
Phasenübergänge in komplexen Systemen mit anisotropischen Potenzialen

Philip Christoph Brandt



München 2010

In jedem Mikrokosmos liegt der ganze Makrokosmos,
und dieser enthält nichts mehr als jener.

(A. Schopenhauer)

Ich darf Ihnen versichern, daß meine mikroskopischen Untersuchungen vollständig unwissenschaftlich sind, ja, sich jeder empirischen Erkenntnis verweigern. Ich erforsche das Schöne und das Häßliche, den Schneekristall und das Zyklospinnenaugenauge, aber nicht um irgendwelche Regelmäßigkeiten oder Naturgesetze darin bestätigt zu finden, nein, mich interessiert die reine Form, die Inspiration durch Anschauung.

(W. Moers, Ensel und Krete)

Phasenübergänge in komplexen Systemen mit anisotropischen Potenzialen

Philip Christoph Brandt

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig–Maximilians–Universität
München

vorgelegt von
Philip Christoph Brandt
aus Heidelberg

München, den 01.06.2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Gregor E. Morfill
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hartmut Löwen
Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.2010

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1. Komplexe Systeme und Kolloide	1
1.2. Komplexe Plasmen	4
1.3. Elektro- und magnetorheologische Systeme	12
1.4. Elektrorheologische Plasmen	15
1.4.1. Designbare Potenziale	16
1.4.2. Elektrorheologische Plasmen in Experimenten	19
2. Feste Phasen	25
2.1. Wahl des Modells	25
2.2. Variationsrechnung und Bogoliubov-Methode	27
2.3. Ergebnisse	34
2.3.1. Anmerkungen zur Bezeichnung	37
2.3.2. Approximation der fest-flüssig Phasengrenze	37
2.3.3. Systeme mit gewöhnlich-dipolartiger Wechselwirkung	38
2.3.3.1. Weiches Regime	39
2.3.3.2. Mittleres Regime	41
2.3.3.3. Hartes Regime	43
2.3.3.4. Direkte Bestimmung der Einstein-Frequenzen	44
2.3.3.5. Vergleiche mit MC-Simulationen	46
2.3.4. Systeme mit negativ-dipolartiger Wechselwirkung	48
2.3.4.1. Weiches Regime	48
2.3.4.2. Mittleres Regime	51
2.3.5. Ausblick auf mögliche technologische Anwendungen	51
2.3.6. Adaption für elektrorheologische Plasmen	52
3. Flüssige Phasen	55
3.1. Zwei-Teilchen-Korrelationsfunktionen	55
3.2. Ornstein-Zernike-Gleichung	59
3.2.1. Grundlagen	59
3.2.2. Abschlussrelationen	60
3.2.3. Mehrkomponentige Ornstein-Zernike-Gleichungen	61
3.2.4. HNC-Abschlussrelation	63
3.2.5. Numerische Lösungsmethoden	66

3.2.5.1.	Grundlagen der Methode von Gillan und Labík	69
3.2.5.2.	Erweiterung auf mehrere Komponenten	70
3.3.	Monte-Carlo-Simulationen als alternativer Zugang	75
3.3.1.	Grundlagen der MC-Simulation	76
3.3.2.	Datenauswertung und Visualisierung	77
3.3.2.1.	Legendre-Zerlegung	77
3.3.2.2.	Steinhardt-Indizes	78
3.4.	Ergebnisse	78
3.4.1.	Systeme mit gewöhnlich-dipolarem Charakter	80
3.4.1.1.	Schwach-anisotrope Flüssigkeiten	81
3.4.1.2.	String-Flüssigkeiten	83
3.4.1.2.1.	Phasenübergang	87
3.4.1.2.2.	Unterscheidungsmerkmale	89
3.4.1.2.3.	Modelle im Vergleich	91
3.4.1.2.4.	Phase der String-Flüssigkeiten	92
3.4.1.2.5.	Anmerkungen	94
3.4.2.	Systeme mit negativ-dipolaren Wechselwirkungen	95
3.4.2.1.	Schwach-anisotrope Flüssigkeiten	95
3.4.2.2.	Bildung von separierten Lagen	96
3.4.2.3.	Zerfall der separierten Lagen	102
3.4.2.3.1.	Simulation	102
3.4.2.3.2.	Virialentwicklung	103
3.4.2.3.3.	Thermodynamische Koexistenz	106
3.4.2.3.4.	OZ-Methode	106
3.4.2.4.	Anmerkungen	110
4.	Zusammenfassung	115
5.	Ausblick	117
5.1.	Anisotrope Mixturen	117
5.1.1.	Binäre Mixturen	117
5.1.2.	Simulation anisotroper Mixturen	118
5.1.3.	Erweiterung der Ornstein-Zernike-Gleichung	120
	Literaturverzeichnis	121
A.	Konventionen und Notationen	131
A.1.	Fourier-Hankel-Transformationen	131
A.2.	“Quasi-Fast”-Hankel-Transformation	132
A.3.	Vereinfachende Notation für Vielteilchensysteme	133

B. Allgemeines	135
B.1. Curriculum Vitae	135
B.2. Vorveröffentlichungen	136
C. Danksagungen	137

Zusammenfassung

Elektro- und magnetorheologische Effekte (ER/MR) sind in vielen physikalischen Systemen zu beobachten, unter anderem in Kolloiden und komplexen Plasmen. Der elektro- und magnetorheologische Effekt bietet die Möglichkeit, die strukturellen Eigenschaften durch äußere Einflüsse zu justieren. Dies ermöglicht den Einsatz in zahlreichen technologischen Anwendungen, etwa in der Photonik, in der Regelung von hydraulischen Schaltungen oder in der Medizintechnik. Die speziellen Eigenschaften finden ihren Ursprung in der anisotropen Wechselwirkung zwischen den Teilchen auf mikroskopischer Ebene, denn durch das äußere Feld werden parallel ausgerichtete, dipolartige Momente der Teilchen hervorgerufen. Die dipolartigen Wechselwirkungen können dabei der gewöhnlichen Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechen oder denen einer negativ-dipolartigen Wechselwirkung. Unabhängig von der Ursache dieser Wechselwirkung wird ein gemeinsames mathematisches Modell verwendet. Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens wurde das Augenmerk auf drei charakteristische Bereiche gerichtet, nämlich den Phasengrenzen zwischen festen Phasen, flüssige Phasen mit schwacher Anisotropie und schließlich flüssige Phasen mit langreichweitiger Ordnung.

Übergänge zwischen festen Phasen wurden anhand eines variationstheoretischen Ansatzes, basierend auf der Bogoliubov-Ungleichung, bestimmt. Hierbei konnte das aus Simulationen und Experimenten bereits bekannte Verhalten qualitativ und teilweise quantitativ reproduziert werden. Zudem wurden drei Regime gefunden, die gemäß der Härte des sphärisch symmetrischen Anteils der Wechselwirkung als weiches, mittleres und hartes Regime zu klassifizieren sind; das mittlere Regime ist den bisher bekannten Bereich zuzuordnen, aufgrund des Ansatzes war es zudem möglich die Phasenübergänge auf kritische Phänomene zu untersuchen, sodass ein Kandidat für eine Lambda-Linie zwischen bco - und bct -Strukturen gefunden wurde. Ergänzend wurde das Phasendiagramm der Systeme mit negativ-dipolartigen Wechselwirkungen bestimmt. Dieses ermöglicht die Erzeugung kristalliner separierter Schichten.

Zur Untersuchung der flüssigen Phasen wurde auf die Methode der Ornstein-Zernike-Integralgleichung (OZ) zurückgegriffen und durch Monte-Carlo-Simulationen (MC) ergänzt. Sowohl für gewöhnlich- als auch für negativ-dipolartige Systeme wurden schwach anisotrope Phasen vorgefunden. Es zeigt sich dabei, dass bereits schwach anisotrope Wechselwirkungen in der Nahordnung der Flüssigkeit Niederschlag finden. Ferner sind aus Experimenten für ER/MR-Systeme langreichweitig geordnete Strukturen bekannt, nämlich String-Flüssigkeiten. Der Fokus der theoretischen Arbeiten lag bisher auf der Kondensation der Strings selbst, sodass hier vor allem der Übergang zwischen der schwach-anisotropen Phase und der Phase der String-Flüssigkeiten selbst untersucht wurde. Dabei zeigten MC-Simulation und OZ-Methode übereinstimmend eine Bifurkation der Korrelationslängen, welche als Fingerabdruck dieses Übergangs dient.

Mit diesen Methoden wurde auch erstmalig das Verhalten negativ-dipolarer Systeme in der flüssigen Phase beobachtet. Auch hier findet ein Übergang zwischen kurz- und langreichweitiger Ordnung statt. Letztere sind separierte (Mono-)Lagen, die senkrecht zum angelegten Feld ausbreiten. Jede Lage ist als quasi-zweidimensionale Flüssigkeit zu betrachten, anhand der attraktiven Wechselwirkung innerhalb der Lagen ist ein Flüssig-Gas-Übergang zu erwarten. Dieser kann auch in Simulationen beobachtet und mittels Virialentwicklung und OZ-Methode nachvollzogen werden.

1. Einführung

Letzten Endes beruht jede Technologie auf den Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Materialien. Im Idealfall befindet sich ein zur gewünschten Anwendung passendes Material im Fundus der bereits bekannten Werkstoffe. In der Realität bestreitet die Materialforschung zunehmend den umgekehrten Weg. Man versucht zur jeweiligen Anwendung maßgeschneiderte Materialien bereitzustellen, die unter den gegebenen Bedingungen die geforderten Eigenschaften erreichen. Das Prinzip kann auf naheliegende Weise fortgeführt werden, denn jedes Material reagiert bekanntlich auf seine ganz eigene Art und Weise auf Umwelteinflüsse. Daher ist es möglich das Material nicht nur passend zur Anwendung ist, sondern auch auf die jeweilige Situation maßgeschneidert reagiert; diese Methoden werden auch unter den Schlagworten "intelligente Werkstoffe" oder auch "Smart Materials" zusammengefasst. Diese Schlagworte sind hierbei eher als Konzept zu verstehen, jedoch kaum als scharf definierte wissenschaftliche Methode.

Versucht man intelligenten Werkstoffen systematisch zu erfassen, so ist eine Untersuchung von Systemen *weicher Materie* empfehlenswert. Dieser Begriff wurde von Pierre-Gilles de Gennes geprägt [34, 4] und umfasst solche Systeme, deren charakteristische Energieskala ungefähr der thermischen Energie bei Raumtemperatur entspricht; die räumliche Struktur der weichen Materie weist typischerweise eine mesoskopische oder makroskopische Längenskala auf. Als Beispiele dienen klassische Kolloide oder auch komplexe Plasmen, die jeweils in den folgenden Abschnitten näher vorgestellt werden.

1.1. Komplexe Systeme und Kolloide

Kolloide stellen eine besondere Form der Mischung zweier Materialien dar. Anders als im Fall der gewöhnlichen chemischen Lösung sind hier Teilchen in einem anderen Material, dem Dispersionsmedium, fein verteilt und nicht vollständig dissoziiert. Auch das einzelne Teilchen selbst wird dabei als Kolloid bezeichnet und hat je nach System eine Größe von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Das Dispersionsmedium, wie auch die Kolloidteilchen können in den verschiedenen Zuständen fest, flüssig und gasförmig vorliegen.

1. Einführung

Je nach Kombination spricht man daher auch von Aerosolen, Kolloidsuspension, Schäumen oder Emulsionen. Komplexen Plasmen – diese werden erst im folgenden Abschnitt näher vorgestellt – sind in diesem Sinne ein Spezialfall der Kolloide: Es handelt sich nämlich um mikroskopische Teilchen, die im Dispersionsmedium Plasma eingebettet sind. Dennoch ist es sinnvoll, aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften, komplexe Plasmen hier nur zu erwähnen und im folgenden Abschnitt ausführlicher zu beschreiben.

Obwohl gerade kolloide Systeme in der alltäglichen Natur in mannigfaltiger Form zu finden sind, man denke hierbei nur an die biologischen Kolloide Milch oder Blut, sind derartige Systeme erst spät in den Fokus systematischer Untersuchungen gelangt [60]. In Labor-experimenten wurden bislang überwiegend *Kolloidsuspensionen* untersucht; hierbei handelt es sich also um mikroskopische Teilchen, die in niedermolekularen Flüssigkeiten eingebettet sind. Die möglichen Wechselwirkungen dieser kleinen Teilchen untereinander sind dabei denkbar vielfältig. So üben formstabile kugelförmige Teilchen auf der mesoskopischen Skala meist eine anziehende Wechselwirkung aufeinander aus, beispielsweise verursacht durch Depletions- oder Van-der-Waals-Kräfte [7, 25]. Ein rein anziehendes binäres Potenzial führt zu instabilen Kolloiden; das System flockt dann aus oder bildet durch Koagulation gelartige Strukturen. Zur Stabilisierung des Kolloids wird demnach noch eine repulsive Wechselwirkung benötigt. Glücklicherweise ist die Wechselwirkung in Kolloiden keineswegs fest vorgegeben – also im Unterschied zu vielen Wechselwirkungen auf der atomaren Skala. Für das jeweilige Medium existieren zumeist verschiedene Mechanismen, die eine zielgerichtete Manipulation eines repulsiven Potenzials erlauben. Hier werden exemplarisch nur zwei derartige Mechanismen erwähnt: Die *sterische Stabilisierung* einer Kolloidsuspension basiert auf einer von der Entropie getriebenen Wechselwirkung kurzer Reichweite. Dazu werden die Kolloidteilchen mit einem "Mantel" aus Polymerbürsten überzogen (siehe Abb. 1.1). Stärke und Reichweite des so erzeugten repulsiven und kurzreichweitigen Potenzials sind von der Dichte und dem Volumen dieses fellartigen Mantels abhängig, ebenso von Eigenschaften des Dispersionsmediums [6]. Im Gegensatz dazu entsteht die *elektrostatische Stabilisierung* aufgrund von langreichweitigen Wechselwirkungen, als Dispersionsmedium dient hierbei ein Elektrolyt. Die Ladung des einzelnen Kolloidteilchens beträgt von einigen wenigen bis hin zu Tausenden Elementarladungen. Verursacht durch die nicht verschwindenden Gesamtladung entsteht eine diffuse Schicht aus Gegenionen um das Kolloidteilchen. Statt einer reinen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Teilchen ist hiermit auch der Beitrag dieser abschirmenden Ionen zu berücksichtigen. Die resultierende Wechselwirkung wird durch

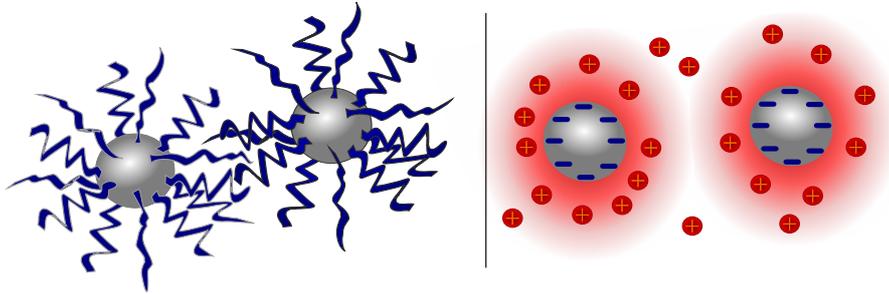


Abbildung 1.1.: Sterische (links) und elektrostatische Stabilisation (rechts) als Mechanismen zur Manipulation der binären Teilchen-Teilchen Wechselwirkungen in Kolloiden. Im ersten Fall wird mithilfe eines Mantels aus Polymerbürsten aufgrund von entropischen Effekten eine repulsive Wechselwirkung erzielt, im zweiten Fall verursacht die Oberflächenladung der Kolloidteilchen einen Doppelschichten-Effekt.

ein Debye-Hückel-Potenzial beschrieben [60]. Eine umfassendere mathematische Erklärung des Verhaltens von Kolloidteilchen wird durch die DLVO-Theorie¹ geliefert. Diese Theorie beschreibt die Wechselwirkung der Kolloidteilchen als das Zusammenspiel zweier Mechanismen, nämlich der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung einerseits und der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung andererseits. Die resultierende Wechselwirkung ist nach der DLVO-Theorie [144] durch ein Potenzial gegeben, welches im Gegensatz zum einfachen Debye-Hückel-Potenzial, auch ein primäres und sekundäres Minimum aufweisen kann. Die effektive Reichweite und die Stärke des Potenzials werden zumeist mithilfe des Elektrolyten variiert, hängt doch dessen elektrochemisches Verhalten von der leicht zu manipulierenden Salzkonzentration und der elektrischen Suszeptibilität des Mediums ab. Selbstverständlich sind auch Kombinationen der beiden genannten Methoden möglich. Eine solche kombinierte Methode ist beispielsweise die *elektrosterische Stabilisation* [146].

Man ist man im Falle kolloider Systeme auch keineswegs auf sphärisch symmetrische Teilchen beschränkt. Beispielsweise wurden Kolloide aus zylinderförmigen Viren, wie den rund 300 nm langen und 18 nm dicken Tabakmosaikviren (TMV) [79], hergestellt. Durch die zylindrische Form der "Kolloidteilchen" werden so hochgradig anisotrope Systeme erzeugt, darunter auch kristalline TMV-Gitter [150].

In Summe bleibt für Kolloide festzuhalten, dass eine Vielzahl möglicher Wechselwirkungen zwischen den Kolloidteilchen existiert. Diese Wechselwirkungen können, natürlich in den

¹benannt nach ihren Urhebern B. V. Derjaguin, L. D. Landau, E. J. W. Verwey und J. T. Overbeek

von der Natur gegebenen Grenzen, variiert werden. Dies führt wiederum zu steuerbaren Materialeigenschaften. Die Kolloide sind daher nicht nur im Rahmen möglicher technischer Anwendungen interessante Untersuchungsobjekte, sondern sind auch ihrerseits Modellsysteme für kondensierte Materie.

1.2. Komplexe Plasmen

Im Allgemeinen versteht man unter komplexen Plasmen solche Gasplasmen, die zusätzlich zu den üblichen Bestandteilen – nämlich Neutralgas, den Ionen dieser Gasteilchen und Elektronen – auch mikroskopische Teilchen enthalten. Diese Teilchen werden angesichts ihrer Größe auch als Staub bezeichnet, die komplexen Plasmen entsprechend auch als staubige Plasmen [95].

Die Staubteilchen in komplexen Plasmen tragen üblicherweise eine elektrische Ladung. Der Prozess der Aufladung wird durch verschiedene Teilprozesse hervorgerufen; die Effizienz der einzelnen Teilprozesse hängt wiederum von der jeweiligen Ladung des Staubteilchens ab. Daher befinden sich die Ladungsströme, die zum und weg vom Staubteilchen fließen, nach einiger Zeit in einem fließenden Gleichgewicht. Die Ladung des Teilchens im Gleichgewichtszustand kann dabei sowohl negativ als auch positiv sein – je nachdem welche Teilprozesse dominieren. Die häufigsten Teilprozesse werden im Folgenden aufgelistet ²:

- Für gewöhnlich werden Teilchen des *Hintergrund-Plasmas* bei Stößen mit Staubteilchen von diesen schlichtweg absorbiert [5]. Da das Hintergrund-Plasma sowohl Elektronen als auch Ionen enthält, kann dieses Phänomen sowohl zu positiven als auch negativen Gesamtladungen der Teilchen führen. Jedoch ist die Temperatur der Elektronen unter den üblichen Laborbedingungen – und damit deren Mobilität – deutlich höher als die der Ionen; dieser Ladungsstrom ist daher im zeitlichen Mittel negativ.
- Die *photoelektrische Emission* von Elektronen aus der Oberfläche trägt wiederum zur positiven Aufladung der Teilchen bei [95, 30]. Dieser Teilprozess kann nur dann dominant werden, falls das Oberflächenmaterial der Staubteilchen einen niedrigen Wert für die Austrittsarbeit aufweist und die Staubteilchen zudem einer UV-Strahlung hoher Luminosität ausgesetzt sind – unter Laborbedingungen ist dieser Prozess daher vernachlässigbar.

²In diesem Abschnitt werden unter Laborbedingungen exemplarisch die des PK-3 Plus Experiments verstanden.

- Schließlich existieren ebenso *Effekte höherer Ordnung*. Hierzu zählen die Emission sekundärer Elektronen (zumeist hervorgerufen durch hochenergetische Elektronen und metastabile Neutralsgastteilchen) [147] und die thermionische Emission [63]. Unter Laborbedingungen sind diese Effekte aber ebenfalls zu vernachlässigen.

Die soeben vorgestellten Komponenten des komplexen Plasmas sind in der Natur weit verbreitet und daher in zahlreichen Systemen zu finden. Zum Beispiel existieren natürliche komplexe Plasmen in den höheren Schichten der Atmosphäre, vornehmlich in der Mesosphäre. In dieser Schicht treten verschiedene Phänomene auf, die ihrerseits aktuelle Forschungsgegenstände sind, wie die leuchtenden Nachtwolken (NLC) und das polare mesosphärische Sommerecho (PMSE). Unter Letzterem versteht man sehr ausgeprägte Radar-Echos im UKW-Band, die in der polaren Mesopause (typischerweise in einer Höhe zwischen 80 km und 90 km) [113] in den Sommermonaten auftauchen. Zur genaueren Untersuchung dieser Schicht der mittleren Erdatmosphäre werden In-situ-Messungen mit Höhenforschungsraketen durchgeführt. Diese zeigen, dass in jener Höhe gleichermaßen positiv und negativ geladene Staubteilchen anzutreffen sind [43]. Die Vermutung, es bestehe ein Zusammenhang zwischen diesen Teilchen und den Phänomenen in der Mesosphäre, ist berechtigt [113]: Bereits seit Längerem ist bekannt, dass leuchtende Nachtwolken vorwiegend aus geladenen Eisteilchen (mit typischen Radien zwischen 5 nm und 50 nm [43]) bestehen. Es werden aber auch Hunten-Teilchen erwartet; dies sind staubige Überbleibsel von Meteoriten, die beim Eintritt in die Erdatmosphäre vollständig verglühen. Werden so Eisteilchen mit Metallen kontaminiert, dann sind Ladungen bis zu hundert Elementarladungen pro Teilchen möglich, aber üblicherweise findet man Teilchen, die nur einige Elementarladungen tragen [71].

Man begegnet komplexen Plasmen auch auf weitaus größeren Skalen: Die planetaren Ringe bestehen aus geladenen Staubteilchen, die von einem sehr dünnen Plasma eingeschlossen sind [59]; Gleiches gilt auch für den interplanetaren Staub. Zudem sind komplexe Plasmen ein integraler Bestandteil der interstellaren Materie (ISM) [27]. Und schließlich findet man derartige Plasmen ebenfalls in protoplanetaren Scheiben, also zirkumstellare Scheiben, die einen jungen Stern umgeben. Die wesentlichen Bestandteile dieser Scheiben sind Gas, metallischer Staub und Eis; in Spuren wurden auch organische Verbindungen nachgewiesen [23]. Die Aufladung der Teilchen wird durch die Strahlung des jungen Sterns angeregt. Es ist dabei sehr wahrscheinlich, dass Koagulation und Akkretion der Staubteilchen, die die Bildung der Planetesimalen erst ermöglicht, ihrerseits durch Ladungseffekte begünstigt wird [136].

1. Einführung

Nach diesem Ausblick in kosmische Sphären sollen schließlich einige komplexe Plasmen erwähnt werden, die in technologischen Anwendungen auftreten – auch wenn diese dort nicht immer erwünscht sind. In Plasmen, die zur Herstellung von kleinen Strukturen auf Wafern nach dem Trockenätzen-Verfahren³ verwendet werden, führen Staubteilchen und die Bildung von Teilchen-Agglomeraten nicht selten zu Beschädigungen am Werkstück [20, 47]. Gleichermäßen unerwünscht sind die im Fusionsplasma von Tokamak-Reaktoren enthaltenen Staubteilchen, diese erreichen Geschwindigkeiten bis zu einigen Tausend Metern pro Sekunde [17]. Nach inelastischen Kollisionen der Teilchen an der Reaktorwand werden durch die Auswurfmaterialien aus dem Einschlagkrater neue Staubteilchen in die Reaktorkammer eingebracht. Ist die Massenbilanz dieser Impakte positiv, so sind Beeinträchtigungen des Reaktorbetriebs möglich [87]. Auch die im Rahmen der Medizintechnik eingesetzten kalten Plasmen [78] sind im weiteren Sinne als komplexe Plasmen aufzufassen [135]. Diese Plasmen sind bereits bei Raumtemperatur bakterizid und werden mithin bereits zur Desinfektion von offenen Wundflächen eingesetzt [96]. Die keimtötende Wirkung des Plasmas ist dabei eindeutig emergent – zwar zeigen viele Komponenten, wie zum Beispiel das freigesetzte Ozon oder die erzeugte UV-Strahlung, bereits ihrerseits desinfizierende Eigenschaften, diese reichen nichtsdestotrotz kaum zur Erklärung der beobachteten Wirkung aus [110]. Ebenso ist eine Segregation von großen biologischen Molekülen in komplexen Plasmen durchführbar [51].

Seit den frühen 1990er Jahren [139, 140, 50, 21] untersucht man komplexe Plasmen nun auch in Laborexperimenten. Zurzeit werden vorwiegend zwei Typen von Experimenten für komplexe Plasmen verwendet: Dies sind zum einen Aufbauten, bei denen das Plasma durch Hochfrequenz-Entladungen (RF-Discharge) erzeugt wird, zum anderen Experimente, die kontinuierliche Entladungen benutzen (DC-Discharge).

Schematisch lassen sich Experimente, die RF-Entladungen benutzen, wie folgt beschreiben (siehe hierzu Abb. 1.2): In einer Vakuumkammer befinden sich zwei gegenüberliegende, zumeist zylindrische Elektroden, die wiederum mit einem RF-Generator verbunden sind. Die zuvor evakuierte Kammer wird mit einem Edelgas, typischerweise Argon oder Neon, bei hinreichend niedrigen Drücken befüllt. Der durch das Edelgas hervorgerufene Druck beträgt so einige Pascal; zwischen den RF-Elektroden liegt eine Spannung von bis zu 500 V an. Unter diesen Bedingungen ist nur ein geringer Bruchteil⁴ des Edelgases ionisiert. Ein

³Üblicherweise als Dry-Etching-Process (DEP) bezeichnet, wird aber je nach Prozesstyp auch Reactive-Ion-Etching (RIE) genannt.

⁴Die Ionendichte beträgt im PK-3 Plus Aufbau bis zu $1.5 \cdot 10^{-9} \text{cm}^{-3}$ (Argon) bzw. $6 \cdot 10^{-8} \text{cm}^{-3}$ (Neon),

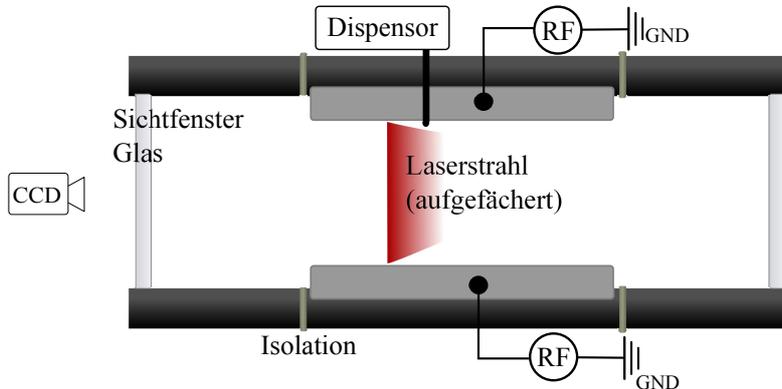


Abbildung 1.2.: Schema eines Experimentes mit RF-Plasmaerzeugung: Die Blickrichtung der CCD-Kamera ist senkrecht zur Ebene des aufgefächerten Lasers. Die Elektroden sind gegenüber den Wänden der Kammer isoliert und mit einem RF-Generator verbunden. Die Kammer wird vor der Benutzung evakuiert und anschließend mit Edelgas befüllt. Ein Dispensor bringt Mikroteilchen in die Kammer ein.

Dispensorsystem bringt nun Mikroteilchen, in der Regel von monodisperser Größe, in die Kammer ein. Ein Lasersystem beleuchtet die Teilchen, die sich in einer dünnen Teilebene des Systems befinden. Eben diese reflektierenden Teilchen werden direkt mittels einer CCD-Kamera beobachtet. Daher kann die Teilchengröße nicht zu klein gewählt werden, wenn eine individuelle Beobachtung der Teilchen möglich sein soll.

Im Wesentlichen unterliegen die Staubteilchen in derartigen Experimenten fünf Kräften, nämlich der binären Wechselwirkung der Teilchen untereinander, der Schwerkraft (oder durch Beschleunigung hervorgerufene Scheinkräfte bei Parabelflügen), der Wechselwirkung mit dem Neutralgas, der thermophoretischen Kraft sowie dem Ionen-Drag. In Laborexperimenten werden die Teilchen auch durch elektrische Ladungen, die sich auf den Elektroden oder anderen Bauteilen der Plasmakammer befinden, deutlich beeinflusst; oft sind es diese elektrostatischen Kräfte in Plasmakammern, die ein Schweben der Teilchen erst ermöglichen (nicht zuletzt im "Plasma-Sheath"). Offensichtlich ist es dabei für die Hierarchie der Kräfte insbesondere entscheidend, ob die Experimente unter dem Einfluss der Schwerkraft oder unter Mikrogravitation stattfinden – oder, ob durch starke Temperaturgradienten innerhalb der Kammer thermophoretische Kräfte nicht mehr zu vernachlässigen sind.

Daher werden praktisch seit Beginn der Laboruntersuchung von komplexen Plasmen

siehe hierzu [141].

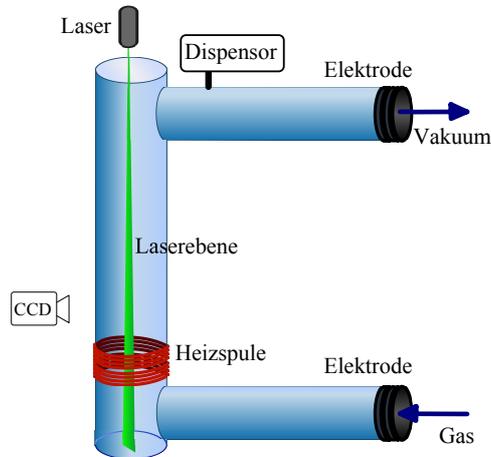


Abbildung 1.3.: Schema eines Experimentes mit DC-Plasmaerzeugung. Durch einen Glaszylinder fließt Edelgas, die Polarität der Elektroden kann mit niedriger Frequenz vertauscht werden. Auch hier steht die CCD-Kamera senkrecht zur Laserebene.

auch Experimente unter Mikrogravitation durchgeführt, beispielsweise auf Parabelflügen. Experimente auf der Internationalen Raumstation (ISS), wie das 2001 installierte deutsch-russische Experiment PKE-Nefedov [100] und das 2005 gestartete nachfolgende Experiment PK-3 Plus [141] ermöglichen die Untersuchung von komplexen Plasmen über längere Zeiträume hinweg.

Wie bereits erwähnt, werden auch Experimente in DC-Entladungen durchgeführt. Dieser Typ wird beispielsweise im PK-4 Aufbau [30, 93, 94], einem Nachfolgeexperiment zu PK-3 Plus, verwendet. Die DC-Entladung wird zwischen zwei Elektroden (Abb. 1.3) hergestellt, die wiederum einen u-förmigen Glaszylinder begrenzen. Der Strom der Entladung beträgt einige Milliampere. Die Polarität der Entladung kann mit einer Frequenz (typisch 1 kHz), die deutlich höher ist als die Plasma-Frequenz der Staubteilchen (siehe unten), umgeschaltet werden. Dadurch ist es möglich, die bereits angesprochenen Kräfte, wie dem Ionen-Drag, im zeitlichen Mittel und in longitudinaler Richtung ausgeglichen. Für das PK-4 Experiment sind verschiedene Einrichtungen zur Manipulation der Teilchen vorgesehen: Ein hochenergetischer Laser kann einzelne Teilchen verschieben; Heizspulen, die außerhalb der Glasröhre angebracht sind, dienen der Justierung der thermophoretischen Kraft und schließlich können auch RF-Emitter an das Experiment angebracht werden [94].

Natürlich bestehen zwischen beiden Typen zahlreiche physikalische Gemeinsamkeiten,

denn unter den in diesen Experimenten herrschenden Bedingungen sind der Photoeffekt und Effekte höherer Ordnung, wie zum Beispiel die thermionische Emission von untergeordneter Bedeutung, die Teilchen werden vorwiegend durch Kollisionen mit den Elektronen aufgeladen. Stellt sich ein Gleichgewicht ein, so ist das komplexe Plasma quasi-neutral. Man kann sich nun in Gedanken vorstellen, eine der Komponenten (Teilchen, Ionen, Elektronen) würde gegenüber den anderen Komponenten ein infinitesimales Stück verschoben. Dann würde nun eine Kraft auf die ausgelenkten Teilchen, Ionen oder Elektronen wirken, bis die Quasi-Neutralität wieder hergestellt wird. Offensichtlich entspricht dies gerade einem klassischen Oszillator. Jedem dieser Oszillatoren wird somit eine *Plasmafrequenz* zugeordnet, also $\omega_{p,e}$ den Elektronen, $\omega_{p,I}$ den Ionen und $\omega_{p,D}$ den Staubteilchen. Diese Frequenzen hängen von der Ladung und der Masse der Teilchenspezies ab, sodass $\omega_{p,e} > \omega_{p,I} > \omega_{p,D}$ gilt. Diese drei Frequenzen sind charakteristische Kennzahlen des komplexen Plasmas und demgemäß unabhängig vom Typ des jeweiligen Experiments [128].

Schließlich ist noch die Frage zu klären, welche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Staubteilchen in komplexen Plasmen bestehen. Zunächst werden dabei eventuelle Kollisionen der Teilchen untereinander vernachlässigt; zudem sei das System rein isotrop. In diesem Fall wird die Ladung des Teilchens – wie schon hinsichtlich der elektrostatisch stabilisierten Kolloidsuspensionen – durch umgebende Ladungsträger abgeschirmt; diese sind hier die Teilchen des Hintergrund-Plasmas. Die paarweise Wechselwirkung der Staubteilchen wird daher wieder durch ein Debye-Hückel (oder auch Yukawa-Potenzial), [142] $\phi_{DH}(r) = \frac{Q}{r} \exp(-r/\lambda_D)$, beschreiben. Dabei ist Q die effektive Ladung eines Staubteilchens und λ_D die Debye-Länge. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Abschirmung nicht wie bei Kolloiden nur durch Ionen, sondern auch durch Elektronen, die als weitere Teilchenspezies im Hintergrund-Plasma vorhanden sind, hervorgerufen wird. Die effektive Debye-Länge ist daher durch

$$\frac{1}{\lambda_D^2} = \frac{1}{\lambda_{D,e}^2} + \frac{1}{\lambda_{D,I}^2}$$

gegeben [128]. Hierbei ist $\lambda_{D,e}$ die Debye-Länge der Elektronen und $\lambda_{D,I}$ die der Ionen, also

$$\lambda_{D,\{e,I\}} = \sqrt{\frac{T_{\{e,I\}}}{4\pi n_{\{e,I\}} e^2}}.$$

In Laborexperimenten gilt fast ausnahmslos $T_I \ll T_e$, und dies bei vergleichbaren Teilchendichten für Ionen und Elektronen, sodass die Debye-Länge (wie im Fall der Kolloide)

1. Einführung

vorwiegend durch die Gegenionen $\lambda_D \approx \lambda_{D,I}$ bestimmt wird. Die Beschreibung der Wechselwirkung durch Yukawa-Potenziale kann auch verwendet werden, wenn die endliche Ausdehnung der Teilchen oder die Ladungsfluktuation der Staubteilchen berücksichtigt wird [134]. Zudem kann die Näherung durch Yukawa-Potenziale für viele Systeme experimentell gerechtfertigt [74] werden.

Jedoch sind die hier gemachten Annahmen – also zum einen das Plasma sei um die Teilchen isotrop und zum anderen Kollisionen seien vernachlässigbar – durchaus restriktiv. Modelle für Plasmen mit hohen Kollisionsdichten wurden jüngst entwickelt [65, 64, 18] und zeigen, dass in diesen Fall das asymptotische Wechselwirkungspotenzial auch durch Effekte der Absorption bestimmt wird. Daneben existiert eine Reihe von Ursachen, welche Anisotropien in Hintergrund-Plasmen bewirken. Exemplarisch hierfür sind beispielsweise die Geometrie der Plasmakammer sowie die Aufladung der nicht-geerdeten Elektroden. Es wurde bereits angesprochen, dass das “Schweben” der Teilchen unter normalen Einfluss der Schwerkraft erst durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Feld und der (somit unteren) geladenen Elektrode ermöglicht wird. Folglich kompensiert die elektrostatische Abstoßung gerade die Schwerkraft, die auf die negativ geladenen Teilchen wirkt. Jedoch hat dieses Feld noch eine weitere Wirkung: Es verursacht ein Strom von positiven Ionen (genannt “Ionen-Drift”) hin zur negativ geladenen Elektrode. Selbstverständlich beeinflusst die Ionen-Drift auch die räumliche Verteilung der Elektronen und Ionen, die die Staubteilchen umgeben. Es bildet sich ein Nachlauf Feld (vergleichbar mit dem Kielwasser eines Bootes, auch als “Wake” bezeichnet) auf der stromabgewandten Seite des Teilchens, also eine oszillierende Störung im Strom der Ionen [145, 72, 52]. Im zeitlichen Mittel wirkt diese Störung wie eine positive Raumladung im Bereich des Wakes. Da auch die benachbarten Teilchen von Wakes umgeben sind, kann sich eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Teilchen ergeben – dies ist also ein “klassisches Analogon” zu den Ursachen derjenigen Wechselwirkung, die zur Bildung von Cooperpaaren in supraleitenden Festkörpern führt. Die Raumladung des Wakes, welche selbst wie ein “geladener Körper” erscheint, verändert zwangsläufig auch die zwischen den Staubteilchen wirkenden Kräfte. Daher ist die Wechselwirkung zwischen Staubteilchen in komplexen Plasmen im Allgemeinen nicht notwendigerweise reziprok; in diesem Falle ist das gesamte System dann auch nicht mehr hamiltonisch [157, 91, 53].

Von anderen mehrkomponentigen Plasmen, beispielsweise Plasmen mit verschiedenen Ionenspezies, unterscheiden sich komplexe Plasmen durch das Auftreten neuer, *kollektiver*

Phänomene und Phasenübergänge. Dazu zählen unter Anderen die Dust-Acoustic-Waves (DAW) [112], die Dust-Ion-Acoustic-Waves (DIAW) [85], die Bildung von Blasen und Tropfen in Experimenten mit starken thermophoretischen Kräften [126], die Beobachtung von Machkegeln, Coulomb-Clustern und schließlich strukturelle Phasenübergänge [98].

Zum Abschluss dieser Einführung soll auf diese soeben genannten Phasenübergänge näher eingegangen werden. Stark gekoppelte komplexe Plasmen liegen vor, wenn im Verhältnis die potenzielle Energie benachbarter Teilchen die kinetische Energie der Teilchen übersteigt, also falls

$$\Gamma_{pl} \equiv \frac{Q^2 e^2}{\Delta T_d} \gtrsim 1$$

im Debye-Hückel Modell gilt. Hierbei ist $\Delta = n_D^{-1/3}$ der mittlere Teilchen-Teilchen-Abstand, $\kappa_{pl} = \frac{\Delta}{\lambda_D}$ die effektive Reichweite des Yukawa-Potenzials im komplexen Plasma. Bereits 1986 sagte Ikezi [50] eine Kondensation des komplexen Plasmas zu Plasmakristallen voraus, falls hinreichend große Werte von Γ_{pl} erreicht würden.

In den verwendeten Modellen wird die Wechselwirkung ebenso durch ein repulsives Yukawa-Potenzial beschreiben. Mithilfe verschiedener Methoden, beispielsweise der Monte-Carlo- oder der molekulardynamischen Simulation, wird die Schmelzkurve [29, 114] berechnet. Diese Kurve lässt sich nach Vaulina und Khrapak [143] durch die Gleichung

$$\Gamma_{pl} = 106 \frac{e^{\kappa_{pl}}}{1 + \kappa_{pl} + \frac{1}{2} \kappa_{pl}^2}$$

beschreiben – aus dieser wird also zugleich der minimaler Kopplungsparameter $\Gamma_{pl, \min} = 106$ bestimmt, der gerade noch eine Kondensation ermöglicht. Die Kinetik des Schmelzens und Rekondensierens von Plasmakristallen wurde in zahlreichen Experimenten [44, 140, 97] untersucht. Das Schmelzen eines bestehenden Plasmakristalls kann dabei auf zwei Wegen herbeigeführt werden: zum einen durch die Reduktion des Drucks in der Kammer, zum anderen durch eine Erhöhung der eingespeisten Leistung der Plasma-Entladung. In beiden Fällen wird der Kopplungsparameter Γ_{pl} reduziert. In einem verbreiteten Verfahren zur experimentellen Untersuchung wird ein bestehender Plasmakristall, zum Beispiel durch einen Impuls in der Entladungsleistung, gestört und die anschließende Rekondensation beobachtet. Die wesentlichen Prozesse sind dabei, ebenso wie in der Kristallisation von Halbleitern, die Kondensation durch Keimbildung [100] und das Kristallwachstum entlang der Kristallisationsschichten [120]. In Plasmakristallen beobachtet man, neben den erwarteten festen

Phasen mit kubisch-flächenzentrierter (fcc) und kubisch-raumzentrierten (bcc) Strukturen, auch Kristallstrukturen mit hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp). Diese sind zwar dem Modell nach metastabil, können jedoch aufgrund von Nichtgleichgewichtsbedingungen und Unterkühlung des Systems auftreten; ebenso rufen auch schwach anisotrope Wechselwirkungen hcp-Strukturen hervor (siehe hierzu Abschnitt 2.3.3.2ff.).

Die aufgezählten Phänomene können mit den üblichen Experimenten auf dem kinetischen Level beobachtet werden. Da ein komplexes Plasma eine im Vergleich zu gewöhnlichen Kolloiden kurze Relaxionszeit und eine geringe Dämpfung aufweist, sind diese darüber hinaus geeignete Modell- und Referenzsysteme für kondensierte Materie.

1.3. Elektro- und magnetorheologische Systeme

In den bisherigen Betrachtungen wurde stets davon ausgegangen, dass sowohl die binäre Wechselwirkung der Teilchen sphärisch-symmetrisch und damit auch isotrop ist; und es wurde auch angenommen, das System sei insgesamt isotrop. Offensichtlich ist dies in der Natur nicht immer der Fall – nicht selten ist daher die Annahme, die Wechselwirkungen sei sphärisch symmetrisch, schlicht eine erforderliche Vereinfachung, die es ermöglicht überhaupt Modelle mit analytischen Lösungen zu entwickeln. Solche Vereinfachungen sind jedoch nicht immer zulässig. Beispielsweise wird die binäre Wechselwirkung von Teilchen in polaren Flüssigkeiten $\psi_{\text{polar}}(\mathbf{r})$ nicht nur durch den Abstand der Teilchen, sondern auch durch die Orientierung der Teilchen zueinander bestimmt.

$$\psi_{\text{polar}}(\mathbf{r}, \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2) = \psi_1(r) - \frac{3(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}) - (\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2)r^2}{r^5}$$

Dadurch ist das Phasenverhalten der polaren Flüssigkeiten vielfältiger als das gewöhnlicher Flüssigkeiten, ferner treten sogenannte Anomalien auf, beispielsweise die prominente Dichteanomalie des Wassers.

Die gesamte binäre Wechselwirkung der Teilchen kann dabei in einen isotropen Anteil und einen Anteil, der von permanenten magnetischen oder elektrostatischen Dipolen hervorgerufen wird, aufgespalten werden. In einigen Fällen (zum Beispiel bei isotroper Lennard-Jones-Wechselwirkung) spricht man auch von Stockmayer-Flüssigkeiten. Die Stärke der permanenten Dipole ist dabei fest vorgegeben. Analog zu ferroelektrischen und ferromagnetischen Materialien sind auch hier Effekte der Selbstorganisation zu beobachten [121, 115]; es bilden sich jedoch keine Domänen aus, sondern charakteristische Mesophasen.

