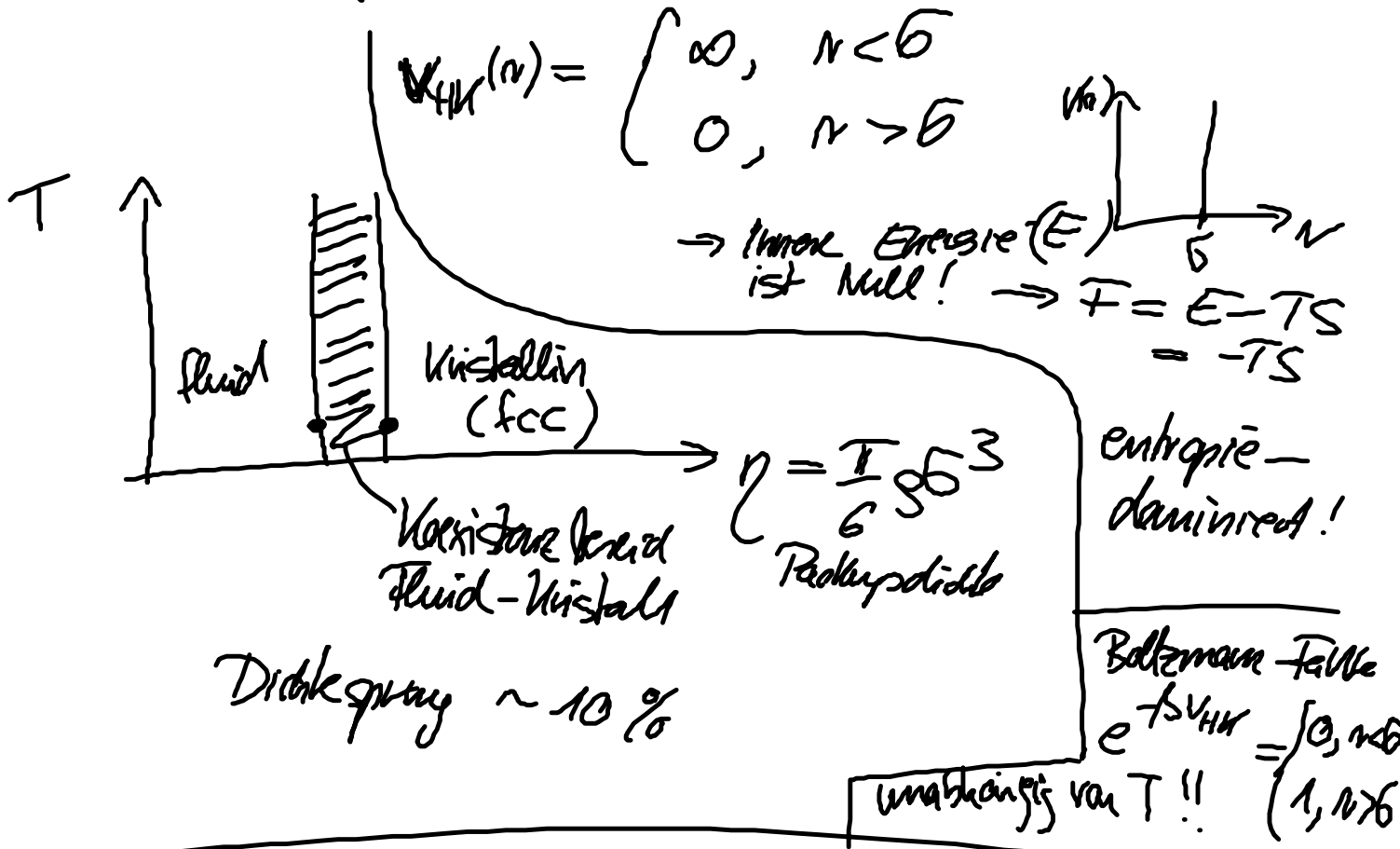


II, 9. Kristallisation

Betrachte harte Kugeln in 3D



Eigenschaften (insbes. Dichteverteilung) in der Kristallphase

- spontane gebrochene Symmetrie \rightarrow Translationsinvarianz / Homogenität
- (in Abwesenheit eines Feldes (für Vektoren: Vektorfelder))

beachte: Hamiltonian selber ist translationsinvariant!

