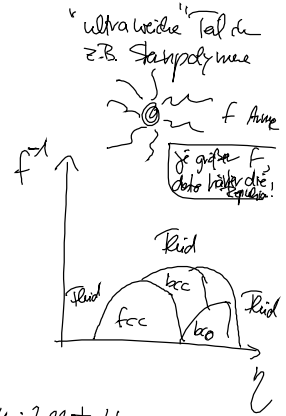
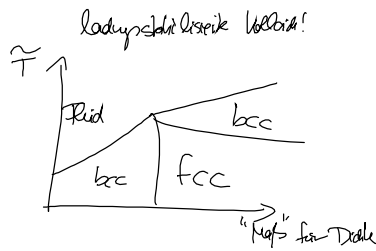


Yukawa-artige Systeme (Realteil der Wellenfunktion)

$$u(r) \sim \frac{e^{-\alpha r}}{r}$$



offene Kristallstrukturen, auch nicht-kubisch!

III. 10. Einfluß der Raumdimension

Bisher betrachtet: Kristallisation in drei Raumdimensionen ($D=3$)

Man weiß:

Kristalline (langreichweitige) Ordnung ist nicht in allen Raumdimensionen stabil!

Vielmehr gibt es eine "untere kritische Dimension" $D_c = 2$

$D \leq D_c$: Zerstörung langreichweitiger Ordnung durch Fluktuationen!

"Mermin-Wagner-Theorem"

N. D. Mermin, Phys. Rev. 173, 250 (1968)

Betrachte dazu die ("echten") Ordnungsparameter einer kristallinen Phase, d.h. die Fourier-Komponente der Dichte

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

$$\left(\begin{array}{l} \tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0} \neq 0 \text{ Kristall} \\ \tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0} = 0 \text{ Flüssig} \end{array} \right.$$

Mermin zeigte:

Homogenes Limes $N \rightarrow \infty$

$$\begin{array}{l} D=3 \quad |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \text{const} \\ D=2 \quad |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \\ D=1 \quad |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \frac{1}{N} \rightarrow 0 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} D=3 \\ D=2 \\ D=1 \end{array}} \right\} \text{Keine langreichweitige Kristalline Ordnung!}$$

Physikalischer Grund für die Festlegung der Ordnung im Falle $D \leq 2$:

Gitterstruktur (Planar!)

→ thermische Ausdehnung der Teilchen aus dem Reaktions

Bemerkung:

- In $D=2$ findet man keine langreichweitige Ordnung, aber man kann (z.B. in Computer-simulationen) große Raumbereiche mit "kristallin erscheinender" Struktur sehen

Das Studium dieser Strukturen in 2D verläuft nach dem

speziellen "Szenario", welches zentralisiert ist und eine sog. "Korrelationsfunktion" χ "Planar

invariant

Kochanski - Thouless - Halperin - Nelson - Young - Theorie
(KTHNY)
(1970-er Jahre)

→ Korrelationsfunktion fallen
"algebraisch" ab

Experimentell Realisierung (erstmal!) für Kolloide:

K. Zahn, G. Maret

Phys. Rev. Lett. 1999

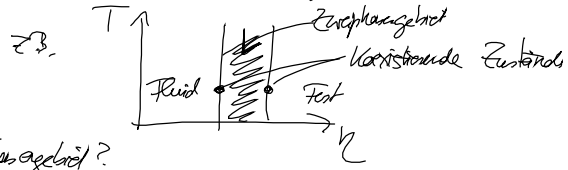
Bisher: "Klassische Dichtefunktionaltheorie" für statische Phänomene im Gleichgewicht

Frage:

Kann man die klass. DFT auch benutzen, um dyn. Vorgänge zu untersuchen?