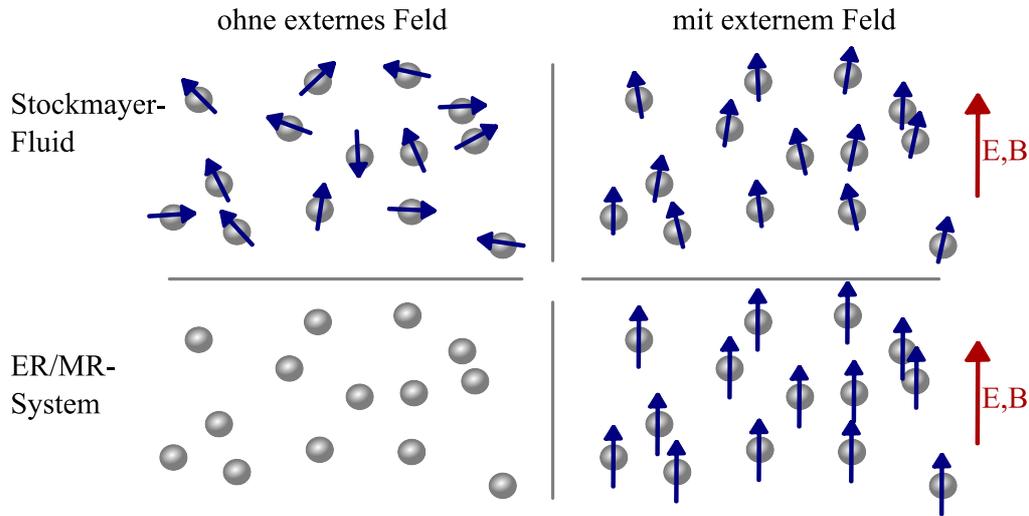


Abbildung 1.4.: Systematischer Unterschied zwischen dipolaren Flüssigkeiten (beispielsweise Stockmayer-Flüssigkeiten) und ER/MR-Systemen. Erstere (oben dargestellt) bestehen aus permanenten Dipolen, ER/MR-Systeme besitzen stattdessen induzierte Dipolmomente (unten dargestellt).

Im Gegensatz dazu werden Dipole in elektro- und magnetorheologischen Systemen durch angelegte Felder *induziert* (siehe Abb. 1.4). Die Wechselwirkung kann wiederum entsprechend in einen isotropen und einen anisotropen Anteil,

$$\psi_{\text{polar}}(\mathbf{r}) = \psi_1(r) - \psi_A(r)P_2(\cos \theta)$$

zerlegt werden; hierbei ist P_2 das zweite Legendrepolynom, $\psi_A(r)$ eine nur vom Abstand r abhängige Funktion und θ der Winkel zwischen dem Abstandsvektor und der Achse des externen Feldes. Für ideale induzierte Dipole ist natürlich $\psi_A(r) \propto r^{-3}$, aber auch weitere anisotrope Potenziale sind denkbar. Infolge der Induzierung (durch externe Felder) sind die Dipolmomente zum einerseits stets entlang der Feldlinien der Felder ausgerichtet und andererseits ist das Moment der Dipole durch die Stärke des externen Feldes präzise kontrollierbar.

Die ersten Untersuchungen zu elektrorheologischen Flüssigkeiten gehen bis in die Mitte der 1940er Jahre zurück. Winslow [151] untersuchte Kolloide mit Ölen niedriger Viskosität als Dispersionsmedium; als eingebettete Teilchen wurden Silica-Teilchen mit hohen dielektrischen Konstanten in der Größe eines Mikrometers verwendet. Durch die Messung der

Viskosität unter der Vorgabe konstanter Schergeschwindigkeit stelle Winslow die Existenz eines induzierten Beitrags zum Scherwiderstand des Kolloids fest; er vermutete zwischen der angelegten Spannung und dem Scherwiderstand bestehe eine quadratische Abhängigkeit.

Auch war es Winslow, der vorschlug, diesen Effekt für hydraulische Schaltungen zu nutzen. Denn gerade diese, durch externe elektrische bzw. magnetische Felder kontrollierbare, Viskosität ermöglicht verschiedene technologische Anwendungen: beginnend mit kontinuierlich justierbaren Stoßdämpfern [132] (siehe Abb. 1.5), hydraulische Brückenschaltungen [19], bis hin zu hydraulischen Proportionalventilen [154]. Für derartige technische Anwendungen ist die Schaltzeit zwischen der leicht-flüssigen isotropen Phase und der schwergängigen (oder sperrenden) anisotropen Phase von großer Bedeutung. In Experimenten mit Silica-Ölen wurden minimale Schaltzeiten von 10 ms erreicht [155]. Auch in der Medizintechnik finden magnetorheologische Systeme Anwendung [109]. Dazu werden pharmazeutische Wirkstoffe mithilfe eines sogenannten Trigger-Moleküls an ein "Vehikel" (dies ist ein Kolloidteilchen) chemisch gebunden. Das Vehikelteilchen erhält durch externe Magnetfelder induziertes Dipolmoment. So ist es möglich, die Vehikel gezielt von Außen im Gewebe zu platzieren beziehungsweise zu manipulieren. Soll der Wirkstoff anschließend freigegeben werden, so wird das Trigger-Molekül durch Zugabe eines weiteren Wirkstoffs zerstört – der Wirkstoff ist nicht mehr an das Vehikel gebunden und dringt in das Gewebe ein.

Neben einer gewöhnlichen isotropen flüssigen Phase wurde für stärkere externe Felder auch die Bildung von anisotropen Strukturen, genannt String-Flüssigkeiten, beobachtet [69, 45]. Diese sind somit die mikroskopische Erklärung für die stark zunehmende Viskosität der ER/MR-Flüssigkeiten. Veranlasst durch analytische Rechnungen [137] vermutete Tao, dass eine tetragonal-raumzentrierte Gitterstruktur (bct) in dichtester Kugelpackung der mögliche Grundzustand von ER/MR-Systeme sei. In Experimenten und Simulationen wurde ferner ein bemerkenswert vielseitiges Phasenverhalten elektro- und magnetorheologischer Systeme festgestellt. In Monte-Carlo-Simulationen [48, 49] und Experimenten [152, 153] beobachtete man mit zunehmender Stärke des angelegten Feldes eine Sequenz aus Phasen bestehend aus kubisch-flächenzentrierten Gitterstrukturen (ohne angelegtes äußeres Feld) sowie hexagonal-dichteste Kugelpackungen (hcp, bei schwachen Feldern), gefolgt von orthorhombisch-raumzentrierten Strukturen (bco) und schließlich bct-Gitter. In diesen Simulationen wurde der isotrope Anteil der Wechselwirkung in der Form eines Yukawa-Potenzials mit Hardcore-Anteil modelliert [48], die Stärke und Reichweite des Po-

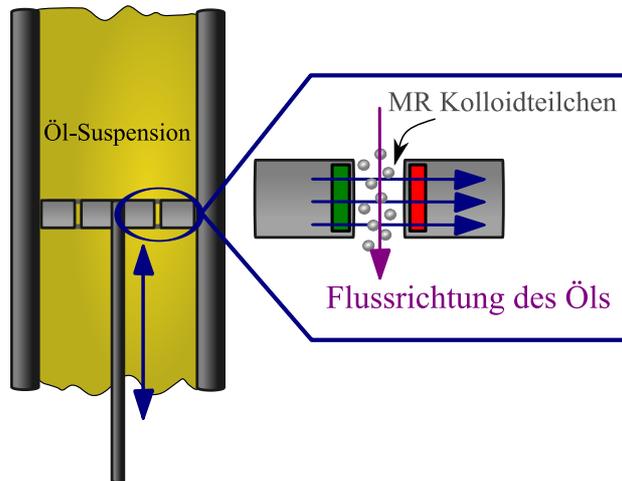


Abbildung 1.5.: Konzept eines magnetorheologisch regelbaren Stoßdämpfers: Der Kolben des Stoßdämpfers wird durch die ölige MR-Suspension gedrückt, das Öl strömt dabei in Kanälen durch den Kolben. Die Viskosität des MR-Öls wird innerhalb des Kanals durch magnetische Felder justiert. [132]

tenzials an die experimentellen Werte angepasst.

1.4. Elektrorheologische Plasmen

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden bereits die Bausteine, aus denen die elektrorheologischen Plasmen bestehen, vorgestellt. Elektro- und magnetorheologische Systeme zeichnen sich durch Wechselwirkungen mit anisotropen Anteilen aus; hingegen sind binäre Potenziale in komplexen Plasmen unter den üblichen Annahmen isotrop. Dennoch können in komplexen Plasmen Potenziale erzeugt werden, die den binären Wechselwirkungen in ER/MR-Systemen entsprechen. Im Kern beruht das Prinzip der *designbaren* Potenziale auf zwei gänzlich verschiedenen Zeitskalen, die in komplexen Plasmen auftreten: nämlich erstens die Zeitskala, auf welcher die physikalischen Prozesse des Hintergrundplasmas ablaufen, und zweitens die Zeitskala der wesentlich langsamer verlaufenden kinetischen Phänomene der Mikroteilchen. In diesem Fall ist es möglich die mikroskopische Sicht zu vernachlässigen, und nur noch *effektive* Wechselwirkungen der Staubteilchen zu berücksichtigen – die Effekte des Plasmas werden also nicht vernachlässigt, sondern gehen als “ausintegrierte” Größen in die effektive Theorie ein.

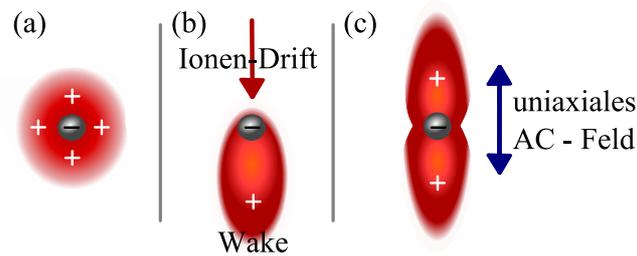


Abbildung 1.6.: "Designer potentials" in komplexen Plasmen: Die negative Ladung des Staubteilchens wird durch umgebende Ionen abgeschirmt. Bildlich kann diese Abschirmung als eine polarisierbare Wolke, die das Teilchen umgibt dargestellt werden (Debye-Sphäre). Ohne externe Einflüsse durch elektrische Felder ist diese Wolke kugelsymmetrisch (a). Liegt ein externes Feld vor (b), verursacht die Drift der Ionen ein Nachlauf (Ionen-Wake) und das Zentrum der Wolke wird mit dieser Strömung verschoben. Diese Ladungskonstellation führt im Allgemeinen zu nicht-reziproken Wechselwirkungen. Die hamiltonische (und daher reziproke Wechselwirkung) kann jedoch durch wechselnde Felder (uniaxial) wieder hergestellt werden (c).

1.4.1. Designbare Potenziale

Die Abschirmung der geladenen Staubteilchen erfolgt durch eine veränderte Verteilung der Elektronen und Ionen - dies ist gerade der Inhalt der Debye-Hückel-Theorie. Da in Experimenten das Staubteilchen in der Regel eine negative Ladung trägt, kann man sich diese Ladungsverteilung als positiv geladene Wolke vorstellen (Abb. 1.6a).

Werden die Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, so bildet sich ein Strom aus Ionen. Die Ladungswolke, die das Teilchen umgibt, wird deformiert. Auf der Schattenseite des Ionenstroms bildet sich der Ionen-Wake, der wiederum eine positive Raumladung darstellt (Abb. 1.6b).

Wie bereits angedeutet lässt sich der springende Punkt, auf welchen die designbaren Potenziale beruhen, in den folgenden Schritten wiedergeben [73]: Ein alternierendes uniaxiales elektrisches Feld, dessen Frequenz zwar wesentlich geringer als eventuelle Oszillationen der Teilchen, aber auch deutlich geringer als die Plasma-Frequenz der Ionen $\omega_{p,l}$ ist, wird angelegt. In diesem Fall kann man annehmen, dass die Ionen quasi-instantan auf das angelegte Feld reagieren, die Staubteilchen diesen Änderungen jedoch nicht folgen können. Für die trägen Staubteilchen ist somit nur das effektive Potenzial relevant. Zwischen den Staub-

teilchen bildet sich so im zeitlichen Mittel eine effektive und hamiltonische Wechselwirkung (Abb. 1.6c).

Die mathematische Beschreibung dieser Methode geht auf Kompaneets *et al.* [72, 73, 54] zurück. Dazu geht man von folgenden Annahmen aus: das Teilchen der Ladung Q befindet sich in schwach ionisiertem Plasma, Ionen und Neutralgasteilchen haben die Masse m , der Ionen-Strom sei durch ein konstantes elektrisches Feld \mathbf{E}_0 hervorgerufen und die Elektronen können als homogener Hintergrund der Dichte n_0 betrachtet werden. Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Neutralgasteilchen wird durch die Bhatanager-Gross-Krock-Theorie [11] anhand eines Kollisions-Integrals approximiert, eventuelle Absorption von Ionen durch das Staubteilchen werden vernachlässigt. Andererseits können die Ionen sehr wohl mit den Neutralgasteilchen wechselwirken, es wird dabei von einer konstanten Kollisions-Frequenz ν ausgegangen.

Wie bereits mehrfach erwähnt, unterliegen die Ionen einer Drift-Strömung, die Neutralgasteilchen hingegen nicht. Daher liegen die Geschwindigkeiten der Neutralgasteilchen in einer Maxwell-Verteilung vor,

$$\Phi_M(\mathbf{v}) = \frac{1}{(2\pi v_{\text{th}}^2)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{\mathbf{v}^2}{2v_{\text{th}}^2}\right),$$

wie üblich ist $v_{\text{th}} = \sqrt{T/m}$ die thermische Geschwindigkeit zur Temperatur T . Die Geschwindigkeitsverteilung $f(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ der Ionen ist, unter Berücksichtigung der Drift-Strömung, aber noch ohne Störungen durch das Teilchen durch

$$f(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = n_0 \int_0^\infty dt \Phi_M(\mathbf{v} - t\mathbf{u}) e^{-t}$$

gegeben ($\mathbf{u} = e\mathbf{E}_0/(m\nu)$). Die Ionen-Dichte ist folglich

$$n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}).$$

Die Abschirmung des Teilchens ist unter diesen Annahmen durch eine Poisson-Gleichung, erweitert um eine kinetische Komponente,

$$\Delta\phi = 4\pi [Q\delta(\mathbf{r}) + (n - n_0)]$$

$$\mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \left(\mathbf{E}_0 - \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = -\nu(f - n\Phi_M),$$

1. Einführung

vorgegeben. Die Randbedingung ist – wie üblich so zu wählen – dass physikalische Effekte im Unendlichen verschwinden, d.h. $\partial_r f|_{r \rightarrow \infty} = 0$.

Wird nun das zuvor beschriebene alternierende elektrische Feld angelegt, so ist die resultierende Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen das Mittel $W(\mathbf{r}) = Q \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle$ über die Oszillationen des Feldes \mathbf{E}_0 . Hier betrachtet man nun recht allgemein Polarisierungen der Form

$$\mathbf{u}(t) = u_0 (\mathbf{m}_x \cos \omega_1 t + \mathbf{m}_y \cos \omega_2 t + \mathbf{m}_z \cos \omega_2 t),$$

wobei die Frequenzen, ω_i ($i = x, y, z$), zueinander inkommensurabel sind; \mathbf{m} sei der Einheitsvektor mit den Komponenten \mathbf{m}_i und u_0 demgemäß die Amplitude. Für die Näherung $r \gg \lambda$ erhält man den Ausdruck ⁵

$$W(\mathbf{r}) = \frac{Q^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) + \frac{(Q\lambda u_0)^2}{v_{th}^2 r^3} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left[1 - 3 \sum_i m_i^2 n_i^2\right],$$

welcher das gemittelte Potenzial beschreibt und wobei $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ wiederum Einheitsvektor ist. Wählt man ein uniaxiales Feld in z -Richtung, ($m_x = m_y = 0$, $m_z = 1$), werden positiv und negativ-dipolare Wechselwirkungen erzeugt, nämlich vom Typ $\pm(1 - 3n_z^2)$. Es ist ferner naheliegend, dass auf diese Weise auch biaxiale oder triaxiale anisotrope Wechselwirkungen möglich sind, je nach Wahl der Parameter.

Das Prinzip durch alternierende Felder spezielle Wechselwirkungen zu designen ist keineswegs auf komplexe Plasmen beschränkt. So zeigen Martin *et al.* [88] anhand von MD-Simulationen, dass derartige Wechselwirkungen auch in magnetischen Kolloiden möglich sind; dies schließt auch negativ-dipolare Wechselwirkungen ein [90]. In Experimenten von Martin [89] *et al.*, Osterman *et al.*, [107] und Douglas [24] wurden erste Eigenschaften untersucht, auch die von negativ-dipolartigen Systemen- Die Experimente wurden für verschiedene Konfigurationen von uni-, bi- und triaxial Wechselfeldern sowie für verschiedene Materialien durchgeführt; die biaxiale Beschaltung ruft negativ-dipolartige Wechselwirkungen hervor. Die beobachteten Strukturen reichten von flüssigen Phasen, über klar separierte Lagen (für biaxiale Systeme, von Douglas [24] als "magische Membranen" bezeichnet) bis hin zu wabenartigen Strukturen (für triaxiale Systeme). Martin untersuchte den thermischen Fluss derartiger Strukturen [89]. Dabei zeigte sich eine außergewöhnliche Effizienz der Wärmeleitung, gegenüber den von der Maxwell-Eucken-Theorie (für einfache Flüssig-

⁵eine detaillierte Herleitung ist in [73] zu finden

keiten) war mithilfe bi- und triaxialer Wechselwirkungen eine sechsfache Verstärkung in Nickel-Komposita-Kolloiden zu erreichen.

1.4.2. Elektrorheologische Plasmen in Experimenten

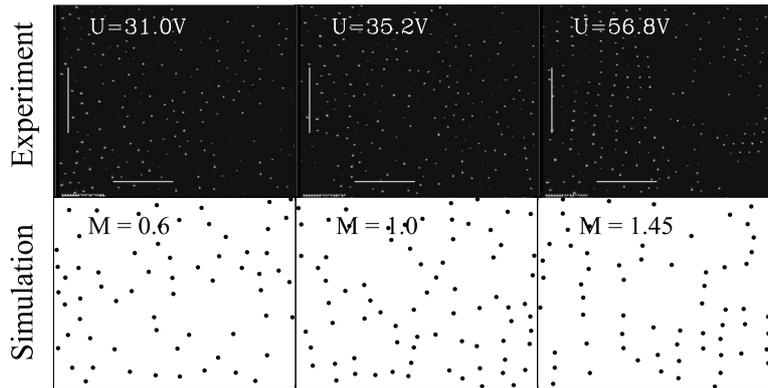


Abbildung 1.7.: Übergang von isotropen Flüssigkeiten zu String-Flüssigkeiten in PK-3 Plus (Melamin-Formaldehyd-Teilchen, Durchmesser $6.8 \mu\text{m}$) (siehe [54]): Für höhere Spannungen sind die Teilchen in fadenförmige Strukturen (als "Strings" bezeichnet) angeordnet. Eine hierzu abgestimmte MD-Simulation wurde für verschiedene thermische Machzahlen durchgeführt (untere Reihe). Die Ergebnisse dieser Simulation werden den entsprechenden experimentellen Beobachtungen in der oberen Reihe gegenübergestellt.

Es wurden bereits Experimente zu elektrorheologischen Plasmen durchgeführt. Dazu wurde der PK-3 Plus Aufbau an Bord der internationalen Raumstation ISS verwendet [141]. Mikroteilchen mit einem Durchmesser von $1.55 \mu\text{m}$, $6.8 \mu\text{m}$ und $14.9 \mu\text{m}$ wurden dazu in ein Argon-Plasma bei Drücken zwischen 8 Pa und 15 Pa eingebracht; zudem wurde die Teilchendichte variiert. Auf den RF-Elektroden lag ein sinusförmiges Spannungssignal an (Spannungsdifferenz "Peak-to-Peak" zwischen 26.6 V und 65.6 V, mit einer Frequenz von 100 Hz) [54], welches außer Phase zum eigentlichen RF-Signal war.

Mit dem zuvor beschriebenen Modell für "designbare" Potenziale ergibt sich im einachsigen Fall aus Gl. (1.4.1) ein zeitgemitteltes Teilchen-Teilchen Potenzial der Form

$$V(r, \theta) = Q^2 \left[\frac{e^{-r/\lambda_D}}{r} - 0.86 \frac{M_T^2 \lambda^2}{r^3} P_2(\cos \theta) \right], \quad (1.1)$$

1. Einführung

hierbei ist θ durch den Winkel zwischen dem externen Feld \mathbf{E} und \mathbf{r} gegeben; $M_T = \frac{u_0}{v_{th}} \propto E$ ist die thermische Machzahl. Diese Wechselwirkung ist ein eindeutiges Analogon zu ER/MR-Flüssigkeiten (siehe 1.3) – durch einfaches Ablesen aus der obigen Gleichung erhält man das effektive Dipolmoment den Wert $m_{eff} \approx 0.43M_TQ\lambda$.

In jedem Experiment wurde das alternierende Feld zunächst in kleinen Schritten gesteigert, anschließend wurde in ebenso kleinen Schritten die Feldstärke auf den Ausgangswert zurückgeführt. Bei schwachen Feldern, bzw. niedrigen Spannungen konnte kein Unterschied zu gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten beobachtet werden. Ein gänzlich anderes Bild ergab sich, falls hingegen ein gewisser Schwellenwert überschritten wurde; nun erschien die Flüssigkeit zunehmend anisotrop geordnet. Die Teilchen ordneten sich bei einer weiteren Erhöhung der Spannung in Strings an (Abb. 1.7). Dieser Übergang zwischen isotropen und anisotropen Strukturen war vollkommen reversibel.

Diese experimentellen Daten können mit den Ergebnissen von molekulardynamischen Simulationen (MD-Simulationen) verglichen werden. Diese Simulationen basieren auf der direkten Simulation von Staubteilchen in komplexen Plasmen[61]. Da der Response-Effekt des Plasmas linear ist, ergibt sich das resultierende Potenzial aus der Überlagerung der einzelnen Wake-Potenziale. Die Effekte des oszillierenden externen Feldes wurden hierbei berücksichtigt, indem das Potenzial über eine volle Periode gemittelt wurde. Insgesamt wurden 45000 Teilchen simuliert [54], die gegenseitigen Effekte weit entfernter Teilchen wurden jedoch nur im Mittel über gemittelte Zellen berücksichtigt. Zur Diskussion der Simulationsdaten wurde der "anisotrope Skalierungsindex" [119] verwendet. Dieser wird für einen Satz von Teilchenpositionen $\{\mathbf{r}_i\} (i = 1, \dots, N)$ berechnet; für jeden Punkt ist dabei $\rho_S(\mathbf{r}_i, R) = \sum_{j=1}^N e^{-(d_{ij}/R)^2}$, $d_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$. Der Skalierungsindex $\alpha(\mathbf{r}_i, R)$ wird dabei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\alpha(\mathbf{r}_i, R) \equiv \frac{\partial \ln \rho_S}{\partial R} = \frac{\sum_{j=1}^N 2(d_{ij}/R)^2 e^{-(d_{ij}/R)^2}}{\sum_{j=1}^N e^{-(d_{ij}/R)^2}}.$$

In diesen Ausdruck wird die Sensitivität in eine *bestimmte* Richtung durch die Wahl eines Eigenvektors in der Abstandsmessung

$$d_{ij} = [q_x^2(x_i - x_j)^2 + q_y^2(y_i - y_j)^2 + q_z^2(z_i - z_j)^2]^{1/2},$$

bestimmt. Somit gibt der Index $\alpha(\mathbf{q})$ die lokale Anisotropie für jeden Punkt wieder. Für

jedes \mathbf{q} führt so der Skalierungsindex zu einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_\alpha(\alpha)d\alpha = \mathcal{P}\{\alpha \in [\alpha, \alpha + d\alpha]\}$. Für die Untersuchung der Simulationsdaten und der experimentellen Daten wurden hierzu drei Eigenvektoren, nämlich $\mathbf{q} = (5, 1, 1)$ für α_x (zugleich $\alpha_{\{x,y\}}$ entsprechend), gewählt. Die numerischen Werte dieser Eigenvektoren geschieht empirisch und wird an die Geometrie der Strings angepasst.

In der vorliegenden Situation hat das System eine einachsige Symmetrie (das externe Feld sei parallel zur z -Achse ausgerichtet), d. h. $P_x(\alpha)$ und $P_y(\alpha)$ sind im statistischen Mittel gleich. Daher genügt es, longitudinale und transversale Anteile zu vergleichen, hier definiert als $P_{\parallel}(\alpha) \equiv P_z(\alpha)$ und $P_{\perp}(\alpha) = \frac{1}{2}[P_x(\alpha) + P_y(\alpha)]$. Im Falle niedriger Amplituden des externen Feldes sind die beiden Verteilungen P_{\perp} und P_{\parallel} praktisch gleich und zeigen einen Peak bei $\alpha \approx 1.9$. Dies deutet auf eine quasi-isotrope Verteilung der Teilchen hin. Im Gegensatz dazu wird die longitudinale Verteilung bei stärkeren externen Feldern deutlich zu kleineren α -Werten verschoben. Die transversale Verteilung bleibt dabei unverändert. Mithilfe der Verteilungen $P_{\parallel}(\alpha)$ und $P_{\perp}(\alpha)$ kann aber auch ein einfacher *skalärer* Index gebildet werden, der das vollständige Ensemble berücksichtigt, gebildet werden, nämlich $\Delta\alpha = \int d\alpha\alpha P_{\perp} - \int d\alpha\alpha P_{\parallel}$. Für die Ergebnisse der MD-Simulationen wurden dazu die berechneten Werte $\Delta\alpha$ in Bezug zum Parameter M_T durch eine Potenzfunktion gefittet (Abb. 1.8, links). Diese Ergebnisse legen nahe, dass es sich hier um einen Übergang zweiter oder schwacher erster Ordnung handelt [54].

Der Methode der Skalierungsindizes wird eine weitere Methode zur Messung der Anisotropie im rechten Graphen von Abb. 1.8 dargestellt, dies ist die Methode der Steinhardt-Indizes. Dargestellt ist der Index

$$\tilde{\pi}_2 = \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle = \frac{1}{N_{\text{nn}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{nn}}} \cos^2 \theta_j - \frac{1}{3}, \quad (1.2)$$

ein gewichtetes Mittel der Winkel. θ_j ist der Winkel zwischen der z -Achse und dem Verbindungsvektor zum j -ten von insgesamt N_{nn} nächsten Nachbarpartikeln (genau genommen wird hier der Index \tilde{p}_2 in einem anderen Konventionssystem verwendet, siehe hierzu auch Unterabschnitt 3.3.2.2). Bei perfekter Isotropie gilt $\tilde{\pi}_2 = 0$, ansonsten ist der Index positiv. Dieser Index bringt also ein Maß für die *lokale* Anisotropie in der Umgebung eines Teilchens zum Ausdruck, also ganz im Gegensatz zu den Skalierungsindizes, die mittel- und langreichweitige Strukturen hervorheben. Es ist zu erkennen, dass bereits für beliebig kleine Werte von M_T dieser Index nicht verschwindet – folglich ist das System auf kurzer

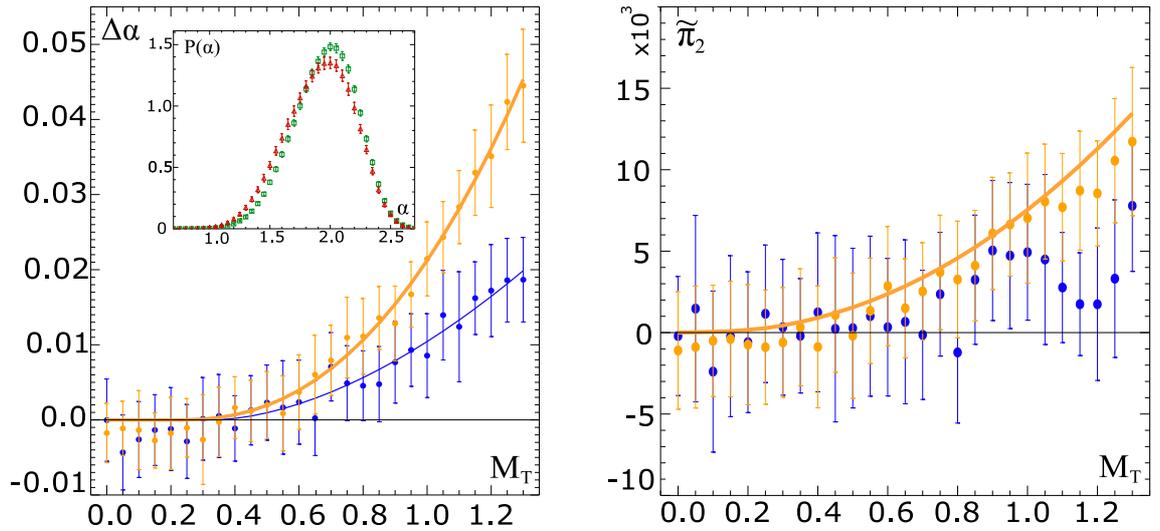


Abbildung 1.8.: Ordnungsparameter $\Delta\alpha$ in Bezug zum Parameter M_T berechnet für Ergebnisse aus MD-Simulationen für zwei verschiedene, schwach gekoppelte komplexe Plasmen, nämlich $\Gamma_{pl} = 133$ (blau) und $\Gamma_{pl} = 530$ (orange). In beiden Fällen ist $\kappa_{pl} = 7.7$. Ein Fit in den zwei Parametern, $\Delta\alpha \propto (M_T - M_T^{cr})^\nu$ für $M_T > M_T^{cr}$ und $\Delta\alpha = 0$ für $M_T \leq M_T^{cr}$ ergibt $M_T^{cr} = 0.22$ sowie $\nu = 2.3$ (orange) und $M_T^{cr} = 0.33$, $\nu = 1.7$ (blau). Das Inset zeigt longitudinale (rot-orange) und transversale Wahrscheinlichkeitsverteilungen des anisotropen Skalierungsindex für $\Gamma_{pl} = 530$, $M_T = 1.3$. Die Fehlerbalken wurden für die Standardabweichung berechnet. Die linke Abbildung wurde aus [54], die rechte aus [51, 118] entnommen.

Reichweite anisotrop. Der Vergleich beider Indizes gibt einen Hinweis auf die Entwicklung des Systems. Für kleine Werte von M_T liegt eine kurzreichweitige Anisotropie vor, nach dem Übergang zu String-Flüssigkeiten ist eine mittel- oder langreichweitige Anisotropie zu beobachten.

1. Einführung

2. Feste Phasen

2.1. Wahl des Modells

Das Modell, welches für die nachfolgenden Rechnungen zu wählen ist, hat verschiedene Anforderungen zu erfüllen. Dieses Modell soll gleichermaßen für die Beschreibung der kolloidalen elektro- und magnetorheologischen Systeme geeignet sein und ebenso angemessen für die Untersuchung elektrorheologischer Plasmen. Andererseits sind auch etliche mögliche anisotrope Beiträge zur gesamten binären Wechselwirkung zu erfassen. Denn es ist in den folgenden Rechnungen mehrfach notwendig, den anisotropen Anteil der Wechselwirkung nicht ausschließlich durch (idealisierte) dipolare Wechselwirkungen zu modellieren. Vielmehr werden auch geeignete Approximationen benötigt, beispielsweise das Modell mit gaußschen Kernen (GCM).

Ohnedies ist es sinnvoll die Ausrichtung des externen Feldes, welches die elektro- bzw. magnetorheologischen Effekte hervorruft, per Konvention festzulegen – nämlich stets parallel zur z -Achse. Somit sind auch die durch dieses Feld induzierten Dipole parallel zur z -Achse ausgerichtet. Offensichtlich wird durch diese Festlegung nur das Bezugssystem festgelegt, die Allgemeinheit des Problems bleibt erhalten.

Es ist plausibel in einem ersten Schritt die gesamte binäre Wechselwirkung in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufzuspalten, uns zwar in

$$V(\mathbf{r}) \equiv \epsilon [\phi_1(r) - \xi \phi_A(r) P_2(\cos \theta)]. \quad (2.1)$$

In diesem Ausdruck ist θ der Winkel zwischen \mathbf{r} und der z -Richtung (siehe Abb. 2.1), ϵ gibt die Energie-Skala der Wechselwirkung an, und der Parameter ξ legt die relative Stärke der Anisotropie fest. Die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung wird durch das zweite Legendrepolynom $P_2(\cos \theta) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}$ vorgegeben.

In Kolloidsuspensionen und elektrorheologischen Plasmen wird der isotrope, sphärisch-symmetrische Anteil vorwiegend in der Form eines Yukawa-Potenzials

$$\phi_1(r) = \frac{\sigma}{r} \exp \left[-\kappa \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right) \right], \quad (2.2)$$

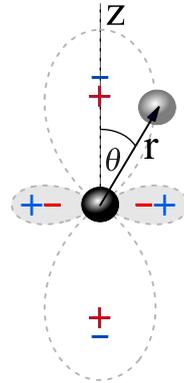


Abbildung 2.1.: Binäre Wechselwirkung $V(\mathbf{r}) \equiv \epsilon [\phi_I(r) - \xi \phi_A(r) P_2(\cos \theta)]$ zwischen Teilchen in elektro- und magnetorheologischen Systemen: Die geometrische Komponente dieser Wechselwirkung wird durch das Legendre-Polynom $P_2(\cos \theta)$ bestimmt. Ist $\xi \geq 0$ liegt das gewöhnliche dipolare Verhalten vor (blaue Markierungen). Ist die Verbindungslinie zwischen Teilchen parallel zur z-Achse wirkt eine attraktive Kraft, steht die Verbindungslinie senkrecht zur z-Achse wirkt eine repulsive Kraft. Die gegenteilige Situation ist bei negativ-dipolaren Systemen zu finden (rote Markierungen, $\xi \leq 0$, siehe auch 2.3.4).

gewählt. Die “Härte” des sphärisch symmetrischen Kerns wird dabei durch den Parameter κ bestimmt; sehr große Werte von κ führen das Yukawa-Potenzial in ein Hardsphere-Potenzial über. Somit wird die effektive durch κ die Größe der Teilchen σ in Bezug zur Reichweite des Yukawa-Potenzials gesetzt.

Ungleich schwieriger gestaltet sich die Modellierung des anisotropen Terms, $\phi_A(r)$ in Gl. (2.1). Dieses Potenzial entspricht in idealen ER/MR-Systemen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, also $\phi_A(r) \propto r^{-3}$. Jedoch führt ein solcher Term im weiteren Verlauf der analytischen Berechnungen der freien Energie unweigerlich zu Divergenzen. In realen physikalischen Systemen ist es ferner nicht möglich, dass derartige Divergenzen auftreten. Die Divergenzen werden dort beispielsweise durch Hardsphere-Wechselwirkungen ausgeblendet. In Simulationen wurde ohnedies gezeigt, dass die exakte Form des anisotropen Anteils zur Wechselwirkung eine eher untergeordnete Bedeutung für das Phasenverhalten des Systems hat. Zum Beispiel approximierten Goyal *et al.* [37] das binäre Potenzial durch Stufenfunktionen, weitere Beispiele für derartige Approximationen sind im Bereich der Polymerflüssigkeiten zu finden [82, 83]. Daher wird im anschließenden Abschnitt $\phi_A(r)$ durch verschiedene

andere Potenziale approximiert, beispielsweise durch das gaußsche Modell (GCM),

$$\phi_{\text{GCM}}(x) = \exp\left(-\frac{x^2}{R^2}\right) = \exp\left(-\frac{x^2}{\tau}\right). \quad (2.3)$$

Der Parameter R (bzw. τ), der die effektive Reichweite des gaußschen Kerns beschreibt, wird mithilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Abweichung bezüglich der dipolaren Wechselwirkung soll dabei im betrachteten Bereich $\sigma_c \leq x \leq \infty$ minimiert werden,

$$\int_{\sigma_c}^{\infty} dx [x^{-3} - \exp(-x^2/R^2)]^2 \rightarrow \min. \quad (2.4)$$

Somit spielt σ_c die Rolle eines weichen Cutoff-Parameters. Wird dieser Cutoff σ_c zu "nahe" an Null gewählt, verursacht die r^{-3} -Divergenz des dipolaren Potentials unphysikalische Ergebnisse. Andererseits sollte der Cutoff auch wesentlich kleiner als der typische Abstand der Teilchen zueinander sein; dieser beträgt im betrachteten Bereich ($\bar{\rho} \leq 1.5$) in dimensionslosen Einheiten mindestens 0.8. Der Fehler des Funktionals (Gl. 2.4) nimmt mit geringeren σ_c monoton zu; wird $\sigma_c > \frac{3}{4}$ gewählt, so ist der aufintegrierte Fehler jedoch gering (d. h. $\ll 1$). Für $\sigma_c = \frac{3}{4}$ wird der Fehler bei $R^2 = 2.74$ minimal, in dem Bereich des typischen Teilchen-Teilchen-Abstandes findet man nur geringe Abweichungen zwischen dem dipolarem Potenzial und der gaußschen Approximation. Je nach betrachteten Problem kann durchaus ein anderer Wert für die anisotrope Reichweite benutzt werden, so ergibt sich für $\sigma_c = 1$ die bestmögliche Approximation für $R^2 = 2.2$.

2.2. Variationsrechnung und Bogoliubov-Methode

Die freie Energie F eines Systems mit dem Hamiltonian H ist im kanonischen Ensemble durch das Integral

$$F \equiv -\frac{1}{\beta} \ln \int_{\Gamma_{\text{ph}}} d\Gamma_{\text{ph}} \exp(-\beta H), \quad (2.5)$$

definiert, wobei die Integration über den gesamten Phasenraum Γ_{ph} des Systems erfolgt. Wie herkömmlich ist $\beta = \frac{1}{k_B T}$ die reziproke Temperatur des Systems.

Leider gelingt es nur für wenige Systeme, die freie Energie F direkt zu berechnen. Die Bogoliubov-Ungleichung gibt jedoch eine obere Schranke für die freie Energie eines Systems an. Sei dazu H_0 der Hamiltonian eines bekannten Referenzsystems. Für dieses System soll es zudem möglich sein, die freie Energie F_0 analytisch geschlossener Form zu berechnen.

Dementsprechend ist die Bogoliubov-Ungleichung [14] durch

$$F \leq \tilde{F} \equiv F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 \quad (2.6)$$

gegeben; die Mittelung $\langle \dots \rangle_0$ wird im kanonischen Ensemble für H_0 ausgeführt. Somit kann F , anstatt direkt berechnet zu werden, durch eine Variation in allen relevanten Parametern bestimmt werden. Dann ist das Optimum dieser Variation zugleich die beste Approximation von F , die bezüglich dieses Referenzsystems bestimmt werden kann.

Es ist also entscheidend, ein passendes Referenzsystem zu finden. Für klassische Festkörper, d.h. ohne Berücksichtigung von Quanteneffekten, ist das Einstein-Modell ein solches System. Ein Festkörper aus N Teilchen wird hier durch den Hamiltonian

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \Omega^2 (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \right] \quad (2.7)$$

mit der Einstein-Frequenz Ω beschrieben. Mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge $\Lambda = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$ und der dimensionslosen Kopplungskonstanten

$$\alpha = \frac{m\Omega^2\sigma^2}{2k_B T} \quad (2.8)$$

ist die freie Energie des Einstein-Festkörpers gleich

$$F_0 = \frac{3N}{\beta} \ln \left(\frac{\Lambda}{\sigma} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \right). \quad (2.9)$$

Der Hamiltonian des zu berechnenden Systems hat typischerweise die Form

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \epsilon \sum_{i \neq j}^N \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.10)$$

wobei das Potenzial $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ die binäre Wechselwirkung zweier Teilchen beschreibt. An dieses Teilchen-Teilchen-Potenzial wird bislang nur die Forderung gestellt, dass dieses Hamiltonisch sein soll. Vor allem folgt daraus, dass die Wechselwirkung zwischen den Teilchen reziprok ist. Über die genaue Form, beispielsweise ob die Wechselwirkung isotrop oder anisotrop ist, werden keinerlei Annahmen aufgestellt. Bevor dieser Hamiltonian und derjenige des Referenzsystems in die Bogoliubov-Ungleichung (Gl. (2.6)) eingesetzt werden, bietet es

sich an zuvor einige Größen zu berechnen und geeignet umzuformen. Die Zustandssumme des Referenzsystems ist $Z_0 = (\sigma/\Lambda\sqrt{\pi/\alpha})^{3N}$; hiermit erhält man für das Ensemble-Mittel $\langle H - H_0 \rangle_0$ die Zerlegung

$$\begin{aligned} \langle H - H_0 \rangle_0 &= \frac{1}{Z_0} \text{tr}((H - H_0)e^{-\beta H_0}) \\ &= \frac{1}{Z_0 \Lambda^{3N}} \left[\frac{\epsilon}{2} \int dr(1, \dots, N) \sum_{i \neq j}^N \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^N \left[\frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2 \right] \right) \right. \\ &\quad \left. - \int dr(1, \dots, N) \sum_{i=1}^N \frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^N \left[\frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2 \right] \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Das im zweiten Summanden auftretende Integral kann vereinfacht werden zu

$$\begin{aligned} \int dr(1, \dots, N) \sum_{i=1}^N \frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0)^2 \exp \left(-\beta \sum_{k=1}^N \left[\frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2 \right] \right) \\ = \frac{3}{2} N \beta \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sigma \right)^{3N}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Im Integral-Ausdruck des ersten Summanden verbirgt sich nun das eigentliche Ziel der Umformungen:

$$\begin{aligned} &\frac{\epsilon}{2} \int dr(1, \dots, N) \sum_{i \neq j}^N \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \exp(-\beta \sum_k \frac{m\Omega^2}{2} (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^0)^2) = \\ &= \frac{\epsilon}{2} \left(\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sigma \right)^{3N} \sum_{i \neq j}^N \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \underbrace{\left(\frac{\alpha}{\pi\sigma} \right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha}{\pi\sigma^2} (r_i - r_i^0)^2}}_{(A)} \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \underbrace{\left(\frac{\alpha}{\pi\sigma} \right)^{3/2} e^{-\frac{\alpha}{\pi\sigma^2} (r_j - r_j^0)^2}}_{(B)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die hervorgehobenen Ausdrücke, (A) und (B), können als das thermisch verursachte "Ausschmieren" der Teilchen um ihren Gitterplatz verstanden werden. Das Teilchen ist also nicht am Ort x_i zu finden, sondern wird durch eine gaußsche Verteilung um diesen Gitterplatz beschrieben. An diesen Punkt bietet es sich an, die dimensionslosen Einheiten $x_i = \sigma^{-1} r_i$ einzuführen. So kann dieses thermische Profil in kürzeren Form

$$\varphi_\alpha(\mathbf{x}_i) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha(x_i - x_i^0)^2} \quad (2.14)$$

notiert werden. Die einzelnen Teilergebnisse werden dem entsprechend, nämlich bezüglich Gl. (2.9) und Gl. (2.13), in die Bogoliubov-Ungleichung eingesetzt; man erhält für die variationelle freie Energie die Gleichung

$$\tilde{F} = F_0 + \frac{1}{2}\epsilon \sum_{i \neq j}^N W(\mathbf{x}_{ij}^0) - \frac{3}{2}Nk_B T, \quad (2.15)$$

wobei \mathbf{x}_{ij} der Abstand zwischen den Gitterpositionen i und j , sowie

$$W(\mathbf{x}_{ij}^0) = \int d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \varphi_\alpha(\mathbf{x}_i) \phi(\mathbf{x}_{ij}) \varphi_\alpha(\mathbf{x}_j),$$

dasjenige Funktional der Wechselwirkung ist, welches die thermischen Effekte berücksichtigt. Für die eigentliche Variation ist es angemessen, die freie variationelle Energie pro Teilchen, $\tilde{f} = \tilde{F}/N$, zu verwenden. Erst an dieser Stelle ist es unumgänglich, die Annahme eines *homogenen* Systems zu benutzen. Dies führt zu

$$\tilde{f} = \tilde{f}_0 + \frac{1}{2}\epsilon \sum_{i \neq 0} \tilde{W}(\mathbf{x}_i) - \frac{3}{2}k_B T, \quad (2.16)$$

wobei das Funktional der Wechselwirkungen nochmals zu

$$\tilde{W}(\mathbf{x}_i) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x_i^2\right) \int d\mathbf{x} \phi(\mathbf{x}) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2 + \alpha \mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i\right) \quad (2.17)$$

vereinfacht werden kann. Man kann sich nun eine direkte Verallgemeinerung des Einstein-Modells für anisotrope vorstellen: In diesem Fall ist dann die Einstein-Frequenz Ω selbst eine Funktion der Verschiebungsrichtung. Auf den ersten Blick erscheint ein solches Modell wie ein besserer Kandidat eines Referenzsystems (in der Bogoliubov-Ungleichung), also als Referenzsystem, welches auch genauere Ergebnisse verspricht. Unerfreulicherweise führt dieser Ansatz zu nicht analytisch integrierbaren Termen in $W(\mathbf{x}_{ij}^0)$ – und dies tritt selbst für einfache Potenziale wie dem sphärisch symmetrischen Yukawa-Potenzial auf. Nimmt man jedoch an, die Veränderung von Ω in verschiedene Richtungen sei "gering", dann kann den in der Variation verwendeten Kopplungsparameter α als effektive Größe ansehen; so wie dies bereits in der bisherigen Rechnung angenommen wurde. Die Verwendung des einfacheren Modells wird daher im folgenden a-posteriori gerechtfertigt; in den untersuchten Bereichen der Phasendiagramme ist α (bzw. Ω) praktisch isotrop (siehe hierzu Unterab-

schnitt 2.3.3.4).