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

im Fluid (ungeordnete Phase),

Vorzeichen $g(\underline{r}) = g = \frac{\langle N \rangle}{V} = \text{const}$ als unabhängig
 $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = g^{(2)}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \sim g(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$

im Kristall:

$g(\underline{r})$ als abhängig, $g^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ hängt von der Position ab!

Fourierentwicklung:

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

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

~~im~~ Fluid: $\tilde{g}_{\underline{k}} = 0$ für $\underline{k} \neq 0$

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

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

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

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

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

⇒ Die Formkoeffizienten \hat{g}_k mit $\underline{k} \neq 0$ können als Ordnungsparameter des Phasenübergangs Fluid \rightarrow Kristall aufgefasst werden!

gerade: Ordnungsparameter charakterisieren die geordnete Phase mit gehobener Symmetrie (hier: Kristall) von der ungeordneten Phase (Fluid)

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

oder
Gittervektor

Gittervektor im ~~Phasen~~ Realraum

Benutzung des Ansatzes $\textcircled{*}$ in der DFT:

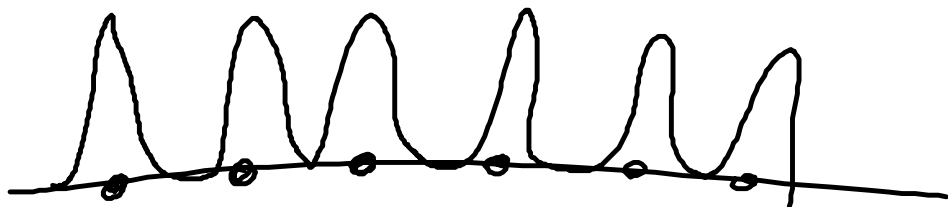
unpraktisch, da es ∞ viele Ordnungsparameter gibt

heute nimmt häufig eine alternative Familie (Parameisierung)

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

Vorstellung: Teilchendichte ist "gauss-artig" um drei Gitterplätze lokalisiert

in 1 Dim.



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

Folgerung aus $(*)$

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

es gilt außerdem:

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

das sieht man aus der Fourierreihe $(*)$

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

$$\tilde{S}_{\underline{k}} = \frac{1}{V} \int d\underline{r} e^{-i\underline{k} \cdot \underline{r}} g(\underline{r}) = S_0 e^{-\frac{V}{4\alpha} k^2}$$

verschwindet für $\alpha \rightarrow 0$, falls $\underline{k} \neq 0$! $S_0 = \frac{N}{V}$

Folgerung:

α kann als Ordnungsparameter der Kristallisation betrachtet werden! ($\alpha = 0$: Fluid, $\alpha > 0$: Kristalle)

⇒ Reduzierung des Problems!

Relation zum "Lindemannparameter" L — thermische
Kontraktion
 → beschreibt die mittlere Auslenkung der
 Teilchen um ihre Ruhelage! **

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

Abstand der nächsten Nachbarn

experimentell:
 aus Brek der
 Bragg-Peaks

Lindemann-Kriterium des Schmelzens

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

gilt für sehr viele atomare, kolloidale Systeme!

(fast universell)!!

~~Kombination~~ Kombiniere nun den ^{Gauss} Ansatz *
*
* mit
 der Störzentwicklung des großkanon. Dichtefunktions

(Kap. III.8)

$$\Delta \Omega [\rho] = \Omega^{\text{Kristall}} [\rho] - \Omega^{\text{fluid}} [\rho] \quad (\text{bei } \mu = \text{const})$$

$$= \int d\underline{r}_1 \rho(\underline{r}_1) \ln \frac{\rho(\underline{r}_1)}{\rho_f} - \int d\underline{r}_1 (\rho(\underline{r}_1) - \rho_f) \quad \rho_f = \rho^{\text{fluid}}$$

$$- \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \Delta \rho(\underline{r}_1) \Delta \rho(\underline{r}_2) C^{(2)}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \Big|_{\rho_f}$$

Kristall

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

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

Harte Kugeln.
Ansatz für den
direkte
Vorr. funkt.

$$= C_{\text{PY}}^{(2)}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|)$$

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

(Gleichheit der
Drücke)

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

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

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

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

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

$$\rho^{\text{Kristall}} e^{-\frac{k^2}{4k^2}} \quad \Delta \hat{\rho}_{\underline{k} = 0} = \rho^{\text{Kristall}} - \rho^{\text{Fluid}}$$

Differenz der mittleren Dichte!