- a) Relaxationsdynamik eines aus dem Gleichgewicht geratener Systems (z.B. durch kurzzeitige Einwirkung eines externen Feldes) zurück ins Gleichgewicht

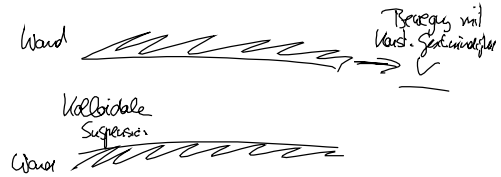
b) "Phasenseparationsdynamik" im Rahmen einer Phasenübergang erster Ordnung
 (Mikroskopische Dynamiktheorie)



Was passiert beim "Quendren" in das Zeitphasengebiet?

c) Gelebene Systeme

(permanenter Einfluss einer äußeren Kraft, z.B. Schwerkraft)



Antwort auf die Eingangsfrage:

Man kann die klass. DFT auf die Beschreibung der überdämpften Dynamik erweitern

relevanter Fall für die meisten Kolloidsuspensionen!
 (Viskosität des Lösungsmittels verhalten wie gas)
 → Reibung

Vorgehensweise:

- Fokker-Planck-Gleichung für die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte in einem überdämpften System

Reduktion auf ⇒ Bewegungsgleichung für die zeitabhängige Einzelteilchendichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ ^{Zeit}

Durch Näherung gelangt man zur Dynamischen Dichtefunktionaltheorie (DDFT)

(Ende der 1990er Jahre)

(erweiterte Diffusionsgleichung!)

IV: Dynamische Dichtefunktionaltheorie

IV. 1. Brown'sche Bewegung, Diffusion

Brown'sche Bewegung: Wesentliches Charakteristikon Kolloidalen System

(1827: R. Brown untersuchte Pollenbewegung in Wasser)
(Botaniker)



Zufallsbewegung!

am Start der Mathematik, statist. Physik.

Zentrales Beispiel eines stochastischen Prozess

1905: Deutung durch Einstein: Irreguläre Bewegung resultiert aus Stößen der großen (Pollen-)Teilchen mit den Wassermolekülen:

Zeitskalenseparation

Kolloid: typ. Zeitskala der Bewegung: $10^{-6} \text{ s} - 10^{-3} \text{ s}$
(z.B. Zeit, die das Kolloid braucht, um über die Länge seines Partikeldurchmessers zu diffundieren)

Lösungsmittel (hier: Wasser): typ. Zeitskala 10^{-14} s (Relaxationszeit nach einem Stoß)

⇒ Zufallsbewegung der Kolloide ist (näherungsweise) unkorreliert in der Zeit! (Markov-Prozess)
"kein Gedächtnis"

1906: Parallele Beschreibung durch Marian Smoluchowski (Mathematiker) auf Basis einer Wahrscheinlichkeitstheorie $P(x,t)$

1908: Alternative Theorie der Brown'schen Bewegung durch Paul Langevin
→ Stochastische Differentialgleichung (Langevin-Gl.)

1923: Allgemeine wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung durch Norbert Wiener (Mathematiker)
→ "Wiener Prozess"

IV, 2. Diffusionsgleichung

(Phänomenologische) Theorie für die Dynamik Brown'scher Teilchen

Betrachte Behälter mit Kolloidsuspension

es sei $\overset{\text{Teilchendichte}}{g(\underline{r}, t) \frac{d\underline{r}}{d^3 \text{dimension}}}$: Zahl der Kolloidteilchen im Volumenelement $d\underline{r}$ zu Zeit t

Falls Behälter abgeschlossen: Gesamtzahl der Kolloide (N) konstant

$$\int_{\text{ganzes } V} d\underline{r} g(\underline{r}, t) = N \quad \forall t$$

Teilchenzahlerhaltung \Rightarrow es gibt eine Kontinuitätsgleichung!

(ebenso wie z.B. Ladungserhaltung in der Elektrodynamik) \rightarrow Kontinuitätsgl.

$$\textcircled{*} \quad \frac{d}{dt} \int_{\tilde{V} \leftarrow \text{Subvolum}} d\underline{r} g(\underline{r}, t) = - \int_{A_{\tilde{V}}} d\underline{A} \cdot \underline{j}_N(\underline{r}, t)$$

Zeitl. Änderung der Zahl der Teilchen im Subvolum \tilde{V}
Teilchenströmung (vekt.)

