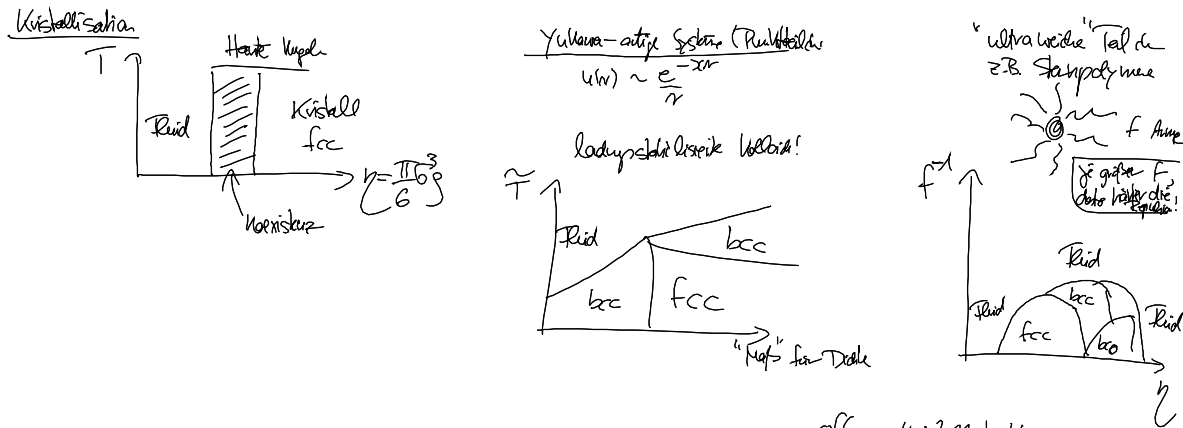




offene Kristallstrukturen,
auch nicht-kubisch!

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 Fluktuation!

"Mermin-Wagner-Theorem"

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

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

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

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

Mermin zeigte:

$$\begin{array}{ll} D=3 & |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \text{const} \quad , \quad N \rightarrow \infty \\ D=2 & |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad , \quad N \rightarrow \infty \\ D=1 & |\tilde{\rho}_{\underline{k} \neq 0}| \rightarrow \frac{1}{N} \rightarrow 0 \quad , \quad N \rightarrow \infty \end{array} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Homogen. Grenz} \\ \text{Keine langreichweitige} \\ \text{kristalline Ordnung!} \end{array} \right\}$$

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

Gitterstörung (Phonon!)

— thermische Ausdehnung der Teilchen aus der Ruhelage

Bemerkung:

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

Das Schmelzen dieser Strukturen in 2D verläuft nach dem speziellen "Szenario", welches zugehörig ist und eine sog. "Korrelationsfunktion" involviert

Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Yang-Theorie
(KTHNY)
(70-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

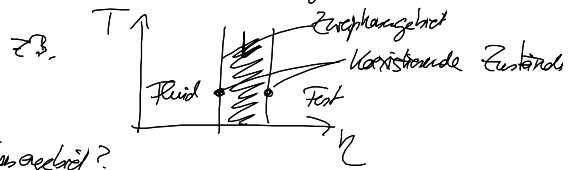
Frage:

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

- a) Relaxationsdynamik aus dem Gleichgewicht geratener Systeme (z.B. durch kleine Störung aus dem Gleichgewicht)

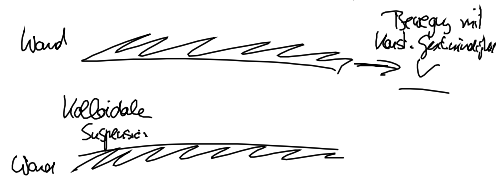
b) "Phasentransitionsdynamik" im Rahmen eines Phasenübergangs erster Ordnung
(Mikroskopische Dynamiktheorie)

Was passiert beim
"Quendren" in das Zweiphasengebiet?



