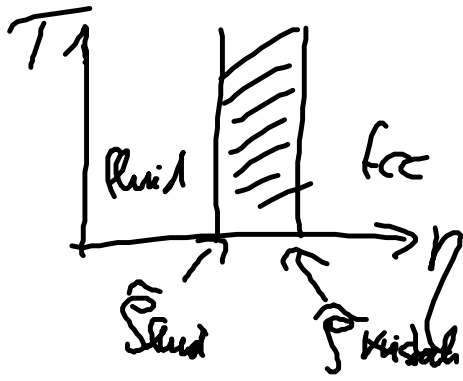


Wh:



Harde Kugel

(Packungsdichte)
 $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$

Dichte im Un-stall: $\rho(\underline{r}) = \tilde{\rho}_{\text{Kristall}} + \sum_{\underline{k} \neq 0} \tilde{\rho}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$

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

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

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

α kann als Ordnungsparameter des Kristallisationsübergangs aufgefasst werden!

$\alpha = 0$: Fluid

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

$\alpha \neq 0$: Kristall

Lindemann:
Parameter

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

(Gitterkonstante)

Schmelze eines
Kristalls tritt ein
bei $\xi \approx 10\%$
(Lindemann-Kriterium)

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

Ramallistina, Youssouf

$$\begin{aligned} \beta \Delta \Omega [g] &= \Omega^{\text{fcc}} [g] - \Omega^{\text{fluid}} [g] && \text{bei festem chemischen Potenzial!} \\ &= \int d\underline{r}_1 g(r_1) \ln \frac{\rho(r_1)}{\rho^{\text{fluid}}} - \int d\underline{r}_1 \frac{(g(r_1) - \rho^{\text{fluid}})}{\rho} \\ &\quad - \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \Delta g(r_1) \Delta g(r_2) \frac{C^{(2)}(r_1, r_2)}{C^{(2)}(r_1 - r_2)} \end{aligned}$$

Auswertung des letzten Terms typischerweise
im Rahmen von

$$I = -\frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \delta g(\underline{r}_1) \delta g(\underline{r}_2) C^{(2)}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$$

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

mit $\tilde{C}^{(2)}(\underline{k})$: Fouriersumme von $C^{(2)}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2)$

$$\Delta \hat{P}_{\underline{k}} = \hat{P}_{\underline{k}, \text{fcc}} - \hat{P}_{\underline{k}, \text{Kristal}}$$

$$\underline{k} = 0: \quad \Delta \hat{P}_{\underline{k}=0} = \hat{P}_{\underline{k}=0, \text{Kristal}} - \hat{P}_{\underline{k}=0, \text{fcc}}$$

(Differenz der raumgemittelten Dichte)

$$\underline{k} \neq 0 \quad \Delta \hat{P}_{\underline{k}} = \hat{P}_{\underline{k}, \text{fcc}} \quad (\text{denn } \hat{P}_{\underline{k}, \text{Kristal}} = 0 \text{ f\u00fcr } \underline{k} \neq 0)$$

benutze nun den Ansatz f\u00fcr die Dichte

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\underline{k}, \text{Kristal}} &= \hat{P}_{\underline{k}, \text{Kristal}} e^{-\frac{k^2}{k_{\text{fcc}}^2}} \\ &= \hat{P}_{-\underline{k}} \end{aligned}$$

Direkte Korrelationsfunktion:

$$c^{(2)}(\underline{u}) \rightarrow \text{Poran-Vericht-} \\ \text{Lösung für das 3D Hart-Kugel-Modell}$$

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

+ OZ-Gleichung

Hart-Kugel-Durchmesser

Dichtefunktional ansatz

$$\beta \Delta \Omega[\rho] = \int d\underline{r}_1 g(r_1) \rho(\underline{r}_1) - \frac{\rho(\underline{r}_1)}{\rho_{\text{fluid}}} - (\tilde{\rho}_{\text{Kristall}} - \tilde{\rho}_{\text{fluid}}) \\ - \frac{1}{2} \sum_{\underline{u}} \Delta \tilde{\rho}_{\underline{u}} \Delta \tilde{\rho}_{-\underline{u}} c^{(2)}(\underline{u})$$