Das verwendete Modell setzt die Teilchen-Teilchen Wechselwirkung aus einem isotropen "Kern" sowie einem anisotropen Beitrag (Gl. (2.1)) zusammen. Entsprechend ist es nachzuvollziehen, auch das Funktional der Wechselwirkungen aufzuteilen, d. h. die Zerlegung $\tilde{W}(\mathbf{x}_i) = \tilde{W}_I(x_i) + \xi \tilde{W}_A(\mathbf{x}_i)$ zu verwenden. Setzt man für den isotropen "Kern" das Yukawa-Potenzial aus Gl. (2.1) ein, so beträgt der isotrope Anteil

$$\tilde{W}_I(x_i) = \frac{1}{2x_i} \exp\left(\kappa + \frac{\kappa^2}{2\alpha}\right) \left[e^{-\kappa x_i} \operatorname{erfc}\left(\frac{\kappa - \alpha x_i}{\sqrt{2\alpha}}\right) - e^{\kappa x_i} \operatorname{erfc}\left(\frac{\kappa + \alpha x_i}{\sqrt{2\alpha}}\right) \right]. \quad (2.18)$$

Der anisotrope Beitrag zum Wechselwirkungs-Funktional rührt entsprechend vom Ausdruck $\phi_A(r)P_2(\cos\theta)$ her. Das zugehörige Funktional kann durch einen Wechsel des Bezugssystems berechnet werden,

$$\int d\mathbf{x} \phi_A P_2(\cos\theta)(\mathbf{x}) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\mathbf{x}^2 + \alpha\mathbf{x} \cdot \mathbf{x}_i\right) = \frac{4\pi}{\alpha^2} \left(\frac{1}{x_i} \partial_{x_i} G[\phi_A] - \frac{3}{x_i^2} G[\phi_A] + \frac{3}{x_i^3} \int dx_i G[\phi_A] \right) P_2(\cos\theta). \quad (2.19)$$

Das Integral in den Klammern ist dabei als Stammfunktion des Funktionals $G[\phi_A]$ zu verstehen, welches wiederum definiert ist als

$$G[\phi_A] = \int_0^\infty dx \phi_A(x) \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha x^2\right) \cosh(\alpha x x_i). \quad (2.20)$$

Dieses Ergebnis gilt recht allgemein und kann daher auch auf andere Potenziale dieser Form angewendet werden, sofern das zugehörige Funktional $G[\phi_A]$ sowie die erste Ableitung und die Stammfunktion endlich sind.

Die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($\phi_A \propto r^{-3}$) erfüllt diese Anforderungen jedoch nicht. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gleichwohl gezeigt, dass eine Reihe von Approximationen der induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkung die aufgestellten Kriterien erfüllen, beispielsweise das Doppel-Yukawa-Potenzial oder das Potenzial mit gaußschem Kern (GCM, Gl. 2.3). Führt man die Hilfsgröße $Q = \left(\frac{R^2}{2+\alpha R^2}\right)^{1/2}$ ein, so erhält man schließ-

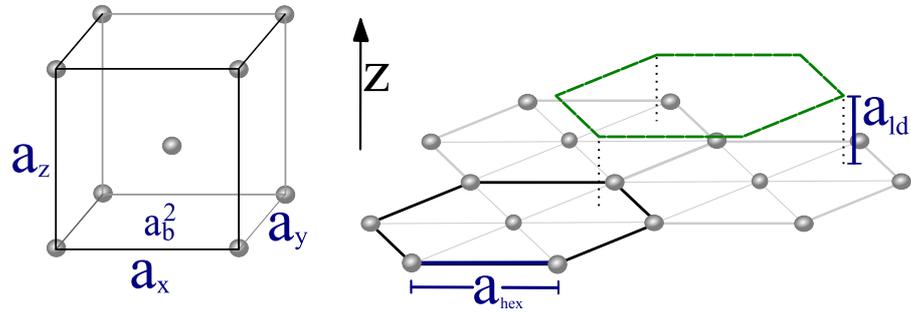


Abbildung 2.2.: Variationsparameter für anisotrope Gitterstrukturen. Die Größe einer Einheitszelle orthogonaler Bravais-Gitter (links) ist $V_C = a_z a_b^2$, die Grundfläche ist a_b^2 . Eine Variation über diesen Gittertyp mittels bco-Strukturen schließt die Spezialfälle fcc, bcc und bct mit ein. Eine entsprechende Variation über hcp-Strukturen (rechts) benötigt nur einen Parameter, beispielsweise die hexagonale Basis a_{hex} oder den Abstand zweier Gitterebenen a_{ld} .

lich für den anisotropen Beitrag zum Funktional der Wechselwirkung,

$$\begin{aligned} \tilde{W}_A(\mathbf{x}_i) = & (\alpha Q^2)^{3/2} \left[\left(1 - \frac{3}{\alpha^2 Q^2 x_i^2} \right) \exp \left(-\frac{\alpha x_i^2}{2 + \alpha R^2} \right) + \right. \\ & \left. \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{3}{\alpha^3 Q^3 x_i^3} \operatorname{erfi} \left(\frac{\alpha Q x_i}{\sqrt{2}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha x_i^2}{2} \right) \right] P_2(\cos \theta). \end{aligned} \quad (2.21)$$

Im Grenzfall niedriger Temperaturen, also für $T \rightarrow 0$ (beziehungsweise $\alpha \rightarrow \infty$), verschwinden die thermischen Auslenkungen. Die Teilchen sind an ihren Gitterplätzen lokalisiert und das gaußsche Profil aus Gl. (2.14) geht in eine Delta-Distribution über. In gleicher Weise verschwinden die thermischen Effekte in den Wechselwirkungen; folglich gehen $W_1(x_i)$ wieder in das ungestörte Potenzial $\phi_1(x_i)$ über, übereinstimmend geht auch $W_A(\mathbf{x}_i)$ in $\phi_A(x_i)P_2(\cos \theta)$ über.

Es stellt sich nun die entscheidende Frage, welche Variationsparameter zu berücksichtigen sind. Bereits durch die Konstruktion der Methode ist α einer dieser Parameter, auch wenn die Einstein-Frequenz auch direkt berechnet werden könnte. Natürlich ist außerdem über verschiedene Gitterstrukturen zu variieren. Da die binäre Wechselwirkung anisotrop ist, muss sich diese Variation über verschiedene mögliche Gitter, auch einschließlich der anisotropen Gitter, erstrecken. Hierfür werden entsprechende Parameter benötigt, die diese Anisotropie erfassen. Um nun eine möglichst umfassende Klasse von orthogonalen Bravais-

Gittern abzubilden, betrachtet man Einheitszellen mit dem Volumen $V_C = a_b^2 a_z$. Daher ist das Volumen der Zelle von der Dichte $\rho = N_C/V_C$ abhängig; N_C ist die Zahl der Teilchen pro Einheitszelle (siehe Abb. 2.2). Für eine Variation von $a_{x,y,z}$ bei konstanten Volumen genügt es, bereits zwei Parameter einzuführen:

$$\mathcal{Y} = \sqrt{\frac{a_y}{a_x}} \geq 1, \quad \mathcal{Z} = \frac{\sqrt{a_x a_y}}{a_z} \quad (2.22)$$

In dieser Klasse von orthorhombisch-raumzentrierten Gittern ($N_C = 2$) ist das kubisch-raumzentrierte Gitter (bcc) durch $\mathcal{Y} = \mathcal{Z} = 1$ charakterisiert, während für allgemeine tetragonal-raumzentrierte Gitter (bct) $\mathcal{Z} \neq 1$ gilt. Hierbei ist die bct-Struktur, welche man für $\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{3}{2}}$ erhält, von besonderem Interesse; denn bereits Tao und Sun [137] vermuteten, diese Struktur in dichtester Kugelpackung sei ein möglicher Grundzustand elektrorheologischer Systeme.

Es werden aber auch weitere Strukturen in dichtester Packung betrachtet. Die kubisch flächenzentrierte Struktur (fcc) entspricht dem Fall $\mathcal{Y} = 1$ und $\mathcal{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ (mit einer Drehung von $\frac{\pi}{4}$ um die Hauptachsen). Die hexagonal dichteste Kugelpackung (hcp) gehört nicht zur betrachteten Bravais-Symmetrieklasse; daher wurde für diese Gitterstruktur eine eigene Variation verwendet, die nur einen einzigen Parameter benötigt (Abb. 2.2, rechts). Die zuletzt genannte Variation ist daher nicht nur auf perfekte hcp-Gitter beschränkt, sondern schließt auch deformierte Strukturen mit ein.

Die variationelle freie Energie aus Gl. (2.15) bildet nun mit den Variationsparametern $(\alpha, \mathcal{Y}, \mathcal{Z})$, oder auch (α, a_{hex}) ein numerisch lösbares Minimierungsproblem. Obwohl es hierfür zahlreiche effiziente Lösungsalgorithmen gibt, die allerdings entweder auf der Bestimmung der lokalen Ableitung beruhen oder lineare Funktionen voraussetzen, muss man in diesem Fall auf die Klasse der gradientenfreien, nichtlinearen Algorithmen ausweichen. Hierfür wurde nun der sogenannte "Downhill-Simplex-Algorithmus" [101, 123] kombiniert mit einer quadratischen Minimierung verwendet: Die Lage des Minimums der Zielfunktion wird durch den Downhill-Simplex-Algorithmus eingegrenzt. Da \tilde{f} glatt und in einer Umgebung des Minimums konvex ist, kann nun das Minimum präzise durch die quadratische Minimierung bestimmt werden.

2.3. Ergebnisse

Neben den Variationsparametern, die im obigen Abschnitt eingeführt wurden, hängt das Modell von den exogenen Parametern, also von der Härte des isotropen "Kerns" κ und der Anisotropie der Wechselwirkung ξ ab, ebenso von der Dichte ρ , der Energieskala ϵ und der Temperatur T . Leider ist es daher kaum möglich, den gesamten Parameterraum zu untersuchen. Deshalb werden im Folgenden nur einige, aber dennoch charakteristische Regime diskutiert. Es ist nützlich an dieser Stelle die üblicherweise verwendeten dimensionslosen Einheiten einzuführen,

$$\bar{\rho} = \sigma^3 \rho, \quad \bar{\epsilon} = \beta \epsilon$$

Diese Einheiten setzen die Teilchenzahl-Dichte ρ in Beziehung zum effektiven Radius der Teilchen σ und die Energieskala ϵ zur inversen Temperatur β . Daher ist in diesem System die Packungsdichte $\eta = \frac{\pi}{6} \bar{\rho}$. Die Temperaturabhängigkeit kann durch eine Normalisierung von β erreicht werden,

$$\beta \tilde{f} = \frac{3}{2} \ln \alpha + \frac{1}{2} \bar{\epsilon} \left[\sum_{i \neq 0} \tilde{W}_i(x_i) + \xi \sum_{i \neq 0} \tilde{W}_A(\mathbf{x}_i) \right]. \quad (2.23)$$

Die Minimierung von Gl. (2.23) liefert also die "reduzierte" freie Energie. Konstante Terme, die in der Minimierung keine Rolle spielen, wurden vernachlässigt, entsprechend wurde auch der Term $3 \ln(\frac{\Lambda}{\sigma})$ ausgelassen, da dieser in sämtlichen festen, wie auch flüssigen Phasen präsent ist.

Bevor nun eine detailliertere Untersuchung des Phasenverhaltens erfolgt, sollte an dieser Stelle kurz auf die möglichen Regime und Effekte anhand eines vereinfachten Modells eingegangen werden. Im Gegensatz zu den Rechnungen in den folgenden Abschnitten wird hier \mathcal{V} (wie auch exogene Parameter) festgehalten und \tilde{f} wird bezüglich α minimiert. So erhält man ein Höhenprofil der freien Energie (in Abhängigkeit von \mathcal{Z}). Dieses Profil ist für ein *weiches*, sphärisch symmetrisches Potenzial in Abb. 2.3(a) gezeigt; hierbei ist $\kappa = 1$, die anderen Parameter sind $\bar{\epsilon} = 2$ und $\bar{\rho} = 1$. Ein lokales Minimum, welches praktisch unabhängig von ξ ist, befindet sich bei $\mathcal{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. Dieses metastabile Minimum entspricht einer fcc-Struktur. Das globale Minimum ist jedoch für $\xi = 0$ bei $\mathcal{Z} = 1$ zu finden. Diesem Grundzustand entspricht gerade die bcc-Struktur. Mit wachsendem ξ , und dies entspricht gerade dem Anlegen stärkerer externer Felder an das elektro- oder magnetorheologische System,

wird das Profil sanft verschoben. Das globale Minimum befindet sich nun bei Werten mit $\mathcal{Z} \geq 1$, und somit kann man diese Strukturen als bct-Gitter identifizieren.

Eine gänzlich andere Situation ergibt sich für $\kappa = 5$ – die anderen Parameter bleiben abermals unverändert. Das zugehörige Profil ist in Abb. 2.3(b) dargestellt. Hier befindet sich der Grundzustand zunächst für $\xi = 0$ bei $\mathcal{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, also liegt eine fcc-Struktur vor. Mit zunehmenden Werten von ξ bildet sich nun für $\beta\tilde{f}$ ein ausgeprägtes Doppeltal-Potenzial, das Minimum auf der rechten Seite bleibt jedoch zunächst metastabil, sofern $\xi \leq 2.51$. Wird dieser kritische Wert überschritten, so wird nun der Zustand der fcc-Struktur metastabil und der neue Grundzustand ist der einer bct-Struktur. Das zugehörige Minimum des bct-Grundzustands entwickelt sich (mit weiter wachsendem ξ) hin zu größeren Werten von \mathcal{Z} . Im Folgenden soll dieses Verhalten als “mittleres” Regime bezeichnet werden.

Der Übergang zwischen dem weichen und dem mittleren Regime kann eindeutig mit dem wohlbekanntem fcc-bcc-Übergang, der in Systemen mit repulsiver Yukawa-Wechselwirkung zu finden ist, identifiziert werden. Dieses Phänomen wurde ausführlich im Zusammenhang mit Kolloiden und komplexen Plasmen diskutiert [40, 116, 29]. Folglich ist auch dieser Übergang im vorliegenden Modell für $\xi = 0$ enthalten. Die Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen, die mit den Methoden des Dichtefunktional bestimmt wurden, überein [114].

Schließlich wird auch noch das harte Wechselwirkungs-Regime dargestellt ($\kappa = 35$, Abb. 2.3c). Ist κ hinreichend groß, so ist die sphärisch-symmetrische Yukawa-Wechselwirkung weitgehend äquivalent zur Hardcore-Wechselwirkung (mit dem Radius σ). In diesem Fall ist eine ausgeprägte fcc-Phase für $\xi = 0$ zu erwarten. Auf der anderen Seite existiert für hinreichend große Werte von ξ eine bct-Phase. In diesem Fall sind jedoch die Deformationen, die durch die Anisotropie hervorgerufen werden, beschränkt. Der Grenzwert ist augenscheinlich $\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{3}{2}}$. Dies passt genau zu derjenigen Struktur, welche von Tao und Sun [137] vorhergesagt wurde. Dieses Ergebnis hätte man auch durch einfache Überlegungen erhalten können: Zum einen sollten die (harten) Kugeln in einer Struktur dichtester Packung vorliegen, zum anderen muss man die gegenseitige Ausrichtung der Teilchen durch dipolare Kräfte berücksichtigen. Im Gegensatz zur Grenze zwischen dem weichen und mittleren Regime, die eindeutig bestimmbar ist, ist der Übergang zwischen dem Verhalten des mittleren Regimes und dem zuletzt diskutierten harten Regime eher fließend. Dennoch sind beide Regime klar unterscheidbar.

In diesem Abschnitt wurde stets \mathcal{Y} auf Eins fixiert. Solange nur fcc, bcc, bct und Strukturen, die nicht von \mathcal{Y} abhängen (wie hcp), berücksichtigt werden, wäre hiermit die Cha-

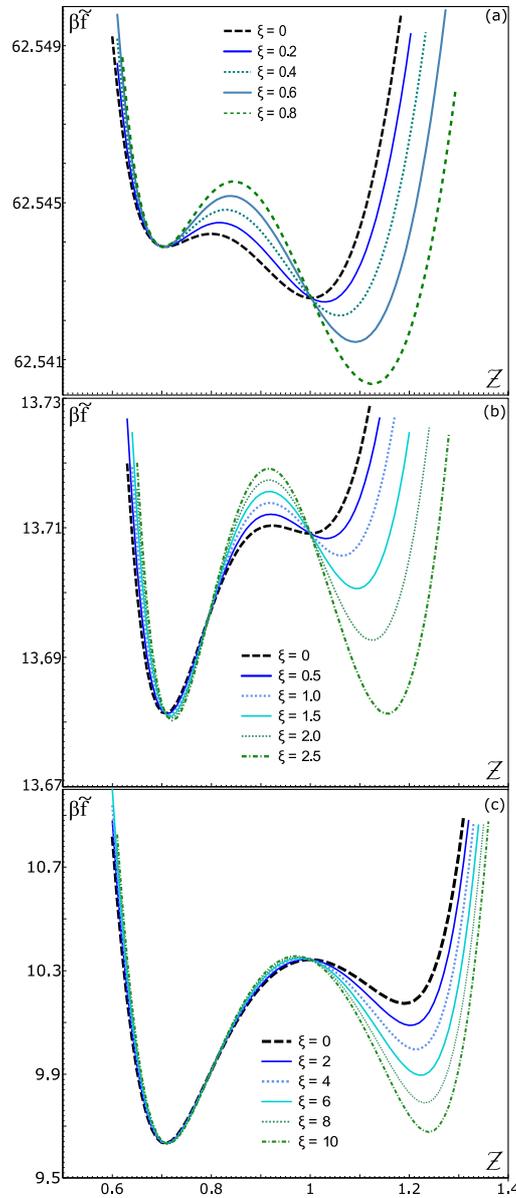


Abbildung 2.3.: Reduzierte freie Energie als Funktion des anisotropen Parameters \mathcal{Z} bei festen $\mathcal{Y} = 1$ und $\bar{\rho} = 1$, $\bar{\epsilon} = 2$, die anisotrope Reichweite beträgt $\tau = 2.74$. Gezeigt werden das weiche, das mittlere und das harte Regime der Wechselwirkung bei $\kappa = 1$ (a), $\kappa = 5$ (b) und $\kappa = 35$ (c). Die schwarz-gestrichelte Linie zeigt den Fall einer isotropen Wechselwirkung ($\xi = 0$). Im Fall des weichen Regimes bleibt bct die Struktur des Grundzustands, während für das mittlere Regime ein Übergang von fcc-Strukturen (Minimum auf "linken" Seite), zu einem bct-Grundzustand bei $\xi \approx 2.51$ erfolgt. Mit zunehmenden κ , aber bei festen ξ nähert sich das Minimum auf der "rechten Seite" asymptotisch $\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{3}{2}}$ an.

rakterisierung der Phasen bereits vollständig. Da jedoch auch bco-Strukturen vermutet werden, ist ebenso eine Variation in \mathcal{Y} erforderlich. Glücklicherweise lassen sich die obige Klassifikation der Regime eins-zu-eins auf dieses komplexere Problem übertragen.

2.3.1. Anmerkungen zur Bezeichnung

In Übereinstimmung mit den Abschätzungen und Schlussfolgerungen des vorherigen Abschnitts sollte es mindestens drei verschiedene typische Phasendiagramme geben, entsprechend der drei Wechselwirkungs-Regime weich, mittel und hart. Dabei ist es sinnvoll, diese Diagramme im $(\bar{\rho}, \xi)$ -Parameterraum darzustellen. Nur geringfügig deformierte Strukturen werden nachfolgend mit einem Stern hervorgehoben; beispielsweise werden deformierte hcp und fcc-Strukturen als hcp* bzw. fcc* gekennzeichnet. Zwischen diesen beiden Strukturen besteht ein hervorzuhobender Unterschied:

- Formal gesehen ist eine, auch nur schwach, deformierte fcc Gitterstruktur der bct-Symmetrieklasse zuzuordnen. Sind jedoch die auftretenden Deformationen so gering, dass diese im experimentellen Sinne nicht nachweisbar oder zu vernachlässigen sind, so ist diese Notation durchaus gerechtfertigt.
- Im Vergleich hierzu stellen hcp*-Strukturen keine eigene Symmetrieklasse dar. Es wird lediglich der Abstand zwischen den hexagonalen Schichten variiert; jede Schicht liegt stets als hexagonales Gitter vor, nur mit veränderter hexagonaler Gitterkonstante.

2.3.2. Approximation der fest-flüssig Phasengrenze

In den anschließenden Beschreibungen und Darstellungen der verschiedenen Phasendiagramme werden auch Abschätzungen der Phasengrenze zwischen festen und flüssigen Phasen angegeben. Diese Linie des Phasendiagramms wird dabei mit Methoden berechnet, die erst in den späteren Kapiteln (Kap. 3ff.) dieser Arbeit näher vorgestellt werden. Andererseits wäre eine Diskussion von Phasendiagrammen ohne Angabe einer Fest-Flüssig-Linie keineswegs vollständig, sodass dieser Einschub hier erlaubt sei.

Das Abweichen von der freien Energie einer idealen Flüssigkeit wird durch den Exzess-Anteil \tilde{f}_{ex} beschrieben. D. h. es wird, wie auch bei den festen Phasen, der stets auftretende Term $3\ln(\frac{\Lambda}{\sigma})$ vernachlässigt. Somit ist ein Vergleich dieser Werte mit den aus der Bogoliubov-Variation stammenden Werten erreichbar.

Die freie Exzess-Energie kann für isotrope Flüssigkeiten, deren Teilchen sphärisch-symmetrischen Wechselwirkungen unterliegen, durch Integration der Paarkorrelationsfunktion bestimmt werden [8],

$$\beta \tilde{f}_{\text{ex}} = \frac{2\pi}{3} \bar{\epsilon} \int_0^{\bar{\rho}} d\bar{\rho}' \int_0^{\infty} dx x^3 g(x; \bar{\rho}') \partial \phi_1 / \partial x,$$

jedoch muss hierfür die Paarkorrelation $g(x, \bar{\rho}')$ für *sämtliche* Dichten $0 \leq \bar{\rho}' \leq \bar{\rho}$ bekannt sein. Diese Funktion ist unter Zuhilfenahme der Ornstein-Zernike-Integralgleichung direkt berechenbar. Wie bereits erwähnt, wird dies allerdings erst im folgenden dritten Kapitel ausführlich gezeigt.

Hierbei wird der anisotrope Anteil der Wechselwirkung, also $V(r) = \epsilon[\phi_1(r) + \xi\phi_A(r)] \approx \epsilon\phi_1(r)$ auf der Seite der flüssigen Phase vernachlässigt, hingegen für die auftretenden festen Phasen berücksichtigt. Auch diese zunächst recht grobe und scheinbar inkonsistente Näherung wird leider erst in den folgenden Abschnitten gerechtfertigt (siehe Abschnitt 3.2): Es stellt sich dabei heraus, dass der Einfluss anisotroper Potenziale auf effektive Paarkorrelationsfunktionen stets hinreichend gering ist, falls die Flüssigkeit selbst *schwach anisotrop* ist. Ist also ξ klein, so kann durchaus die hier eingeführte Näherung zur Bestimmung der Fest-Flüssig-Grenze Verwendung finden.

2.3.3. Systeme mit gewöhnlich-dipolartiger Wechselwirkung

Nach diesem kurzen Einschub ist es sinnvoll, nochmals einige Eigenschaften zu rekapitulieren: Bei *gewöhnlichen* induzierten Dipolen ziehen sich Teilchen an, die auf einer gemeinsamen Geraden parallel zur z-Achse liegen. Mit zunehmenden Winkel θ - dieser wird durch die Verbindungslinie der Teilchen und die z-Achse eingeschlossen, geht diese attraktive Wechselwirkung in einen repulsiven Beitrag über. Dieser Fall wird in den hier verwendeten Modellen durch $\xi \geq 0$ beschrieben. Ein solcher Typ einer anisotroper Wechselwirkung schlägt sich natürlich auch in den Phasendiagrammen nieder. Die Diagramme wurden mit den beiden zuvor beschriebenen Methoden, nämlich der Bogoliubov-Variation und der Approximation der Fest-Flüssig-Grenze, bestimmt [14].

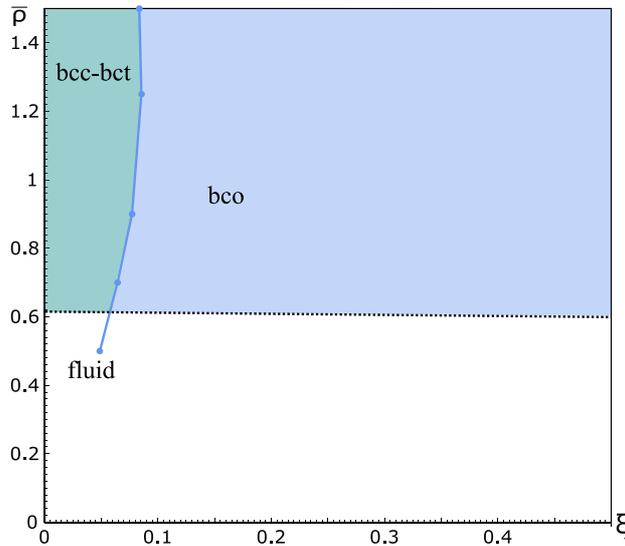


Abbildung 2.4.: Darstellung des Phasendiagramm für das Regime weicher Wechselwirkungen in der $(\bar{\rho}, \xi)$ -Darstellung (berechnet für $\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 25$, $\tau = 2.74$). Die gepunktete Linie gibt den erwarteten Fest-Flüssig-Übergang an, die Schattierungen dienen lediglich als Orientierungshilfen.

2.3.3.1. Weiches Regime

Das Phasendiagramm für das Regime weicher Wechselwirkungen weist die bei Weitem einfachste Topologie auf (Abb. 2.4). Der Grundzustand ($\xi = 0$) ist durch eine bcc-Gitterstruktur gekennzeichnet. Dies ist wenig überraschend, da diese Grundstruktur für weiche, repulsive Yukawa bereits mehrfach vorhergesagt wurde [114, 40]. Nun führen bereits selbst schwache externe Felder – hier repräsentiert durch den Anisotropie-Parameter ξ – dazu, dass die bcc-Struktur stetig zu bct-Strukturen mit zunehmender Anisotropie deformiert wird. Für höhere Werte von ξ – also in Anbetracht von stärkeren externen Feldern – ist eine bco-Struktur zu beobachten. Zwischen der bct- und der bco-Phase findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt. Diese beiden festen Phasen werden zu geringeren Dichten hin durch eine flüssige Phase begrenzt; es existiert somit ein bct-bco-flüssig-Tripelpunkt. Weitere Strukturen, zum Beispiel hcp-Gitter, sind nicht zu finden.

Insbesondere während der bco-Phase erfolgt die Deformation der Gitterstruktur (in Abhängigkeit von ξ) sehr sanft und erwartungsgemäß innerhalb der Phasen stetig. Diese Entwicklung ist in Abb. 2.5 für $\bar{\rho} = 0.7$ dargestellt. Sowohl \mathcal{Y} als auch \mathcal{Z} sind am bct-bco-

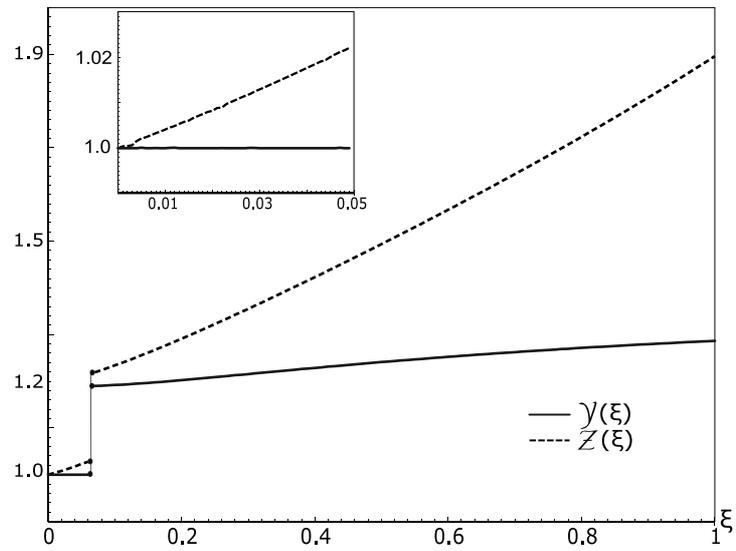


Abbildung 2.5.: Die Variationsparameter \mathcal{Y} und \mathcal{Z} für das weiche Wechselwirkungs-Regime ($\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 25$, $\tau = 2.74$, siehe Abb. 2.4), hier bei $\bar{\rho} = 0.7$. In der bct-Phase ist $\mathcal{Y} = 1$. In der bco Phase entwickeln sich sowohl \mathcal{Y} als auch \mathcal{Z} sanft und stetig. Das Inset zeigt die bct-Region im vergrößerten Maßstab ($0 \leq \xi \leq 0.05$). In der Nähe des bct-bco-Übergangs beträgt die Deformation rund 2.2 %.

Übergang unstetig. Dieser Phasenübergang erfolgt bereits bei $\xi = 6.4 \times 10^{-2}$. Kurz nach diesem Übergang liegt eine fcc*-Struktur vor, diese ist jedoch im mathematischen Sinne aber eine bco-Struktur. Mit zunehmendem ξ wird ein großer Wertebereich von \mathcal{Y} und \mathcal{Z} erreicht. Eine derartige "Fähigkeit" zur Deformation ist bei keinem weiteren Regime der Wechselwirkung zu finden.

2.3.3.2. Mittleres Regime

Das Phasendiagramm des mittleren Wechselwirkungs-Regimes unterscheidet sich wesentlich vom weichen Regime. Berechnet wurde das Diagramm für $\kappa = 7$ und $\bar{\epsilon} = 25$ (siehe Abb. 2.6). Wie zu erwarten, wird bei $\xi = 0$ die fcc-Gitterstruktur bevorzugt. In der Bogoliubov-Variation entspricht dieser Struktur entweder ein Minimum bei $(\mathcal{Y}, \mathcal{Z}) = (1, \sqrt{2})$ oder bei $(\mathcal{Y}, \mathcal{Z}) = (1, \sqrt{2})$. Jedes Paar $(\mathcal{Y}, \mathcal{Z})$ repräsentiert eine Gitterstruktur mit bct-Symmetrie, die wiederum isomorph (unter Rotationen) zu einer fcc-Struktur ist. Tatsächlich spielen beide Minima in der folgenden Diskussion eine entscheidende Rolle.

Phasenübergänge erster Ordnung

Für schwache bis mittlere Werte von ξ ist eine ausgeprägte hcp-Phase vorhanden; diese begrenzt die fcc*-Phase. Betrachtet man die Symmetrie der fcc-Phase und der hcp-Phase, so liegt hier offensichtlich ein Phasenübergang erster Ordnung vor. Beide Strukturen werden geringfügig deformiert, jedoch sind diese Deformationen im praktischen Sinne, also beispielsweise im Kontext experimenteller Beobachtungen, vernachlässigbar klein ($\leq 1.8\%$ für fcc* und $\leq 4.3\%$ für hcp*). Das Auftreten einer fcc*-Phase bei kleinem ξ und von anisotropen bco/bct-Phasen bei größeren Werten von ξ kann somit alleine durch Betrachtungen der freien Energie erklärt werden. Etwas vereinfachend wiedergegeben ist die fcc*-Phase mit dem einen Minimum unseres vergrößernden Modells aus Abschnitt 2.3 (siehe auch Abb. 2.3) zu identifizieren, und bco/bct ist daher als das andere Minimum betrachten. Zwischen beiden Minima findet ein Übergang (in Abhängigkeit von ξ) statt. Jedoch entspricht keine der beiden Strukturen am Übergang zwischen den Minima dem tatsächlichen Minimum der freien Energie des Systems, welches dort eine hcp-Struktur einnimmt. Die hcp*-Struktur spricht jedoch deutlich schlechter auf die zunehmende Anisotropie (gegeben durch zunehmende Werte von ξ) der Wechselwirkung an, sodass für nochmals größere Werte von ξ tatsächlich wieder bco/bct-Phasen zum Vorschein kommen. Der Übergang zwischen fcc und bco/bct ist durch die hcp*-Phase regelrecht maskiert worden. Dies be-

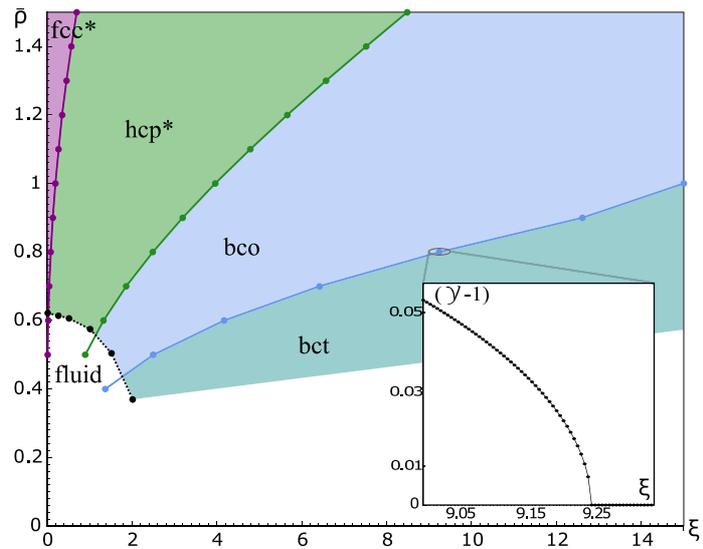


Abbildung 2.6.: Phasendiagramm in der $(\bar{\rho}, \xi)$ -Darstellung für das mittlere Regime (bei $\kappa = 7$, $\bar{\epsilon} = 25$, $\tau = 2.74$). Die anisotrope Reichweite ist Dieses Regime ist durch eine Sequenz von Phasen gekennzeichnet, einschließlich einer fcc*-Phase, einer ausgeprägten hcp*-Phase sowie bco- und bct-Phasen. Zwischen den beiden zuletzt genannten wird ein Phasenübergang zweiter Ordnung erwartet. Mindestens zwei Fest-Fest-Flüssig-Tripelpunkte sind festzustellen, nämlich bei $(\bar{\rho}, \xi) \approx (0.43, 1.6)$ und $(\bar{\rho}, \xi) \approx (0.55, 1.0)$. Das Inset zeigt die Abhängigkeit des Ordnungsparameters $(\mathcal{Y} - 1)$ von ξ in der Nähe des bco-bct-Übergangs.

deutet, in anderen Worten ausgedrückt, dass der Übergang zwischen fcc und bco/bct durch die hcp-Phase vermittelt wird.

Für geringere Dichten liegt wiederum eine flüssige Phase vor. Daher sind zumindest zwei Fest-Fest-Flüssig-Tripelpunkte zu finden. Ein fcc-hcp-Flüssig-Tripelpunkt ergibt sich zwar rechnerisch, ist im experimentellen Sinne ist dieser kaum nachweisbar (Abb. 2.6).

Kritische Phasenübergänge

Die bisher betrachteten Phasenübergänge des mittleren Regimes können bereits durch Betrachtung der Symmetrie als Übergänge erster Ordnung identifiziert werden. Der Übergang zwischen bco und bct erlaubt hingegen auch einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Da der Parameter \mathcal{Y} in der bct-Phase stets gleich eins ist und obendrein $\mathcal{Y} > 1$ in der bco-Phase gilt, bietet es sich an den Ausdruck $\mathcal{Y} - 1$ als Ordnungsparameter einzuführen. Ein typischer Verlauf dieses Ordnungsparmeters ist im Inset von Abb. 2.6 dargestellt. Das Verhältnis $\tau = 1 - \xi/\xi_{cr}$ spielt dabei die Rolle einer reduzierten "Temperatur". Hierbei ist die kritische "Temperatur" ξ_{cr} bereits durch die bco-bct-Phasengrenze festgelegt.

Da der hier verwendete Ansatz einer einfachen "Mean-Field"-Theorie entspricht, erwartet man für die Ordnungsparameter, die sich für $\tau > 0$ aus der spezifischen Wärme und den Skalengesetzen

$$C(\tau) = -\xi \left. \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial \xi^2} \right|_{\xi \rightarrow \xi_{cr}} \propto \tau^{\alpha_{cr}}, \quad \mathcal{Y} - 1 \propto \tau^{\beta_{cr}}. \quad (2.24)$$

ergeben die Werte $\alpha_{cr} = 0$ sowie $\beta_{cr} = \frac{1}{2}$. Die numerische Auswertung dieser Werte liefert gerade die Vorhersagen der "Mean-Field"-Theorie; die Werte wurden für verschiedene Punkte der bco-bct-Linie bestimmt und bestätigt. Dennoch sollte man hierzu anmerken, dass eine derartige Untersuchung weder bestätigen kann, dass tatsächlich ein kritischer Phasenübergang vorliegt, noch ist es möglich, die Universalitätsklasse des Übergangs vorherzusagen. Dennoch ist der bco-bct-Übergang ein aussichtsreicher Kandidat für eine experimentell beobachtbare Lambda-Linie.

2.3.3.3. Hartes Regime

Das Phasendiagramm des harten Regimes wurde für $\kappa = 15$ und $\kappa = 35$ bestimmt (wie zuvor wurde $\bar{\epsilon} = 25$ gewählt, siehe Abb. 2.7). Das harte Regime lässt sich am einfach-

ten im direkten Vergleich zum mittleren Regime charakterisieren. Denn im Vergleich zum mittleren Regime verschwindet die fcc*-Phase beinahe und kann nur noch für kleine Werte des anisotropen Parameters ξ vorgefunden werden (beispielsweise für $\xi \lesssim 4 \times 10^{-3}$ bei $\kappa = 35$).

In der gleichen Weise ist eine deutlich geschrumpfte bco-Phase charakteristisch für das Regime harter Wechselwirkungen. Insbesondere ist die bco-Phase, oder genauer, ihr Vorkommen im Phasendiagramm, abhängig von der Härte des sphärisch-symmetrischen Kerns. Ist dieser härter, so schrumpft die bco-Phase deutlich. Die Topologie des Diagramms bleibt dabei zunächst unverändert. Für extrem hohe Werte von κ (beispielsweise $\kappa = 35$) – hier wird also ein Hardcore-Potenzial mithilfe des Yukawa-Potenzials approximiert – schrumpft die bco-Phase schließlich zu einer Linse zusammen. Der bct-bco-Übergang wird dabei teilweise durch die hcp*-Phase überlagert. Dies führt wiederum zu einem neuen Tripelpunkt, der ausschließlich von den festen Phasen hcp, bco und bct gebildet wird (für $\kappa = 35$ (Abb. 2.7 b) liegt dieser bei $(\bar{\rho}, \xi) = (1.06, 9.82)$).

Es ist anzunehmen, dass für nochmals härtere Potenziale (oder auch echte Hardcore-Potenziale) diese "bco-Linse" gänzlich eliminiert wird. Diese Region von κ -Werten ist für Berechnungen basierend auf Bogoliubov-Methode jedoch nicht zugänglich, denn es treten numerische Schwierigkeiten auf.

2.3.3.4. Direkte Bestimmung der Einstein-Frequenzen

Die Bestimmung der Phasendiagramme basierte auf der Annahme, die Einstein-Frequenzen seien weitgehend isotrop, auch wenn die Wechselwirkung selbst anisotrop ist - unter dieser Voraussetzung wurde hierzu die Bogoliubov-Variation für anisotrope Systeme entwickelt. Nun sind die Gitterstrukturen, welche aus diesem Ansatz resultieren, bekannt und es ist daher möglich, *a-posteriori* diese Vermutung zu überprüfen. Denn bei vorgegebener Gitterstruktur ist es durchaus praktikabel die Einstein-Frequenzen direkt mit Hilfe von Gittersummen zu berechnen [70, 67].

Die potenzielle Energie $W(\mathbf{t})$ eines (Probe-)Teilchens als Funktion der Auslenkung \mathbf{t} (vom Gitterplatz) ist

$$W(\mathbf{t}) = \epsilon \sum_{i \neq 0} \phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{t}|), \quad (2.25)$$

$$|\mathbf{x}_i - \mathbf{t}|^2 = x_i^2 + t^2 - 2x_i t \cos \chi_i.$$

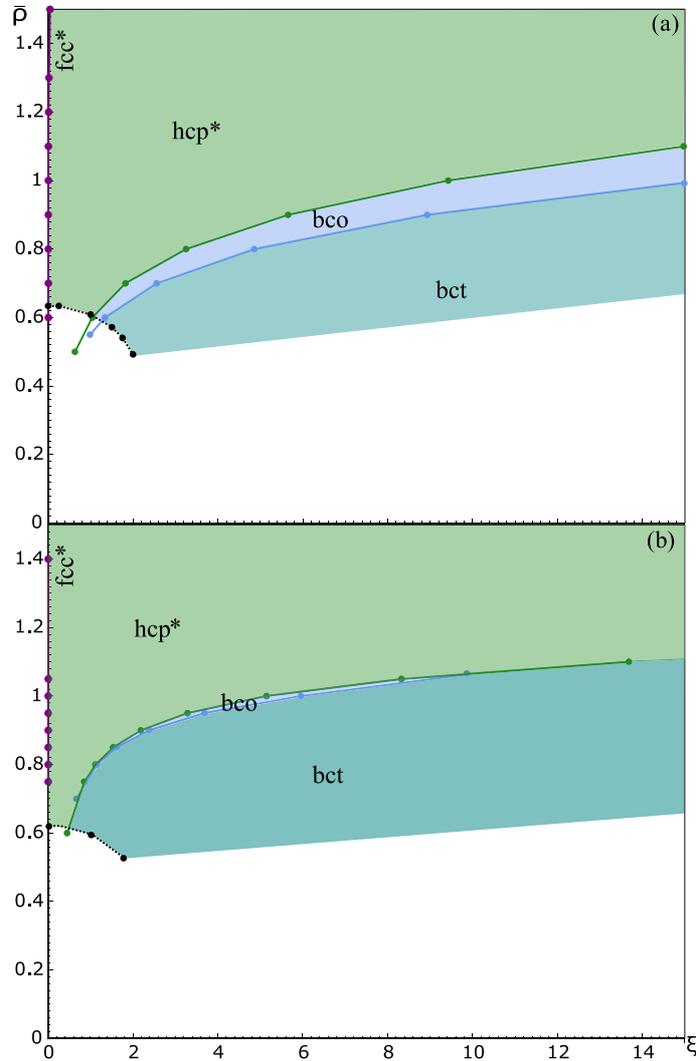


Abbildung 2.7.: Phasendiagramm des Regimes harter Wechselwirkungen, berechnet für $\kappa = 15$ (a) und $\kappa = 35$ (b) (weitere Parameter $\tau = 2.74$, $\bar{\epsilon} = 25$). Die fcc*-Phase (dargestellt durch die violetten Punkte auf der linken Seite) verschwindet im Vergleich zum mittleren Regime beinahe vollständig. Zudem wird die bco-Phase zunehmend durch die hcp* und bct-Phasen eingegrenzt, so dass diese in (b) zu einer kleinen Linse schrumpft - ein neuer Tripelpunkt ist hier bei $(\bar{\rho}, \xi) = (1.06, 9.82)$ zu finden.

Die Summe erstreckt sich dabei über alle Gitterplätze mit Ausnahme der Position des Testteilchens selbst; $\cos \chi_i = \cos \theta \cos \theta_i + \sin \theta \sin \theta_i \cos(\varphi - \varphi_i)$ ist der Winkel, welcher von der Auslenkung $\mathbf{t} = \{t, \theta, \varphi\}$ und dem Ortsvektor der Gitterposition $x_i = \{x_i, \theta_i, \varphi_i\}$ eingeschlossen wird (Angabe in Polarkoordinaten). So ist die Einstein-Frequenz für eine beliebige Richtung durch zweite Ableitung der Gittersumme über die potenziellen Energien festgelegt, $m\Omega^2 = \left. \frac{d^2W}{dt^2} \right|_{\mathbf{t} \rightarrow 0}$. In Analogie zur Zerlegung des binären Potenzials ist es möglich, isotrope und anisotrope Beiträge zur Einstein-Frequenz zu trennen, $m\Omega^2 = \epsilon(\omega_I^2 + \xi\omega_A^2)$; die jeweiligen Beiträge sind

$$\begin{aligned}\omega_I^2(\theta, \varphi) &= 2 \sum_{i \neq 0} \frac{e^{\kappa(1-x_i)}}{x_i^3} \left[\frac{1}{2} x_i^2 \kappa^2 \cos^2 \chi_i + (1 + x_i \kappa) P_2(\cos \chi_i) \right], \\ \omega_A^2(\theta, \varphi) &= \frac{2}{R^2} \sum_{i \neq 0} e^{-x_i^2/R^2} \left(2 \frac{x_i^2}{R^2} \cos^2 \chi_i - 1 \right) P_2(\cos \chi_i).\end{aligned}\quad (2.26)$$

Die winkelabhängige Dispersion von Ω^2 ist definiert als

$$S_{\Omega^2} = \sqrt{\frac{\langle \Omega^4 \rangle_{\theta, \varphi}}{\langle \Omega^2 \rangle_{\theta, \varphi}^2} - 1}, \quad (2.27)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{\theta, \varphi}$ eine Mittelung dieses Ausdrucks über die Winkel anzeigt. Für einige exemplarische Dichten wird diese Größe in Abb. 2.8 gezeigt, die relative Abweichung beträgt dabei höchstens $\approx 4\%$. Bedenkt man nun, dass die freie Energie in der Umgebung des globalen Minimums nur wenig durch Änderungen in $\alpha \propto \Omega^2$ beeinflusst wird (eine Änderung von 4% in α verändert \tilde{f} in der Regel um weniger als 1%), so kann man die Annahme isotoper Einstein-Frequenzen im Variationsansatz als gerechtfertigt ansehen.

