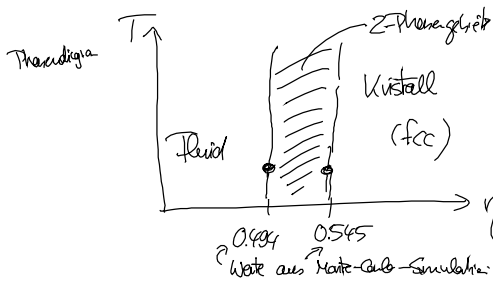


Kristallisation harter Kugeln in 3 Raumdimension (3D)

: Erste Hinweis durch Monte-Carlo-Simulationen Alder/Wainwright 1950er Jahre



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

Teilchendichte
Harte-Kugel-Durchmesser

Potential

$$u_{HK}(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ 0, & r \geq \sigma \end{cases}$$

Phasenübergang 1. Ordnung (verbunden mit einer Koexistenzlinie (Z-Phasengrenze))

DFT: Ramakrishna / Yussouf (Phys. Rev. B. 19, 2775, (1975))

$$\Delta \Omega[\rho] = \Omega^{fcc}[\rho] - \Omega^{fluid}[\rho]$$

Großkanon. Dichtefunktional in der kristallinen (fcc) Phase mit Dichte $\rho(\mathbf{r})$

Großkanon. Freie Energie (Gleichgewicht!) der fluiden Phase mit homogenen Teilchendichte ρ_0

Bei gegebenem chemische Potential!

$$\mu^{fcc} = \mu^{fluid} = \mu$$

Erinnerung: (I,II) Koexistierende Phasen sind durch Austausch $\mu_I = \mu_{II}$ $P_I = P_{II}$

Vorstellung: In der Nähe des Phasenübergangs 1. Ordnung hat das großkanonische Freie Potential Zwei Minima (!!!) — ein Minimum entspricht der fluiden Phase — " " " " kristalline "

Minimiere dann

$$\left. \frac{\delta \Delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho^{eq}(\mathbf{r})} = 0, \quad \Delta \Omega[\rho^{eq}(\mathbf{r})] = \Omega^{fcc}[\rho^{eq}(\mathbf{r})] - \Omega^{fluid}[\rho_0]$$

Suche kristalline Gleichgewichtsdichte und Flüssigkeitsdichte, so dass gilt:

$$= -V(p^{fcc} - p^{fluid})$$

Koexistenz: $\Delta \Omega[\rho^{eq}] = 0$!!

Explizites Funktional (s. letzte VC)

$$\Delta \Omega [g] = \int d\mathbf{r}_1 g(\mathbf{r}_1) \ln \frac{g(\mathbf{r}_1)}{g_0} - \int d\mathbf{r}_1 (g(\mathbf{r}_1) - g_0) \Delta g(\mathbf{r}_1) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \Delta g(\mathbf{r}_1) \Delta g(\mathbf{r}_2) C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

direkte Zweiteilung - so Korrelationsfunktion in der flüchtigen Phase bei Dichte g_0 !

Ansätze

Direkte Korrelationsfunktion: Percus-Yevick-Theorie

$$C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big|_{g_0} = C^{PY}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big|_{g_0} \quad \text{analytischer (Näherungs-) Ausdruck}$$

Liefert Information über Korrelation in der dichten Flüssigkeit!

(alternativ: bekannte Strukturformeln aus Gittermodell)

$$\hat{S}(k) = 1 + g \hat{h}(k) = \frac{1}{1 - g \hat{c}^{(2)}(k)}$$

Fouriertransformation von $C^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$!

Wie findet man nun die Dichte im Kristall $g(\mathbf{r})$??