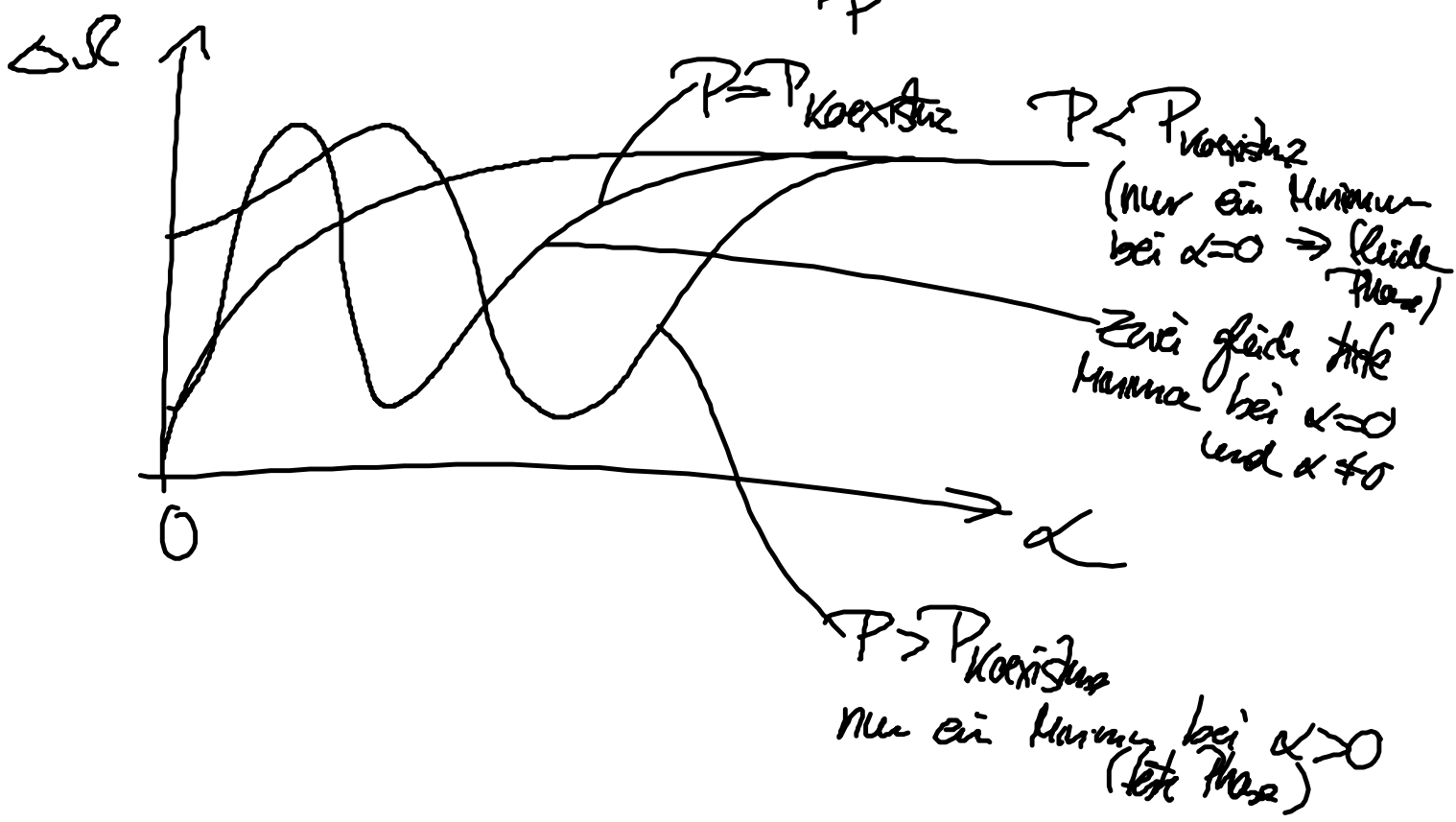
Das gesamte Dichtefunktional hat

dann (neu) 2 Minimierungsparameter

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

2) α : Lokalisierungsparameter

typischer Verlauf von ΔS als
 Funktion von α bei fester Dicke
 (bei fester Dicke $\frac{P}{P}$)