2.3.3.5. Vergleiche mit MC-Simulationen

Monte-Carlo-Simulationen sind eine bewährte Methode, die häufig zur Bestimmung des Phasendiagramms eines Systems herangezogen wird. Phasendiagramme von elektrorheologischen Systemen wurden so beispielsweise von Hynninen und Dijkstra [48, 49] bestimmt. Ihre Simulationen (MC-Simulation mit Ewald-Summation über 256 Teilchen, periodische Randbedingungen, NVT-Ensemble) umfassten die Regime der mittleren und harten Wechselwirkungen. Der isotrope Anteil wurde dabei durch ein repulsives Hardcore-Yukawa Po-

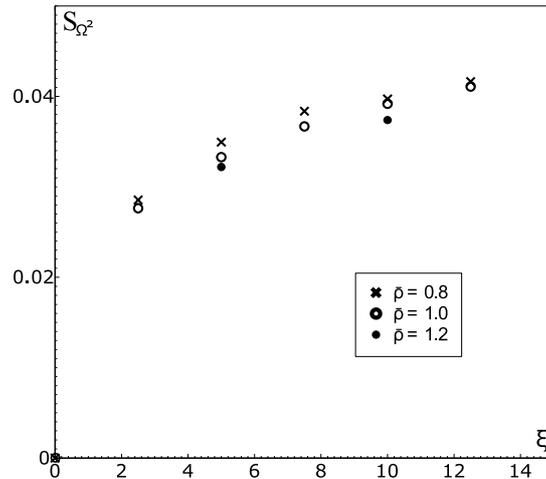


Abbildung 2.8.: Winkelabhängige Dispersion S_{Ω^2} wie in Gl. (2.27) definiert. Diese wurden für drei verschiedene Dichten (mittleres Regime, die “Härte” des isotropen Kerns beträgt $\kappa = 7$, $\bar{\epsilon} = 25$, $\tau = 2.74$) berechnet.

tenzial, also

$$\phi_I(x) = \begin{cases} \frac{1}{x} e^{-\kappa(x-1)}, & x \geq 1; \\ \infty, & x < 1, \end{cases}$$

vorgegeben, die Parameter lauteten $\kappa = 10$ und $\bar{\epsilon} = 12.5$. Für dieses Potenzial, welches charakteristisch für Kolloid-Systeme (DLVO) ist, erwartet man ein hybrides Verhalten: Für niedrige und mittlere Dichten sollte das Phasendiagramm dem mittleren Regime entsprechen. Hingegen ist der Hardcore-Anteil des Potenzials bei höheren Dichten nicht mehr zu vernachlässigen, sodass dieser Teil des Phasendiagramms dem Regime harter Wechselwirkungen gleichen sollte. Genau dieses Verhalten wurde in den Simulationen beobachtet (siehe [49], Abb. 3); oberhalb von $\bar{\rho} = 0.9$ wird das für ein System aus Hardcore-Teilchen typische Verhalten dominant und ruft markante Phänomene wie die “bco-Linse” und eine ausgeprägte hcp-Phase hervor.

Für mittlere Dichten stimmen die Ergebnisse der Simulation und des Variationsansatzes überein, und dies sowohl in der Topologie des Diagramms als auch in der qualitativen Form. Quantitative Unterschiede lassen sich durch die GCM-Approximation und geringe Unterschiede in der Wahl der Parameter erklären.

Die Simulationen wurden auch für harte dipolare ER-Systeme von Hynninen und Dijkstra durchgeführt. Diese entsprechen dem Grenzfall $\kappa \rightarrow \infty$. Auch diese Ergebnisse stimmen in

Topologie und Form überein, mit denen des Variationsansatzes für sehr harte Kerne (z. B. $\kappa = 35$) überein, sofern man die winzige bco-Linse vernachlässigt.

2.3.4. Systeme mit negativ-dipolartiger Wechselwirkung

Die bisherigen Diskussionen beschäftigten sich mit Systemen, deren Eigenschaften auf der gewöhnlichen dipolaren Wechselwirkung beruhen. Dieser Abschnitt beschäftigt sich hingegen mit Systemen, deren binäre Wechselwirkung durch einen negativ-dipolaren Anteil gegeben ist – somit tauschen hier repulsive und attraktive Richtungen gerade die Plätze. Dies ist letztlich eine Erweiterung der bisherigen Phasendiagramme um negative Werte von ξ . An dieser Stelle ist es zweckmäßig nochmals auf die Möglichkeit hinzuweisen, dass die Möglichkeit besteht, derartige Potenziale in elektrorheologischen Plasmen zu erzeugen (dies wird durch Kompaneets *et al.* [73] beschrieben).

Die Bestimmung der Fest-Fest-Phasenübergänge mittels Bogoliubov-Variation kann unverändert auf den Fall positive dipolare Wechselwirkungen übertragen werden. Ebenso wird die Fest-Flüssig-Grenze anhand einer sphärisch-symmetrischen Variante der Ornstein-Zernike-Gleichung bestimmt (siehe 2.3.2).

Im Unterschied zu gewöhnlichen dipolaren Wechselwirkungen sind hier nur zwei, aber zweifelsohne klar zu unterscheidende Regime zu finden. In Analogie zu den bisherigen Rechnungen liegt es nahe, auch diese als weiches und mittleres Regime zu bezeichnen.

2.3.4.1. Weiches Regime

Das weiche Regime wird in Abb. 2.9(a) ($\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 25$) dargestellt. Bereits die Topologie dieses Diagramms zeigt, dass es sich tatsächlich um eine natürliche Erweiterung des Phasendiagramms gewöhnlicher ER/MR-Systeme (zum Vergleich siehe Abb. 2.4) hin zu negativen Werten von ξ handelt: Die bcc-bct-Phase wird wie erwartet fortgesetzt, die Ausdehnung der Phase ist beinahe symmetrisch zu $\xi = 0$. Für größere Werte des anisotropen Parameters ist eine hcp*-Phase zu finden, der Übergang zwischen beiden Phasen ist erster Ordnung. Die festen Phasen werden wiederum durch eine flüssige Phase nach unten (hin zu niedrigeren Dichten) begrenzt, ein hcp*-bct-flüssig-Tripelpunkt ist bei $(\xi, \bar{\rho}) \approx (-0.06, 0.63)$ zu finden.

Die hcp*-Gitterstruktur (siehe auch Abb. 2.2) ist eine Schichtung von ebenen hexagonalen Gittern gemäß dem ABAB...-Muster, das heißt, die zweidimensionalen hexagonalen

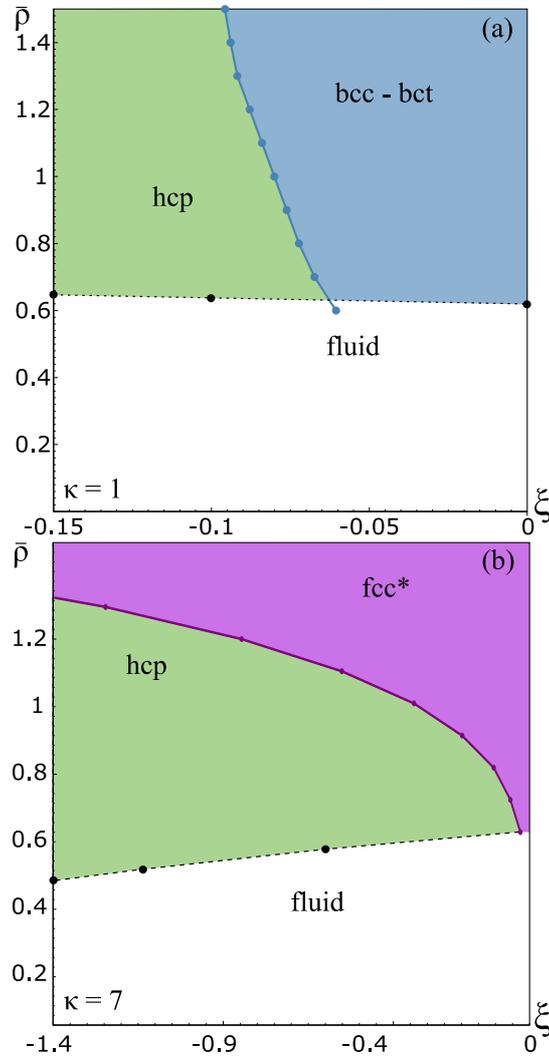


Abbildung 2.9.: Phasendiagramme des Regimes weicher Wechselwirkungen ($\kappa = 1$) und mittlerer Wechselwirkungen ($\kappa = 7$, $\tau = 2.74$, $\bar{\epsilon} = 25$) von positive dipolaren ER/MR- Systemen. Die Diagramme sind eine Erweiterung der gewöhnlichen ER/MR-Phasendiagramme hin zu negativen Werten von ξ .

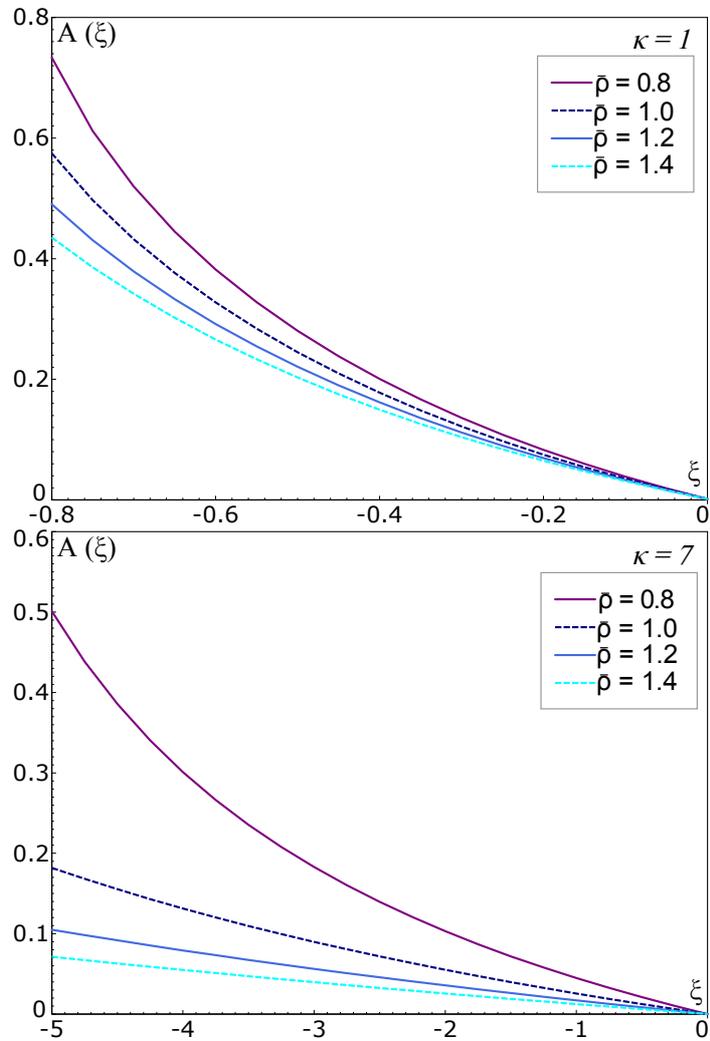


Abbildung 2.10.: Deformationszahlen $A(\xi)$ der hcp*-Strukturen berechnet für $\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 25$, $\tau = 2.74$, (obere Grafik) und $\kappa = 7$ (unten). Für kleine Werte von ξ sind einige dieser Strukturen nicht zugänglich, da sich diese jenseits des fcc-hcp-Übergangs befinden.

Gitter treten zueinander versetzt im festen Abstand a_{ld} und alternierenden Muster auf. Die Schichten der hcp*-Struktur sind hochgradig sensitiv auf den externen Parameter ξ . Jedoch sind – im Gegensatz zur gewöhnlichen hcp-Struktur – verschiedene Abstände a_{ld} zwischen den Gitterebenen möglich, die Größe der hexagonalen Basis a_{hex} ist bei gegebener Dichte $\bar{\rho}$ entsprechend anzupassen.

Die Bogoliubov-Variation bestimmt nicht nur die vorliegenden Phasen, sondern gibt auch die Deformation der Phase an. Anstatt die zwei abhängigen Parameter a_{ld} bzw. a_{hex} zu verwenden, ist es gängiger, die Kennzahl

$$A(\xi) = \frac{a_{ld}(\xi)}{a_{hex}(\xi)} \frac{a_{hex}(0)}{a_{ld}(0)} - 1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{a_{ld}(\xi)}{a_{hex}(\xi)} - 1 \quad (2.28)$$

einzuführen. Diese Kennzahl gibt das Verhältnis des Abstands der Gitterebenen zur Basis der hexagonalen Basis an. Daher kann diese Kennzahl auch zwischen verschiedenen Dichten verglichen werden. Die Werte von A für verschiedene Dichten sind in Abb. 2.10 dargestellt. Wie erwartet sind Strukturen geringer Dichte deutlich leichter zu deformieren, für höhere Werte von ξ sind die hexagonalen Gitterebenen deutlich voneinander getrennt.

2.3.4.2. Mittleres Regime

Die Diskussion des mittleren Regimes erfolgt analog zum weichen Regime. Auch dieses Phasendiagramm (Abb. 2.9) ist eine natürliche Fortsetzung hin zu negativen Werten von ξ , die fcc*-Phase wird um $\xi = 0$ fortgesetzt. Neben der fcc*-Struktur existiert nur noch eine weitere feste Phase, nämlich hcp*, die für höhere Werte von ξ vorzufinden ist. Diese wird wiederum durch eine flüssige Phase begrenzt.

Die Berechnung der Kennzahl $A(\xi)$ wird in gleicher Weise zum weichen Regime durchgeführt (Abb. 2.10, untere Darstellung). Im Wesentlichen ist hier eine zum weichen Regime sehr ähnliche Abhängigkeit der Kennzahl A von ξ und $\bar{\rho}$ erkennbar, gleichwohl ist die Deformierbarkeit insgesamt weniger ausgeprägt. Die Sensitivität gegenüber Änderungen in der Dichte $\bar{\rho}$ ist hingegen im mittleren Regime deutlicher zu sehen.

2.3.5. Ausblick auf mögliche technologische Anwendungen

Zum Abschluss dieses Abschnitts seien einige Spekulationen über mögliche technische Anwendungen erlaubt. Von den fünf exemplarisch vorgestellten Regimen der Wechselwirkung

haben drei Regime eine Phase mit bemerkenswert deformierbaren Kristallstrukturen: Im Falle gewöhnlicher dipolarer Wechselwirkungen ist dies die bco-Phase des weichen Wechselwirkungsregimes; im Fall negativ-dipolarer Systeme verfügen beide Regime gleichermaßen über eine deformierbare hcp*-Phase. Im ersten Fall kann also durch ein externes Feld eine bestimmte bco-Struktur vorgegeben werden. Die Idee derartige Strukturen auch für photonische Kristalle zu nutzen, ist dabei keineswegs neu [138], jedoch wurden hierfür bisher empirisch-heuristische Zugänge benutzt. Ganz anders im zweiten Fall, denn so wird durch das externe Feld der Abstand zwischen parallelen und quasi-zweidimensionalen hexagonalen Gittern vorgegeben. Derartige Strukturen sollten zum einen interessante optische Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel richtungsabhängige Reflexionen. Zudem ist die Erzeugung von quasi-zweidimensionalen Strukturen auch in zahlreichen Experimenten gefragt, nicht zuletzt in Kolloiden aus Quantum-Dots [99] oder zur Untersuchung von Plasmon-Surface-Kolloiden [86].

2.3.6. Adaption für elektrorheologische Plasmen

Die Ergebnisse in diesen Abschnitt wurden in einem Einheitensystem angegeben, welches stark abstrahierend ist und sich daher gleichermaßen für Kolloidsuspensionen und elektrorheologische Plasmen eignet. Anstelle der Parameter $\bar{\epsilon}$ und κ werden für komplexe Plasmen üblicherweise Parameter verwendet, die die Kopplung der Teilchen Γ_{pl} und die Abschirmungsparameter κ_{pl} in Bezug zum Wigner-Seitz-Radius $\Delta = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ setzen. Diese Parameter sind ihrerseits durch typische physikalische Größen des komplexen Plasmas, nämlich der mittleren Ladung der Staubteilchen Q , und der Debye-Abschirmlänge λ_D festgelegt, im Einzelnen $\Gamma_{\text{pl}} = Q^2/T\Delta$ bzw. $\kappa_{\text{pl}} = \Delta/\lambda_D$. Die Abbildung

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{pl}} &= \left(\frac{3}{4\pi\bar{\rho}}\right)^{1/3} \kappa, \\ \Gamma_{\text{pl}} &= \bar{\epsilon} \left(\frac{3}{4\pi\bar{\rho}}\right)^{-1/3} e^\kappa\end{aligned}$$

definiert den Übergang zwischen beiden Einheitensystemen.

In Experimenten mit komplexen Plasmen werden typischerweise Bedingungen vorgefunden, die Wechselwirkungen zwischen $1 \lesssim \kappa_{\text{pl}} \lesssim 6$ zulassen. Diese stimmen mit den Werten des Regimes weicher und mittlerer Wechselwirkungen überein. Insofern ist der Schluss zulässig, dass zumindest die beiden charakteristischen Phasendiagramme dieser Regime in

Experimenten beobachtbar sind.

Das Phasendiagramm von Plasma-Kristallen mit *isotroper* Debye-Hückel-Wechselwirkung wurde mehrfach mithilfe der Molekulardynamik und Monte Carlo-Simulationen untersucht [116, 26, 40, 114]. Jedes dieser Diagramme enthält einen Schmelzpunkt für $\xi = 0$. Somit sind diese Schmelzpunkte ein Anhaltspunkt die Genauigkeit der hier durchgeführten Rechnungen zu überprüfen. Im festen Zustand ist für isotrope repulsive Yukawa-Systeme nur ein Phasenübergang bekannt, nämlich der Übergang von bcc- zu fcc-Gitterstrukturen. Die Abweichung zwischen diesen Simulationen und den hier durchgeführten Berechnungen beträgt bezüglich des zuletzt genannten bcc-fcc-Übergangs weniger als $\lesssim 6\%$. Die Genauigkeit der Schmelzlinie ist von Regime zu Regime verschieden: Für das Regime der weichen Wechselwirkung (vgl. Abb. 2.4, dies entspricht $\Gamma_{\text{pl}} = 93$ und $\kappa_{\text{pl}} = 0.7$) stimmen die Vorhersagen auf rund $\approx 1\%$ überein. Indessen sind Abweichungen von bis zu $\approx 13\%$ für das mittlere Wechselwirkungs-Regime festzustellen (vgl. Abb. 2.6, $\Gamma_{\text{pl}} = 3.7 \times 10^4$ und $\kappa_{\text{pl}} = 5.14$). Die Schmelzkurve des harten Regimes kann noch nicht direkt mit Simulationen verglichen werden, da jenseits von κ_{pl} keine Simulations-Ergebnisse vorliegen. Nichtsdestoweniger ist ein Vergleich mit der analytischen Extrapolation [29] möglich und ergibt eine Abweichung von rund $\approx 10\%$.

Hieraus kann man schließen, dass die Genauigkeit von direkten Computer-Simulationen durch den hier verwendeten Variationsansatz nicht erreicht werden kann. Die erreichte quantitative Qualität stellt (insbesondere für Fest-Fest-Phasenübergänge) dennoch eine ausreichende Basis für die Einordnung experimenteller Ergebnisse dar.

Für das Regime schwacher Wechselwirkungen (Abb. 2.4, $\kappa_{\text{pl}} = 0.7$) wird ein bcc-Grundzustand erwartet, der stetig in eine bct-Struktur für schwache ξ deformiert wird. Hierbei sollte man anmerken, dass diese bct-Struktur experimentell kaum von bcc-Strukturen zu unterscheiden ist (der Ordnungsparameter \mathcal{Z} liegt hierbei im Bereich einiger weniger Prozent). Im mittleren Regime verursachen bereits kleine Werte von ξ den Übergang vom fcc(*)-Grundzustand in eine ausgeprägte hcp-Phase, eine solche Phase wird auch in Experimenten mit komplexen Plasmen beobachtet [158].

3. Flüssige Phasen

Bereits der Begriff der “Elektrorheologie” weist auf die Bedeutung der *flüssigen* Phasen für elektro- und magnetorheologische Systeme hin. In der Einführung wurden bereits einige der Eigenschaften der flüssigen Phasen solcher Systeme erwähnt. In einem vereinfachten Sinne kann von der Existenz zweier verschiedenartiger flüssiger Phasen gesprochen werden. Die erste Phase gleicht im Verhalten den einfachen Flüssigkeiten. Indessen ist für hinreichend starke externe Felder eine zweite Phase zu beobachten, die einige Eigenschaften einer Flüssigkeit zeigt, jedoch durch eine langreichweitige anisotrope Ordnung der Teilchen in der Ausrichtung zueinander gekennzeichnet ist.

3.1. Zwei-Teilchen-Korrelationsfunktionen

Korrelationsfunktionen sind nicht nur ein Bindeglied zwischen Experiment, Simulation und Theorie; vielmehr sind Korrelationsfunktionen selbst ein entscheidender Baustein in der Entwicklung von theoretischen Modellen. Natürlich bildet auch hier die Ensemble-Theorie einen Auftakt zur Entwicklung der weiteren Begrifflichkeiten und Zusammenhänge. Für zahlreiche Gase und Flüssigkeiten lässt sich die Wechselwirkung in Form eines Hamiltonians¹

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_N(1, \dots, N) \quad (3.1)$$
$$V_N(1, \dots, N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N V(i, j) = \sum_{i < j} V(i, j)$$

beschreiben. Hierbei verwendet man die Annahme, die Wechselwirkung könne alleine durch *binäre* Potentiale beschrieben werden. Dessen ungeachtet existieren gleichwohl auch Systeme, in denen beispielsweise auch Dreikörper-Potentiale eine Rolle spielen – eine mathematische Beschreibung solcher Systeme ist jedoch äußerst mühsam und für die nachfolgenden

¹In der hier verwendeten Notation wird der Ortsvektor \mathbf{r}_i des i -ten Teilchens durch dessen Index angegeben (siehe Anhang).

3. Flüssige Phasen

Rechnungen nicht notwendig. Werden die Impulsvariablen in der Spur über das kanonische Ensemble für den Hamiltonian aus Gl. (3.1) ausintegriert [38, 127]

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dpdq e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} \int dq e^{-\beta V_N} \equiv \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} Q, \end{aligned}$$

so vereinfacht sich hierdurch auch das Ensemble-Mittel einer statistischen Observablen O ,

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \frac{1}{Z} \text{tr}(O) \\ &= \frac{1}{Q} \int dq e^{-\beta V_N(q)}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Einfache und nichtsdestoweniger nützliche Observablen sind die N-Teilchen-Korrelationen [41]. Hierzu gehört die Observable der Zwei-Teilchen-Korrelation

$$G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \equiv \mathcal{V}^2 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}''), \quad (3.3)$$

sowie das zugehörige Ensemble-Mittel

$$g_2(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = \mathcal{V}^2 \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'') \rangle = \frac{\mathcal{V}^2}{Q} \int dr(3, \dots, N) e^{-\beta V_N(\mathbf{r}', \mathbf{r}'', 3, \dots, N)}. \quad (3.4)$$

Diese Funktion bildet diejenige Wahrscheinlichkeitsdichte ab, ein Teilchen bei \mathbf{r}' und gleichzeitig ein zweites Teilchen bei \mathbf{r}'' vorzufinden. In dem üblicherweise verwendeten Konventionssystem wird die Korrelationsfunktion in Bezug zum Integrationsvolumen \mathcal{V} normiert. Verschwindet die Wechselwirkung zwischen den Teilchen ($V \equiv 0$, d. h. die Teilchen sind vollständig unkorreliert), so gilt in dieser Konvention gerade $g_2(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') = 1$. Ist das System außerdem homogen, und ist daher g_2 eine Funktion des Abstands der Teilchen 1 und 2, so spricht man oft nur von der Paarkorrelation $g(\mathbf{r})$.

Die höheren Korrelationsfunktionen erhält man durch analoge Definitionen, die n-Teilchen-Korrelation ist daher durch

$$g_n(\mathbf{r}^{(1)}, \dots, \mathbf{r}^{(n)}) = \mathcal{V}^n \left\langle \prod_{i=1}^n \delta(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \quad (3.5)$$

gegeben. Zwischen den verschiedenen n-Teilchen Korrelationsfunktionen besteht eine hier-

archische Beziehung, nämlich die BBGKY-Hierarchie (Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon) [66, 41]. Im Speziellen kann die Beziehung zwischen der Drei- und der Zwei-Teilchen-Korrelation dabei geradewegs aus den Definitionen der beiden Funktionen hergeleitet werden: Differenziert man die Zwei-Teilchen-Korrelation (aus Gl. (3.4)) nach der Position des ersten Teilchens, so erhält man

$$\begin{aligned}
 \partial_1 g_2(1, 2) &= -\beta \frac{\nu^2}{Q} \int dr(3, \dots, N) (\partial_1 V_N) e^{-\beta V_N} & (3.6) \\
 &= -\beta \frac{\nu^2}{Q} [\partial_1 V(1, 2)] \int dr(3, \dots, N) e^{-\beta V_N} \\
 &\quad -\beta \frac{\nu^2}{Q} \sum_{j=3}^N \int dr(3, \dots, N) \partial_1 V(1, j) e^{-\beta V_N} \\
 &= -\beta g_2(1, 2) (\partial_1 V(1, 2)) - \beta \frac{N-2}{\nu} \int d(3) g_3(1, 2, 3) \partial_1 V(1, 3), & (3.7)
 \end{aligned}$$

wobei die Ableitung $\partial_1 V_N = \partial_1 V(1, 2) + \sum_{j=3}^N \partial_1 V(1, j)$ im ersten Zwischenschritt eingesetzt wurde. Es ist offensichtlich möglich diese Gleichung auch als Kräfte-Gleichung zu interpretieren: Im Limes $N \rightarrow \infty$ und nach Division durch $\beta g_2(1, 2)$ erhält man

$$\frac{1}{\beta} \partial_1 \ln g_2(1, 2) = -\partial_1 V(1, 2) - \rho \int d(3) \frac{g_3(1, 2, 3)}{g_2(1, 2)} \partial_1 V(1, 3). \quad (3.8)$$

Offenkundigerweise sind die Ausdrücke, welche auf der rechten Seite der Gleichung stehen der Gradient beziehungsweise der gemittelte Gradient des binären Potentials. Entsprechend ist die linke Seite dieser Gleichung auch als Kraft zu interpretieren, nämlich ebenfalls gemäß der Definitionsgleichung $\bar{\mathbf{F}}_1 = -\partial_1 \bar{V}$. Der so definierte Ausdruck $\bar{V} = \frac{1}{\beta} \ln g_2(1, 2)$ hat demnach in dieser Gleichung die Funktion eines *effektiven* Potentials. Insofern ist die effektive Kraft, die zwischen zwei beliebigen Teilchen eines Vielteilchensystems wirkt aus zwei Komponenten aufgebaut. Dies ist zum einen die aus der direkte Kraft zwischen den Teilchen und zusätzlich ein indirekter Anteil, welcher durch die Wechselwirkung mit einem beliebigen dritten Teilchen vermittelt wird. Dieses Konzept – also die Unterteilung zwischen direkter und vermittelter Beeinflussung – wird im anschließenden Abschnitt auch die Ornstein-Zernike-Gleichung motivieren.

Eine thermodynamische Größe, beispielsweise die innere Energie U , die freie Energie oder der Druck eines Systems kann direkt aus den Korrelationsfunktionen berechnet werden.

3. Flüssige Phasen

Hierbei ist man üblicherweise an den sogenannten Exzess-Anteilen dieser Größen interessiert; also dem Anteil, welcher die Abweichung vom idealen System ohne Wechselwirkung widerspiegelt. Beispielsweise erhält man für die innere Energie $U = U_{\text{ideal}} + U_{\text{ex}}$ [104, 38]:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{ex}} &= \text{tr}\left(\sum_{i<j} V(i,j)\right) \\
 &= \frac{1}{Q} \sum_{i<j} \int d(1, \dots, N) V(i,j) e^{-\beta V_N} \\
 &= \frac{1}{Q} \frac{N(N-1)}{2} \int d(1,2) \underbrace{d(3, \dots, N) e^{-\beta V_N}}_{Qg_2(1,2)} V(1,2) \\
 &= \frac{N(N-1)}{2} \int d(1,2) V(1,2) g_2(1,2). \tag{3.9}
 \end{aligned}$$

Hierbei wurde benutzt, dass sich die Summe $\sum_{i<j} V(i,j)$ über $\frac{N(N-1)}{2}$ gleichartige Paarpotenziale erstreckt. Das entsprechende Analogon für die freie Exzess-Energie wurde bereits zur Berechnung der Fest-Flüssig-Phasenübergänge verwendet. Ausgehend von der Virialformel

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial \mathcal{V}} \right|_{T,N} = \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial \mathcal{V}} \right|_{T,N} \tag{3.10}$$

und unter Benutzung der in *isotropen* Systemen mit sphärisch-symmetrischen Potenzialen $V(i,j)$ geltenden Identität [104, 41]

$$\frac{\partial V_N}{\partial \mathcal{V}} = \frac{1}{3\mathcal{V}} \sum_{i<j} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} \tag{3.11}$$

erhält man hier:

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial \mathcal{V}} = \frac{\mathcal{V}}{N} - \frac{\beta}{3\mathcal{V}Q} \int d(1, \dots, N) \sum_{i<j} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} e^{-\beta V_N} \tag{3.12}$$

Auch hier erstreckt sich die Summe über $\frac{N(N-1)}{2}$ gleichartige Terme; daher erhält man für den Druck und im Limes $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned}
 p &= p_{\text{ideal}} + p_{\text{ex}} \\
 &= \rho/\beta - \frac{1}{6\mathcal{V}} \rho^2 \int d(1,2) g_2(1,2) r_{12} \frac{\partial V}{\partial r_{12}} \tag{3.13}
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird auch als *viriale* Zustandsgleichung bezeichnet. Mit der gleichen Herangehensweise im großkanonischen Ensemble lässt sich eine, auf der thermischen Kompressibilität $\kappa_T = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial p)|_T$ beruhenden, Zustandsgleichung

$$\beta^{-1} \left. \frac{\partial \rho}{\partial p} \right|_T = 1 + \rho \int d\mathbf{r} [g(\mathbf{r}) - 1] \quad (3.14)$$

für isotrope Systeme ableiten [149].

3.2. Ornstein-Zernike-Gleichung

3.2.1. Grundlagen

Die Idee, welche sich hinter der BBGKY-Hierarchie verbirgt, kann auch zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion herangezogen werden: Denn gemäß Gl. (3.8) kann die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen in einen direkten und einen indirekten Anteil zerlegt werden, sodass dies auch für die Korrelationsfunktion selbst gelten muss. Um unnötige Komplikationen bei konkreten Berechnungen zu vermeiden, sollte der Grenzwert des totalen Anteils der Korrelation im Unendlichen verschwinden; d. h., statt $g(1,2)$ wird die *totale Korrelationsfunktion* $h(1,2) = g(1,2) - 1$ eingeführt. Die aus Gl. (3.8) motivierte Ornstein-Zernike-Integralgleichung lautet demnach [106]

$$h(1,2) = c(1,2) + \rho \int d(3)c(1,3)h(3,2), \quad (3.15)$$

mit einer noch zu bestimmenden direkten Korrelationsfunktion $c(1,2)$. Die Bedeutung der verschiedenen Korrelationsfunktionen kann aus der BBGKY-Gleichung abgelesen werden: Setzt man folgende Entwicklung nach der Dichte [41, 9, 103],

$$\begin{aligned} g_2(1,2) &= \exp(-\beta V(1,2)) \sum_{k=0}^{\infty} A_k \rho^k, \\ g_3(1,2,3) &= \exp[-\beta(V(1,2) + V(1,3) + V(2,3))] \sum_{k=0}^{\infty} B_k \rho^k, \end{aligned} \quad (3.16)$$

in Gl. (3.7) ein, so erhält man für jede Potenz in der Dichte ρ eine Integralgleichung zur Bestimmung der Koeffizienten A_k und B_k . Jede der Gleichungen definiert so einen Schritt in der mayerschen Clusterentwicklung [38]. Für ρ^0 ist die Lösung trivial, für ρ^1 lautet die

Gleichung

$$\partial_1 A_1 = -\beta \int d(3) (\partial_1 V(1,3)) \exp[-\beta(V(1,3) + V(1,2))]. \quad (3.17)$$

Diese wird durch $A_1 = \int d(3) f(1,3) f(3,2)$ gelöst, dabei ist $f(i,j) = \exp[-\beta V(i,j)] - 1$ ist die Mayer-Funktion [103] des binären Potentials V . Es hat sich zudem bewährt, die Cluster-Entwicklung durch ungerichtete Graphen darzustellen. Auszuintegrierende Koordinaten werden durch schwarze Knoten, feste Koordinaten durch weiße Knoten und Mayer-Funktionen durch eine Kante des Graphen notiert [38, 41]. Somit ist die totale Korrelation nach Gl. (3.16) und mit obigem A_1 durch die Graphen

$$h(1,2) = \text{---}\circ\text{---}\circ\text{---} + \rho \left(\begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} + \begin{array}{c} \bullet \\ / \quad \backslash \\ \circ \quad \circ \end{array} \right) + \mathcal{O}(\rho^2) \quad (3.18)$$

gegeben. In dieser Entwicklung treten Graphen auf, die eine Faltungsstruktur aufweisen – also jene Graphen, die einen irreduziblen Knoten² besitzen – und folglich der Faltung in der Ornstein-Zernike-Gleichung zuzuordnen sind; alle anderen Graphen sind der direkten Korrelationsfunktion zuzurechnen. Ein Abgleich der Cluster-Entwicklung nach diesem Muster würde im Prinzip die Lösung der Ornstein-Zernike ergeben. Tatsächlich scheitert ein solches Programm bereits für einfache Wechselwirkungsmodelle. Statt dessen muss ein Schema gefunden werden, welches vernachlässigbare Kanten auswählt und die Ornstein-Zernike-Integralgleichung in eine geschlossene Form überführt.

3.2.2. Abschlussrelationen

Dieses Schema schlägt sich in der Abschlussrelation nieder, in der generischen Form lautet diese

$$g(1,2) = \exp[-\beta V(1,2) + c(1,2) - h(1,2) + B(1,2)]; \quad (3.19)$$

die Funktion $B(1,2)$ ist durch sämtliche Graphen in der Entwicklung Gl. (3.18) gegeben, die die Struktur eines Brückengraphen enthalten. Jedoch tritt ein solcher Graph erst in quadratischer Ordnung ($\mathcal{O}(\rho^2)$) auf, sodass die Näherung $B(1,2) \approx 0$ naheliegend ist. Dies führt zur HNC-Approximation [103]

$$g(1,2) = \exp[-\beta V(1,2) + c(1,2) - h(1,2)]. \quad (3.20)$$

²Also ein innerer und trennender Knoten, dem genau zwei Kanten zugeordnet sind.

Aus der HNC-Abschlussrelation selbst lassen sich weitere Abschlussrelationen durch einfache Näherungen gewinnen, dazu zählt die Percus-Yevick-Approximation [108],

$$g(1, 2) = \exp[-\beta V(1, 2)] (1 + h(1, 2) - c(1, 2)) \quad \text{für } |h - c| \ll 1, \quad (3.21)$$

sowie die "Random-Phase-Approximation" (RPA), welche durch die lineare Näherung

$$g(1, 2) = 1 - \beta V(1, 2) + h(1, 2) - c(1, 2) \quad (3.22)$$

festgelegt wird. Man sollte hierbei erwähnen, dass durch die Verwendung von Approximationen die thermodynamische Konsistenz gebrochen [41, 103] wird. Dies bedeutet, dass die aus der Paarkorrelation über verschiedene Routen vorhergesagten Eigenschaften geringfügige Abweichungen aufweisen können. Durch spezielle und meist aufwendigere Abschlussrelationen (unter anderem Rogers-Young-Relation [81] oder selbstkonsistente Methoden [125]) kann dieses Problem umschifft werden – in den folgenden Rechnungen wird auf die thermodynamische Konsistenz zugunsten besserer Berechenbarkeit verzichtet.

3.2.3. Mehrkomponentige Ornstein-Zernike-Gleichungen

Für homogene Systeme vereinfacht sich die Ornstein-Zernike-Gleichung (OZ) zu einer Integralgleichung in einer unabhängigen Variablen, also zu

$$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + \rho \int d\mathbf{r}' c(\mathbf{r}') h(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.23)$$

Wie so häufig, so kann auch hier die Faltung durch eine Fourier-Transformation in Produktform gebracht werden,

$$\hat{h}(\mathbf{k}) - \hat{c}(\mathbf{k}) = \rho \hat{c}(\mathbf{k}) \hat{h}(\mathbf{k}). \quad (3.24)$$

Bisher wurde hierzu weder angenommen, das System sei isotrop, noch wurden die wählbaren Potentiale der binären Wechselwirkung eingeschränkt.

In einer richtungweisenden Arbeit von Blum und Torruella [12], die im weiteren Verlauf von Fries und Patey [32] erweitert wurde, wird nun eine allgemeine Methode vorgestellt, wie die OZ-Gleichung auch für Systeme mit nicht sphärisch-symmetrischen Potenzialen gelöst werden kann. Jedoch wird weiterhin davon ausgegangen, das Gesamtsystem sei homogen und isotrop. Diese Methode, welche auf der Zerlegung aller auftretenden Funktionen und

3. Flüssige Phasen

Gleichungen in Wigner-Invarianten basiert, beschreibt erfolgreich das Verhalten gewöhnlicher dipolarer Flüssigkeiten (beispielsweise von Stockmayer-Flüssigkeiten), scheitert jedoch verständlicherweise an der Beschreibung von anisotropen Strukturen, wie den experimentell bereits beobachteten String-Flüssigkeiten.

Daher wird hier, im Gegensatz zu Blum und Torruella, auf die Annahme eines isotropen Systems verzichtet. Für die binäre Wechselwirkung der Form $V(\mathbf{r}) = \sum_l \phi_l(r) P_l(\cos \theta)$ ist es naheliegend auch sämtliche Korrelationsfunktionen in Legendrepolynome zu entwickeln,

$$g(\mathbf{r}) = \sum_l g_l(r) P_l(\cos \theta), \quad (3.25)$$

$$c(\mathbf{r}) = \sum_l c_l(r) P_l(\cos \theta), \quad h(\mathbf{r}) = \sum_l h_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (3.26)$$

Eine direkte Lösung von Gl. (3.23) gestaltet sich mit den Korrelationsfunktionen aus Gl. (3.26) denkbar schwierig; hingegen ist die Lösung der fouriertransformierten Gleichung ein gangbarer Weg, für welchen aber die Fourier-Hankel-Transformation (siehe Anhang A.1) notwendig ist. Dabei wird eine Funktion der Form $f(\mathbf{r}) = f(r) P_l(\cos \theta)$ gemäß der Gleichung

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(r) P_l(\cos \theta) = 4\pi i^l \hat{f}(k) P_l(\cos \alpha). \quad (3.27)$$

transformiert. Hierbei ist $\hat{f}(k)$ die soeben erwähnte Fourier-Hankel-Transformierte von $f(r)$ und α derjenige Winkel, welcher von \mathbf{k} und der z-Achse eingeschlossen wird.

Bekanntlich sind Legendrepolynome orthogonale Funktionen; hierdurch ergibt sich die Möglichkeit die OZ-Gleichung im Fourierraum als einfaches, aber unendliches, lineares Gleichungssystem aufzufassen. Es ist logisch die rechte Seite von Gl. (3.24) im Form einer Reihe

$$\hat{h}(\mathbf{k}) - \hat{c}(\mathbf{k}) = (4\pi)^2 \rho \sum_n d_n(k) P_n(\cos \alpha). \quad (3.28)$$

zu notieren. Die Koeffizienten dieser Reihe bestimmt man mit der gauntschen Formel

(Hilfsvariablen $x = \cos \alpha$),

$$\begin{aligned}
 d_n(k) &= \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 dx P_n(x) \sum_{l,l'} i^{l+l'} \hat{h}_l(k) \hat{c}_{l'}(k) P_l(x) P_{l'}(x) \\
 &\equiv (2n+1) \sum_{l,l'} \begin{pmatrix} l & l' & n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 i^{l+l'} \hat{h}_l(k) \hat{c}_{l'}(k). \quad (3.29)
 \end{aligned}$$

Die Summe auf der rechten Seite der Gleichung benutzt die wignerschen 3j-Symbole und beinhaltet nur jene Terme, die der Auswahlregel $|l - l'| \leq n \leq l + l'$ genügen. In dieser Entwicklung in Legendrepolynome werden nun ausschließlich gerade Terme bis einschließlich vierter Ordnung berücksichtigt. Dieses Abschneiden der Summe kann am einfachsten durch die "Random-Phase-Approximation" motiviert werden: Denn nach dieser Relation gilt $c(\mathbf{r}) = -\beta V(\mathbf{r})$, womit Potenziale des Typs aus Gl. (2.1) nur Komponenten k -ter Ordnung beeinflussen, bei welchen in der Entwicklung $\hat{V}(\mathbf{r}) = \sum_l \hat{\phi}_k(r) P_k$ ein nicht verschwindender Term $\hat{\phi}_k$ existiert. Für umfassendere Abschlussrelationen gilt dies im Allgemeinen nicht mehr, daher haben die folgenden Rechnungen approximativen Charakter. Aus den Termen mit $l = 0, 2, 4$ baut sich das Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
 \hat{h}_0 - \hat{c}_0 &= 4\pi\rho \left[\hat{h}_0 \hat{c}_0 + \frac{1}{5} \hat{h}_2 \hat{c}_2 + \frac{1}{9} \hat{h}_4 \hat{c}_4 \right], \\
 \hat{h}_2 - \hat{c}_2 &= 4\pi\rho \left[\hat{h}_2 \hat{c}_0 + \hat{h}_0 \hat{c}_2 - \frac{2}{7} \hat{h}_2 \hat{c}_2 + \frac{2}{7} (\hat{h}_4 \hat{c}_2 + \hat{h}_2 \hat{c}_4) - \frac{100}{693} \hat{h}_4 \hat{c}_4 \right], \\
 \hat{h}_4 - \hat{c}_4 &= 4\pi\rho \left[\hat{h}_4 \hat{c}_0 + \hat{h}_0 \hat{c}_4 + \frac{18}{35} \hat{h}_2 \hat{c}_2 - \frac{20}{77} (\hat{h}_4 \hat{c}_2 + \hat{h}_2 \hat{c}_4) + \frac{162}{1001} \hat{h}_4 \hat{c}_4 \right]
 \end{aligned} \quad (3.30)$$

auf, wobei das Argument k aller Funktionen zwecks einer bessere Lesbarkeit fallen gelassen wurde. Dieses Gleichungssystem kann nun als dreikomponentige Erweiterung des wohlbekannten OZ-Kernels angesehen werden.

3.2.4. HNC-Abschlussrelation

Im vorangegangenen Abschnitt wurde zwar die OZ-Gleichung in eine Form gebracht, die zur Lösung von anisotropen Problemen geeignet ist. Dabei wurde die korrespondierende Anpassung der Abschlussrelation ausgelassen. Dies wird nun nachgeholt, denn für die Berechnung der Korrelationsfunktionen wird stets eine passende Abschlussrelation benötigt. Auch weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass das Gesamtsystem homogen ist.