Zahl der Teilchen die pro Zeiteinheit durch die Oberfläche $A_{\tilde{V}}$ von \tilde{V} strömen

$\textcircled{*}$ ist Kontinuitätsgleichung in integraler Form

Differenzielle Form (wandle dazu das Oberflächenintegral mittels Gauß'scher Integralsatz in Volumenintegral um)

$$\textcircled{**} \quad \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} g(\underline{r}, t) + \overset{\text{Divergenz}}{\nabla} \cdot \underline{j}_N(\underline{r}, t) = 0 \quad \text{in jedem Subvolum } \tilde{V}$$

(partielle Ableitung nach der Zeit!)

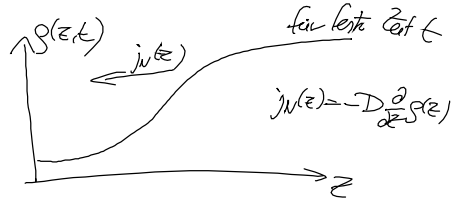
Kombiniere nun $\textcircled{**}$ mit dem (phänomenologischen) Fick'schen Gesetz

Teilchenstrom $\dot{j}_N(x,t) = -D \nabla \rho(x,t)$

Dichtegradient

Diffusionskoeffizient ($D > 0$)

Voraussetzung in 1 Dimension



Einsetzen in (*)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = D \Delta \rho(x,t)} \quad (\text{mit } \Delta = \nabla \cdot \nabla)$$

Diffusionsgleichung

Lösung der Diffusionsgleichung (in der daz. Form)

Partielle Differentialgleichung, linear in $\rho(x,t)$

(Lösung möglich durch Fourierretransformation!)

Notation:

$$\rho(x,t) \rightarrow P(x,t) = \frac{1}{N} \rho(x,t)$$

Unbestimmtheit, ein Teilchen zur Zeit t am Ort x zu finden

$$\int dx \rho(x,t) = N$$

$$\int dx P(x,t) = 1$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x,t) = D \Delta P(x,t)$$

Lösung zur Anfangsbedingung $P(x, t=0) = \delta(x - x_0)$

$t=0$
Strike
Lokalisierung des
Unbestimmtheit um den
Ort $x_0 = x(t=0)$

$$\left(P(x,t | x_0, t=0) = \frac{1}{(\sqrt{4\pi Dt})^{3/2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \right)$$

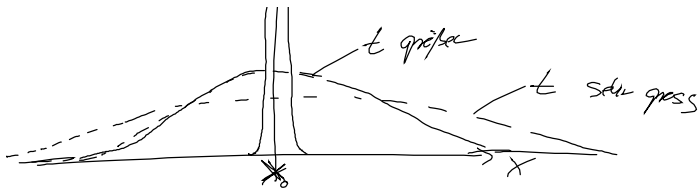
Bedingte Wahrsch., zur Zeit t am Ort x zu sein unter der gegebenen Anfangsbedingung!

normierte Gaußverteilung

Illustration in 1 Dimension



$$\int dx P(x,t | x_0, t=0) = 1 \quad \forall t \geq 0$$



Mittelwert.

Gaussintegral!

$$\langle \underline{r}(t) \rangle = \int d\underline{r} \underline{r} P(\underline{r}, t) / N_0, t=0 = \underline{r}_0 = \text{const}$$

Schwerpunkt der
Gauss keine Relativ
gerad!

Mittlere Verschiebungquadrat ("mean-squared displacement" (MSD))

$$\begin{aligned} \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}_0)^2 \rangle &= \int d\underline{r} (\underline{r} - \underline{r}_0)^2 P(\underline{r}, t) / N_0, t=0 \\ &= 3 \cdot 2 D t = 6 D t \end{aligned}$$

↑
aus der Tatsache,
dass wir Teilchen
in $D=3$ betrachten

Die lineare Zeitabhängigkeit des MSD ist charakteristisch für Brownsche Bewegung und Diffusion.