Ergebnis (mit $C_{\text{Pacum}}^{(n)}$ -Yenick)

Korrelations-
dichte

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

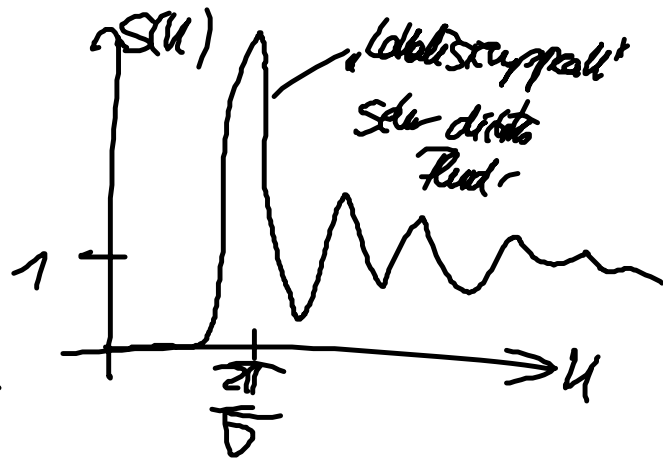
$$\eta^{\text{Kristall (fcc)}} = 0.576 \quad (\eta^{\text{Kristall}} = 0.545)$$

$$\alpha \approx 100$$

Bemerkung

- qualitativ nicht korrekt, aber doch erstaunlich gut angesichts der Tatsache, dass wir den Kristall als Störung des flüssigen behaupten!
- Warum funktioniert die Methode überhaupt so gut?

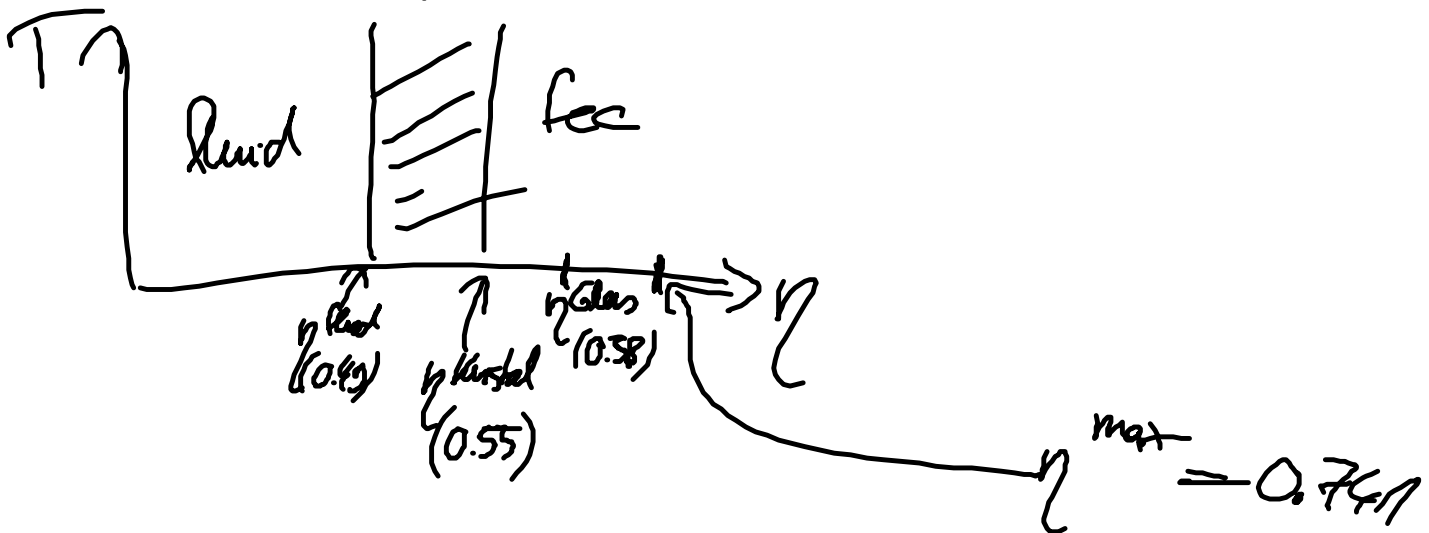
$$C^{(2)}(r) \xleftrightarrow{\text{OE-Gleichung}} S(k)$$