Folglich kann die Abschlussrelation die allgemeine Form

$$g(\mathbf{r}) = \exp[-\beta V(\mathbf{r}) + h(\mathbf{r}) - c(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r})].$$

Die Wahl der HNC-Abschlussrelation – dies kommt $B(\mathbf{r}) \equiv 0$ gleich – ist für Yukawa-Systeme naheliegend. Für die hier verwendete anisotrope Variante der OZ-Gleichung mit drei Komponenten gilt somit

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}) &= \sum_{l=0,2,4} g_l(r) P_l(\cos \theta) \\ &= \exp \left\{ \sum_l [-\beta \phi_l(r) + \gamma_l(r)] P_l(\cos \theta) \right\}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

wobei zur weiteren Vereinfachung $\gamma_l = h_l - c_l$ eingeführt wurde. Eine direkte Anwendung von Gl. (3.31) ist nicht angebracht, denn der Beitrag von $\propto \gamma_4$ im Exponenten führt nach der Integration über θ zu nicht weiter ausführbaren Ausdrücken. Insofern ist es sinnvoll, die Abschlussrelation bezüglich γ_4 zu linearisieren. Mit der Einführung von $W_l(r) \equiv -\beta \phi_l(r) + \gamma_l(r)$ lautet dieser linearisierte Ausdruck

$$g = (1 + \gamma_4 P_4) e^{W_0 P_0 + W_2 P_2}, \quad (3.32)$$

und berücksichtigt man, dass $g_l = \delta_{l0} + c_l + \gamma_l$ gilt, so erhält man aus Gl. (3.31)

$$\begin{aligned} c_l(r) &= \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 dx P_l(x) [1 + \gamma_4(r) P_4(x)] \times \\ &\quad \exp[W_0(r) + W_2(r) P_2(x)] - \gamma_l(r) - \delta_{l0}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Eine analytische Berechnung dieser Integrale resultiert in

$$\begin{aligned}
 c_0 &= \frac{1}{144} \frac{e^{W_0 - \frac{1}{2}W_2}}{W_2^{5/2}} \left\{ 30W_2^{1/2} e^{\frac{3}{2}W_2} (W_2 - 7)\gamma_4 + \sqrt{6\pi} [(24 + 9\gamma_4)W_2^2 + 30\gamma_4W_2 + 35\gamma_4] \right. \\
 &\quad \left. \operatorname{erfi}\sqrt{\frac{3}{2}W_2} \right\} - \gamma_0 - 1, \\
 c_2 &= \frac{5}{288} \frac{e^{W_0 - \frac{1}{2}W_2}}{W_2^{7/2}} \left\{ 6W_2^{1/2} e^{\frac{3}{2}W_2} [(24 + 14\gamma_4)W_2^2 - 50\gamma_4W_2 + 175\gamma_4] \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{6\pi} [(24 + 9\gamma_4)W_2^3 + (24 + 39\gamma_4)W_2^2 + 125\gamma_4W_2 + 175\gamma_4] \operatorname{erfi}\sqrt{\frac{3}{2}W_2} \right\} - \gamma_2, \\
 c_4 &= \frac{9}{10368} \frac{e^{W_0 - \frac{1}{2}W_2}}{W_2^{9/2}} \left\{ 30W_2^{1/2} e^{\frac{3}{2}W_2} [(72 + 99\gamma_4)W_2^3 - (504 + 843\gamma_4)W_2^2 \right. \\
 &\quad \left. + 2275W_2 - 8575] + \sqrt{6\pi} [(648 + 243\gamma_4)W_2^4 + (2160 + 1620\gamma_4)W_2^3 + \right. \\
 &\quad \left. (2520 + 9990\gamma_4)W_2^2 + 315000\gamma_4W_2 + 42875\gamma_4] \operatorname{erfi}\sqrt{\frac{3}{2}W_2} \right\} - \gamma_4. \quad (3.34)
 \end{aligned}$$

Offensichtlich tritt in diesen Abschlussrelationen jeweils eine hebbare Singularität für $W_2 = 0$ auf. Erfreulicherweise gilt für $W_2 \rightarrow 0$

$$\begin{aligned}
 c_0(r) &= e^{W_0} - \gamma_0 - 1 + \mathcal{O}(W_2^2), \\
 c_2(r) &= e^{W_0} (1 + \frac{2}{7}\gamma_4)W_2 - \gamma_2 + \mathcal{O}(W_2^2), \\
 c_4(r) &= e^{W_0} (1 + \frac{20}{77}W_2)\gamma_4 - \gamma_4 + \mathcal{O}(W_2^2),
 \end{aligned}$$

sodass diese Singularitäten keine physikalische Relevanz haben.

Die Linearisierung der Abschlussrelation in γ_4 hat in der Tat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Linearisierung, die üblicherweise zur Herleitung der Percus-Yevick-Abschlussrelation aus der HNC für gewöhnliche isotrope Flüssigkeiten benutzt wird. Jedoch wird hier nur die untergeordnete vierte Komponente entwickelt. Numerisch kann gezeigt werden, dass für die gewählten Potenziale und Parameterbereiche der nachfolgenden Rechnungen stets $\max|\gamma_4(r)| \leq 0.2$ gilt. Aus dieser Abweichung erhält man für den relativen Fehler dieser Approximation eine obere Schranke von ungefähr 1.8%.

3.2.5. Numerische Lösungsmethoden

Bis zu diesem Punkt wurde das physikalische Problem nur als Gleichungssystem formuliert, eine konkrete Lösung desselben steht aber noch aus. Ein weitverbreiteter Lösungsalgorithmus zur Lösung der "einkomponentigen" Variante der OZ-Gleichung mit vorgegebener Abschlussrelation basiert auf den Picard-Iterationen. Die Picard-Iteration wird üblicherweise in der Form einer direkten Iteration implementiert. Dazu wird die kontinuierliche Fouriertransformation durch eine diskrete Sinustransformation (DST) auf einer *endlichen* Punktmenge ersetzt [148]. Leider benötigt diese Methode eine vergleichsweise präzise Initialisierung von $\gamma_l(r)$; überdies treten numerische Instabilitäten auf. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Weiterentwicklung dieser Methode [102, 46, 62], jedoch ist keine dieser Erweiterungen in geeigneter Weise anzuwenden, sofern ein erweitertes OZ-Gleichungssystem in der Form von Gl. (3.30) vorliegt. Daher wird hier eine etwas aufwendigere Methode, die auf Gillan [35] und Labík, *et al.* [75] zurückgeht, verwendet, die die numerischen Instabilitäten unterdrückt.

Einige der numerischen Klippen können durch eine Reskalierung der auftretenden Korrelationsfunktionen umschifft werden. Die reskalierten Funktionen werden hierbei durch Großbuchstaben gekennzeichnet, zum Beispiel $\Gamma_\alpha(r) = r\gamma_\alpha(r)$ oder auch $C_\alpha(r) = rc_\alpha(r)$. Weitere Ausdrücke können in gleichartiger Weise gebildet werden.

Unabhängig von der Ausgestaltung des jeweiligen Algorithmus, geht der numerischen Lösung stets die Diskretisierung der Korrelationsfunktionen voraus. Dazu wird der betrachtete endliche Ausschnitt der Definitionsmenge einer Korrelationsfunktion in gleichgroße Zellen unterteilt. Im vorliegenden Fall haben die Zellen die Größe Δ_r im Ortsraum und Δ_k im Fourierraum. Jedem dieser Abschnitte ordnet man des Weiteren ein Element eines endlichen Vektors $\{f_j\}$ zu. Wie in der Numerik üblich, so soll dieser endliche Vektor auch hier als "Mesh" bezeichnet werden. Natürlicherweise existieren verschiedene mögliche Abbildungen zwischen einer Funktion $f(r)$ und der zugehörigen Darstellung als Mesh f_j . Im Folgenden wird jedoch ausschließlich die Approximation am Mittelpunkt der Zelle verwendet,

$$f_j = f(\Delta_r(j + \frac{1}{2})), \quad j \in \mathbb{N}.$$

Selbstverständlicherweise genügt es nicht, nur die Korrelationsfunktionen zu diskretisieren. Ebenso sind in einem zweiten Schritt auch die Fouriertransformationen (siehe hierzu Anhang A.1) zu diskretisieren. Die diskretisierte Sinus- bzw. Cosinustransformation ist im

verwendeten Diskretisierungsschema durch

$$\begin{aligned} \text{DST} [\{F_i\}]_j &= \sum_{i=0}^{n-1} F_i \sin \frac{\pi(i + \frac{1}{2})(j + \frac{1}{2})}{n} \equiv \sum_{i=0}^{n-1} F_i W_{ij}, \\ \text{DCT} [\{F_i\}]_j &= \sum_{i=0}^{n-1} F_i \cos \frac{\pi(i + \frac{1}{2})(j + \frac{1}{2})}{n} \equiv \sum_{i=0}^{n-1} F_i V_{ij}, \end{aligned}$$

gegeben. Für die Implementierung dieser Transformationen (üblicherweise bezeichnet als "DST-IV/DCT-IV") kann auf optimierte Algorithmen zurückgegriffen werden [33, 58, 105].

Die beschriebene Prozedur ermöglicht folglich auch eine Diskretisierung der Hankel-Fourier-Transformationen. Beispielsweise wird die Transformation der Komponente in nullter Ordnung durch den Ausdruck

$$\hat{F}_{0i} = \Delta_r \sum_{j=0}^{n-1} W_{ij} F_{0j}$$

beschrieben. Der analoge Ausdruck für die Komponente zweiter Ordnung lautet

$$\begin{aligned} \hat{F}_{2i} &= \frac{3}{(i + \frac{1}{2})^2 \Delta_k^2} \Delta_r \text{DST} \left[\left\{ \frac{F_{2j}}{(j + \frac{1}{2})^2 \Delta_r^2} \right\} \right]_i \\ &\quad - \frac{3}{(i + \frac{1}{2}) \Delta_k} \Delta_r \text{DCT} \left[\left\{ \frac{F_{2j}}{(j + \frac{1}{2}) \Delta_r} \right\} \right]_i - \Delta_r \text{DST} [\{F_{2j}\}]_i \\ &= \Delta_r \sum_{j=0}^{n-1} Q_{ij} F_{2j}, \end{aligned}$$

wobei auch das Nyquist-Theorem, $\Delta_r \Delta_k = \frac{\pi}{n}$, verwendet wurde. Gleichzeitig wurde die Transformationsmatrix,

$$Q_{ij} = \frac{3n^2 W_{ij}}{\pi^2 (i + \frac{1}{2})^2 (j + \frac{1}{2})^2} - \frac{3n V_{ij}}{\pi (i + \frac{1}{2}) (j + \frac{1}{2})} - W_{ij} \quad (3.35)$$

eingeführt. Für die vierte Komponente gelangt man zu

$$\hat{F}_{4i} = \Delta_r \sum_{j=0}^{n-1} U_{ij} F_{4j},$$

$$U_{ij} = \frac{105n^4 W_{ij}}{\pi^4 (i + \frac{1}{2})^4 (j + \frac{1}{2})^4} - \frac{105n^3 V_{ij}}{\pi^3 (i + \frac{1}{2})^3 (j + \frac{1}{2})^3} - \frac{45n^2 W_{ij}}{\pi^2 (i + \frac{1}{2})^2 (j + \frac{1}{2})^2} + \frac{10n V_{ij}}{\pi (i + \frac{1}{2}) (j + \frac{1}{2})}.$$

In den nachfolgenden Schritten wird vorwiegend die inverse Hankel-Fourier-Transformation verwendet. Diese erhält man geradewegs aus den direkten, soeben abgeleiteten Transformationen, in dem man Δ_r durch $\frac{2}{\pi} \Delta_k$ in den finalen Ausdrücken ersetzt.

Schließlich kann von nun an stets davon ausgegangen werden, dass sämtliche Funktionen und Größen bereits diskretisiert und reskaliert wurden. Die bereits eingeführte Notation, nach welcher reskalierte Ausdrücke durch Großbuchstaben gekennzeichnet werden, ist auch auf diskrete Größen zu übertragen; d. h. im folgenden repräsentiert $\Gamma_0 = \{\Gamma_{0i}\}$ den zu γ_0 entsprechenden und reskalierten Mesh.

Eine grundlegende Methode zur numerischen Lösung von Integralgleichungen ist, wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts erwähnt, die Picarditeration. Zwecks der Anschaulichkeit wird diese Methode hier nur am Beispiel der einkomponentigen OZ-Gleichung vorgeführt. Die geradlinige Erweiterung dieser Methode auf Gleichungen mit mehreren Komponenten ist möglich, geht jedoch mit einem Verlust der numerischen Stabilität einher. Die Picarditeration kann in fünf wesentliche Teilschritte zerlegt werden: Im *ersten* Teilschritt wird Γ_0 der bisher beste bekannte Wert zugewiesen. Dies kann das Ergebnis einer analytische Näherungslösung oder eines benachbarten thermodynamischen Zustandes, aber auch das Ergebnis der zuletzt durchgeführten Iteration sein. Im *zweiten* Teilschritt wird die Abschlussrelation $C_0 = F[\Gamma_0]$ für das vorgegebene Potenzial ausgewertet; als Ergebnis erhält man die reskalierte direkte und diskretisierte Korrelationsfunktion C_0 . Diese wird im *dritten* Schritt mithilfe einer Hankel-Fourier-Transformation in den Fourierraum überführt,

$$\hat{C}_{0i} = \Delta_r \sum_{j=1}^{n-1} W_{ij} C_{0j}.$$

Die Auswertung des reskalierten OZ-Kernels $(k - 4\pi\rho\hat{C}_0)\hat{\Gamma}_0 = 4\pi\rho\hat{C}_0^2$ für jedes Element

von \hat{C}_0 stellt den *vierten* Schritt dar, d. h., man erhält $\hat{\Gamma}_0$ durch

$$\hat{\Gamma}_{0i} = \frac{4\pi\rho\hat{C}_{0i}^2}{(i + \frac{1}{2})\Delta_k - 4\pi\rho\hat{C}_{0i}}$$

Im *fünften* und letzten Schritt wird $\hat{\Gamma}_0$ zurück in den direkten Raum transformiert.

$$\Gamma^{\text{next}} = \frac{2}{\pi}\Delta_k \sum_{j=1}^{n-1} W_{ij}\hat{\Gamma}_{0j} \quad (3.36)$$

Damit ist Γ^{next} das Ergebnis eines Iterationsschritts. Mit einem geeigneten Abbruchkriterium wird herkömmlicherweise an dieser Stelle geprüft, ob eine weitere Iteration durchzuführen ist. Dieses Abbruchkriterium wird beispielsweise durch eine Fehlerschranke

$$\|\Gamma_0 - \Gamma_0^{\text{next}}\| < \epsilon_{\text{total}}$$

implementiert.

3.2.5.1. Grundlagen der Methode von Gillan und Labík

Diese Methode setzt am Schwachpunkt der Picarditerationen an. Der Einfachheit halber wird das Prinzip der Methode zunächst am Beispiel der einkomponentigen OZ-Gleichung vorgestellt und erst im folgenden Abschnitt auf mehrere Komponenten erweitert. Im Gegensatz zu den in [75, 35] veröffentlichten Methoden werden hier bereits die Konventionen und Bezeichnungen dieser Arbeit verwendet. Der Grundgedanke, welcher hinter dieser Methode steht, lässt sich wie folgt beschreiben: Bei der Picard-Iteration verursachen vorrangig grobe und großräumig ausgedehnte Störungen die numerischen Instabilitäten. Kleine und daher lokalisierte Störungen der Korrelationsfunktionen tragen hingegen in merklich geringeren Umfang zu den Instabilitäten bei. Es ist daher angebracht, die feinen, und daher hochfrequenten, Störungen auch weiterhin mit der einfachen und numerisch schnellen Picard-Iteration zu behandeln. Abgesehen davon ist es sinnvoll, die groben niederfrequenten Störungen mit einem numerisch stabileren Verfahren zu behandeln.

Die Aufteilung eines beliebigen Meshes $F = \{F_i\}$ in grobe und feine Anteile der Störungen

ist im Fourierraum offensichtlich durch

$$F_{0i} = \frac{2\Delta_k}{\pi} \left(\underbrace{\sum_{j=0}^{M_{\text{cut}}-1} \hat{F}_{0j} W_{ij}}_{\text{"grob"}} + \underbrace{\sum_{j=M_{\text{cut}}}^{n-1} \hat{F}_{0j} W_{ij}}_{\text{"fein"}} \right) \quad (3.37)$$

gegeben. Der optimale Abschneideparameter M_{cut} ist dabei abhängig von der Wahl des verwendeten Meshes, aber auch vom Potenzial und der verwendeten Abschlussrelation sowie den exogenen Parametern.

Wie im Fall der Picarditeration, so wird auch hier $\Gamma = \{\Gamma_0\}$ anhand einer bekannten Näherung der Lösung initialisiert. Etwas vereinfachend dargestellt spaltet der Labík-Gillan Algorithmus die Picarditeration in zwei verschachtelte Iterationen auf. Die äußere Iteration arbeitet auf der gesamten Korrelationsfunktion, die innere Schleife liefert verbesserte Approximationen für die groben Anteile der Korrelationsfunktionen durch eine Newton-Raphson-Iteration. Die Newton-Raphson-Iteration (NR) ist eine weitverbreitete Methode, die eine sukzessive Annäherung an Nullstellen von nicht-linearen Funktionen liefert. In diesem Sinne sucht man eine Funktion R , dessen Nullstelle (also $R(\Gamma) = 0$) gerade die Lösung des OZ-Kernels liefert. Somit kann dann diese Nullstelle durch wiederholte Anwendung der NR-Iteration numerisch bestimmt werden. Ein solcher Schritt ist allgemein durch

$$\begin{aligned} J(\Gamma)\Delta\Gamma &= -R(\Gamma) \\ \Gamma^{\text{next}} &= \Gamma + \Delta\Gamma. \end{aligned}$$

Hier ist J die Jacobi-Matrix von R ausgewertet an der Stelle Γ . Soll die Newton-Raphson-Iteration mit der Methode von Picard verbunden werden, dann ist es leider nicht möglich die Berechnung der Jacobi-Matrix im direkten Raum durchzuführen – vielmehr benötigt der Algorithmus J und R in einer Form, die ausschließlich auf transformierten Größen (k -Raum) basiert.

3.2.5.2. Erweiterung auf mehrere Komponenten

Für eine kompakte Darstellung ist es dienlich, einen dreikomponentigen Vektor aus Matrizen einzuführen. Die Matrix-Komponenten sind Z_α sind Transformationsmatrizen der Hankel-

Fourier-Transformationen der nullten, zweiten und vierten Ordnung, d. h.

$$\mathcal{Z}_{0ij} = W_{ij}, \quad \mathcal{Z}_{2ij} = Q_{ij}, \quad \mathcal{Z}_{4ij} = U_{ij},$$

wodurch es möglich ist, die diskretisierten Hankel-Fourier-Transformationen der Ordnung α ihrerseits in der kürzeren Form

$$\alpha = 0, 2, 4 : \quad \hat{F}_{\alpha i} = \Delta_r \sum_{j=0}^{n-1} \mathcal{Z}_{\alpha ij} F_{\alpha j} \quad (3.38)$$

zu notieren.

Des Weiteren wird ein Cutoff-Parameter M_{cut} eingeführt, der die Trennung zwischen groben und feinen Komponenten festlegt,

$$F_{\alpha i} = \frac{2\Delta_k}{\pi} \left(\underbrace{\sum_{j=0}^{M_{\text{cut}}-1} \mathcal{Z}_{\alpha ij} \hat{F}_{\alpha j}}_{\text{"grob"}} + \underbrace{\sum_{j=M_{\text{cut}}}^{n-1} \mathcal{Z}_{\alpha ij} \hat{F}_{\alpha j}}_{\text{"fein"}} \right). \quad (3.39)$$

Der optimale Wert von M_{cut} hängt von den gewählten Mesh, dem Potenzial und der jeweiligen Abschlussrelation ab (hier wird M_{cut} zwischen 5 und 30 gewählt). Sinngemäß fasst man auch die reskalierten Korrelationsfunktionen, $\Gamma_{\alpha}(r) = r\gamma_{\alpha}(r)$ bzw. $C_{\alpha}(r) = rc_{\alpha}(r)$, zu dreikomponentigen Vektoren zusammen, also

$$\alpha = 0, 2, 4 : \quad \mathbf{\Gamma} = \{\Gamma_{\alpha}\}, \quad \mathbf{C} = \{C_{\alpha}\},$$

und in gleicher Weise für die korrespondierenden Fourier-Transformierten.

Der Gillan-Labík-Algorithmus wird durch die beste bisher bekannte Näherung der Lösung $\mathbf{\Gamma}$ initialisiert, beispielsweise aus einer Lösung der OZ-Gleichung für einen benachbarten thermodynamischen Zustand. Der Algorithmus selbst besteht aus zwei Iterationsschleifen (siehe auch Abb. 3.1): Die *äußere* Schleife steuert den Gesamtalgorithmus zur Berechnung von $\mathbf{\Gamma}$, die *innere* Schleife berechnet die groben Anteile anhand des NR-Algorithmus. Auch hier ist die (vektorwertige) Zielfunktion $\mathbf{\Gamma}$ so zu konstruieren (siehe hierzu Gl. 3.30), dass die Nullstellen der Zielfunktion $\mathbf{R}(\mathbf{\Gamma}) = 0$ mit reskalierten Nullstellen des OZ-Kernels über-

einstimmen. Jede Iteration resultiert in einer Änderung $\Delta\mathbf{\Gamma}$, die aus der (linearen) Gleichung

$$\mathbf{J}(\mathbf{\Gamma})\Delta\mathbf{\Gamma} = -\mathbf{R}(\mathbf{\Gamma}), \quad (3.40)$$

bestimmt wird. Dabei ist $\mathbf{J} = \partial\mathbf{R}/\partial\mathbf{\Gamma}$ die Jacobi-Matrix von \mathbf{R} ausgewertet bei $\mathbf{\Gamma}$. Demzufolge wird die nachfolgende Iteration nun an der Stelle $\mathbf{\Gamma} + \Delta\mathbf{\Gamma}$ wiederholt. Leider ist es, wie im einkomponentigen Fall, nicht möglich \mathbf{J} auf direktem Wege zu berechnen, falls die Picard- und NR-Iterationen miteinander zu kombinieren sind. Statt dessen ist es notwendig, \mathbf{J} und \mathbf{R} in fouriertransformierten Größen auszudrücken.

Zu diesem Zweck ist es zunächst angebracht, eine Taylor-Entwicklung der Abschlussrelation (HNC, siehe Gl. 3.34) durchzuführen. Drückt man die reskalierten Komponenten durch $C_\alpha = F_\alpha(\mathbf{\Gamma}, r)$ aus, so erhält man

$$C_\alpha(r) = C_\alpha^{(0)}(r) + \sum_\beta \frac{\partial F_\alpha(\mathbf{\Gamma}, r)}{\partial \Gamma_\beta} \left(\Gamma_\beta - \Gamma_\beta^{(0)} \right). \quad (3.41)$$

Selbstverständlicherweise wird hierbei um die aus der letzten Iteration bestimmte Referenz, $C_\alpha^{(0)}$, entwickelt. Auch diese Ausdrücke können gemäß dem verwendeten Schema diskretisiert werden,

$$C_{\alpha i} = C_{\alpha i}^{(0)} + \sum_\beta \Phi_{\alpha\beta i} \left(\Gamma_{\beta i} - \Gamma_{\beta i}^{(0)} \right). \quad (3.42)$$

Hieraus, sofern man die verallgemeinerte Form der Hankel-Fourier-Transformation aus Gl. (3.38) verwendet, leitet man den folgenden Ausdruck ab:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{\alpha i} &= \Delta_r \sum_{j=1}^{n-1} \mathcal{Z}_{\alpha ij} C_{\alpha j} \\ &= \hat{C}_{\alpha i}^{(0)} + \frac{2}{n} \sum_\beta \sum_{j=0}^{n-1} \Phi_{\alpha\beta j} \sum_{k=0}^{n-1} \mathcal{Z}_{\alpha ij} \mathcal{Z}_{\beta jk} \left(\hat{\Gamma}_{\beta k} - \hat{\Gamma}_{\beta k}^{(0)} \right) \\ &= \hat{C}_{\alpha i}^{(0)} + \sum_\beta \sum_{j=0}^{n-1} \mathcal{G}_{\alpha\beta ij} \left(\hat{\Gamma}_{\beta j} - \hat{\Gamma}_{\beta j}^{(0)} \right), \end{aligned} \quad (3.43)$$

Dabei wurde zugleich ein neunkomponentiger Vektor bestehend aus Matrizen eingeführt,

nämlich

$$\alpha, \beta = 0, 2, 4 : \quad \mathcal{G}_{\alpha\beta ij} = \frac{2}{n} \sum_{k=0}^{n-1} \Phi_{\alpha\beta k} \mathcal{Z}_{\alpha ik} \mathcal{Z}_{\beta kj}. \quad (3.44)$$

Zur Herleitung dieser Ausdrücke in Gl. (3.43) wurde $\Gamma_{\alpha i}$ durch die inverse Fourier-Hankel-Transformierte ersetzt.

Damit sind alle Bausteine, die für die Durchführung der NR-Iteration notwendig sind, vorhanden. Um die Zielfunktion \mathbf{R} zu bestimmen, wird der OZ-Kernel aus Gl. (3.30) nach γ_{α} aufgelöst und in die reskalierte Form, $\hat{\mathbf{\Gamma}} = 4\pi\rho\mathbf{S}(\hat{\mathbf{C}})$, gebracht. Dabei sind die Komponenten von \mathbf{S} Polynome in C_{α} . Der $3n$ -komponentige Vektor der (diskretisierten) Zielfunktion ist

$$\alpha = 0, 2, 4; \quad i = 0, \dots, n-1 : \quad \mathbf{R} = \{R_{\alpha i}\}, \quad (3.45)$$

seine Komponenten sind durch $R_{\alpha i} = \hat{\Gamma}_{\alpha i} - 4\pi\rho S_{\alpha}(\hat{\mathbf{C}}_i)$ gegeben. Hieraus ergeben sich die Elemente der Jacobi-Matrix \mathbf{J} ,

$$\frac{\partial R_{\alpha i}}{\partial \hat{\Gamma}_{\beta j}} = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} - 4\pi\rho \sum_{\gamma} \frac{\partial S_{\alpha}}{\partial \hat{\mathbf{C}}_{\gamma i}} \mathcal{G}_{\gamma\beta ij}, \quad (3.46)$$

mit dem Summationsindex γ .

Zusammenfassend ergeben sich hieraus folgende Teilschritte des Gillan-Labík-Algorithmus (siehe Abb. 3.1):

- Anfangs wird die äußere Schleife durch die bislang beste bekannte Näherungslösung des Vektors $\mathbf{\Gamma}$ initialisiert.
- Aus diesen (aktualisierten oder initialisierten) Wert für $\mathbf{\Gamma}$ werden nun die Vektorkomponenten der direkten Korrelationsfunktionen \mathbf{C} (siehe Gl. (3.42)) und der neunkomponentige Vektor aus Matrizen \mathcal{G} [Eq. (3.44)] neu berechnet.
- Anschließend wird eine diskrete Hankel-Fourier-Transformation über sämtliche Korrelationsfunktionen durchgeführt.
- Im folgenden Schritt werden die *groben* und *feinen* Anteile gemäß Gl. (3.39) aufgespalten: Die feinen Anteile werden nun mit gewöhnlichen Picard-Iterationen berechnet, die groben Anteile durchlaufen in der *inneren Schleife* NR-Iterationen.
- Im ersten Schritt der *inneren* Schleife wird $\hat{\mathbf{C}}$ entsprechend zu Gl. (3.43) entwickelt.

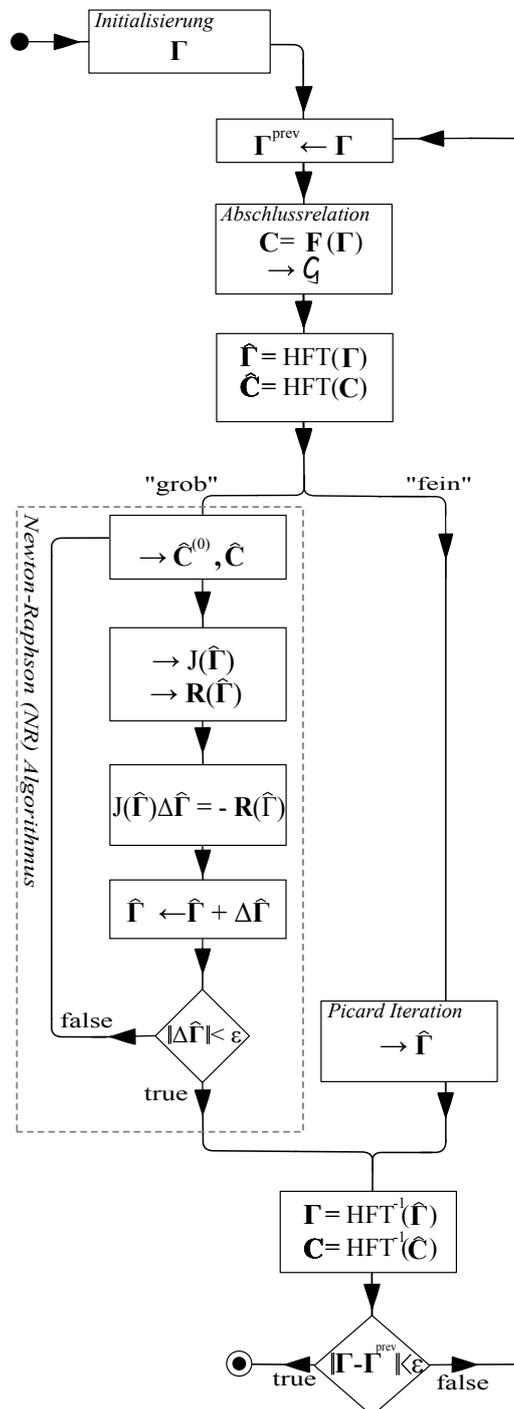


Abbildung 3.1.: Vereinfachtes Ablaufdiagramm des Gillan-Labík-Algorithmus. Ein Pfeil ' \leftarrow ' kennzeichnet die Auswertung eines Ausdrucks; entsprechend ist ' \rightarrow ' eine Zuweisung. Die Abkürzung "HFT" steht für eine komponentenweise durchgeführte Hankel-Fourier-Transformation.

- Nun wird die Zielfunktion \mathbf{R} [Eq. (3.45)] und die Jacobi-Matrix \mathbf{J} (siehe Gl. (3.46)) aktualisiert.
- Darauf hin wird die eigentliche NR-Iteration bewältigt, d. h., $\Delta\hat{\mathbf{\Gamma}}$ wird aus Gl. (3.40) ermittelt.
- Im finalen Schritt der *inneren* Schleife wird $\mathbf{\Gamma}$ aktualisiert, $\hat{\mathbf{\Gamma}} \leftarrow \hat{\mathbf{\Gamma}} + \Delta\hat{\mathbf{\Gamma}}$.
- Falls $\|\Delta\hat{\mathbf{\Gamma}}\| < \epsilon_{\text{NR}}$ gilt, so wird die Ausführung der *äußeren Schleife* fortgesetzt. Ansonsten wird die *innere Schleife* wiederholt.
- Die groben und feinen Anteile werden zur Fortführung der *äußeren Schleife* wieder kombiniert, ebenso werden nun sämtliche Komponenten zurück in den direkten Raum transformiert.
- Im letzten Schritt der *äußeren Schleife* wird die neue Approximation mit den letzten Ergebnis verglichen; gilt $\|\mathbf{\Gamma} - \mathbf{\Gamma}^{\text{prev}}\| < \epsilon_{\text{total}}$, so kann die Prozedur beendet werden. Andernfalls ist die *äußere Schleife* zu wiederholen.

Offensichtlich ist der Algorithmus in dieser Form kaum zur tatsächlichen Benutzung geeignet. Unter anderem fehlen in dieser vereinfachten Darstellung Mechanismen zur Fehlerbehandlung, insbesondere für den Fall einer mangelnder Konvergenz. Zudem ist die Frage, welche Werte für die Fehlerschranken ϵ_{total} und ϵ_{NR} zu wählen sind, noch nicht geklärt. Typischerweise sollte $\epsilon_{\text{NR}} \sim \frac{1}{10}\epsilon_{\text{total}}$ gewählt werden, hingegen ist die optimale Wahl von ϵ_{total} abhängig von den verwendeten Potenzialen sowie der Größe des Meshes (in dieser Arbeit wurde stets $\epsilon_{\text{total}} = 10^{-10}$ gesetzt).

3.3. Monte-Carlo-Simulationen als alternativer Zugang

Durch Monte-Carlo-Simulationen erhält man einen Zugang zu physikalisch relevanten Größen, der unabhängig von der verwendeten theoretischen Beschreibung ist. Andererseits kann die binäre Wechselwirkung zwischen den simulierten Teilchen vorgegeben werden und im Gegensatz zu tatsächlich durchgeführten Experimenten liegen alle grundlegenden Daten, beispielsweise Teilchenpositionen, uneingeschränkt und ohne messtechnisch bedingte Fehler vor. Folglich stellt die Monte-Carlo-Simulation (MC) eine einfache Gegenprobe zu theoretischen Rechnungen dar.

3.3.1. Grundlagen der MC-Simulation

Das grundlegende Ziel einer MC-Simulation besteht in der effizienten Bestimmung des Mittels einer Observablen O ,

$$\langle O \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma_i} O(\sigma_i) e^{-\beta H(\sigma_i)},$$

über alle möglichen Ensemble-Zustände σ_i . Eine effiziente Mittelung wird hierbei erreicht, in dem nicht über alle Zustände gemittelt wird, sondern nur über solche, deren Boltzmann-Wahrscheinlichkeit

$$P^{\text{eq}}(\sigma_i) \equiv \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\sigma_i)} \quad (3.47)$$

relevante Beiträge zum Ensemble-Mittel liefern kann. In einer MC-Simulation wird dies mithilfe einer Markov-Kette erreicht. Zu Beginn der Simulation wird ein Zustand "ausgewürfelt". Ausgehend von diesem Zustand werden weitere Zustände des Ensembles abge-schritten, jeder Wechsel des Zustands erfolgt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit [56]:

$$\dots \xrightarrow{W} \sigma_i \xrightarrow{W} \sigma'_i \xrightarrow{W} \dots$$

Durch die Verwendung einer Markov-Kette wird erreicht, dass ausschließlich der aktuelle Zustand einen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit $W(\sigma_i)$ hat. An die Übergangswahrscheinlichkeit werden drei Bedingungen gestellt:

1. $W(\sigma_i \rightarrow \sigma'_i) \geq 0 \quad \forall \sigma_i, \sigma'_i$
2. $\sum_{\sigma'_i} W(\sigma_i \rightarrow \sigma'_i) = 1$
3. Die Boltzmann-Distribution ist Fixpunkt der Kette

Eine solche Markov-Kette wird durch den Metropolis-Algorithmus [92] definiert:

$$W(\sigma_i \rightarrow \sigma'_i) = \begin{cases} 1 & E'_i < E_i \\ e^{-\beta(E'_i - E_i)} & E'_i \geq E_i \end{cases} \quad (3.48)$$

Hierbei ist E_i die Energie des gesamten Systems im Zustand σ_i (analog E'_i). Die Wahrscheinlichkeit, dass ein neuer Zustand angenommen wird, ist durch $W(\sigma_i \rightarrow \sigma'_i)$ festgelegt. Jeder, auch versuchte, Zustandswechsel wird als "Sweep" bezeichnet. Das Mittel einer

Observablen ist durch

$$\langle O \rangle = \sum_{\sigma_i} O(\sigma_i) P^{\text{eq}}(\sigma_i) \approx \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N O_j$$

gegeben, wobei N die Zahl derjenigen Sweeps ist, bei denen die Observable O mit dem "Messwert" O_j bestimmt wurde. Hierzu muss man sicherstellen, dass die Messungen nicht korreliert sind. Dies kann jedoch mit einer einfachen Binning-Analyse [56, 36] nachgeprüft werden.

Für die folgenden Analysen wurden Simulationen im kanonischen Ensemble (NVT) durchgeführt. Jede Simulation erstreckte sich, sofern nicht anders vermerkt, stets über 2000 Teilchen. Ferner war der simulierte Raum stets kubisch; die Begrenzungen wurden durch periodische Randbedingungen (PBC) implementiert. Jeder Durchgang wurde mit 5×10^6 Sweeps zunächst in das Gleichgewicht gebracht, anschließend folgten nochmals 5×10^6 Sweeps, beziehungsweise 2×10^4 Arbeitsschritte mit Datenanalyse. Durch die bereits erwähnte Binning-Analyse konnte in allen Fällen eine versehentlich herbeigeführte Korrelation der Zustände, die durch die Verwendung des Metropolis-Algorithmus hätte entstehen können [31], ausgeschlossen werden.

3.3.2. Datenauswertung und Visualisierung

3.3.2.1. Legendre-Zerlegung

Die binäre Wechselwirkung in den eingeführten Modellen ist invariant unter Drehungen um die z -Achse. Daher ist zu erwarten, dass diese Invarianz ebenfalls in der Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ zu finden ist. Es ist ferner naheliegend die Paarkorrelation, wie schon im Fall der OZ-Gleichung (siehe Gl. (3.26)), in Legendrepolynome zu entwickeln,

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^m g_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (3.49)$$

In dieser Entwicklung werden somit nur Legendrepolynome bis zur m -ten Ordnung berücksichtigt. Leider wurde eine solche Entwicklung bisher weder in Experimenten noch in Simulationen verwendet.

Deshalb werden die statistischen Daten aus den Simulationen werden fortlaufend gemäß Gl. (3.49) zerlegt und gespeichert. Es ist hierfür zweckmäßig sowohl für den radialen als auch für den polaren Anteil der Paarkorrelationsfunktionen unabhängige *Binnings* zu

verwenden. Anschließend werden durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate diese Daten an Funktionen der Form $\sum_{l=0}^m f_l P_l(\cos\theta)$ gefittet. Mit dieser Zerlegung ist es nun möglich die Vorhersagen der OZ-Methode mit Ergebnissen aus einer MC-Simulationen zu direkt vergleichen.

3.3.2.2. Steinhardt-Indizes

Zusätzlich bietet sich die Einführung eines lokalen Ordnungsparameters an, der insbesondere einer besseren Visualisierung der Daten dienen soll (ein Beispiel findet sich hierzu in Abb. 3.2; diese Illustration stellt einen exemplarischen strukturellen Phasenübergang von schwach-anisotropen Flüssigkeiten hin zu String-Flüssigkeiten dar – beide Phasen werden in den nachfolgenden Abschnitten näher betrachtet). Zu diesem Zweck wird eine leicht modifizierte Variante der Steinhardt-Indizes eingeführt [133, 94]: Diese Indizes werden für jedes Teilchen i unter Berücksichtigung der $N_{nn}(i)$ nächsten Nachbarn berechnet,

$$\tilde{p}_n(i) = \frac{2\pi}{(2n+1)N_{nn}(i)} \sum_{j=1}^{N_{nn}(i)} P_n(\cos\theta_{ij}), \quad (3.50)$$

wobei θ_{ij} derjenige Winkel ist, der von der z -Achse und dem Verbindungsvektor zum j -ten Teilchen eingeschlossen wird. Der Vorfaktor wird hier zwecks einer besseren Vergleichbarkeit mit den üblicherweise verwendeten Steinhardt-Parametern verwendet [133].

3.4. Ergebnisse

Zur weiteren Untersuchung der flüssigen Phase bietet sich eine Erweiterung des bisherigen Wechselwirkungsmodells auf drei verschiedene, jeweils charakteristische Modelle an. Die Grundform der Wechselwirkung soll unverändert bleiben, d. h., es soll auch weiterhin

$$V(\mathbf{r}) \equiv \epsilon [\phi_I(r) - \xi\phi_A(r)P_2(\cos\theta)]$$

gelten (siehe auch Abschnitt 2.1; Gl. (2.1)ff. sowie Abb. 2.1).

Für ϕ_I und ϕ_A existieren zahlreiche "natürliche" Wahlmöglichkeiten. Aus der obigen Diskussion der festen Phasen kann auch hier für ϕ_I die Form des Debye-Hückel-Profiles (Yukawa),

$$\phi_{DH} = \frac{\sigma}{r} \exp\left[-\kappa\left(\frac{r}{\sigma} - 1\right)\right], \quad (3.51)$$

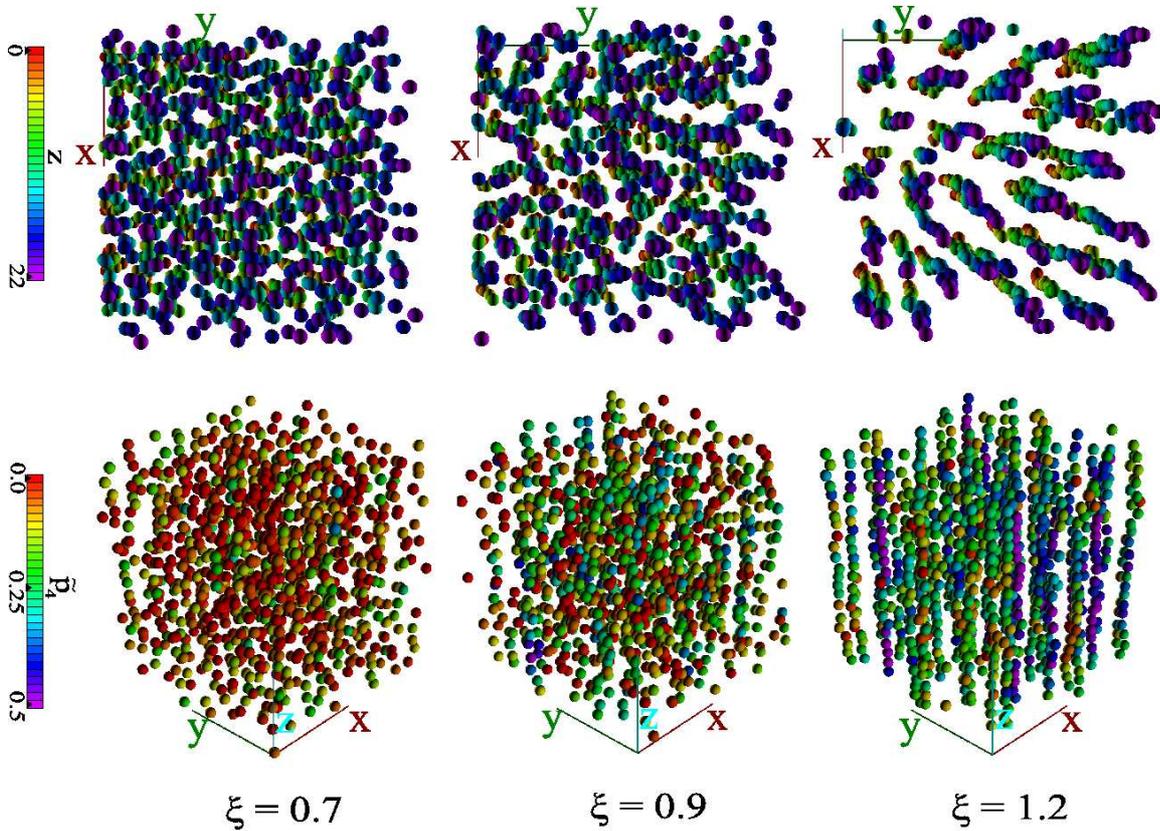


Abbildung 3.2.: Veranschaulichungen von Teilchenkonfigurationen aus MC-Simulationen. Gezeigt werden jeweils die Seitenansicht und die Draufsicht (unteres bzw. oberes Panel), jeweils für *Modell A* (siehe Gl. 3.51) berechnet (1000 Teilchen, $\kappa = 1$, $\bar{\rho} = 0.1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\tau = 6$). Die Farbwerte geben die Lage in z -Richtung in der Draufsicht an; in der Seitenansicht wird der lokale Ordnungsparameter $\tilde{\rho}_4$ verwendet (berechnet für vier nächste Nachbarpartikel, siehe auch Gl. (3.50)). Die schwach-anisotrope Flüssigkeit ($\xi = 0.7$) wird durch Teilchen dominiert, die niedrige Werte von $\tilde{\rho}_4$ aufweisen (rot bis gelb) Teilchen in String-Flüssigkeiten sind hingegen durch hohe Werte von $\tilde{\rho}_4$ gekennzeichnet (grün bis blau).

übernommen werden. Bezüglich des anisotropen Anteils, der ja bekanntlich die Wechselwirkung zweier induzierter Dipole darstellt, sind verschiedene Lösungen zu erwägen: Es kann einerseits das Profil einer "echten" dipolaren Wechselwirkung, $\phi_A = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3$ gewählt werden oder man approximiert abermals durch das "Gaussian Core Model" (GCM),

$$\phi_{\text{GCM}}(r) = \exp\left(-\frac{r^2}{\tau\sigma^2}\right). \quad (3.52)$$

Die Motivation zu dieser Näherung kann aus Abschnitt 2.1 eins-zu-eins auf flüssige Phasen übertragen werden. Insgesamt ergeben sich somit drei grundlegende Modelle:

- *Modell A*: Der isotrope Anteil hat die Form einer "punktförmigen" Yukawa-Wechselwirkung aus Gl. (3.51); der anisotrope Anteil hat für beliebige r die Form des Profils des GCM aus Gl. (3.52).
- *Modell B*: Der isotrope Anteil hat die Form der Hardsphere-Wechselwirkung für $r \leq \sigma$, kombiniert mit Gl. (3.51) für $r > \sigma$; das GCM-Profil Gl. (3.52) wird für den anisotropen Anteil verwendet.
- *Modell C*: Der isotrope Anteil wird wie in Modell B gewählt; der anisotrope Anteil hat nun jedoch die Form eines "echten" dipolaren Profils, $\phi_A(r) = (\sigma/r)^3$.

Die vierte denkbare Kombination, eine punktförmige Yukawa-Wechselwirkung kombiniert mit einem "echten" dipolaren Profil, scheiden aus; dieses Modell hätte aufgrund einer Divergenz bei $r \rightarrow 0$ keine physikalische Relevanz.