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 Teil für die meisten Kolloidsuspensionen!
(Viskosität des Lösungsmittels vergleichsweise groß)
→ 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 Näherungen 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 Charakteristikum Kolloidalen System

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



Zufallsbewegung!

aus Sicht der Mathematik, statist. Physik.

Zentrales Beispiel eines stochastischen Prozesses

1905: Deutung durch Einstein: Irreguläre Bewegung resultiert aus Stößen der großen (Pollen-)Teilchen und 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 Durchmessers zu diffundieren)

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

$\Rightarrow$ 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
 $\rightarrow$ Stochastische Differentialgleichung (Langevin-Gl.)

1923: Allgemeinere wahrscheinlichkeitstheoretische Beschreibung durch Norbert Wiener (Mathematiker)
 $\rightarrow$ "Wiener Prozess"

IV, 2. Diffusionsgleichung

(Phänomenologische) Theorie für die Dynamik Brown'scher Teilchen

Behälter Behälter mit Kolloidsuspension

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

Falls Behälter abgeschlossen: Gesamtzahl der Kolloide (N) konstant

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

Teilchenzahlerhaltung $\Rightarrow$ es gibt eine Kontinuitätsgleichung!

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

$$\textcircled{*} \quad \underbrace{\frac{d}{dt} \int_{\tilde{V} \leftarrow \text{Subraum}} d\underline{r} g(\underline{r}, t)}_{\text{Zeitl. Änderung der Zahl der Teilchen im Subraum } \tilde{V}} = - \underbrace{\int_{A_{\tilde{V}}} d\underline{A} \cdot \underline{j}_N(\underline{r}, t)}_{\substack{\text{Teilchenstromdichte (vektor)} \\ \text{Zahl der Teilchen die pro Zeiteinheit} \\ \text{durch die Oberfläche } A_{\tilde{V}} \text{ von } \tilde{V} \\ \text{strömen}}}$$

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

Differentialform (wandle dazu das Oberflächenintegral mittels Gauß'schen Integralsatz in Volumenintegral um)

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

(partielle Ableitung nach der Zeit!)

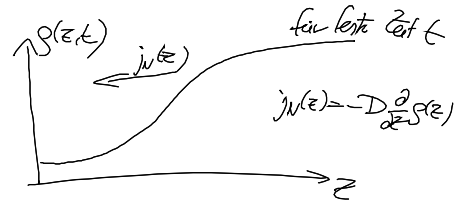
Kombiniere nun $\textcircled{**}$ mit dem (phänomenologischen) Fick'schen Gesetz

Teilchenstrom $j_N(x,t) = -D \nabla \rho(x,t)$

Dichtegradient

Diffusionskoeffizient ($D > 0$)

Voraussetzung in 1 Dimension



Einsetzen in (*)

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

Diffusionsgleichung

Lösung der Diffusionsgleichung (in der daz. Form)

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

(Lösung möglich durch Fourierre Transformation!)

Notation:

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

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

$$\begin{cases} \int dx \rho(x,t) = N \\ \int dx P(x,t) = 1 \end{cases}$$

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

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

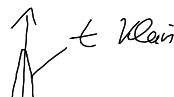
$$\boxed{P(x,t | x_0, t=0) = \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}}$$

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

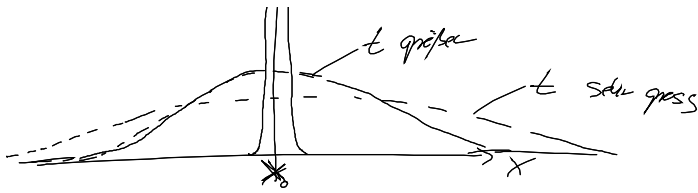
$t=0$,
Stärke
Lokalisierung der
Wahrscheinlichkeit um den
Ort $x_0 = x(t=0)$

normierte Gaußverteilung

Illustration in 1 Dimension



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



Mittelwert. — Gaussintegral!

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

Schwerpunkt der
Gauss keine Rolle
spielt!

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

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

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

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