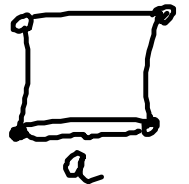
Es gibt dann insgesamt 2 Parameter, die festgelegt werden müssen:

ρ^{Kristall}

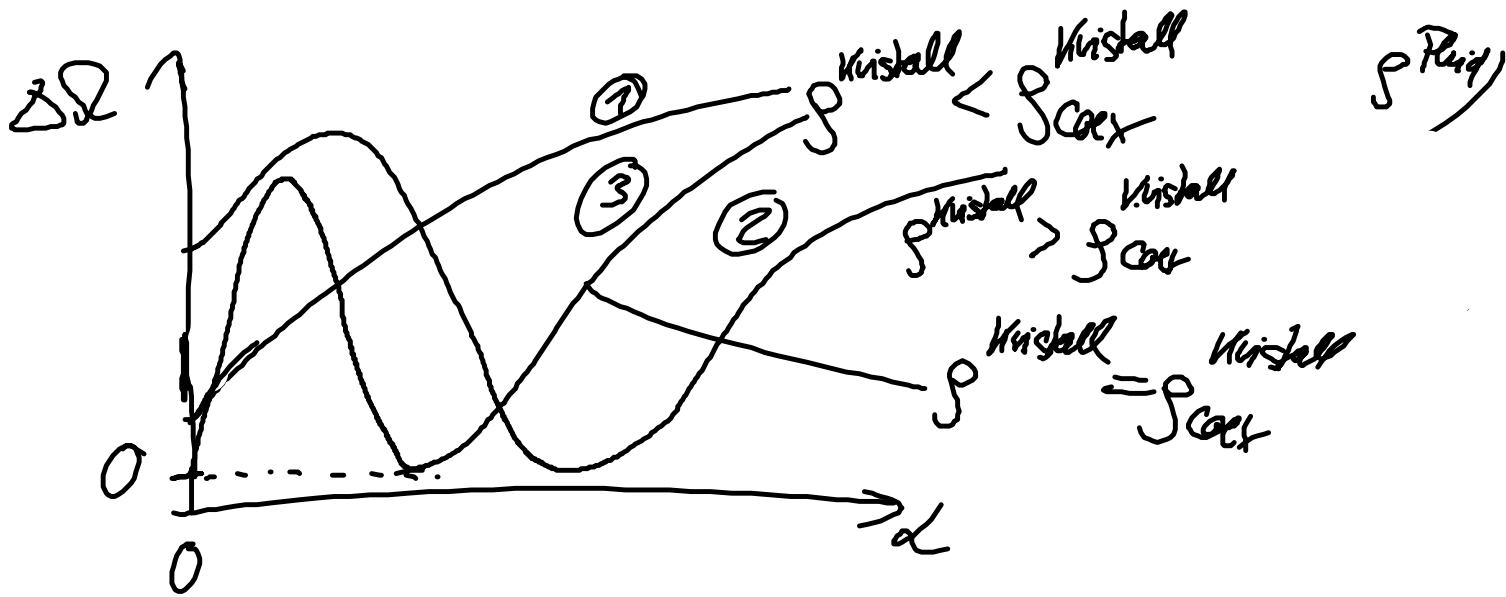
\Rightarrow Gitterkonstante a

α

Lokalitätsparameter



typischer Verlauf von $\Delta\Omega$ als Fkt. von α (bei festem ρ)



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

→ homogene (Fluid-Phase)
ist stabil!