3.4.1. Systeme mit gewöhnlich-dipolarem Charakter

Hinsichtlich ihrer besonderen Eigenschaften wurden ER/MR-Systeme mit gewöhnlichem dipolarem Charakter auf vielfältige Weise untersucht (siehe 1.3). Bislang lag der Fokus der *theoretischen* Analysen vorwiegend auf den Flüssig-Gas-Übergängen und der Bildung von Mesophasen und Gelen [37, 80, 68, 16, 13]. Jedoch zeigt van Roij [117] dass unter zunehmender Anisotropie der Wechselwirkungen die Flüssig-Gas-Koexistenzlinie metastabil wird. Ebenso wurde die Kondensation "idealer" Strings diskutiert [68, 16]. Dennoch ist relativ wenig über die Mechanismen, die zur Bildung von Strings führen bekannt. In diesem Abschnitt werden die bereits vorgestellten Methoden (OZ und MC) verwendet sich diesem Problem anzunähern. Die Ergebnisse legen die Existenz eines Flüssig-flüssig-Übergangs zwischen *schwach-anisotropen* und String-Flüssigkeiten nahe.

3.4.1.1. Schwach-anisotrope Flüssigkeiten

Der Begriff der schwach-anisotropen Flüssigkeit impliziert bereits, dass diese flüssige Phase durch geringe Änderungen der strukturellen Eigenschaften zu charakterisieren ist. In naiver Betrachtung fällt es daher schwer Unterschiede zur Struktur gewöhnlicher Flüssigkeiten auszumachen (siehe auch Abb. 3.2, $\xi = 0.7$). Dennoch führen anisotrope binäre Wechselwirkungen immer zu anisotropen Korrelationsfunktionen, und dies bereits für erdenklich kleine Werte von ξ . Dieses Verhalten ist bei allen hier diskutierten Modellen gleichermaßen zu finden, für *Modell A* wird der Sachverhalt in Abb. 3.3 dargestellt. Im Wesentlichen wirkt sich der Einfluss der anisotropen Wechselwirkung auf die zweite Komponente der Paarkorrelationsfunktion, $g_2(r)$ - diese Komponente wächst linear mit ξ an. Im Gegensatz hierzu fällt die Beeinflussung von $g_0(r)$ wesentlich geringer aus. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Verschränkung der verschiedenen Komponenten der Paarkorrelationsfunktion, die neben der OZ-Gleichung, auch durch die *nichtlineare* Abschlussrelation vermittelt wird (siehe Gl. (3.34)). Offensichtlich sind c_0 und daher auch g_0 nicht in führender Ordnung gekoppelt. Dies hat direkte Konsequenzen für die Bewertung von Ergebnissen, die aus Simulationen und Experimenten stammen. Dort werden Korrelationen zumeist durch effektive Korrelationsfunktionen,

$$g_{\text{eff}}(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega \sum_l g_l(r) P_l(\cos\theta) \equiv g_0(r), \quad (3.53)$$

analysiert. Liegt also eine schwach-anisotrope Flüssigkeit vor, so ist g_{eff} kaum sensitiv auf die Stärke des externen Feldes. Diese Insensitivität ist allerdings nur innerhalb der schwach-anisotropen Phase vorhanden.

Weitere Aspekte ergeben sich durch die Dichteabhängigkeit der Paarkorrelation von der Dichte $\bar{\rho}$. Wie bereits zuvor für die Struktur der festen Phasen gezeigt wurde, so wird das Verhalten des Systems nicht nur von der Wahl von ξ , sondern auch von der Härte des sphärisch-symmetrischen Kerns bestimmt (d. h. vom Wert von κ). Es ist also nicht überraschend, dass ein analoges Verhalten auch für flüssige Phasen existiert. Die Komponenten der Paarkorrelation werden zum einen für den Fall eines weichen Kerns ($\kappa = 1$) in Abb. 3.4, zum anderen für einen mittleren/harten Kern ($\kappa = 5$) in Abb. 3.5 dargestellt. Hierbei überrascht – für weiche Kerne – die geringe Abhängigkeit der Amplitude von g_2 von der Dichte $\bar{\rho}$: Die Amplitude wird um lediglich 30% reduziert, obwohl die Dichte über drei Größenordnungen hinweg variiert wird. Der Kontrast zu diesem Verhalten ist für mittlere

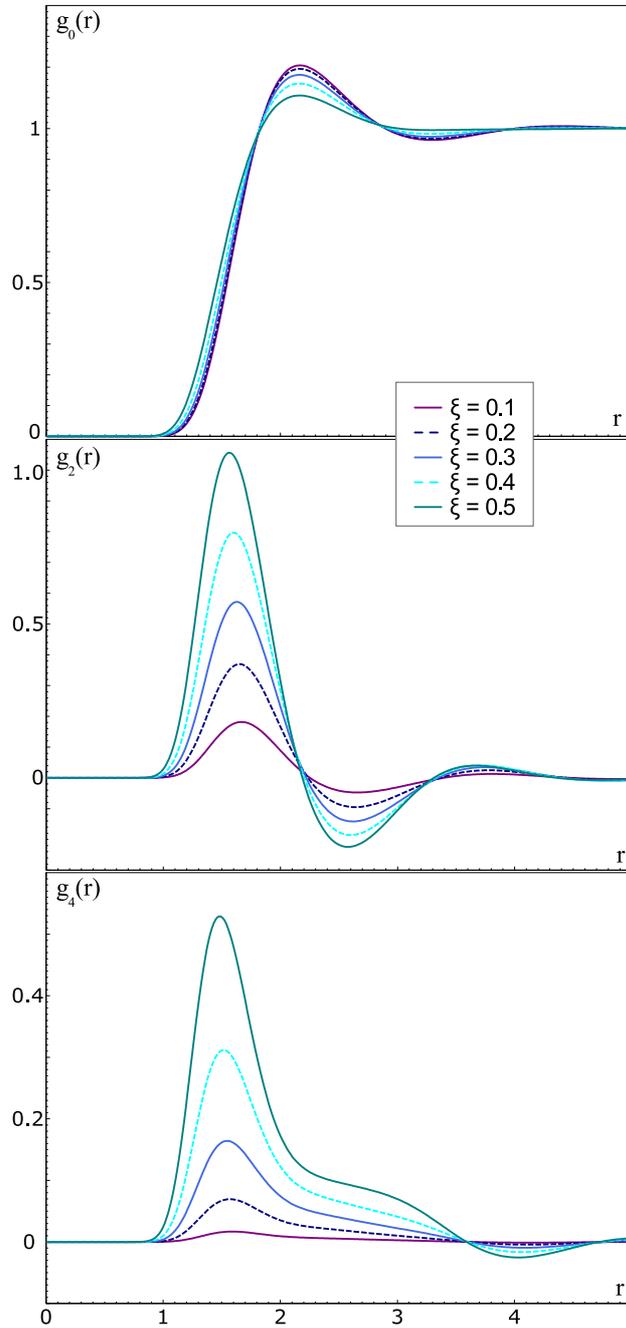


Abbildung 3.3.: Komponenten der Paarkorrelationsfunktion $g_l(r)$ im Falle des weichen Wechselwirkungsregimes ($\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\tau = 6$). Gezeigt werden Berechnungen für *Modell A* mit einer Dichte von $\bar{\rho} = 0.1$ und verschiedenen Werten des anisotropen Parameters ξ . Für hinreichend kleine anisotrope Feldstärken ist g_0 praktisch nicht sensitiv auf ξ , hingegen ist die Amplitude von g_2 weitgehend linear abhängig.

und auch harte Kerne zu finden. Wird dort die Dichte über den gleichen Bereich variiert, so reduziert sich die Amplitude auf weniger als ein Viertel des ursprünglichen Wertes. Dieses Unterscheidungsmerkmal kann auch in g_4 gefunden werden, wenn auch bei Weitem nicht so ausgeprägt. Natürlich verschiebt sich auch das führende Maximum der Verteilung mit zunehmenden Dichten hin zu kleineren r . Für mittlere und harte Kerne fällt jedoch diese Verschiebung deutlich geringer aus, als dies für weichere Kerne der Fall ist. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass weiche Kerne einerseits und mittlere bzw. harte Kerne andererseits sich durch klar unterscheidbares physikalisches Verhalten unterscheiden lassen. Jedoch lässt sich, im Unterschied zu festen Phasen, kein markanter Übergang zwischen den Regimen ausmachen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts sollen noch einige Gemeinsamkeiten zwischen weichen und mittleren/harten Kernen diskutiert werden. Für niedrige Dichten kann stets ein Übergang von monoton abfallenden Paarkorrelationsfunktionen hin zu oszillatorischen Verhalten beobachtet werden. Dieser Übergang kann für $\xi = 0.2$ (*Modell A*) bei $\bar{\rho} = 6 \times 10^{-3}$ für eine weiche Wechselwirkung ($\kappa = 1$) und für einen mittleren Kern ($\kappa = 5$) bei $\bar{\rho} = 8 \times 10^{-3}$ gefunden werden. Wie zuvor erwähnt, ist die Komponente $g_0(r)$ bei schwach-anisotropen Systemen kaum durch den anisotropen Parameter ξ zu beeinflussen. Die hier durchgeführten Rechnungen, welche alle drei Wechselwirkungsmodelle einschließen, geben einen eindeutigen Hinweis darauf, dass dieses Verhalten generisch ist. Die beschriebenen Effekte treten im Übrigen unabhängig vom verwendeten Modell auf.

Die Ergebnisse der OZ-Methode wurden unter Zuhilfenahme der Legendre-Zerlegung (siehe auch Gl. (3.49)) mit den MC-Simulationen schwach-anisotroper Flüssigkeiten verglichen. Für alle Modelle war, sofern eine schwach-anisotrope Flüssigkeit vorlag, stets eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden festzustellen. Dies ist zum Beispiel für *Modell A* bei gleichbleibender Dichte ($\bar{\rho} = 0.1$), aber verschiedenen Werten von ξ in Abb. 3.6 (oben und mittig) gezeigt. Insbesondere im typisch schwach-isotropen Wertebereich (z. B. $\xi = 0.4$) können nur geringe Abweichungen in $g_2(r)$ gefunden werden. Für größere Werte, also näher am erwarteten Phasenübergang, werden $g_2(r)$ und $g_4(r)$ geringfügig zu gering vorhergesagt.

3.4.1.2. String-Flüssigkeiten

Bereits in der Einführung zu diesem Thema wurde darauf hingewiesen, dass String-Flüssigkeiten durch das Auftreten einer *langreichweitigen Ordnung* von gewöhnlichen Flüssigkeiten

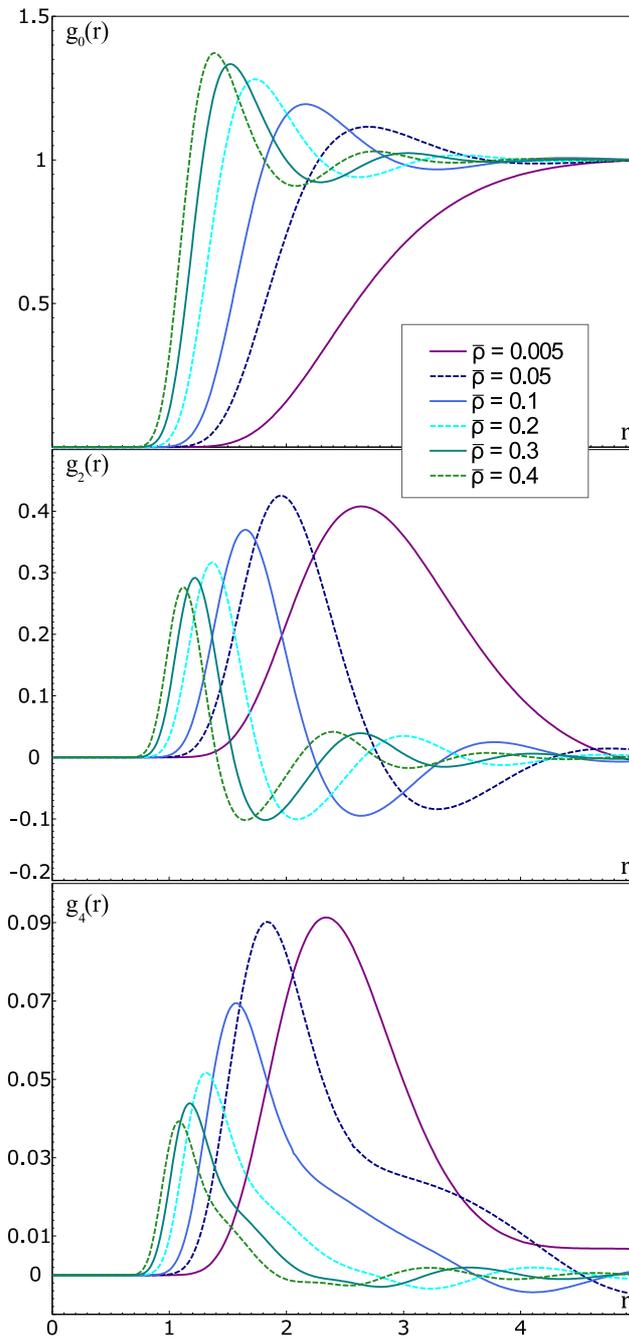


Abbildung 3.4.: Komponenten der Paarkorrelationsfunktion $g_l(r)$ für das weiche Wechselwirkungsregime ($\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$). Gezeigt werden Berechnungen, die für *Modell A* mit einem anisotropen Parameter $\xi = 0.2$, der anisotropen Reichweite $\tau = 6$ und verschiedenen Dichten $\bar{\rho}$ durchgeführt wurden. Diese Parameter entsprechen einem schwach-anisotropen System.

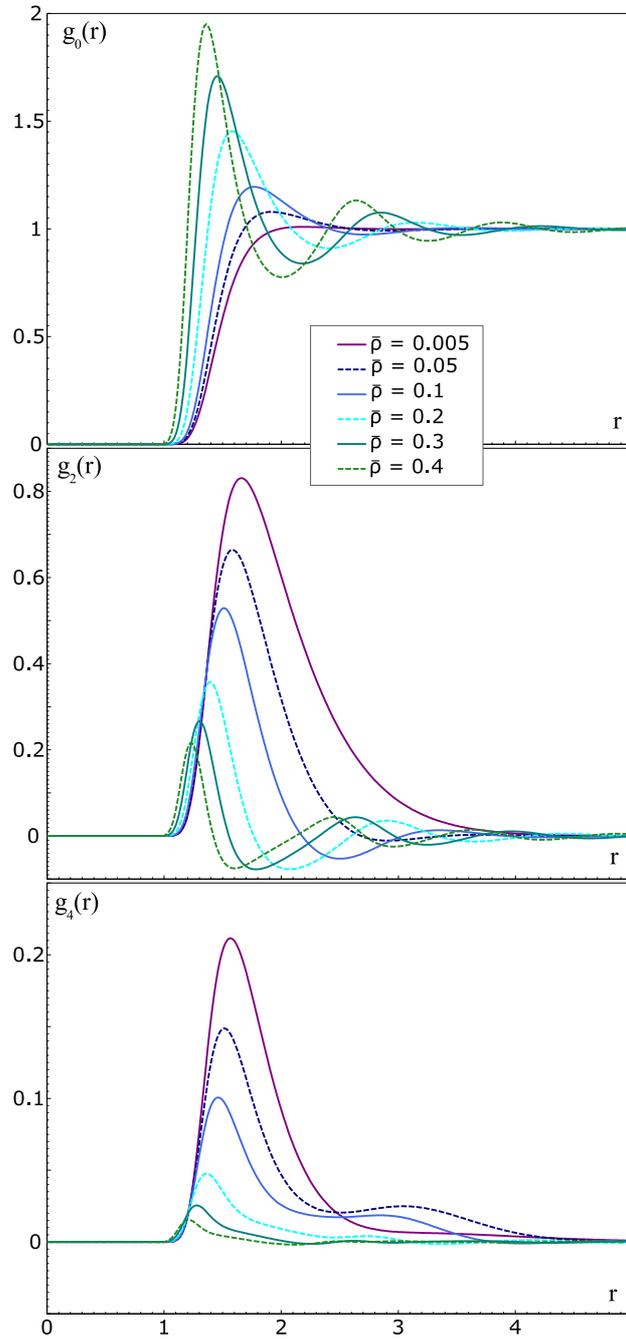


Abbildung 3.5.: Gleicher Sachverhalt wie in Abb. 3.4, jedoch nun für das mittlere Wechselwirkungsregime ($\kappa = 5$, $\bar{\epsilon} = 12.5$). Die relative Stärke der Anisotropie beträgt $\xi = 0.2$, die anisotrope Reichweite $\tau = 6$.

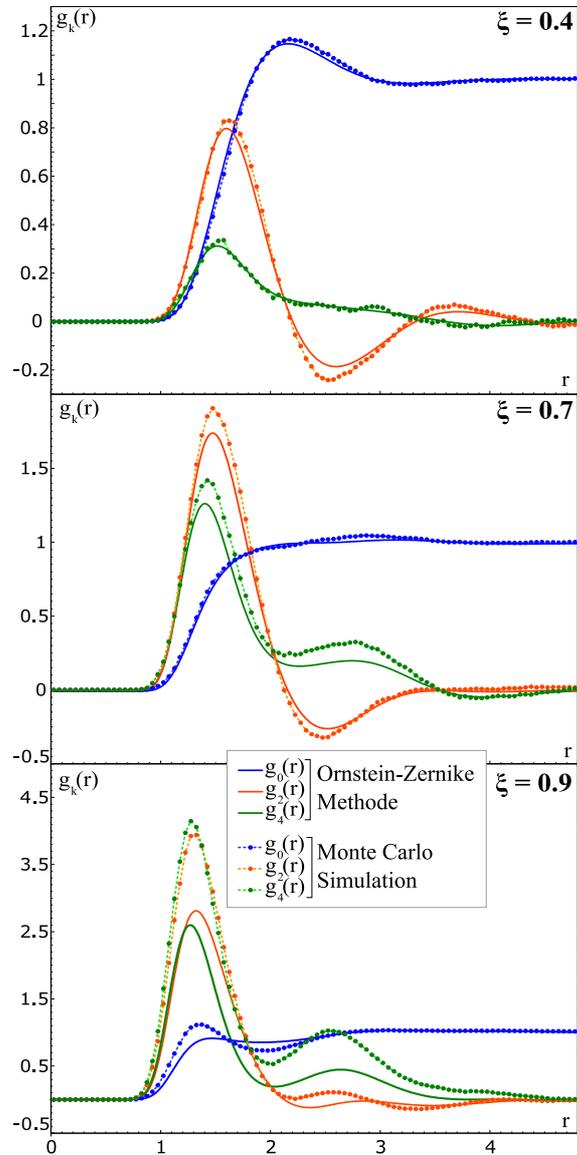


Abbildung 3.6.: Vergleich der Ergebnisse der OZ-Methode mit denen der MC-Simulation. Durchgezogene Linien zeigen die Komponenten der Paarkorrelationsfunktion $g_l(r)$, so wie diese von der OZ-Methode vorhergesagt werden. Gestrichelt-gepunktete Linien sind aus Simulationen gewonnene Daten. Die Berechnungen wurden für *Modell A* ($\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\bar{\rho} = 0.1$, und $\tau = 6$) durchgeführt, ξ ist jeweils nahe zum erwarteten Übergang zu String-Fluiden gewählt (erwartet bei $\xi_{cr} = 0.86$). Jenseits des Übergangs sagen zwar Theorie und Simulation eine ähnliche Entwicklung für $g_l(r)$ voraus, jedoch werden die Beträge durch die OZ-Methode zu gering wiedergegeben; dieser Zugang versagt zudem bei $\xi \gtrsim 0.9$.

unterscheidbar sind. In dieser langreichweitigen Ordnung sind sozusagen die Teilchen entlang der Feldlinien des externen Feldes ausgerichtet. Bevor die Eigenschaften dieser Phase genauer untersucht werden, ist es erforderlich ein formales Kriterium an der Hand zu haben, welches den Übergang zwischen der schwach-anisotropen Phase und der Phase der String-Flüssigkeit kennzeichnet. In diesem Fall beruht dieses auf der OZ-Methode. Betrachtet man das Verhalten der Korrelationsfunktionen in der Umgebung des Übergangs, so zeigt sich, dass dieser Übergang stets durch eine Bifurkation der Korrelationslängen begleitet wird.

3.4.1.2.1. Phasenübergang

Durch den Formalismus der OZ-Methode wird ein geeignetes Werkzeug zur Identifizierung von Phasenübergängen bereitgestellt, welches auf einer einfachen Stabilitätsanalyse der Lösungen beruht [28]: Der Phasenübergang wird in diesem Fall mit der führenden Polstelle des Strukturfaktors $S(\mathbf{k})$ assoziiert, der die reelle Achse (Im $k = 0$) berührt. Im vorliegenden Fall werden diese Polstellen durch die Gleichung

$$1 - 4\pi\rho [\hat{c}_0(k) + \hat{c}_2(k)P_2(\cos \alpha) + \hat{c}_4(k)P_4(\cos \alpha)] = 0 \quad (3.54)$$

bestimmt. Lösungen von Gl. (3.54) sind numerisch einfach zu quantifizieren. Die erste instabile Stelle (Nullstelle von Gl. 3.54) ist stets für transversale \mathbf{k} (d. h. für $\alpha = \frac{\pi}{2}$) zu finden. Hieraus liest man zugleich den kritischen anisotropen Parameter ξ_{cr} ab, denn dieser ist für gegebene Werte von $\bar{\rho}$, κ und τ durch $4\pi\rho[\hat{c}_0(k) - \frac{1}{2}\hat{c}_2(k) + \frac{3}{8}\hat{c}_4(k)] = 1$ festgelegt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen werden in Tabelle zusammengefasst. Dabei ist bemerkenswert, dass kleinere Werte von τ augenscheinlich auch zu kleineren Werten von Re k der instabilen Stelle führen.

Für einige Bereiche des Parameterraums bricht die numerische Lösung der OZ-Gleichung in der Nähe des erwarteten Phasenübergangs zusammen. Dieses Zusammenbrechen ist ausschlaggebend den *numerischen* Instabilitäten zuzuschreiben. Glücklicherweise ist eine Abschwächung dieser numerischen Probleme möglich, falls größere Werte von τ gewählt werden. So ist normalerweise für $\tau \geq 4$ (für das Arbeitsmodell A) auch eine numerische Lösung nach dem durch Gl. (3.54) vorhergesagten Übergang möglich. Neben diesem Beispiel ist jedoch auch zu erwähnen, dass ausgerechnet im Fall der besten Approximation an das "echte" dipolare Potenzial durch GCM – diese wird für $\tau = 2.74$ erreicht – keine Konvergenz während des Übergangs zu erreichen ist.

Reichweite τ	Dichte $\bar{\rho}$	Modell A			Modell B		
		$\xi_{cr} (\kappa = 1)$	$\xi_{cr} (\kappa = 2)$	$\xi_{cr} (\kappa = 3)$	$\xi_{cr} (\kappa = 1)$	$\xi_{cr} (\kappa = 2)$	$\xi_{cr} (\kappa = 3)$
4	0.05	1.02 [1.04]	0.82 [0.84]	0.69 [0.70]	1.05 [1.06]	0.84 [0.85]	0.69 [0.70]
	0.10	1.08 [1.08]	0.88 [0.89]	0.69 [0.69]	1.11 [1.11]	0.89 [0.89]	0.69 [0.69]
	0.15	1.13 [1.15]	0.96 [0.99]	n.c. ^a [0.97]	n.c. [1.14]	0.97 [0.98]	n.c. [0.97]
6	0.05	0.81 [0.84]	0.72 [0.73]	0.57 [0.58]	0.85 [0.86]	0.73 [0.74]	0.57 [0.58]
	0.10	0.86 [0.87]	0.74 [0.74]	0.55 [0.55]	0.88 [0.88]	0.75 [0.75]	0.55 [0.55]
	0.15	0.92 [0.92]	0.81 [0.81]	0.59 [0.59]	0.93 [0.94]	0.82 [0.83]	0.59 [0.59]
	0.20	0.98 [0.99]	0.88 [0.90]	0.66 [0.67]	0.99 [1.00]	0.88 [0.90]	n.c. [0.66]
	0.25	1.02 [1.03]	0.95 [0.96]	n.c. [0.75]	1.05 [1.06]	0.96 [0.98]	n.c. [0.75]
8	0.05	0.70 [0.71]	0.51 [0.53]	0.37 [0.39]	0.71 [0.72]	0.51 [0.52]	0.37 [0.38]
	0.10	0.74 [0.74]	0.53 [0.54]	0.37 [0.38]	0.75 [0.75]	0.53 [0.54]	0.37 [0.38]
	0.15	0.79 [0.80]	0.59 [0.60]	0.40 [0.42]	0.80 [0.80]	0.59 [0.60]	0.40 [0.41]
	0.20	0.84 [0.85]	0.64 [0.66]	0.45 [0.47]	0.85 [0.86]	0.64 [0.67]	0.45 [0.47]
	0.25	0.87 [0.88]	0.69 [0.71]	0.51 [0.53]	0.89 [0.90]	0.70 [0.73]	n.c. [0.53]

Tabelle 3.1.: Kritischer Parameter ξ_{cr} des Übergangs zur String-Flüssigkeit. Die berechneten Werte entstammen der OZ-Gleichung [Gl. (3.54)] und wurden für *Modell A* und *Modell B* jeweils für verschiedene Werte der Reichweite τ und der Dichte $\bar{\rho}$ bestimmt. Die Ergebnisse in Klammern geben die Werte an, die man im Falle einer Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in Gl. (3.26) erhält, d. h. nur $l = 0, 2$ werden berücksichtigt.

^akeine Konvergenz, iterative OZ-Methode

3.4.1.2.2. Unterschiede zwischen schwach-anisotropen und String-Flüssigkeiten

Ist nun ein Kriterium, welches die Lage des Übergangs beschreibt, gefunden, so kann nun ein näherer Blick auf die Paarkorrelationen $g_l(r)$ geworfen werden. Dabei zeigt Abb. 3.6, dass sich der Verlauf von $g_2(r)$ in der Umgebung des Übergangs nur wenig ändert; hingegen durchläuft $g_2(r)$ eine klare Entwicklung: Im schwach-anisotropen Regime weist $g_4(r)$ nur ein ausgeprägtes Maximum auf und dieses ist deutlich kleiner als jenes von $g_2(r)$. Erst in der Umgebung des erwarteten Übergangs tritt nun ein zweites, eindeutig unterscheidbares, Minimum auf. Zudem, insbesondere wenn ξ sehr nahe zu ξ_{cr} liegt, so stimmen die Größen der ersten Peaks von $g_2(r)$ und $g_4(r)$ beinahe überein. Dieses Verhalten ist einsichtig, falls man sich die Struktur eines idealen Strings vor Augen führt: Die Teilchen sind periodisch entlang der z -Achse angeordnet – die ersten Peaks von g_2 und g_4 tragen hierzu bei. Zudem neigen Strings zu einer transversalen kurzreichweitigen Ordnung – dies wird durch die zweiten Maxima von g_2 bzw. g_4 wiedergegeben. Auf diese Weise kann man beispielsweise aus dem untersten Teil von Abb. 3.6 einen typischen Teilchen-Teilchen-Abstand von 1.3 innerhalb des Strings sowie einen Abstand von rund 2.6 zwischen den Strings ablesen.

Die Untersuchung von $g_0(r)$ gibt hingegen Einblicke in die Entwicklung der physikalischen Skalen während des Übergangs. Wie in Abschnitt 3.4.1.1 gezeigt wurde, ist $g_0(r)$ praktisch unempfindlich gegenüber der anisotropen Wechselwirkung. Dies bedeutet, dass die maßgebliche Korrelationslänge – und diese wird gerade durch das erste Maximum in g_0 bestimmt – eben nicht beeinflusst wird. Die Situation ändert sich in der Umgebung des durch die OZ-Theorie vorhergesagten Übergangs; dies wird in Abb. 3.7 dargestellt: Man kann klar erkennen, wie deutlich der erste Peak in g_0 graduell mit ξ abnimmt, sodass es in der unmittelbaren Umgebung von ξ_{cr} schwerfällt, klare Maxima oder Minima auszumachen. Folglich zeigt der Peak, der die "isotropische" wiedergibt, die Tendenz zu verschwinden. Anstelle dessen durchläuft der erste Peak bei zunehmenden Werten von ξ eine *Bifurkation* in zwei verschiedene Maxima. Beide entsprechen neuen Korrelationslängen des Systems; eine Zuordnung zur Korrelationslänge des schwach-anisotropen Systems ist daher ausgeschlossen. Vielmehr charakterisieren diese Korrelationslängen die longitudinale und transversale Ordnung in String-Flüssigkeiten. Diese Bifurkation trat für jede Dichte $\bar{\rho}$ in den untersuchten Bereichen des Parameterraums auf. Daher ist anzunehmen, dass dieses Verhalten als *Fingerabdruck* des Phasenübergangs zu betrachten ist.

Nähert sich ξ zunehmend an ξ_{cr} an, so verläuft die von der OZ-Methode vorhergesagte

3. Flüssige Phasen

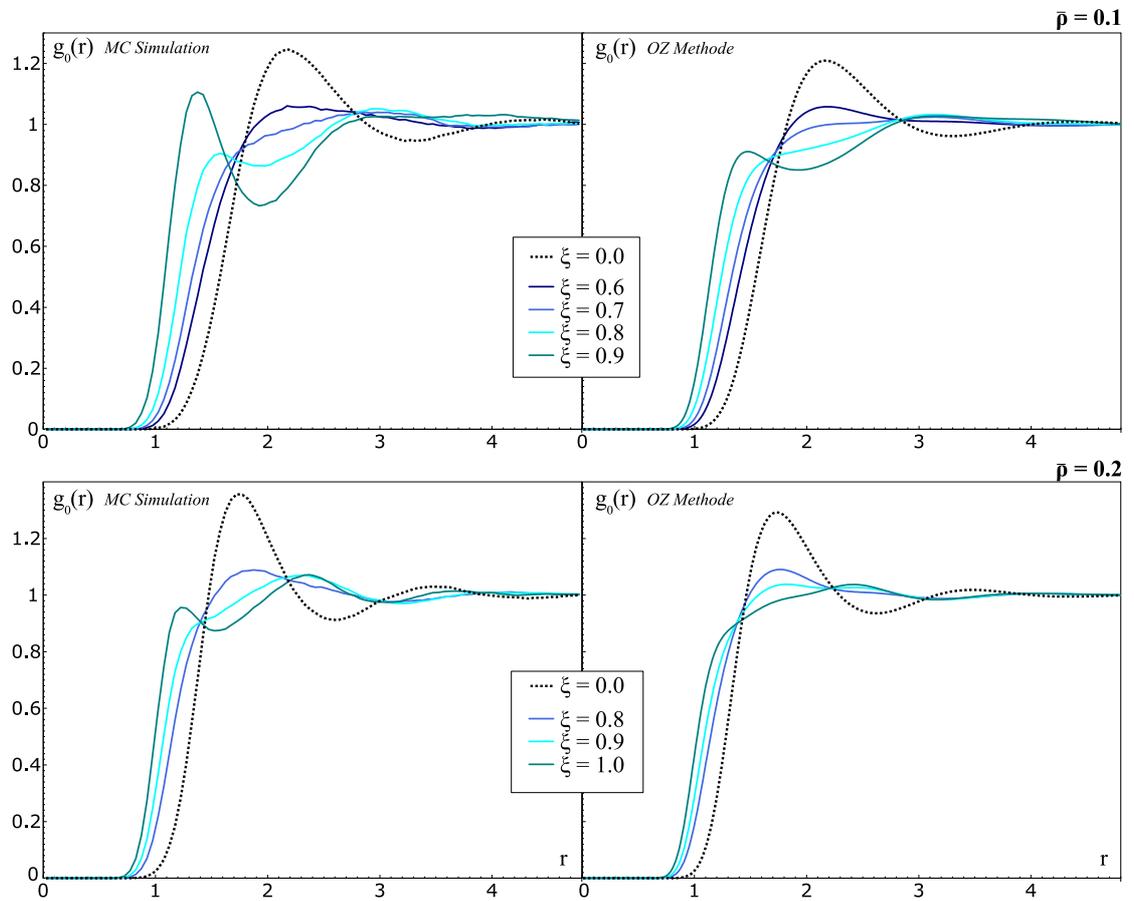


Abbildung 3.7.: Entwicklung der Komponente nullter Ordnung der Korrelationsfunktion, $g_0(r)$, in der Umgebung des Übergangs zur String-Flüssigkeit. Die linken Hälften der Abbildungen zeigen die Ergebnisse von MC-Simulationen, die rechten die Ergebnisse der OZ-Methode. Die Berechnungen wurden für *Modell A* ($\tau = 6$, $\bar{\epsilon} = 12.5$) für $\kappa = 1$ und zwei verschiedene Dichten $\bar{\rho}$ durchgeführt: Für $\bar{\rho} = 0.1$ wird der Übergang der OZ-Theorie zufolge [Gl. 3.30] bei $\xi_{cr} = 0.86$ erwartet (siehe Tabelle 3.1); die Bifurkation des ersten Peaks von g_0 in zwei unterscheidbare Maxima wird in MC-Simulation zwischen $0.825 < \xi < 0.85$ beobachtet, die OZ-Methode ergibt $\xi \sim 0.84$. Für $\bar{\rho} = 0.2$ sagt die OZ-Methode für $\xi_{cr} = 0.98$; die Bifurkation des ersten Peaks wird in MC-Simulationen im Intervall $0.96 < \xi < 0.975$ gefunden (die Lösung der OZ-Methode bricht zusammen, noch bevor die erwartete Bifurkation beobachtet werden kann).

Entwicklung von g_0 "etwas verzögert" im Vergleich zur MC-Simulation ab. Dennoch ist eine gute quantitative Übereinstimmung der beiden Methoden (siehe Abb. 3.6) bis hin zum Punkt des Übergangs ξ_{cr} – dieser kann im Übrigen sehr präzise definiert werden: Berechnet man den Wert von ξ an welchen die Bifurkation in g_0 auftritt sowohl mit der OZ-Methode als auch mittels MC-Simulation, so beträgt die relative Abweichung gerade 2%. Umgekehrt beträgt die relative Abweichung zwischen den Bifurkationspunkt nach MC und ξ_{cr} (wie von der OZ-Methode vorhergesagt, Gl. (3.54)), so beträgt diese weniger als 3%. Für Werte jenseits von ξ_{cr} nehmen die Abweichungen zwischen MC- und OZ-Berechnungen rapide zu, bis schließlich eine iterative Lösung der OZ-Gleichung scheitert. Physikalisch ist dies durch die zunehmende langreichweitige Ordnung entlang der z -Achse zu begründen; diese ist nicht mehr durch eine einfache Entwicklung in Form von Gl. (3.25) darstellbar.

Allerdings erlaubt diese einfache MC-Simulation im kanonischen Ensemble, so wie sie hier verwendet wurde, keinerlei Schlussfolgerungen darüber, von welcher Ordnung der Übergang zu String-Flüssigkeiten ist. Hierzu wären beispielsweise sorgfältig durchgeführte Simulationen im großkanonischen Ensemble erforderlich, das Verhalten des Ordnungsparameters bei konstantem Druck wiedergeben [31].

3.4.1.2.3. Vergleiche zwischen Modellen verschiedener Wechselwirkungen

In der Diskussion des Phasenübergangs hin zu String-Flüssigkeiten wurde vorwiegend die Wechselwirkung wie von *Modell A* beschrieben – also punktförmige Yukawa Wechselwirkung für isotrope und GCM für anisotrope Anteile – verwendet. Hier manifestiert sich der Übergang durch eine Bifurkation in $g_0(r)$ respektive eine neue charakteristische Längenskala, die – wie im vorherigen Abschnitt beschrieben – mit dem Auftreten der Strings verbunden ist. Es stellt sich daher die Frage, wie allgemeingültig dieser "Fingerabdruck" ist.

Hierfür wäre zunächst zu prüfen, welche Veränderungen durch das Einführen eines Hardsphere-Cutoffs auftreten. Bereits Tabelle 3.1 zeigt, dass nur geringe Unterschiede zwischen den Werten von ξ_{cr} bestehen, die für *Modell A* (ohne Cutoff) bzw. *Modell B* (mit Cutoff) berechnet wurden. Hieraus kann man schließen, dass der Einfluss des Hardsphere (dies ist gerade das Unterscheidungsmerkmal von *Modell B*) auf den Übergang zu String-Flüssigkeiten als eher schwach einzustufen ist. Die größte Abweichung ist für weiche Kerne zu beobachten (d. h. für kleinere κ): Denn für $\kappa = 1$ sind Abweichungen von bis zu 3% möglich, für $\kappa = 3$ nur von 1 %. Hingegen ist der Einfluss des Hardsphere-Kerns auf die

Paarkorrelationsfunktionen etwas augenfälliger: Für *Modell A* ist der erste Peak von g_2 und g_4 immerzu merklich höher als für *Modell B*, zudem wird der Verlauf aller Komponenten in geringem Maße deformiert. Beide Effekte können dem ausgeschlossenen Volumen – dies ist gerade die Definition der Hardsphere-Wechselwirkung – zugeordnet werden.

In einem zweiten Schritt ist nun zu prüfen, welche Abweichungen durch die Verwendung des approximativen Modells *Modell B* (und damit auch durch *Modell A*) verglichen mit “echten” dipolaren Wechselwirkungen ($\phi_A(r) = r^{-3}$) hervorgerufen wird. Dieser Vergleich ist in Abb. 3.8 dargestellt, und zeigt, dass die Bifurkation im GCM etwas früher ($0.9 \lesssim \xi \lesssim 1.1$) als im dipolaren Modell ($1.1 \lesssim \xi \lesssim 1.3$) stattfindet. Diese Abweichung kann jedoch leicht durch die unterschiedlichen anisotropen Wechselwirkungen in der Nähe des Cutoffs begründet werden. Dennoch zeigt der Vergleich, dass sämtliche Charakteristika bezüglich $g_0(r)$ vor und während des Übergangs in sämtlichen Modellen zu finden ist.

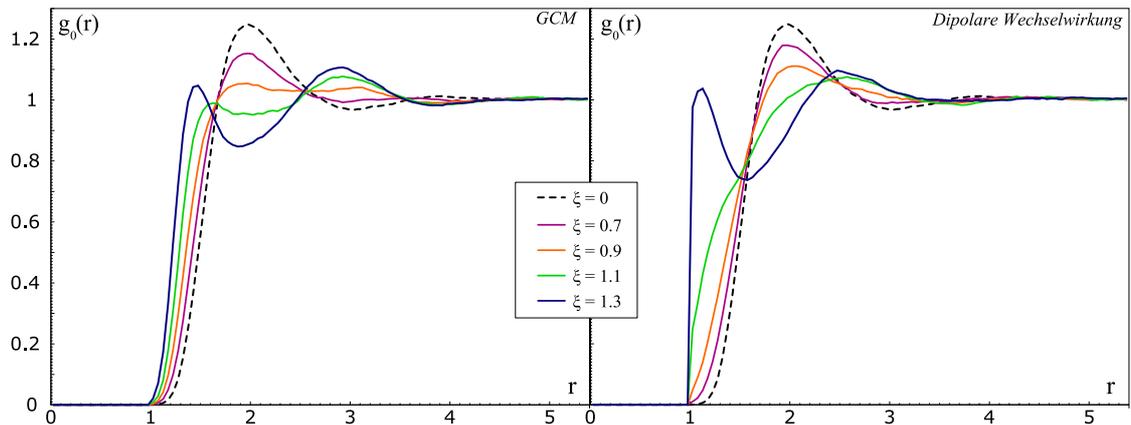


Abbildung 3.8.: MC Simulation für Verschiedene Modelle der anisotropen Wechselwirkung. gezeigt werden die Ergebnisse für GCM (links) und dipolare Wechselwirkung (rechts), jeweils für $\kappa = 3$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\bar{\rho} = 0.1$ und einen Hardsphere-Cutoff von $r = 1$. Die Reichweite der anisotropen Wechselwirkung des GCM ist $\tau = 2.2$ (dies entspricht gemäß der Methode der kleinsten Quadrate einen Fit für den Bereich $r \geq 1$).

3.4.1.2.4. Phase der String-Flüssigkeiten

Auch innerhalb der Phase der String-Flüssigkeiten treten strukturelle Veränderungen auf. Nach dem Übergang zu Strings liegen diese einzeln vor. Würde man einen Blick aus der

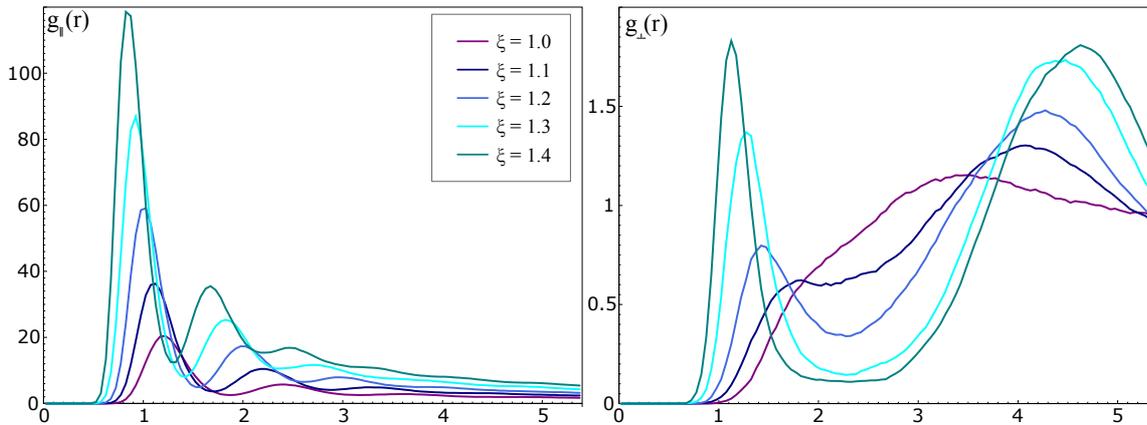


Abbildung 3.9.: Projektionen der Paarkorrelationsfunktion parallel ($g_{||}$) und senkrecht (g_{\perp}) zum externen Feld, *Modell A* ($\kappa = 1, \bar{\epsilon} = 12.5, \bar{\rho} = 0.1$). Der Übergang zur Phase der String-Flüssigkeit wird für $\xi_{cr} = 0.86$ erwartet (siehe Tabelle 3.1). Die anisotrope Reichweite wurde zu $\tau = 6$ gewählt.

Richtung des Feldes auf die String-Flüssigkeit werfen, so erschiene diese als zweidimensionale Flüssigkeit – wobei jeder Punkt aus einem ganzen String besteht.

Es ist aufschlussreich für ein derart anisotropes System durch die Projektionen der Paarkorrelationsfunktionen, also

$$g_{\perp}(r) \equiv g(\mathbf{r})|_{\theta=\frac{\pi}{2}}, \quad g_{||}(r) \equiv g(\mathbf{r})|_{\theta=0}, \quad (3.55)$$

zu verwenden. Ein exemplarischer Verlauf ist in Abb. 3.9 für *Modell A* ($\kappa = 1, \bar{\rho} = 0.1, \tau = 6$) gezeigt. Der Übergang zur String-Flüssigkeit wird für $\xi_{cr} = 0.86$ erwartet, in der Abbildung werden also Konfigurationen deutlich stärkeren Feldern gezeigt. Für $\xi = 1.0$ gibt die Abbildung das typische Verhalten einer String-Flüssigkeit wieder: $g_{||}(r)$ gibt die Korrelationen innerhalb des Strings zurück, der ausgeprägte Peak bei $r \approx 1.2$ entspricht dem Teilchen-Teilchen-Abstand innerhalb der Kette. Die Breite des Peaks wird durch unvermeidbare Fehler in nicht-idealen Strings (beispielsweise geringe Versetzungen, auch in der Horizontalen) hervorgerufen. Andererseits schlägt sich der Abstand zweier Strings im einzigen Maximum von g_{\perp} nieder, welches bei ≈ 3.4 liegt.

Für nochmals stärkere Felder, $\xi \gtrsim 1.2$, ist eine einsetzende Kondensation der Strings zu beobachten. Theoretisch wurde dieser Übergang, welcher auf der attraktiven Wechselwirkung zwischen String beruht, bereits für ideale Strings beschrieben [16, 68], sodass man

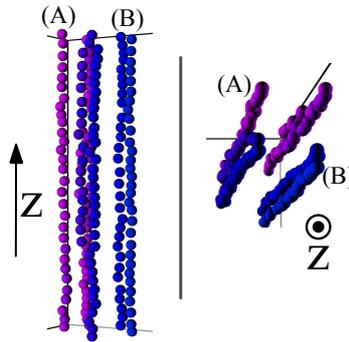


Abbildung 3.10.: Kondensation von Strings: Dargestellt wird ein kleiner Ausschnitt aus einer MC-Simulation (*Modell A*, $\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\bar{\rho} = 0.1$, $\xi = 1.4$, $\tau = 6$) in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Der String (A) liegt in der typischen Form vor, während im Fall (B) zwei Strings durch String-String-Wechselwirkung gekoppelt sind. Farben dienen lediglich zur besseren Erkennbarkeit.

sich auf die Ergebnisse der MC-Simulation beschränken kann: In g_{\parallel} sind keine substantiellen Änderungen zu bemerken. Zwar wird der führende Peak mit zunehmender Anisotropie ausgeprägter, dies ist jedoch der starken Anziehung zwischen den Teilchen zuzuschreiben. Die Kondensation drückt sich in g_{\perp} aus, nämlich in Form eines neuen Maximums. Dies entspricht gerade den gekoppelten Strings, deren horizontaler Abstand somit etwa 1.3 beträgt (siehe auch Abb. 3.10).