• "Freie Minimierung" (numerisch) in drei Dimensionen
" (d.h. jede Variable über die Kristallphase)

$$\frac{\delta \Delta \Omega}{\delta g(\mathbf{r})} = 0$$

Heutzutage möglich

• Minimiere mit Hilfe eines Ansatzes für $g(\mathbf{r})$

$$\textcircled{*} \quad g(\mathbf{r}) = \tilde{g}_{k=0} + \underbrace{\sum_{k \neq 0} \tilde{g}_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}_{\text{abhängiger Anteil}}$$

Fourierreihe (allgemein)

mit \mathbf{k} : Wellenvektoren des reziproken Gitters im Kristall ($\hat{=}$ Position der Bragg-Reflexe)

Koeffizienten in der Fourierreihe:

$$\tilde{g}_k = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} g(\mathbf{r})$$

Relation zw. reziproken Gittervektoren \mathbf{k} und denen des realen Gitters, \mathbf{R}
 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1$

$$\Rightarrow \hat{g}_{k=0} = \frac{1}{V} \underbrace{\int d\underline{r} g(\underline{r})}_N = \frac{N}{V} = \rho_{\text{Kristall}} \quad \text{mittlere Dichte im Kristall}$$

homogene Phase: $\hat{g}_{\underline{k}} = 0$ für $\underline{k} \neq 0$

Kristalline Phase: $\hat{g}_{\underline{k}} \neq 0$ für $\underline{k} \neq 0$

\Rightarrow Die Entwicklungskoeffiz. $\hat{g}_{\underline{k}}$ können als Ordnungsparameter des Phasenübergangs Fluid \Leftrightarrow Kristall aufgefasst werden!

Problem mit dem allgemeinen Ansatz (*)

Man hat ∞ viele Ordnungsparameter!

\rightarrow unpraktisch

(wird maximal trotzdem verwendet, dann aber mit Abbruch der Summe $\sum_{\underline{k} \neq 0}$ ("cut-off") \rightarrow Konvergenzprobleme ...)

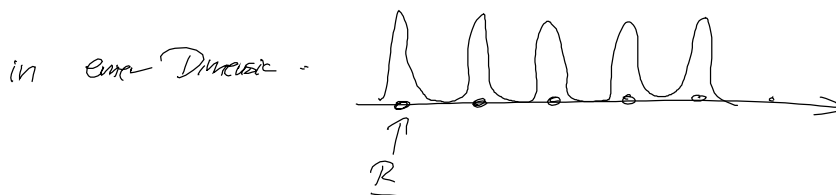
Daher: Parametrisierung des Dichteprofiles im Kristall (im Realraum!)

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

für dreidimensionales System

Summe über die ersten Gitterstellen

Teilchen sind "gauss-artig" um die Gitterplätze \underline{R} lokalisiert



Breite der Gausspeaks: $\sim \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ \rightarrow $\frac{1}{\sqrt{\alpha}}$ Lokalisierungslänge!

mit (**): $\int d\underline{r} g(\underline{r}) \stackrel{(**)}{=} \sum_{\underline{R}} 1 = N$ Teilchenzahl

Aufgaben:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} g(r) = \frac{N}{V} \quad \text{homogene Dichte}$$

das sieht man durch Fourier-Abg.

$$g(r) \stackrel{!}{=} \sum_{\underline{k}} \hat{g}_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

$$\hat{g}_{\underline{k}} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} \quad g(r) \stackrel{**}{=} \frac{N}{V} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2} r^2}$$

Hierbei benutzt
Fouriertransformation
einer Gaussfkt. ist
weder eine
Gaussfunktion

Für $\alpha \rightarrow 0$ verschwindet
die e-Funktion falls $k \neq 0$!!
(da dann $\frac{k^2}{4\alpha^2} \rightarrow \infty$)

Folgerung:

Wir können α als Ordnungsparameter des Phasenübergangs betrachten!

$\alpha = 0$: homogene Dichte, Fluid

$\alpha > 0$: Kristalline Phase

Bemerkung:

Relation zum sog. „Lindemannkriterium“: mittlere Auslenkung der Teilchen im Kristall um ihre Ruhelage

$$L = \frac{1}{d_{nn}} \int d\underline{r} g(r) = \dots = \frac{1}{d_{nn}} \left(\frac{3}{2\alpha} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(Integral über ein Dichtemaximum)
(Abstand der nächsten Nachbarn)

Vergleichen mit den
Vollständigen Integralen
als Gitterplatz

Lindemann-Kriterium des Schmelzens (experimentell bestätigt!)