Lokale Strukturen in
sehr dichten Flüssigkeiten
sind sehr ähnlich wie die
in Kristallen

Die hier behandelte DFT ist eine mikroskopische Theorie (da aufbauend auf Kondensat, $\epsilon_c(\omega)$, hier basierend auf der flüchtigen Phase)

Zusammenfassendes Phasendiagramm von Heutheylsystemen.



Zu η^{Glas} :

Schnelles Kumpieren aus der flüchtigen Phase heraus zu einer Dicht $\eta > \eta^{\text{Glas}}$

Glasartige Phase = amorphe Phase
(unperiodisch)

Charakteristika:

- (statische) Strukturformel sieht aus wie in einer dichten Flüssigkeit
- Viskosität sehr groß.."
- Dichte Fluktuationen zerfallen extrem langsam mit der Zeit

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

experimentell messbar
Theorie: Modenkopplungstheorie (MCT)

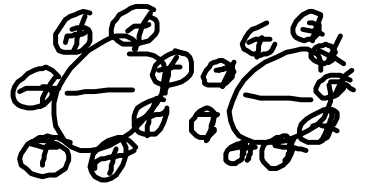
Einfluss der Art der Wechselwirkung auf die Kristallisation

generell: In Kolloidsystemen gibt es häufig "weiche" und/oder lange reich wirke Wechselwirkung
⇒ Kristallisation in offener Kristallstruktur!

Beispiele

a) Yukawa-artige Systeme (ladungstabilisierte Kolloide)

$$u(r) = \frac{u_0 e^{-\chi r}}{r}$$



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

stark Reichweite der Wechselwirkung!

χ sehr groß : kurzreichweitige Repulsion

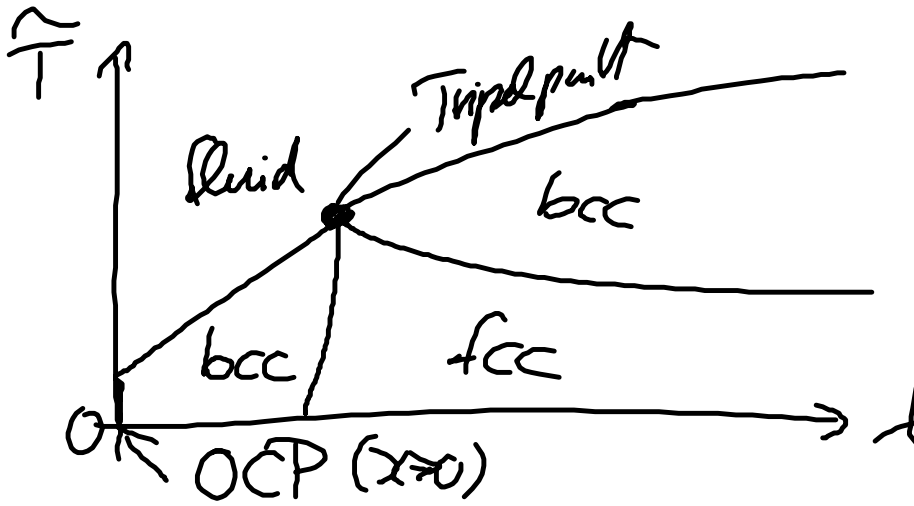
$\chi \rightarrow 0$: $u(r) \rightarrow \frac{u_0}{r}$ Coulomb-WW
("Plasma"
"One-component-Plasma")