Jenseits der Kondensation der Strings konnten keine weiteren Übergänge in den MC-Simulationen beobachtet werden, auch nicht die Bildung von Mesophasen, oder separierter Teilstücke der Strings. Dies mag der Approximation in *Modell A* oder auch *Modell B* durch GCM geschuldet sein. Die in Experimenten beobachteten filigranen, netzwerkartigen Strukturen aus Lagen, Schichten und Strings [152, 153] konnten jedenfalls nicht reproduziert werden.

3.4.1.2.5. Anmerkungen

Insoweit wurden zur Untersuchung von anisotropen Flüssigkeiten mit feldinduzierter dipolartiger Wechselwirkung die Ergebnisse zweier Methoden gegenübergestellt, nämlich die der MC-Simulation und die einer (auf mehrere Komponenten) erweiterten OZ-Methode. Hierdurch konnten zwei grundverschiedene *flüssige* Phasen identifiziert werden.

Hierzu sollte nochmals angemerkt werden, dass kein unterer Schwellenwert existiert, der die Bildung anisotroper Strukturen erst ermöglichen würde. Auch denkbar schwache externe Felder induzieren also anisotrope Strukturen, auch wenn diese nur von kurzreichweitiger Ordnung ist, und den Verlauf der Paarkorrelationen nicht signifikant ändert. Dem ist die Phase der String-Flüssigkeit gegenüberzustellen, denn diese ist durch ihre langreichweitige anisotrope Ordnung charakterisiert. Dies manifestiert sich in der Bifurkation der Korrelationslängen während des Übergangs und in der Divergenz des Strukturfaktors $S(\mathbf{k})$.

Und obwohl die Bildung von String-Flüssigkeiten in denkbar verschiedenen Systemen, beginnend mit kolloidalen Suspensionen [39, 152] bis hin zu ER-Plasmen [53, 95] beobachtet wurden, steht eine genauere Untersuchung des Übergangs zu String-Flüssigkeiten noch aus. Insbesondere sollte untersucht werden, ob die vorhergesagte Bifurkation auch in Experimenten zu beobachten ist. Eine nicht minderinteressante Frage ist die nach der Ordnung des beobachteten Übergangs. Beide Fragen sind eng mit dem Verständnis der strukturellen Eigenschaften und der Kinetik von String-Flüssigkeiten verbunden, die wiederum ausschlaggebend für weitere technologische Anwendungen sind [131, 138].

3.4.2. Systeme mit negativ-dipolaren Wechselwirkungen

Die Untersuchung der festen Phasen wurde bereits auf Systeme mit negativ-dipolarem Charakter (siehe Abschnitt 2.3.4), also $\xi < 0$ ausgedehnt. Für flüssige Systeme steht diese Erweiterung noch aus. Intuitiv erwartet man eine Fortsetzung der schwach-anisotropen Phase in der Umgebung von $\xi = 0$. Des Weiteren ist aus der Untersuchung der festen Phasen bereits die Neigung der Systeme mit negativ-dipolarem Charakter bekannt, kristalline Schichten auszubilden. Wie sich in den folgenden Abschnitten zeigt, ist auch hierfür eine Entsprechung in flüssigen Phasen zu finden.

3.4.2.1. Schwach-anisotrope Flüssigkeiten

Diese Phase ist das erwartete Analogon zu den schwach-anisotropen Flüssigkeiten aus Abschnitt 3.4.1.1, denn auch diese Phase zeigt keine substanziellen Veränderungen verglichen mit isotropen Flüssigkeiten. Dies schlägt sich insbesondere in den Korrelationslängen nieder, die kaum beeinflusst werden. Die Korrelation der Teilchen ist also wieder von kurzer Reichweite.

Jedoch führen – wie im Falle der gewöhnlichen ER/MR-Systeme – bereits schwach-

anisotrope Wechselwirkungen zu anisotropen Paarkorrelationsfunktionen (siehe hierzu Abb. 3.11): Erwartungsgemäß zeigt der erste Peak von $g_2(r)$ ins negative; der Einfluss auf $g_2(r)$ ist dabei beinahe linear, während der Einfluss auf $g_4(r)$ nichtlinear und wesentlich geringer ist. Wie vermutet wird $g_0(r)$ in der schwach-anisotropen Phase nur im geringen Maße durch die Anisotropie beeinflusst, sodass auch hier die Analogie zu gewöhnlichen ER/MR Systemen kaum zu verleugnen ist.

Die von der OZ-Methode vorhergesagten Paarkorrelationen $g_k(r)$ sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der MC-Simulationen (Abb. 3.11). Dies kann im Übrigen für alle drei Modelle festgestellt werden.

3.4.2.2. Bildung von separierten Lagen

Aufgrund der guten Übereinstimmung von MC-Simulation und OZ-Methode im Bereich der schwach-anisotropen Flüssigkeiten ist es verständlich diese Methoden auch zur Suche nach weiten (flüssigen) Phasen zu verwenden. Insbesondere steht die Vermutung im Raum, es gäbe Strukturen mit langreichweitigen Korrelationen – analog zu den String-Flüssigkeiten der gewöhnlichen ER/MR-Systeme. Tatsächlich sind auch in diesem Fall solche Strukturen zu finden, nämlich *separierte Lagen*. Abbildung 3.12 (mittig, unten) gibt die typischen Eigenschaften derartiger Lagen wieder:

- Die Teilchen befinden sich in Ebenen, die senkrecht zum externen Feld (hier zur z-Achse) orientiert sind. Die Ebenen sind durchgängig und erstrecken sich über den ganzen (simulierten) Raum. Für weite Bereiche des Parameterraums sind die Lagen nicht nur separiert, sondern treten zudem in der Form von echten *Monolagen* auf.
- Die separierten Lagen sind gleichmäßig und äquidistant über den Raum verteilt.
- Innerhalb einer jeden Lage sind, im Kontrast zu den in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten hexagonalen Gittern, keine langreichweitigen Korrelationen zu beobachten. In diesem Sinne kann man jede der Lagen als quasi-zweidimensionale Flüssigkeit auffassen.

Der Formalismus der OZ-Methode zur Charakterisierung der Phasengrenze ist unverändert übertragbar. Auch hier stellen Polstellen von $S(\mathbf{k})$ bzw. Nullstellen von Gl. (3.54) geeignete Kandidaten des Phasenübergangs von schwach-anisotropen Flüssigkeiten zu separierten Lagen dar; die Bestimmung der Nullstellen ist wiederum numerisch möglich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 für *Modell A* und verschiedene Kerne zusammengefasst. Leider ist

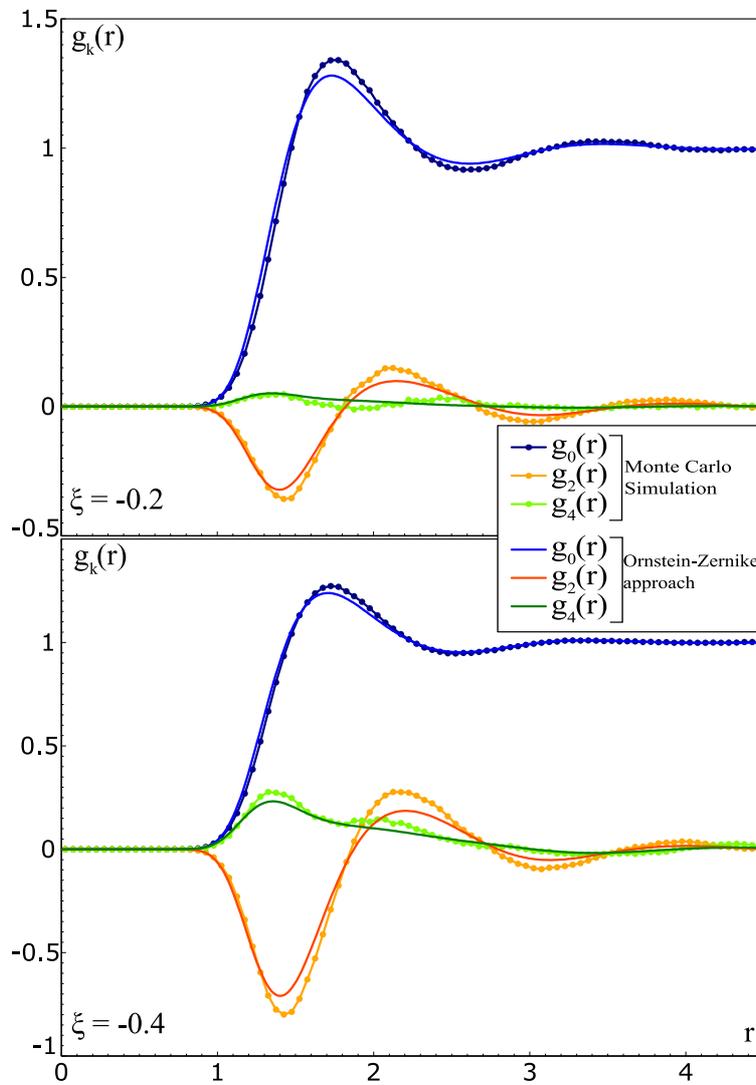


Abbildung 3.11.: Komponenten der Paarkorrelationsfunktion $g_k(r)$ für schwach-anisotrope Systeme (bei $\kappa = 1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\rho = 0.2$, $\tau = 6$, *Modell A*). Durchgezogene Linien sind Vorhersagen der OZ-Methode, gepunktete die von MC-Simulationen.

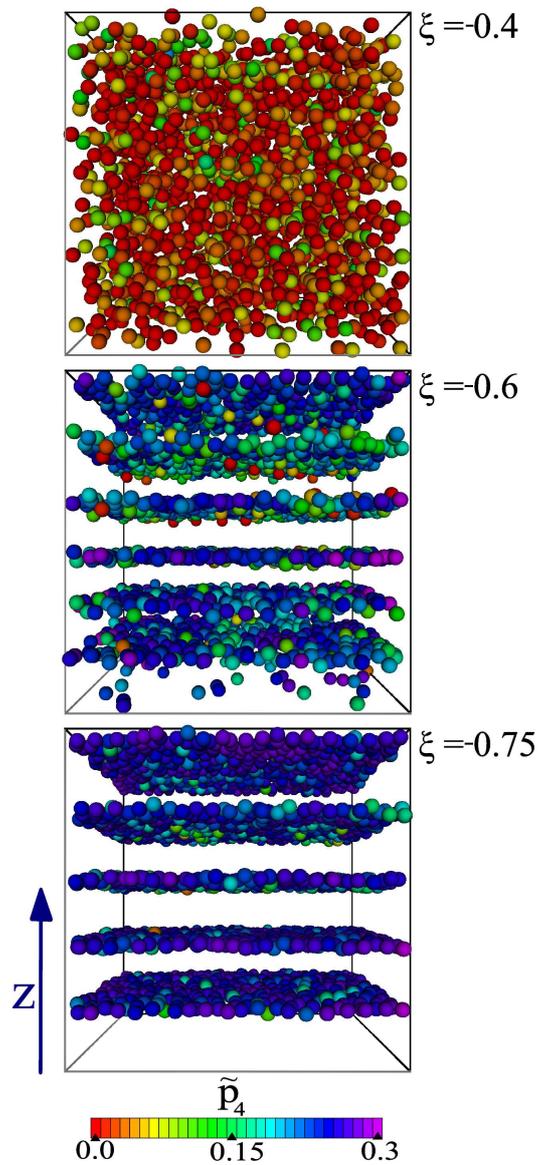


Abbildung 3.12.: Schnappschüsse aus MC-Simulationen für ER/MR-Systeme mit negativ-dipolaren Charakter (2000 Teilchen, PBC, $\bar{\rho} = 0.2$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\kappa = 1$, $\tau = 6$). Der Übergang von schwach-anisotropen Flüssigkeiten zu separierten Lagen wird für $\xi = -0.47$ erwartet. Farben geben die lokale Ordnung der Teilchen (\tilde{p}_4 für 12 nächste Nachbarpartikel) wieder. Hierbei ist zu beachten, dass scheinbar "isolierte" Teilchen wegen der periodischen Randbedingungen anderen Lagen zuzuordnen sind.

Dichte $\bar{\rho}$	$\xi_{cr}(\kappa = 1)$	$\xi_{cr}(\kappa = 2)$	$\xi_{cr}(\kappa = 3)$	$\xi_{cr}(\kappa = 4)$	$\xi_{cr}(\kappa = 5)$
0.05	0.41	0.33	0.25	0.21	0.18
0.10	0.41	0.34	0.25	0.19	0.16
0.15	0.44	0.38	0.28	0.21	0.17
0.20	0.47	0.43	0.32	0.24	0.19
0.25	0.50	0.46	0.36	0.28	0.22
0.30	0.52	0.49	0.39	0.31	0.26

Tabelle 3.2.: Lage des Übergangs von schwach-anisotropen Flüssigkeiten zu separierten Lagen, berechnet für *Modell A* (anisotrope Reichweite $\tau = 6$). Gegeben ist jeweils der Betrag von ξ_{cr} .

auch in diesem Fall der Konvergenzradius der iterativen OZ-Methode merklich verringert sobald man sich das "echte" dipolare Potenzial (also $\propto r^{-3}$) verwendet oder möglichst exakt durch GCM annähert. Dennoch ist das Schließen von *Modell A* ($\tau = 6$) auf andere Modelle und Parameter – wie schon für String-Flüssigkeiten (Abschnitt 2.3) – zulässig.

Diese Schlussfolgerungen werden ferner durch die gute Übereinstimmung mit MC-Simulationen (siehe hierzu Abb. 3.12) gerechtfertigt. Während im Falle schwach-anisotroper Flüssigkeiten der lokale Ordnungsparameter $\tilde{\rho}_4$ (Gl. (3.50)) beinahe verschwindet, so steigt dieser während des Übergangs merklich an, zeitgleich bilden sich separierte Lagen. Bemerkenswert ist dabei die perfekte Ausrichtung der Teilchen innerhalb der einzelnen Lagen: In MC-Simulationen werden, selbstverständlich bei günstiger Wahl der Dichte, keine Teilchen beobachtet, die sich außerhalb der Lagen befinden. Der Abstand der Lagen wächst mit zunehmendem Betrag von ξ .

Dies sind nicht die einzigen Parallelen die sich im Vergleich mit String-Flüssigkeiten festzustellen sind: Genauso wie in diesem Fall findet eine Bifurkation der Korrelationslängen statt. In der schwach-anisotropen Phase (im Beispiel bei $\xi = -0.4$) herrscht im System nur eine wesentliche Korrelationslänge vor; diese zeigt nur schwache Richtungsabhängigkeit. Jenseits des Übergangs schlagen sich die qualitativ unterschiedlichen Korrelationen innerhalb der Lagen und zwischen den separierten Lagen auch $g_0(r)$, vor allem in g_{\perp} und g_{\parallel} nieder (siehe Abb. 3.14). Die Bifurkation in $g_0(r)$ wird in Abb. 3.13 wiedergegeben. Diese Darstellung stellt zwar die Analogie zur Bildung von String-Flüssigkeiten her, denn auch hier wurde die Bifurkation als "Fingerabdruck" des Übergangs erkannt, jedoch liefert $g_0(r)$ kein genaues Bild der räumlichen Struktur. Diese ist hingegen aus den zuletzt genannten

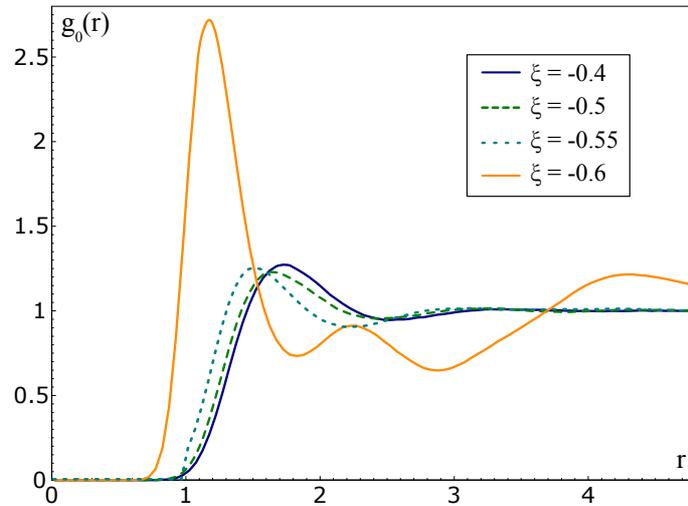


Abbildung 3.13.: Bifurkation in $g_0(r)$: Die Ergebnisse stammen aus MC-Simulationen für $\bar{\rho} = 0.2, \kappa = 1, \bar{\epsilon} = 12.5, \tau = 6$, berechnet für 2500 Teilchen. Nach OZ-Methode ist der Übergang für $\xi_{cr} = -0.47$ zu erwarten.

Verteilungen (g_{\perp}, g_{\parallel}) zu erkennen – aus den Positionen der scharfen und konzentrierten Peaks in $g_{\parallel}(r)$ (der erste tritt innerhalb des bei MC-Simulationen erfassten Bereichs auf) kann schließlich der Abstand der Lagen zueinander bestimmt werden (hier $r \approx 4.3$). Innerhalb einer jeden Lage zeigt die Paarkorrelation g_{\perp} für flüssige Systeme (führender Peak bei $r \approx 1.1$).

Leider ist die Situation jenseits dieses idealtypischen Beispiels komplizierter – vornehmlich im Vergleich mit den quasi-eindimensionalen String-Flüssigkeiten. Denn es überlagern sich folgende Effekte:

- Ist die Dichte des Systems zu gering oder zu hoch, so können sich offensichtlich keine separierten Lagen bilden. In der zuerst genannten Situation sind schlicht nicht genügend Teilchen vorhanden, um die Lagen "aufzufüllen", in der zweiten liegen die Lagen schließlich so dicht, dass keine Unterschiede zu schwach-anisotropen Systemen bestehen. Hierbei gelingt es nicht mit den hier benutzten Methoden ein eindeutiges Kriterium aufzustellen.
- Desto weicher der Yukawa-Kern ist, desto größer ist die effektive Distanz der binären Wechselwirkung. So hilft ein weicher Kern, die Lagen zu stabilisieren: Denn würde sich nun ein Teilchen in der Nähe einer Monolage (aber nicht in diesem) befinden,

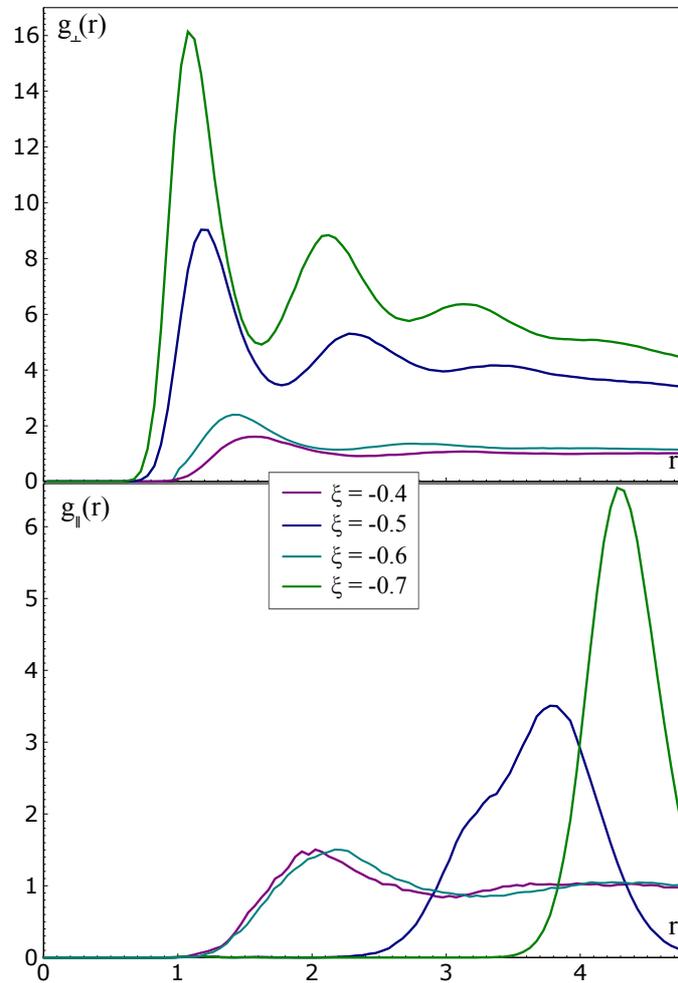


Abbildung 3.14.: Entwicklung der Projektionen der Paarkorrelationen parallel $g_{||}(r)$ und senkrecht $g_{\perp}(r)$ zur z -Achse in der Umgebung des Übergangs (MC-Simulation, $\bar{\rho} = 0.2$, $\kappa = 1$, siehe auch Abb. 3.12, die anisotrope Reichweite beträgt $\tau = 6$). Der Übergang wird durch die OZ-Methode für $\xi = -0.47$ vorhergesagt. Das ausgeprägte Maximum in $g_{||}$ kann als Abstand zweier Lagen zueinander identifiziert werden, die Korrelation innerhalb einer Lage führen zu g_{\perp} .

so würde das Teilchen aufgrund der (repulsiven und kumulierten) Wechselwirkung weggedrückt. Härtere Potenziale (d. h. größere κ) gleichen hingegen eher einem Hardsphere-Potenzial, sodass dieser Effekt gemindert wird; unter dieser Bedingung können die Lagen durchaus separat vorliegen, jedoch nicht mehr als Monolage. In MC-Simulationen sind Lagen bis zu einer Dichte von rund zwei Teilchenabständen für $\kappa = 5$ und $\bar{\rho} = 0.2$ zu beobachten.

- Jede *Monolage* stellt selbst eine quasi-zweidimensionale Flüssigkeit dar. Das zweidimensionale Potenzial, welches die Wechselwirkung der Teilchen innerhalb einer Lage beschreibt, besitzt je nach Stärke der Anisotropie einen attraktiven Bereich. Folglich kann ein Flüssig-Gas-Übergang existieren, der zum Zerfall der Lagen führt (dies wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert).

3.4.2.3. Zerfall der separierten Lagen

3.4.2.3.1. Simulation

Der zuletzt erwähnte Punkt, nämlich der Flüssig-Gas-Übergang, wird durch das äußere Feld determiniert. Der anisotrope Parameter übernimmt hierbei die Funktion einer zweiten Energieskala des Systems. Ist ξ dem Betrage nach schließlich groß genug, so wird die Lage regelrecht "verdampfen".

Abbildung 3.15 gibt die typische Entwicklung wieder, welche zum Zerfall der Lagen führt. Mit zunehmendem Betrag von ξ sind zunächst zweidimensionale "Blasen" innerhalb der Lage zu finden; der Abstand der separierten Lagen zueinander bleibt unverändert (im gewählten Beispiel $r \approx 4.3$). Selbst beim Auftreten der Blasen zeichnen sich die Lagen weiterhin durch eine planare, nahezu ideale, Struktur aus (in der Abbildung ist dies in der Seitenansicht für $\xi = -1.7$ klar zu erkennen).

Erreichen die "Blasen" ein solches räumliches Ausmaß, dass die Teilgebiete einer Monolage nur noch von wenigen Teilchen zusammengehalten werden, so ist schließlich das Zerfallen der Lage nicht mehr aufzuhalten: Die einzelnen Bruchstücke der Lage formen kleine Scheiben ("Discs") oder – in geringeren Maße – elliptische Strukturen. Die Wechselwirkung zwischen diesen Bruchstücken ist offenkundig so schwach, dass diese zufällig über den Raum verteilt auftreten.

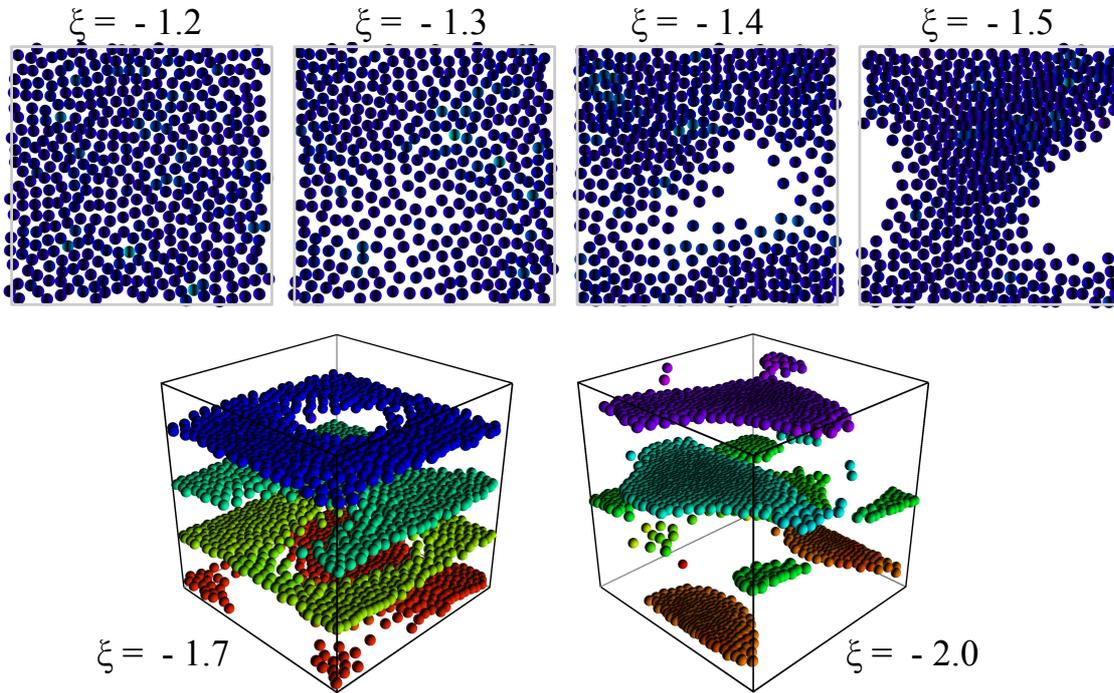


Abbildung 3.15.: Zerfall der separierten Lagen: Gezeigt werden Schnappschüsse des jeweils obersten Lage einer MC-Simulation für verschiedene Werte von ξ ; dabei wird das Beispiel von Abb. 3.12 fortgesetzt ($\bar{\rho} = 0.2$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\kappa = 1$, $\tau = 6$). Die OZ-Methode (Gl. 3.70) erwartet die Instabilität für $\xi_{\text{mcr}} = -1.27$; die Flächendichte der Lage ist $\bar{n} \approx 0.85$. In der Seitenansicht geben Farben die Lage zur z-Achse wieder.

3.4.2.3.2. Abschätzungen des Übergangs durch Virialentwicklung

Wie gezeigt wurde, liegen die separierten Lagen häufig in der Form einer Monolage vor. Befindet sich ein Teilchen in einer solchen Lage, dann ist seine Position in z-Richtung fixiert und jede Lage stellt für sich ein zweidimensionales System dar. Folglich ist die Wechselwirkung der Teilchen dort durch das Potenzial

$$V_{\perp}(r) \equiv V(\mathbf{r})|_{\theta=\frac{\pi}{2}} = \epsilon \left[\phi_1(r) + \frac{\xi}{2} \phi_A(r) \right] \quad (3.56)$$

gegeben. Hierbei ist nochmals anzumerken, dass der Parameter $\bar{\epsilon}$ im Folgenden als fest vorgegeben betrachtet wird (hier: $\bar{\epsilon} = 12.5$). Der eigentlich interessante Parameter ist die anisotrope Stärke ξ , die in den weiteren Rechnungen in die Rolle einer effektiven Tempe-

3. Flüssige Phasen

ratur schlüpft; schließlich ist dies auch derjenige Parameter, welcher durch externe Felder einzustellen ist.

Auch im Zweidimensionalen erlaubt die Virialentwicklung eine grobe Abschätzung, unter welchen Bedingungen ein solches System instabil wird [77]. Der Übergang zum Zweidimensionalen ist für die Virialentwicklung [38] ohne wesentliche Änderungen möglich: Als Ausgangspunkt dient – wie üblich – eine Reihenentwicklung des großkanonischen Zustandsintegrals,

$$\Xi(T, \mathcal{V}, \mu) = \sum_N Z(T, \mathcal{V}, N) e^{\beta\mu N}. \quad (3.57)$$

In diesen Summen treten die üblichen kanonischen Zustandsintegrale (siehe Gl. 3.1),

$$Z(T, \mathcal{V}, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{2N}} \left(\prod_{i=1}^N \int dp \exp \left[-\beta \frac{p_i^2}{2m} \right] \right) \int dr \exp(-\beta V_{\perp, N}) = \frac{1}{N!} \frac{Q}{\lambda^{2N}}, \quad (3.58)$$

auf. Die Zustandssumme Ξ legt zugleich das großkanonische Potenzial $\Phi_g = -p\mathcal{V} = -\beta^{-1} \ln(\Xi)$ fest. Für viele Systeme kann das Zustandsintegral Ξ jedoch nicht in geschlossenenanalytischer Form angegeben werden, statt dessen ist eine Entwicklung des Logarithmus $\ln(\Xi)$ nach den Potenzen von $e^{\beta\mu}$ möglich. In diesen Fällen ist dann

$$\ln \Xi = e^{\beta\mu} (Z(T, \mathcal{V}, 1) + Z(T, \mathcal{V}, 2) e^{\beta\mu} + \dots) - \frac{1}{2} e^{2\beta\mu} Z(T, \mathcal{V}, 1) + \dots \quad (3.59)$$

$$= Z(1) e^{\beta\mu} + [Z(2) - \frac{1}{2} Z^2(1)] e^{2\beta\mu}, \quad (3.60)$$

wobei die Entwicklung zum quadratischen Term abgebrochen wurde. Im Folgenden bezeichnet n stets die zweidimensionale Teilchendichte. Die Zustandsgleichung ist also einerseits durch die hier eingeführte Entwicklung gemäß $p = k_B T / \mathcal{V} \ln \Xi$ gegeben; andererseits ist es möglich die Zustandsgleichung selbst nach der Dichte n zu entwickeln,

$$\beta p = n(1 + B_2(\xi)n + B_3(\xi)n^2 + \dots), \quad (3.61)$$

sofern die Dichte nur niedrig genug ist [127]. Ein einfacher Vergleich beider Entwicklungen liefert die Virialkoeffizienten $B_i(T, \xi)$; insbesondere gilt daher

$$B_2(\xi) = -\mathcal{V} \frac{1}{Z^2(1)} \left[Z(2) - \frac{1}{2} Z(1)^2 \right]. \quad (3.62)$$

Wird hierzu $Z(1) = \mathcal{V}/\lambda^2$ und

$$Z(2) = \frac{1}{2\lambda^4} \int d\mathbf{r} \exp(-\beta V_{\perp}(\mathbf{r})) \quad (3.63)$$

in $B_2(\xi)$ eingesetzt, so erhält man

$$B_2(\xi) = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} f(r), \quad (3.64)$$

wobei $f(r) = \exp[-\beta V_{\perp}(r)] - 1$ die wohlbekannte Mayer-Funktion [38, 127] ist.

Die bisherigen Rechnungen wurden überwiegend im *Modell A* (Yukawa plus GCM) durchgeführt³. Das korrespondierende zweidimensionale Potenzial lautet also

$$V_{\perp}(r) = \epsilon \left[\frac{\sigma}{r} \exp \left[-\kappa \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right) \right] + \frac{\xi}{2} \exp \left[-\frac{r^2}{\tau \sigma^2} \right] \right]. \quad (3.65)$$

In recht grober Näherung ist bei der Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten dieses Potenzial (bis zum Radius d) durch ein Hardcore-Potenzial zu vereinfachen, überdies liefert die Linearisierung der Mayer-Funktion $\exp[-\beta V_{\perp}(r)] - 1 \approx -\beta V_{\perp}(r)$ folgenden analytischen Ausdruck für den zweiten Virialkoeffizienten:

$$B_2(\xi) = -\pi \int_0^d dr (-r) - \pi \int_d^{\infty} dr r [\exp(-\beta V_{\perp}(r)) - 1] \quad (3.66)$$

$$= \pi \frac{d^2}{2} + \pi \beta \epsilon \left[\frac{1}{\kappa} \exp \left[-\kappa \left(\frac{d}{\sigma} - 1 \right) \right] + \frac{\xi}{4} \tau \exp \left[-\frac{d^2}{\tau \sigma^2} \right] \right] \quad (3.67)$$

Natürlich stellt sich hierbei die Frage, welcher Wert für den Abschneideparameter d zu wählen ist. In "*Daumenpeilung*" kann die Größe des harten Kerns durch $d \approx \sigma$ nach oben abgeschätzt werden; dann reduziert sich der obige Ausdruck zu

$$B_2(\xi) = \pi \sigma^2 \left[\frac{1}{2} + \beta \epsilon \left(\frac{1}{\kappa} + \frac{\xi \tau}{4} \exp[-1/\tau] \right) \right]. \quad (3.68)$$

Die thermodynamische Stabilität des Systems ist nicht mehr gegeben, wenn $\partial p / \partial \mathcal{V} > 0$ gilt. Setzt man für p die Zustandsgleichung (3.61) ein und vernachlässigt Terme $\mathcal{O}(n^3)$, so ist dies gleichbedeutend mit $2nB_2(T, \xi) \geq -1$ [77]. Durch Einführen der dimensionslosen Größen $\bar{n} = n\sigma^2$ und $\bar{\epsilon} = \beta\epsilon$ (siehe auch Abschnitt 2.1) ergibt sich schließlich die

³Schlussfolgerungen für Systeme mit dipolaren Potentialen (r^{-3}) werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Abschätzung

$$\xi_{\text{mcr}} \lesssim -2 \frac{e^{1/\tau}}{\tau} \left(\frac{1}{\bar{\epsilon} \bar{n} \pi} + \frac{2}{\kappa} + \frac{1}{\bar{\epsilon}} \right) \quad (3.69)$$

für denjenigen (kritischen) Parameter, der den instabilen Bereich nach oben begrenzt.

Die Parameter τ , $\bar{\epsilon}$ und κ sind exogenen; lediglich die zweidimensionale Dichte ist aus den Ergebnissen der vorherigen Rechnungen (siehe Abschnitt 3.4.2.2ff.) gemäß $\bar{n} = \bar{\rho}(d_{\perp}/\sigma)$ zu übertragen. Dabei ist d_{\perp} der vertikale Abstand zweier Monolagen und $\bar{\rho}$ bezeichnet die dreidimensionale Teilchendichte. Für das häufig verwendete Referenzsystem (*Modell A*, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\bar{\rho} = 0.1$ und $\tau = 6$) erhält man die Abschätzung $\xi_{\text{mcr}} \approx -0.61$ (für $\kappa = 1$), $\xi_{\text{mcr}} \approx -0.36$ (für $\kappa = 2$) und $\xi_{\text{mcr}} \approx -0.33$ (für $\kappa = 3$).

Verzichtet man auf die explizite analytische Darstellung der Ergebnisse, so ist der Abschneideparameter d auch in Abhängigkeit von ξ nämlich aus der Bedingung $|\beta V_{\perp}(r)| < 1$ zu bestimmen⁴. Diese Approximation ist für niedrige Werte von ξ akzeptabel, Ergebnisse werden in Abb. 3.16 (oben) wiedergegeben.

Nach dieser groben Skizzierung ist eine genauere Untersuchung der Zerfallsprozesse der separierten Lagen wünschenswert. Dabei sind genauere Ergebnisse zu erreichen, sofern die Virialkoeffizienten numerisch berechnet werden, beispielsweise mittels Monte-Carlo-Integration (MCI) [111]. Jedoch ändert dies nicht daran, dass die Virialentwicklung nur für niedrige Dichten zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Statt dessen kann für mittlere Dichten abermals auf die OZ-Methode zurückgegriffen werden.

3.4.2.3.3. Thermodynamische Koexistenzbereiche

3.4.2.3.4. OZ-Methode

Selbstverständlich ist der Formalismus der OZ-Methode auch auf den zweidimensionalen Fall übertragbar. Diese Übertragung ist aber mit einigen Fallstricken verbunden: Zwar ist die OZ-Gleichung (siehe Gl. (3.23) und (3.24)) in beliebigen Dimensionen gültig und daher ist der Lösungskern eines sphärisch-symmetrischen auch weiterhin durch

$$\hat{\gamma}(k) = \frac{n\hat{c}^2(k)}{1 - n\hat{c}(k)}$$

⁴Diese Wahl entspricht einer maximalen Abweichung von 37 %.

gegeben. Jedoch lautet die Hankel-Fourier-Transformation einer Funktion $f(r)$ nun

$$\hat{f}(k) = 2\pi \int_0^\infty dr r f(r) J_0(kr), \quad (3.70)$$

wobei $J_0(x)$ die nullte Bessel-Funktion erster Art ist. Im Gegensatz zu ihrem Pendant in drei Dimensionen, den sphärischen Besselfunktionen $j_l(x)$, sind diese Bessel-Funktionen nicht als Kombination einfacher Sinus- oder Cosinustransformationen darstellbar. Ohne weitere mathematische Hilfsmittel stehen nur numerische Lösungen für niedrige Dichten [42, 10] oder semi-analytische Methoden für einige spezielle Potenziale [76] zur Verfügung. Andererseits zeigte Siegman [129], dass die Fourier-Hankel-Transformation durch eine gewöhnliche Fourier-Transformation zu ersetzen ist, falls eine Gardner-Transformation [124] vorgeschaltet wird (zu Details siehe Anhang A.2). Daher kann abermals der Strukturfaktor $S(k) = 1/(1 - n\hat{c}(k))$, genauer dessen Polstellen, zur Stabilitätsanalyse verwendet werden (siehe Abschnitt 2.3ff.).

Die Ergebnisse der OZ-Methode werden den aus dem zweiten Virialkoeffizienten \bar{B}_2 gewonnenen Abschätzungen in Abb. 3.4.1.2(a) gegenübergestellt. Bedenkt man, dass die Virialentwicklung (Gl. (3.61)) nur für niedrige Dichten zulässig ist, so verwundert die signifikanten Abweichungen zwischen Virialentwicklung und OZ-Methode kaum; für $\bar{n} \lesssim 0.1$ ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Es ist also davon auszugehen, dass der Zerfall der separierten Lagen durch einen Flüssig-Gas-Übergang forciert wird. Mit den soeben vorgestellten Methoden lassen sich weitere Eigenschaften dieses Übergangs, etwa Koexistenzbereiche, abschätzen. Eine grobe Einordnung hierfür liefert eine erweiterte Virialentwicklung (um den dritten Virialkoeffizienten B_3). In der Regel ist es hierzu sinnvoll nicht nur die exogenen Parameter ($\bar{\epsilon}, \bar{n}, \dots$) in dimensionslosen Größen auszudrücken, sondern auch den Druck $\bar{p} = \beta\sigma^2 p$ sowie die Virialkoeffizienten selbst,

$$B_i(\xi) \equiv (\sigma^2)^{(i-1)} \bar{B}_i(\xi). \quad (3.71)$$

Die MCI ist erfahrungsgemäß eine praktikable Methode zur Berechnung des dritten Virialkoeffizienten B_3 ,

$$B_3(\xi) = -\frac{1}{3} \int d(1,2) f(0,1) f(1,2) f(0,2), \quad (3.72)$$

beziehungsweise seines dimensionslosen Analogons \bar{B}_3 . Die Ergebnisse der numerischen Auswertung von \bar{B}_3 (und \bar{B}_2) sind in Abb. 3.16 zusammengefasst.

3. Flüssige Phasen

Das System ist bekanntlich instabil [77, 38] falls $\partial p/\partial V > 0$, also $\partial \bar{p}/\partial \bar{n} < 0$ gilt. Die entsprechenden Bereiche ergeben sich anhand der virialen Zustandsgleichung

$$\bar{p} = \bar{n} + \bar{B}_2(\xi)\bar{n}^2 + \bar{B}_3(\xi)\bar{n}^3 \quad (3.73)$$

aus der quadratischen Ungleichung

$$\frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{n}} = 1 + 2\bar{B}_2(T, \xi)\bar{n} + 3\bar{B}_3(T, \xi)\bar{n}^2 < 0. \quad (3.74)$$

Für ein vorgegebenes \bar{n} lässt sich die Stabilitätsgrenze für ξ – wie schon in Abschnitt 3.4.2.3.2 – bestimmen, wobei nun für niedrige Dichten ($\bar{n} \lesssim 0.1$) nun eine gute Übereinstimmung mit den Resultaten der OZ-Methode zu erkennen ist (siehe Abb. 3.17).

Ebenso ergeben sich die aus dieser Ungleichung die instabilen Bereiche im (\bar{p}, \bar{n}) -Diagramm und schließlich kann der Koexistenzbereich bestimmt werden, nämlich aus einer simplen Maxwell-Konstruktion [38]: Da die innere Energie ein thermodynamisches Potenzial ist und entlang der Koexistenzlinie sicherlich für das chemische Potenzial die Bedingung $\delta\mu = 0$ gilt [77], muss für jeden Integrationspfad zwischen n_F und n_G , jeweils zum Dampfdruck p_{FG} dieselbe Änderung auftreten. Wählt man zum einen den direkten Pfad zwischen den gedachten Randpunkten des Koexistenzbereichs und für den Pfad entlang einer Isoquanten zu konstantem ξ – also im weitesten Sinne einer “Isotherme” oder “Iso-Anisotrope” – ergibt sich hieraus folgende Bedingung:

$$0 = \bar{p}_{FG} \int_{\bar{n}_F}^{\bar{n}_G} \frac{1}{\bar{n}^2} d\bar{n} - \int_{\bar{n}_F}^{\bar{n}_G} \frac{\bar{p}(\bar{n})}{\bar{n}^2} d\bar{n}.$$

Aus eben dieser obigen Bedingung kann nun direkt (und numerisch) der Rand des Koexistenzbereichs – also die Binodale – ermittelt werden. Dabei bieten sich zwei Wege an, die Abhängigkeit des Drucks $\bar{p}(\bar{n})$ zu berechnen, nämlich mittels der Virialentwicklung (Gl. (3.73)) oder mittels der OZ-Methode. Jedoch ist zu vermuten, dass die Virialentwicklung (Gl. (3.61)) für höhere Dichten \bar{n} zunehmend inakzeptable Werte liefert – und tatsächlich zeigt sich eine zunehmende Diskrepanz zwischen Binodale und Spinodale im Bereich $\bar{n} \gtrsim 0.1$. Eine genauere Einschätzung liefert also ein erneuter Rückgriff auf die OZ-Methode, nach welcher der Druck aus der Integration über die Paarkorrelation g gewonnen

werden kann (siehe Abschnitt 3.1, Gl. (3.13)), d. h.,

$$\bar{p} = \bar{n} - \frac{\pi}{3} \bar{n}^2 \int_0^\infty dr x^2 g(x, \bar{n}) \frac{\partial V_\perp}{\partial x}. \quad (3.75)$$

Die resultierenden Binodalen und Spinodalen sind in Abb. 3.18 dargestellt. Der Koexistenzbereich wird des Weiteren durch einen kritischen Punkt $(\xi_{\text{crp}}, \bar{p}_{\text{crp}}, \bar{n}_{\text{crp}})$ begrenzt. Die Werte für *Modell A* finden lauten:

	ξ_{crp}	\bar{p}_{crp}	\bar{n}_{crp}
$\kappa = 1$	-0.85	2.8×10^{-2}	0.08
$\kappa = 2$	-0.45	3.2×10^{-2}	0.09
$\kappa = 3$	-0.21	3.4×10^{-2}	0.09

Hier schließen sich nun zwei Fragen an: (i) Nämlich die, ob es nicht ebenso möglich wäre, den kritischen Punkt auch anhand des zweiten Virialkoeffizienten zu bestimmen. (ii) Und ebenso die Frage, welche Schlussfolgerungen für Systeme mit "echten" dipolaren Wechselwirkungen zu ziehen sind. Zu der letzteren Frage muss man anmerken, dass eine Lösung der OZ-Gleichung für "echt" dipolare Wechselwirkungen mit den oben vorgestellten Methoden nicht zu erreichen ist. Jedoch weist Abb. 3.17(b) bereits auf die Ähnlichkeit der Systeme hin. Die thermodynamisch instabilen Bereiche – berechnet anhand des zweiten und dritten Virialkoeffizienten – werden durch Kurven beschrieben, die denen des anisotropen GCM-Potenzials qualitativ gleichen. Zusammen mit der guten Konvergenz zwischen OZ-Methode und Virialentwicklung für niedrige Dichten kann so durchaus auf eine Analogie zwischen den Modellen geschlossen werden.