Ein Kristall schmilzt, falls $L \gtrsim 10\%$

• Kombiniere nun Ansatz ****** und Ansatz für $c^{(2)}$ mit Ausdruck für das Dichtekorrelations

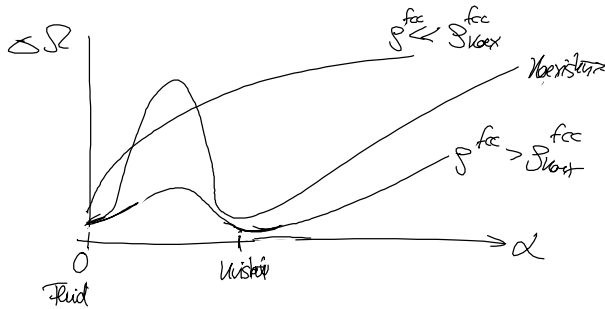
$\Delta S [\rho]$

- Für verschiedene Werte ρ_0 (Dichte der flüssigen Phase), minimiere $\Delta S [\rho]$ nach α und $\rho_{fcc} = \hat{\rho}_{\alpha=0}$ (mittlere Dichte im Kristall)
 ↳ Lokalisierungsparameter

also 2 Minimierungsparameter !!

(Einfacher als bei der allg. Fermionenentwicklung, wo man nach allen Variablen $\hat{\rho}_{fcc}$ minimieren müsste)

Typischer Verlauf von ΔS als Funktion von α



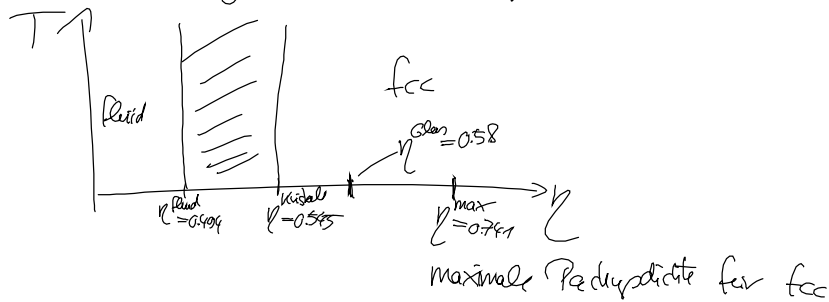
Ergebnis (mit $C^{PY}(r)$ als Input für die dritte Korrelationsfkt.):

$\eta^{fluid} \approx 0.544$, $\eta^{kristall} \approx 0.576$
 (zum Vergleich Monte-Carlo) $\eta^{fluid} = 0.499$, $\eta^{kristall} \approx 0.565$

Erste mikroskopische Theorie (basiert auf Korrelationsfkt.), die gute Vorhersage für das Phasendiagramm flüssig-fest liefert!!

Bemerkung: Man kann mit der Methode versch. Kristallstrukturen "ausprobieren"
 Es gewinnt die mit der kleinsten freien Energie pro Volumen.

Zusammenfassendes Diagramm für Hartkugeln in 3D



Anhang:

Bei zu schneller Vorphasierung aus der flüssigen Phase kann das System nicht in die kristalline Gleichgewichtstruktur relaxieren, stattdessen bildet sich amorphe (glasartige) Phase!

Theoretische Beschreibung: Mode-Kopplungstheorie

- Eigenschaften der Glasphase:
- Viskosität extrem groß
 - Dichte kondensierter Zustände extrem langsam mit der Zeit!

Experiment: Ladungstabilisiertes Kolloid

Rusey, van Meegen (Nature, 1982): Beobachtung des kristallinen Übergangs und des Glasübergangs!