Phasendiagramm

bitte ein:

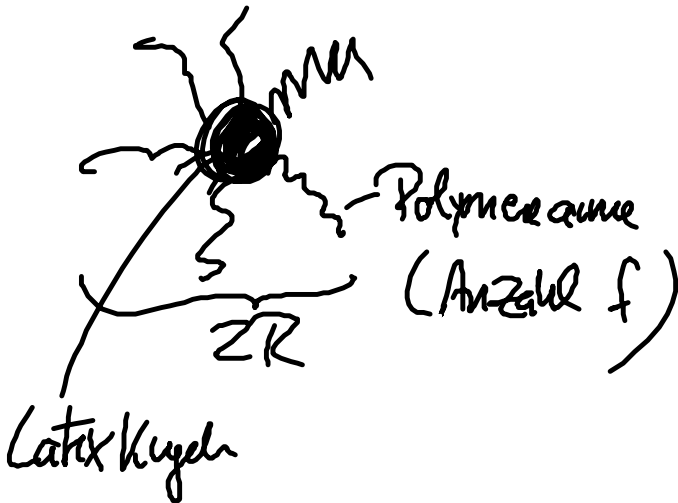
$\lambda = \chi a$
 mit $a = g^{-\frac{1}{3}} \sim v^{\frac{1}{3}} \left(g = \frac{U}{V} \right)$
 mit einer Teilchen dichte

$\tilde{F} = \frac{k_B T}{u_0} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda}$



bcc: Kubisch
 raumzentriert
 (offener Struktur
 als fcc!)
 fcc: flächenzentriert
 2. Ordnung!
 verschiedene
 Strukturen!

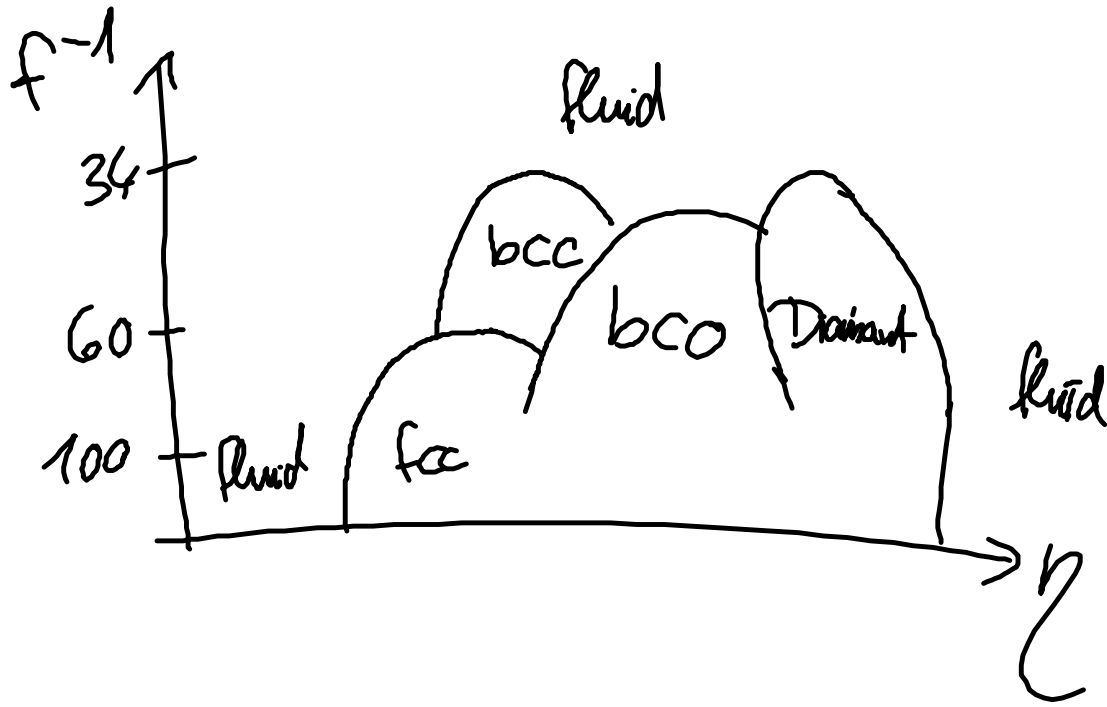
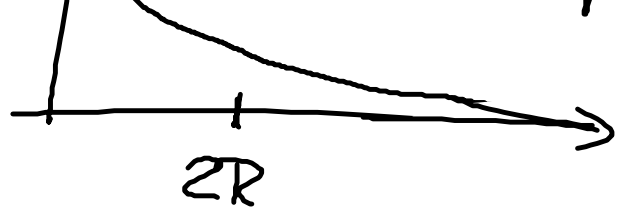
b) Ultraweiche Kolloide: Skimpolymere



