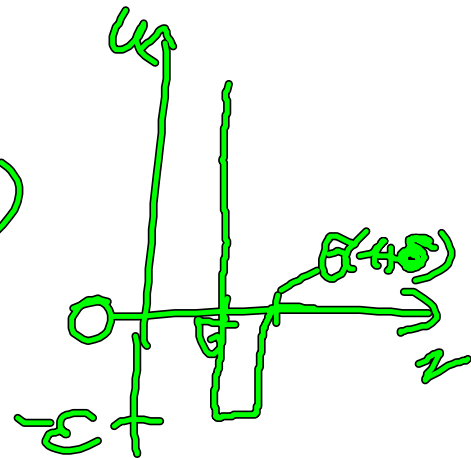
Weniger $f's$: Bilden offene kubische Strukturen,
 das auch nicht-kubische Strukturen!



Bei extrem großer Dichte beobachtet
 man eine Wiedereinheit der flüssigen
 Phase ("reentrant melting")

c) Kolloidsysteme mit kurzreichweitigen,
 attraktiven Wechselwirkungen

$$u(r) = \begin{cases} \infty & , r < \sigma \\ -\epsilon & , \sigma \leq r \leq \sigma(1+\delta) \\ 0 & , r > \sigma(1+\delta) \end{cases}$$



Kontinuität, Modellrest

Voraussetzung (Depletions) Werteschilder!

man findet.

$\delta \geq 0.05$: „normale“ Phasenzustände,
Gasphase, Flüssigkeit, (fcc-)Kristall
Kondensationsübergang

$\delta < 0.05$: Destabilisierung der flüssigen
Phase, neuer Kristallstrukturübergang