Einfluss der Art der Wechselwirkung (insbes. Stärke der Wechselwirkung) auf Kristallisation

generell: ^{im Vergleich zu harten Kugeln} "Weichere" repulsive Wechselwirkungen führen zu offeneren Kristallstrukturen, aufgrund Abhängigkeit von der Temperatur!

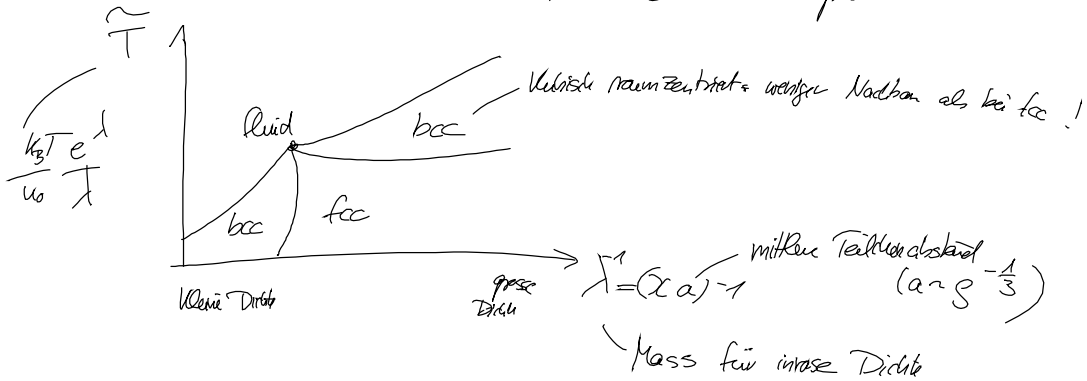
Beispiele

① Yukawa-artige Systeme, speziell "one-component plasma"
 $\sim \lambda$ innere Debye-Länge

$$u(r) = u_0 \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad \text{abgedämpftes Coulombpotential}$$

$(u_0 > 0)$ Punktteilchen!

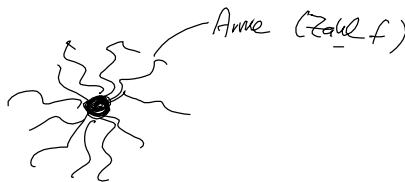
λ Kontrolliert Stabilität der Republik



Je nach "Dichte" und "Temperatur" gibt es 2 verschiedene Kristalltypen!
 (Und: Phasenübergänge ohne Dichtesprung!)

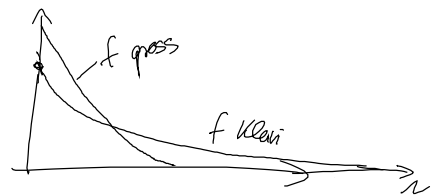
② Ultravieche Kolloidale Teilchen

z.B. Stempolymer

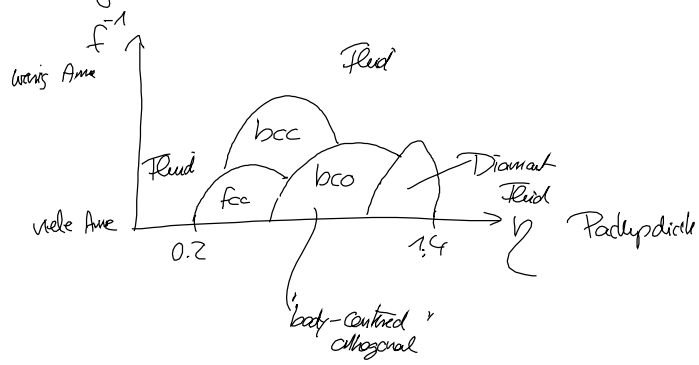


Wechseln zwei Stempolymer =

Je größer f , desto "härter"
 und die Republik



Phase diagram (H. Gobrecht et al., Phys. Rev. Lett. 87, 5289 (1999))



- Viel verschiedene Kristalltypen, auch nicht-kubische!
- Bei sehr hoher Dichte, findet man (wieder) flüchtige Phase!
"zentrales Metall"