effektive Wechselwirkung
 zwischen den Massen-
 Schwerpunkten.

$u(r) \sim k_B T \tilde{u}(r, f)$
 $u(r)$ ↑
 ultraweiche Population!

Watzlawick, Loren et al.
PRL (1999)



f groß = WW stark, entspricht tiefer Temperatur

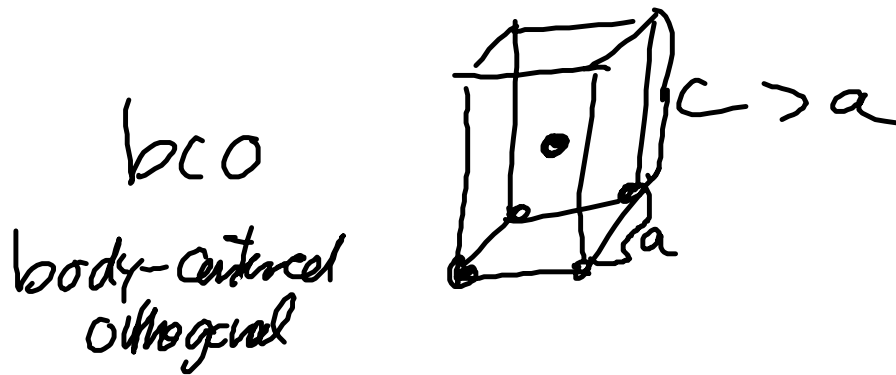
f klein, WW ~~stark~~ weich, entspricht hoher Temperatur

Sehr große f (kleine T):

Übergang fluid - fcc

(plausibel, erinnert an Hartkugeln)

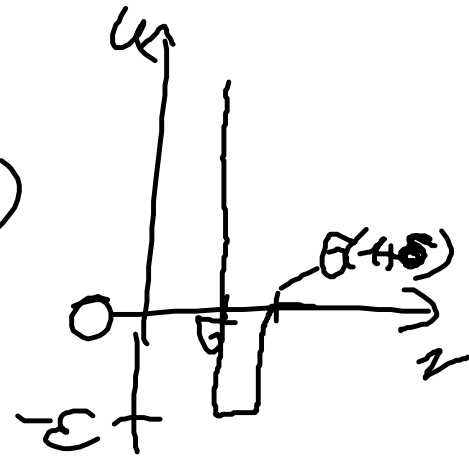
Kleiner f' 's: Bilden offene kubische Strukturen,
aber auch nicht-kubische Strukturen!



Bei extrem große Dichte beobachtet
man eine Wiedereinheit der flüchtigen
Phase ("reentrant melting")

c) Wellensystem mit kurzreichweitigen,
attraktiven Wechselwirkungen

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



Kontinuum, Modellwert

Voraussetzung (Depletions) Wechselwirkung!

man findet.

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

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