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

→ Kristalline Phase global stabil!
(fluide Phase nur noch metastabil)

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

Ergebnis :

~~Zusammenfassende Dage~~

$$\eta_{\text{fluid}} \approx 0.544$$

$$\eta_{\text{Kristall}} \approx 0.59$$

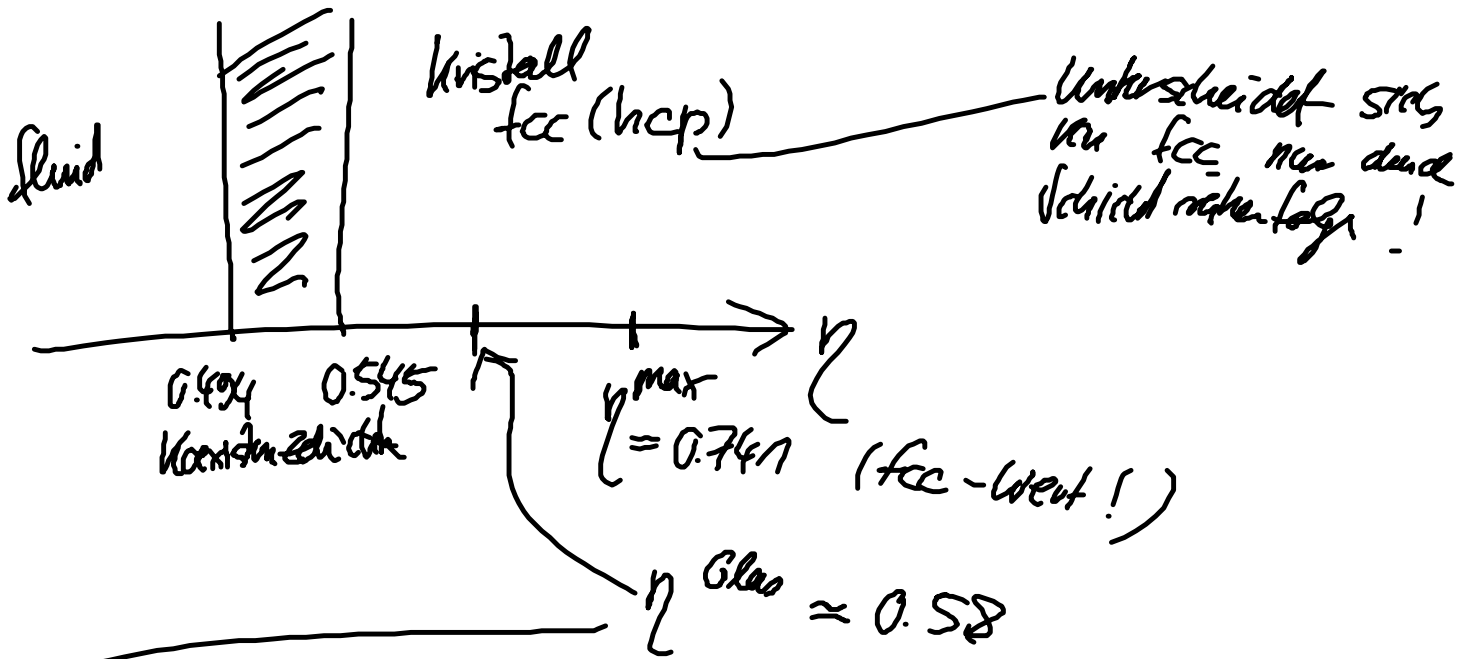
$$\left(\begin{array}{l} \eta_{\text{fluid}} \\ \eta_{\text{MC}} = 0.494 \end{array} \right)$$

$$\left(\begin{array}{l} \eta_{\text{Kristall}} \\ \eta_{\text{MC}} = 0.54 \end{array} \right)$$

Make Calc

quantitativ: Defizite
qualitativ: genau nichts!

Zusammenfassendes Phasendiagramm für Harte Kugeln in 3D



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

hin zu einer Dichte $\eta > 0.545$

→ Glasphase (amorphe Phase)

Nichtgleichgewichtszustand!

→ Strukturfaktor sieht aus wie im Fluid!

- Viskosität extrem groß
- Dickenzunahme zerfallen extrem langsam mit der Zeit (Relaxationszeit und extrem groß!)

Theorie des Glasübergangs:

Modernes Koppelungsmodell (Walfgang Güter)
(MCT) 80-90er Jahre

(auch hier ist das zentrale Konzept die Kondensationsfunktion der Flüssigkeit
(wie T_g-DIT)

Das Phasendiagramm ist experimentell bestimmt!

Rusey, van Meegen et al.

Nature (1986)

Ladungsstabilität
Vollort