Die zweite Frage befasste sich mit der Bestimmung des kritischen Punktes aus dem zweiten Virialkoeffizienten: Dieser kann gemäß Gl. (3.67) bezüglich ξ linearisiert werden, d.h., $\bar{B}_2(\xi) \approx a + b\xi$. Man kann daher auch a als Koeffizient des Volumens beziehungsweise b als thermischen Koeffizienten eines van-der-Waals (vdW) Gases betrachten. Für ein derartiges System wäre der kritische Punkt bei $\xi_{\text{crp}} = 27b/(8a)$, $\bar{n}_{\text{crp}} = (3b)^{-1}$ und $\bar{p}_{\text{crp}} = a/(27b^2)$ zu finden. Aus der Entwicklung von in Gl. (3.67) erhält man daher für anisotrope GCM-Potenziale

$$a = \pi \left(\frac{d^2}{2} + \frac{\bar{\epsilon}}{k} \exp[-\kappa(d-1)] \right), \quad b = \pi \frac{\bar{\epsilon}}{4} \exp \left[-\frac{d^2}{\tau} \right].$$

Der Parameter d wird durch den minimalen Radius bestimmt, für welchen gerade noch

$|\beta V(x)| < 1$ für alle $x > d$ gilt. Hierbei zeigt sich, dass diese Linearisierung nicht zulässig ist; denn $\bar{B}_2(\xi)$ ist zwar von ξ abhängig, jedoch nicht linear. Dies erkennt man auch aus Abb. 3.16, dort sind gerade für $\xi \lesssim 0.5$ deutliche Abweichung zwischen der Linearisierung und der exakten numerischen Berechnung von $\bar{B}_2(\xi)$ festzustellen. Dem entsprechend weichen auch die Werte des kritischen Punktes ab (beispielsweise für $\kappa = 1$ und den obig betrachteten Fall bei $\xi_{\text{crp}} \approx 0.2$, $\bar{p}_{\text{crp}} \approx 4 \times 10^{-3}$, $\bar{n}_{\text{crp}} \approx 0.06$), die sich aus der vdW-Approximation ergeben. Für eine Abschätzung des kritischen Punktes genügt die vdW-Approximation also nicht, sodass auf die obigen Methoden zurückzugreifen ist.

3.4.2.4. Anmerkungen

In komplexen Plasmen werden jedoch zweidimensionale Systeme untersucht, deren Wechselwirkung vergleichbar zum hier verwendeten Modell ist [42, 22]. Es sollte daher möglich sein, den durch den zweidimensionalen Flüssig-Gas-Übergang getriebenen Zerfallsprozess auch isoliert zu betrachten – auch ohne die separierten Lagen einzubeziehen. Jedoch führen die hier vorgestellten separierten Lagen in einer recht natürlichen Weise zu zweidimensionalen Systemen. Werden einfache (molekulare) Flüssigkeiten zur Untersuchung dieser Phänomene herangezogen, so wird in der Regel die Zweidimensionalität durch dünne Spalten [130] oder durch Applikation der Flüssigkeiten auf Substraten erzwungen [57]. Hierbei ist insbesondere der Cross-Over [122] von drei- hin zu zweidimensionalen Systemen zu berücksichtigen. Die Randbedingungen eines harten Walls beeinflussen also den Phasenübergang [122, 156]. Die hier beschriebenen separierten Lagen (oder “magic membranes” [24]) können einen alternativen Zugang zu diesen Problemen liefern.

Die Entwicklung nach Virialkoeffizienten liefert nur für recht niedrige Dichten quantitativ zutreffende Vorhersagen, für mittlere Dichten ist die OZ-Methode erforderlich. So sind die quasi-zweidimensionalen Flüssigkeiten, die in die separierten Lagen auftreten eher von mittleren und höheren Dichten geprägt.

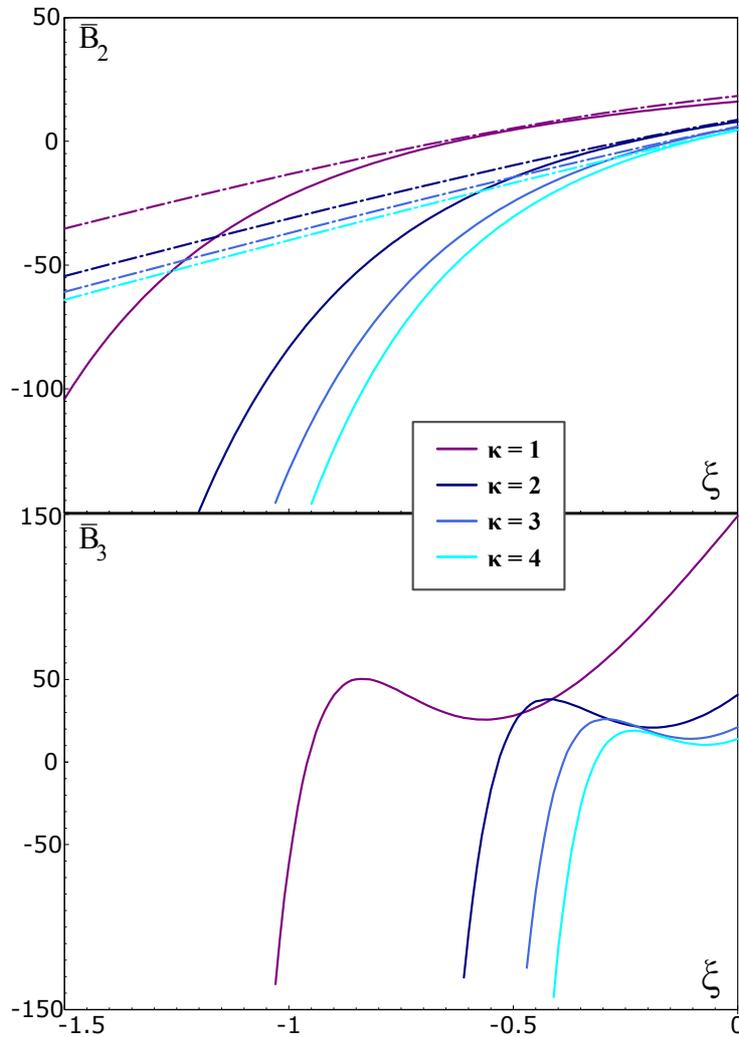


Abbildung 3.16.: Virialkoeffizienten \bar{B}_2 und \bar{B}_3 in Abhängigkeit vom Parameter der Anisotropie ξ (die anisotrope Reichweite beträgt $\tau = 6$, $\bar{\epsilon} = 12.5$). Die Berechnungen mittels MC-Integration werden durch durchgezogene Linien wiedergegeben, die lineare Approximation [siehe Gl. (3.67)] – unter Berücksichtigung der ξ -Abhängigkeit des Abschneideparameters d – wird durch gestrichelt-gepunktete Linien gezeigt.

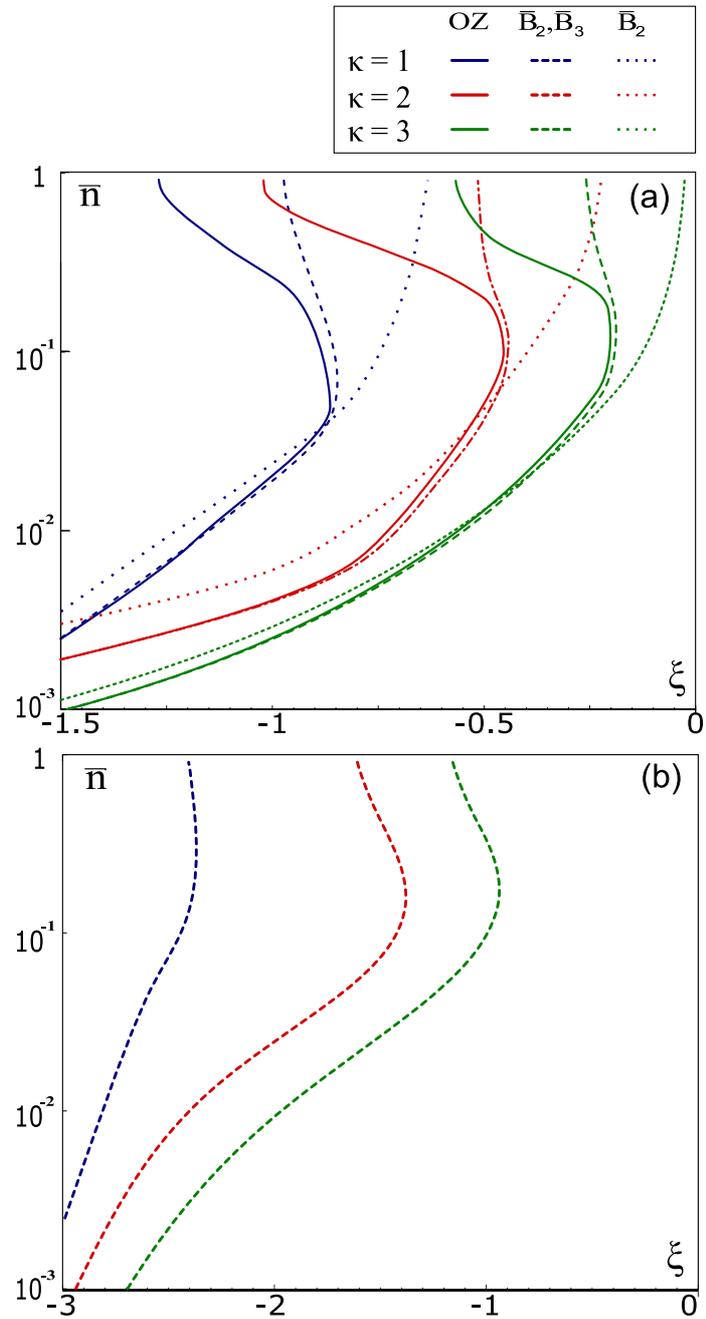


Abbildung 3.17.: Instabilität der separierten Lagen, berechnet für $\kappa = 1$, $\kappa = 2$ und $\kappa = 3$ (jeweils für $\tau = 6$, $\bar{\epsilon} = 12.5$) nach der OZ-Methode, sowie der Abschätzung aus dem zweiten und dritten Virialkoeffizienten ($\bar{B}_2(T)$, $\bar{B}_3(T)$) in logarithmischer Darstellung wieder. Zudem werden die Ergebnisse für das Modell mit (a) anisotropen GCM-Potenzial und (b) dipolarer Wechselwirkung (Cutoff $r = 1$) verglichen. Obig ist die gute Konvergenz der Virialentwicklung hin zu den Resultaten der OZ-Methode zu erkennen.

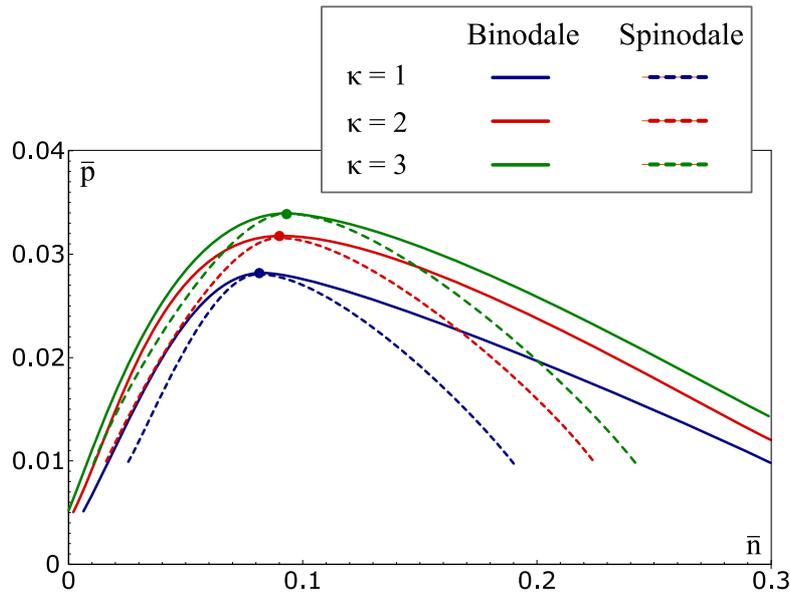


Abbildung 3.18.: Thermodynamisch instabile Bereiche (Spinodale und Binodale aus den Abschätzung durch Gl. (3.75)). Aus dieser Gleichung ergeben sich Abschätzung dreier exemplarischer kritischer Punkte, nämlich ($\xi_{\text{crp}} \approx -0.85$, $\bar{p}_{\text{crp}} \approx 0.028$, $\bar{n}_{\text{crp}} \approx 0.08$) für $\kappa = 1$, ($\xi_{\text{crp}} \approx -0.45$, $\bar{p}_{\text{crp}} \approx 0.032$, $\bar{n}_{\text{crp}} \approx 0.09$) für $\kappa = 2$ und schließlich ($\xi_{\text{crp}} \approx -0.21$, $\bar{p}_{\text{crp}} \approx 0.034$, $\bar{n}_{\text{crp}} \approx 0.09$) für $\kappa = 3$. Die Abbildung zeigt die korrespondierenden Binodalen (durchgezogene Linien) und Spinodalen (gestrichelte Linien). Es gilt $\tau = 6$, $\bar{\epsilon} = 12.5$.

4. Zusammenfassung

Kolloide und komplexe Plasmen zeichnen sich gleichermaßen durch ein großes Spektrum möglicher Wechselwirkungen und Phänomene aus. Während Kolloide auch in alltäglichen biologischen Systemen und zunehmend in technologischen Anwendungen zu finden sind, treten komplexe Plasmen auf verschiedenen physikalischen Skalen auf. Für beide Typen phänomenologischer Systeme wurden in Experimenten anisotrope Wechselwirkungen des ER/MR-Typs nachgewiesen. Abstrahiert man von den Ursachen der Wechselwirkung und betrachtet ausschließlich binäre Wechselwirkungen, so ist es angebracht, diese Systeme in einem gemeinsamen mathematischen Modell zu beschreiben.

Das Phasendiagramm von ER/MR-Systemen ist sehr facettenreich. Daher werden in dieser Arbeit nur Querschnitte des Diagramms diskutiert. Im ersten Schritt wurden die festen Phasen gewöhnlich-dipolartiger ER/MR-Systeme anhand einer Bogoliubov-Variation untersucht; dabei konnte einerseits das in Experimenten und Simulationen beobachtete Diagramm nachvollzogen werden. Zudem wurden drei Wechselwirkungsregime eingegrenzt, die durch die Härte des sphärisch-symmetrischen Kerns zu charakterisieren sind. Das *Regime der weichen Wechselwirkungen* führt zum einfachsten Phasendiagramm, bestehend aus bco- und bct-Phasen; jedoch ist die Anisotropie der bco-Phase präzise durch das äußere Feld zu regeln. Vielfältiger sind die Diagramme des *mittleren* und *harten* Regimes, denn diese weisen zudem Phasen mit fcc- und hcp-Gitterstrukturen auf – ohne äußeren Einfluss liegt eine fcc Struktur vor, geringe Anisotropien rufen hcp-Strukturen hervor und im Fall stärkerer Beeinflussung sind bco- und bct-Strukturen vorzufinden. Zwischen der bco- und der bct-Phase ist ferner ein möglicher Kandidat eines Lambda-Übergangs auszumachen. Für einige Parameterkombinationen des harten Regimes ist die bco-Phase zu einer dünnen Linse reduziert. Die Untersuchung wurde anschließend durch die Erweiterung auf negativ-dipolartige Wechselwirkungen komplementiert. Die zugehörigen Diagramme sind jedoch einfacher: Das weiche Regime beginnt mit einer bct-Phase, das mittlere und harte Regime setzt die fcc-Phase fort; in beiden Fällen begrenzt ein Übergang erster Ordnung zu hcp(*)-Phasen – also zu kristallinen Monolagen – für zunehmende Stärke des externen Feldes.

4. Zusammenfassung

Die festen Phasen werden für niedrige Dichten durch einen Fest-flüssig-Übergang abgeschlossen. Daher sind zahlreiche Tripelpunkte in den Phasendiagrammen zu finden. Die Lage der Übergangslinie wurde durch eine einfache Approximation der freien Energie aus der Integration über die Zustandsgleichung der viriale Route über Paarkorrelation – bestimmt mithilfe der OZ-Methode – abgeschätzt.

Die flüssigen Phasen der ER/MR-Systeme wurden durch zwei einander ergänzende Methoden untersucht. Die OZ-Methode liefert durch die Stabilitätsanalyse eine Eingrenzung jener Bereiche, in denen ein Übergang von schwach-anisotropen Systemen hin zu Systemen mit langreichweitiger Ordnung erfolgt. Diese langreichweitige Ordnung zeigt sich im Fall der gewöhnlichen dipolartigen Wechselwirkung als String-Flüssigkeit und für negativ-dipolartige Wechselwirkung als separierte Monolagen. Auch diese Phasen sind begrenzt: Für sehr starke externe Felder ist eine Kondensation der Strings zu beobachten beziehungsweise ein Zerfall der (Mono-)Lagen zu Scheiben und elliptischen Strukturen. Einer der Effekte, welcher zum Zerfallen der separierten Lagen führt, ist ein Flüssig-Gas-Übergang. Mit einfachen Methoden, wie der Virialentwicklung und einer zweidimensionalen Variante der OZ-Methode kann dieser Übergang charakterisiert und eingegrenzt werden.

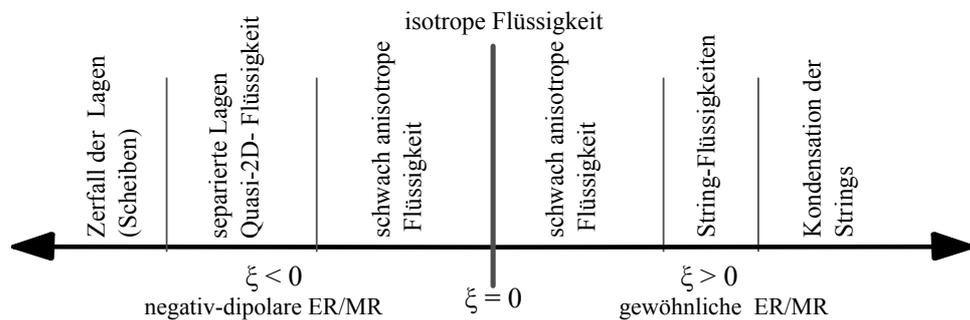


Abbildung 4.1.: Schema der möglichen Phasen in ER/MR-Flüssigkeiten

Es ist bemerkenswert, dass alle diese Phasen (siehe Abb. 4.1) allein durch die Variation des externen Feldes, welches die Anisotropie der Wechselwirkung festlegt, bestimmt wird. Da viele der Effekte im direkten Zusammenhang zu technologischen Anwendungen stehen, sind weitere Untersuchungen hierzu wünschenswert.

5. Ausblick

Dieses Kapitel ist als Ausblick im ganz ursprünglichen Sinne zu verstehen, nämlich als Ideen-sammlung. Zu keinem der hier angesprochenen Punkte können konkrete Lösungen oder gar Ergebnisse präsentiert werden, es ist vorzugsweise eine Liste möglicher Anknüpfungspunkte.

Einige Fragen drängen sich durch die hier verwendete Modellierung der Systeme auf, denn elektro- und magnetorheologische Systeme erscheinen in derart vielfältiger Form (ER/MR-Kolloide, ER-Plasmen, . . .), sodass die Frage nach *dem* tatsächlichen binären Wechselwirkungspotenzial abwegig ist. Neben der Debye-Hückel- oder auch Yukawa-Form sind auch Wechselwirkungen mit und ohne Hardcore-Anteil sind weitaus komplizierte Potenziale denkbar (beispielsweise DLVO-Potenziale). Zwar ist ein ähnliches Verhalten wie bei den untersuchten Potenzialen zu erwarten, falls die durch den sphärisch-symmetrischen Kern hervorgerufene Wechselwirkung repulsiv ist – sind hingegen attraktive Bereiche vorhanden, dürfte sich ein interessantes Wechselspiel zwischen den ER/MR-Effekten und dem Trend zu Kondensation einstellen.

5.1. Anisotrope Mixturen

Die Erweiterung des Prinzips der Elektro- und Magnetorheologie auf Systeme mit verschiedenen Teilchenspezies ist ebenso denkbar. Es ist zu erwarten, dass die Zahl möglicher Phasen in solchen ER/MR-Mixturen nochmals vielfältiger ist — denn sowohl das vielfältige Phasendiagramm der ER/MR-Systeme als auch das der Yukawa-Mixturen [55, 125] sind Grenzfälle dieses erweiterten Systems.

5.1.1. Binäre Mixturen

Ein besonders einfaches Modellsystem für anisotrope Mixturen, welche aus nur zwei Spezies A und B bestehen, kann durch geringfügige Abänderung des bereits verwendeten generischen Modells (Abschnitt 2.1, Gl. (2.1)ff.) gewonnen werden: Die binären Potenziale lauten

dann

$$\begin{aligned} V_{AA}(\mathbf{r}) = V_{BB}(\mathbf{r}) &= \epsilon [\phi_1(r) - \xi \phi_A(r)] \\ V_{AB}(\mathbf{r}) &= \epsilon [\phi_1(r) - \delta \xi \phi_A] \end{aligned}$$

Zudem sei die Mischung symmetrisch, es gelte also $\rho_A = \rho_B = \frac{1}{2}\rho$. Durch dieses Modell wurde also nur ein einiger weiterer Parameter eingeführt, nämlich die relative Stärke δ der anisotropen Kopplung zwischen den Spezies.

Obwohl diese Erweiterung eher als Sandkasten-Modell einzustufen ist, kann eine solche Wechselwirkung in realen ER/MR-Systemen durchaus verwirklicht werden. Man denke beispielsweise an ein System, in dem eine der beiden Spezies (beispielsweise A) nur ein magnetisch induzierbares Dipolmoment besitzt, hingegen Spezies B zusätzlich ein elektrostatisches induzierbares Dipolmoment aufweist. Nachdem die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen i und j mit je elektrischen (ϵ_i bzw. ϵ_j) und magnetisch induzierbaren Moment (μ_i bzw. μ_j) durch

$$W_{ij} = -2(\mu_j \mu_i + \epsilon_i \epsilon_j) \frac{1}{r^3} P_2(\cos \theta)$$

beschrieben wird, genügt es die Induzierbarkeit bezüglich der externen Felder so zu justieren, dass für Spezies A

$$\epsilon_1 = \sqrt{\frac{\xi}{2}} \sqrt{1 - \delta^2} \quad \mu_1 = \sqrt{\frac{\xi}{2}} \delta \quad (5.1)$$

und $\mu_2 = \sqrt{\frac{\xi}{2}}$ und $\epsilon_2 = 0$ für Spezies B gilt.

5.1.2. Simulation anisotroper Mixturen

Die MC-Simulationen können ohne nennenswerte Änderungen auch für das obige erweiterte Modell verwendet werden. Für $\delta = 1$ ist dieses Modell nicht von dem eines gewöhnlichen ER/MR-Systems mit nur einer Spezies zu unterscheiden. Abbildung 5.1 zeigt die Situation für $\xi = 1$ – dies entspricht der Phase der String-Flüssigkeit (siehe Tabelle 3.1): Die Strings bestehen hier aus Teilchen beider Spezies. Für $\delta = 0.2$ ist das System markant verändert, denn jeder String besteht nur noch aus Teilchen einer einzigen Spezies. Zwischen beiden Zuständen findet augenscheinlich eine Entmischung der Teilchen statt. Für $\delta = 1.5$ wirkt die stärkere Wechselwirkung zwischen Teilchen verschiedener Spezies als Kitt, welcher die String-Struktur verstärkt.

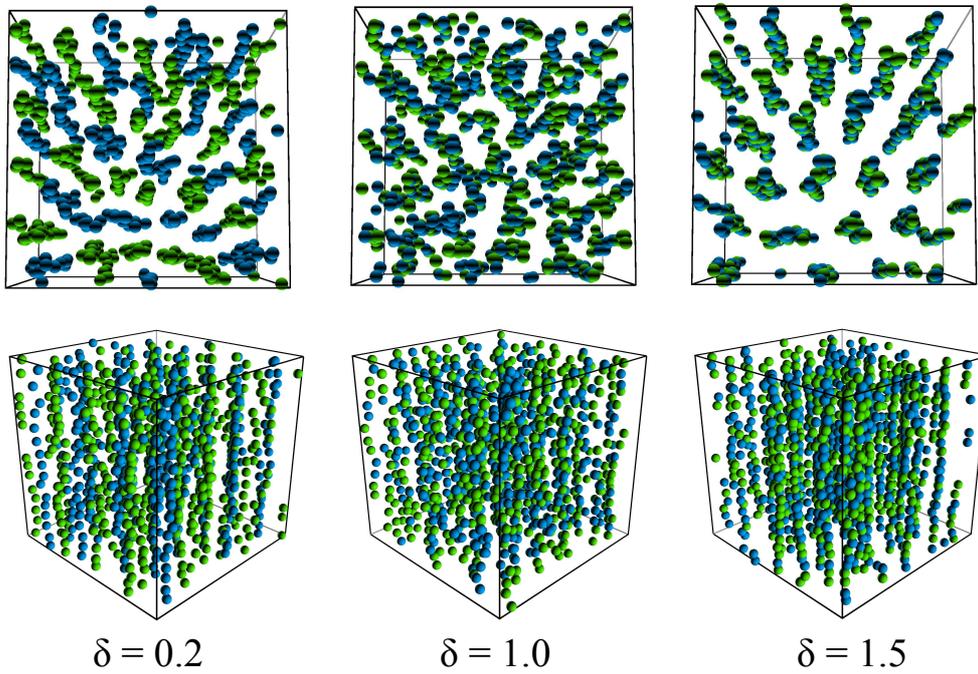


Abbildung 5.1.: MC-Simulation (PBC, 1000 Teilchen, NVT) einer binäre symmetrische Mischung ($\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B = 0.05$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\kappa = 1$, $\xi = 1.0$, anisotrope Reichweite $\tau = 6$) berechnet für verschiedene Werte des Parameters δ . Die Farben grün und blau geben die jeweilige Teilchenspezies wieder.

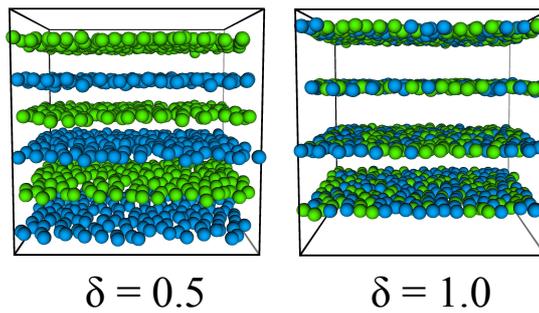


Abbildung 5.2.: Entmischung der separierten Lagen in obigen Modell (MC-Simulation, nun durchgeführt für $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_B = 0.1$, $\bar{\epsilon} = 12.5$, $\kappa = 1$, $\xi = -1.0$, $\tau = 6$)

Abermals ist das entsprechende Analogon auch für Systeme mit negativ-dipolartiger Wechselwirkung zu finden; für $\delta = 1$ sind die separierten Lagen aus beiden Teilchenspezies gleichermaßen zusammengesetzt. Andererseits sind für $\delta = 0.5$ die einzelnen separierten Lagen nur aus Teilchen einer Spezies zusammengesetzt. Es deutet sich daher ebenso für separierte Lagen ein Übergang an, der zur Entmischung führt.

5.1.3. Erweiterung der Ornstein-Zernike-Gleichung

Der Ausdehnung der OZ-Methode auf Mixturen ist formal nur ein kleiner Schritt [41, 55]; es genügt für jede auftretende Spezies einen Index einzuführen. Für die Potenziale wurde dies im vorherigen Abschnitt schon getan (V_{AA}, V_{AB}, \dots). Ebenso ist die Paarkorrelationsfunktion $g(\mathbf{r})$ – gleiches gilt auch für die korrespondierende totale Korrelation $h(\mathbf{r})$ bzw. direkte Korrelation $c(\mathbf{r})$ – zu erweitern. Es sind also die Funktionen $g_{AA}(\mathbf{r})$, $g_{AB}(\mathbf{r})$ und $g_{BB}(\mathbf{r})$ zu bestimmen. Folglich ist die OZ-Gleichung

$$h_{IJ}(\mathbf{r}) = c_{IJ}(\mathbf{r}) + \sum_K \rho_K \int d\mathbf{r}' c_{IK}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h_{KJ}(\mathbf{r}')$$

zu lösen ¹. Offensichtlich gilt $h_{IJ}(\mathbf{r}) = h_{JI}(\mathbf{r})$, sodass sich für zwei Spezies hieraus drei Gleichungen ergeben. Ferner werden drei Abschlussrelationen benötigt.

Sind zudem anisotrope Wechselwirkungen des ER/MR-Typs zu berücksichtigen, dann erfordert dies eine Entwicklung jeder Korrelationsfunktion nach Gl. (3.29). Ein derartiges Gleichungssystem dürfte zu numerischen Herausforderungen führen.

Bereits dieses einfache Sandkasten-Modell kann also die Probleme – und Möglichkeiten – aufzeigen, welche noch in ER/MR-Systemen schlummern. Leider bleibt an dieser Stelle nur den Vorhang zu schließen und viele Fragen offen zulassen.

¹Indizes mit lateinischen Großbuchstaben laufen über die Spezies, d.h. $I, J, K \in \{A, B\}$

Literaturverzeichnis

- [1] M. Abramowitz und I.A. Stegun: *Pocketbook of Mathematical Functions*. 9. Auflage. Harri Deutsch, Frankfurt, 1984.
- [2] A. Agnesi, G.C. Reali, G. Patrini und A. Tomaselli, *J. Opt. Soc. Am. A* **10** (1993), 1872.
- [3] G.P. Agrawal und M. Lax, *Opt. Lett.* **6** (1981), 171.
- [4] A. Ajdari, *Science* **317** (2007), 466.
- [5] J.E. Allen, B.M. Annaratone und U. de Angelis, *Journal of Plasma Physics* **63** (2000), 299.
- [6] S. Asakura und F. Oosawa, *The Journal of Chemical Physics* **22** (1954), 1255.
- [7] S. Asakura und F. Oosawa, *Journal of Polymer Science* **33** (1958), 183.
- [8] J.A. Barker und D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48** (1976), 587.
- [9] J. Barthel, H. Krienke und W. Kunz: *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions - Modern Aspects*. 1. Auflage. Springer, New York, 1998.
- [10] M. Bayer, J.M. Brader, F. Ebert, M. Fuchs, E. Lange, G. Maret, R. Schilling, M. Sperl und J.P. Wittmer, *Phys. Rev. E* **76** (2007), 011508.
- [11] P.L. Bhatnagar, E.P. Gross und M. Krook, *Phys. Rev.* **94** (1954), 511.
- [12] L. Blum und A.J. Torruella, *The Journal of Chemical Physics* **56** (1972), 303.
- [13] R.T. Bonnecaze und J.F. Brady, *The Journal of Chemical Physics* **96** (1992), 2183.
- [14] P.C. Brandt, A.V. Ivlev und G.E. Morfill, *The Journal of Chemical Physics* **130** (2009), 204513.
- [15] P.C. Brandt, A.V. Ivlev und G.E. Morfill, *The Journal of Chemical Physics* **submitted** (2010).
- [16] J.M. Caillol, *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993), 9835.
- [17] C. Castaldo, S. Ratynskaia, V. Pericoli, U. de Angelis, K. Rypdal, L. Pieroni, E. Giovannozzi, G. Maddaluno, C. Marmolino, A. Rufoloni, A. Tuccillo, M. Kretschmer und G. Morfill, *Nuclear Fusion* **47** (2007), L5.

- [18] M. Chaudhuri, S.A. Khrapak und G.E. Morfill, *Physics of Plasmas* **14** (2007), 022102.
- [19] S.B. Choi, T.H. Lee, Y.S. Lee und M.S. Han, *Smart Materials and Structures* **14** (2005), 1483.
- [20] S.J. Choi, P.L.G. Ventzek, R.J. Hoekstra und M.J. Kushner, *Plasma Sources Science and Technology* **3** (1994), 418.
- [21] J.H. Chu und L. I, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994), 4009.
- [22] L. Couëdel, V. Nosenko, S.K. Zhdanov, A.V. Ivlev, H.M. Thomas und G.E. Morfill, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 215001.
- [23] E. van Dishoeck und J. Jorgensen, *Astrophysics and Space Science* **313** (2008), 15.
- [24] J.F. Douglas, *Nature* **463** (2010), 302.
- [25] I.E. Dzyaloshinskii, E.M. Lifshitz und L.P. Pitaevskii, *Advances in Physics* **10** (1961), 165.
- [26] R.T. Farouki und S. Hamaguchi, *The Journal of Chemical Physics* **101** (1994), 9885.
- [27] K.M. Ferrière, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001), 1031.
- [28] M.E. Fisher und B. Widom, *The Journal of Chemical Physics* **50** (1969), 3756.
- [29] V. Fortov, A. Ivlev, S. Khrapak, A. Khrapak und G. Morfill, *Physics Reports* **421** (2005), 1 .
- [30] V. Fortov, G. Morfill, O. Petrov, M. Thoma, A. Usachev, H. Hoefner, A. Zobnin, M. Kretschmer, S. Ratynskaia, M. Fink, K. Tarantik, Y. Gerasimov und V. Esenkov, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **47** (2005), B537.
- [31] D. Frenkel und B. Smit: *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Band 1 von *Computational Science Series*. 2. Auflage. Academic Press, London, 2001.
- [32] P.H. Fries und G.N. Patey, *The Journal of Chemical Physics* **82** (1985), 429.
- [33] M. Frigo und S.G. Johnson, *Proceedings of the IEEE* **93** (2005), 216. Special issue on "Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation".
- [34] P.G. de Gennes: *Soft Matter. Soft Matter*, In *Nobel Lecture*. (1991).
- [35] M.J. Gillan, *Molecular Physics* **38** (1979), 1781.

-
- [36] R.J. Glauber, *Journal of Mathematical Physics* **4** (1963), 294.
- [37] A. Goyal, C.K. Hall und O.D. Velev, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **77** (2008), 031401.
- [38] W. Greiner: *Thermodynamik und Statistische Mechanik*, Band 9 von *Theoretische Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt, 1993.
- [39] T.C. Halsey, *Science* **258** (1992), 761.
- [40] S. Hamaguchi, R.T. Farouki und D.H.E. Dubin, *Phys. Rev. E* **56** (1997), 4671.
- [41] J.P. Hansen und I.R. McDonald: *Theory of simple liquids*. 2. Auflage. Academic Press, London, 1986.
- [42] P. Hartmann, G.J. Kalman, Z. Donkó und K. Kutasi, *Phys. Rev. E* **72** (2005), 026409.
- [43] O. Havnes, T. Aslaksen und A. Brattli, *Physica Scripta* **T89** (2001), 133.
- [44] Y. Hayashi, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 4764.
- [45] J.C. Hill und T.H.V. Steenkiste, *Journal of Applied Physics* **70** (1991), 1207.
- [46] H.H.H. Homeier, S. Rast und H. Krienke, *Computer Physics Communications* **92** (1995), 188.
- [47] F.Y. Huang und M.J. Kushner, *Journal of Applied Physics* **81** (1997), 5960.
- [48] A.P. Hynninen und M. Dijkstra, *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)* **72** (2005), 051402.
- [49] A.P. Hynninen und M. Dijkstra, *Physical Review Letters* **94** (2005), 138303.
- [50] H. Ikezi, *Physics of Fluids* **29** (1986), 1764.
- [51] A.V. Ivlev, P.C. Brandt, G.E. Morfill, C. Rath, H.M. Thomas, G. Joyce, V.E. Fortov, A.M. Lipaev, V.I. Molotkov und O.F. Petrov, *Plasma Science, IEEE Transactions on* **38** (2010), 733 .
- [52] A.V. Ivlev, S.A. Khrapak, S.K. Zhdanov, G.E. Morfill und G. Joyce, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 205007.
- [53] A.V. Ivlev, U. Konopka, G. Morfill und G. Joyce, *Phys. Rev. E* **68** (2003), 026405.
- [54] A.V. Ivlev, G.E. Morfill, H.M. Thomas, C. R ath, G. Joyce, P. Huber, R. Kompaneets, V.E. Fortov, A.M. Lipaev, V.I. Molotkov, T. Reiter, M. Turin und P. Vinogradov, *Physical Review Letters* **100** (2008), 095003.

- [55] A.V. Ivlev, S.K. Zhdanov, H.M. Thomas und G.E. Morfill, *EPL (Europhysics Letters)* **85** (2009), 45001 (5pp).
- [56] W. Janke, *Computational Many-Particle Physics* (2008), 79.
- [57] W. Jinzhao, M. Chen und G. Zengyuan, *Chinese Science Bulletin* **48** (2003), 623.
- [58] S.G. Johnson und M. Frigo, *IEEE Trans. Signal Processing* **55** (2007), 111.
- [59] G.H. Jones, E. Roussos, N. Krupp, U. Beckmann, A.J. Coates, F. Crary, I. Dandouras, V. Dikarev, M.K. Dougherty, P. Garnier, C.J. Hansen, A.R. Hendrix, G.B. Hospodarsky, R.E. Johnson, S. Kempf, K.K. Khurana, S.M. Krimigis, H. Kruger, W.S. Kurth, A. Lagg, H.J. McAndrews, D.G. Mitchell, C. Paranicas, F. Postberg, C.T. Russell, J. Saur, M. Seiss, F. Spahn, R. Srama, D.F. Strobel, R. Tokar, J.E. Wahlund, R.J. Wilson, J. Woch und D. Young, *Science* **319** (2008), 1380.
- [60] R.A. Jones: *Soft Condensed Matter*. 1. Auflage. Oxford University Press, New York, 2002.
- [61] G. Joyce, M. Lampe und G. Ganguli: *Space Plasma Simulation*. Springer, Berlin, 2003.
- [62] C.T. Kelley und B.M. Pettitt, *J. Comput. Phys.* **197** (2004), 491.
- [63] S. Khrapak und G. Morfill, *Contributions to Plasma Physics* **49** (2009), 148.
- [64] S.A. Khrapak, B.A. Klumov und G.E. Morfill, *Physical Review Letters* **100** (2008), 225003.
- [65] S.A. Khrapak, G.E. Morfill, A.G. Khrapak und L.G. D'yachkov, *Physics of Plasmas* **13** (2006), 052114.
- [66] J.G. Kirkwood, *The Journal of Chemical Physics* **14** (1946), 180.
- [67] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 1961.
- [68] S. Klapp und F. Forstmann, *Phys. Rev. E* **60** (1999), 3183.
- [69] D.J. Klingenberg, F. van Swol und C.F. Zukoski, *The Journal of Chemical Physics* **91** (1989), 7888.
- [70] C.A. Knapek, A.V. Ivlev, B.A. Klumov, G.E. Morfill und D. Samsonov, *Physical Review Letters* **98** (2007), 015001.
- [71] S. Knappmiller, S. Robertson, Z. Sternovsky und M. Friedrich, *Review of Scientific Instruments* **79** (2008), 104502.

-
- [72] R. Kompaneets: *Complex Plasmas: Interaction potentials and non-Hamiltonian dynamics*. LMU München, Dissertation, 2007.
- [73] R. Kompaneets, G.E. Morfill und A.V. Ivlev, *Physics of Plasmas* **16** (2009), 043705.
- [74] U. Konopka, G.E. Morfill und L. Ratke, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000), 891.
- [75] S. Labík, A. Malijevsky und P. Vonka, *Molecular Physics* **56** (1985), 709.
- [76] F. Lado, *Phys. Rev. B* **17** (1978), 2827.
- [77] L.D. Landau und E.M. Lifshitz: *Statistical Physics*, Band Part I. Pergamon, 1978.
- [78] M. Laroussi und X. Lu, *Applied Physics Letters* **87** (2005), 113902.
- [79] S.Y. Lee, J.S. Lim, J.N. Culver und M.T. Harris, *Journal of Colloid and Interface Science* **324** (2008), 92 .
- [80] M.E. van Leeuwen und B. Smit, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993), 3991.
- [81] C.N. Likos, M. Watzlawek und H. Löwen, *Phys. Rev. E* **58** (1998), 3135.
- [82] A.A. Louis, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **359** (2001), 939.
- [83] A.A. Louis, E. Allahyarov, H. Löwen und R. Roth, *Phys. Rev. E* **65** (2002), 061407.
- [84] V. Magni, G. Cerullo und S.D. Silvestri, *J. Opt. Soc. Am. A* **9** (1992), 2031.
- [85] A.A. Mamun und P.K. Shukla, *Physics of Plasmas* **9** (2002), 1468.
- [86] M.A. Mangold, C. Weiss, M. Calame und A.W. Holleitner, *Applied Physics Letters* **94** (2009), 161104.
- [87] J.D. Martin, M. Bacharis, M. Coppins, G.F. Counsell und J.E. Allen, *EPL (Europhysics Letters)* **83** (2008), 65001 (6pp).
- [88] J.E. Martin, R.A. Anderson und R.L. Williamson, *The Journal of Chemical Physics* **118** (2003), 1557.
- [89] J.E. Martin und G. Gulley, *Journal of Applied Physics* **106** (2009), 084301.
- [90] J.E. Martin, E. Venturini, G.L. Gulley und J. Williamson, *Phys. Rev. E* **69** (2004), 021508.
- [91] A. Melzer, V.A. Schweigert und A. Piel, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999), 3194.

- [92] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller und E. Teller, *The Journal of Chemical Physics* **21** (1953), 1087.
- [93] S. Mitic, B.A. Klumov, U. Konopka, M.H. Thoma und G.E. Morfill, *Physical Review Letters* **101** (2008), 125002.
- [94] S. Mitic, R. Sütterlin, A.V. Ivlev, H. Höfner, M.H. Thoma, S. Zhdanov und G.E. Morfill, *Physical Review Letters* **101** (2008), 235001.
- [95] G.E. Morfill und A.V. Ivlev, *Reviews of Modern Physics* **81** (2009), 1353.
- [96] G.E. Morfill, T. Shimizu, B. Steffes und H.U. Schmidt, *New Journal of Physics* **11** (2009), 115019 (10pp).
- [97] G.E. Morfill und H. Thomas: *Plasma crystal. Plasma crystal*, Band 14. AVS (1996) Seiten 490–495.
- [98] G.E. Morfill, H.M. Thomas, U. Konopka und M. Zuzic: *The plasma condensation: Liquid and crystalline plasmas. The plasma condensation: Liquid and crystalline plasmas*, Band 6. AIP (1999) Seiten 1769–1780.
- [99] C.B. Murray, C.R. Kagan und M.G. Bawendi, *Science* **270** (1995), 1335.
- [100] A.P. Nefedov, G.E. Morfill, V.E. Fortov, H.M. Thomas, H. Rothermel, T. Hagl, A.V. Ivlev, M. Zuzic, B.A. Klumov, A.M. Lipaev, V.I. Molotkov, O.F. Petrov, Y.P. Gidzenko, S.K. Krikalev, W. Shepherd, A.I. Ivanov, M. Roth, H. Binnenbruck, J.A. Goree und Y.P. Semenov, *New Journal of Physics* **5** (2003), 33.
- [101] J.A. Nelder und R. Mead, *The Computer Journal* **7** (1965), 308.
- [102] K.C. Ng, *The Journal of Chemical Physics* **61** (1974), 2680.
- [103] G. Nägele, *AMAS Lecture Notes* **14** (2004), 1.
- [104] W. Nolting: *Statistische Physik*, Band 6 von *Grundkurs Theoretische Physik*. 6. Auflage. Springer, 2007.
- [105] NVIDIA Corp. *CUFFT Library 2.0* (April 2008).
- [106] L.S. Ornstein und F. Zernike, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17** (1914), 793.
- [107] N. Osterman, I. Poberaj, J. Dobnikar, D. Frenkel, P. Zihlerl und D. Babić, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009), 228301.
- [108] J.K. Percus und G.J. Yevick, *Phys. Rev.* **110** (1958), 1.
- [109] C. Plank, *Biological Chemistry* **384** (2003), 737.

- [110] R. Pompl, F. Jamitzky, T. Shimizu, B. Steffes, W. Bunk, H.U. Schmidt, M. Georgi, K. Ramrath, W. Stolz, R.W. Stark, T. Urayama, S. Fujii und G.E. Morfill, *New Journal of Physics* **11** (2009), 115023 (11pp).
- [111] W.H. Press und G.R. Farrar, *Comput. Phys.* **4** (1990), 190.
- [112] N.N. Rao, P.K. Shukla und M.Y. Yu, *Planetary and Space Science* **38** (1990), 543.
- [113] M. Rapp und F.J. Lübken, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **4** (2004), 4777.
- [114] C. Rascón, E. Velasco, L. Mederos und G. Navascués, *The Journal of Chemical Physics* **106** (1997), 6689.
- [115] J. Richard, M.P. Pileni und J.J. Weis, *Phys. Rev. E* **77** (2008), 061510.
- [116] M.O. Robbins, K. Kremer und G.S. Grest, *The Journal of Chemical Physics* **88** (1988), 3286.
- [117] R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996), 3348.
- [118] C. Rsth. private communication, 2009.
- [119] C. Rsth, W. Bunk, M.B. Huber, G.E. Morfill, J. Retzlaff und P. Schuecker, *Monthly Notice of the Royal Astronomical Society* **337** (2002), 413.
- [120] M. Rubin-Zuzic, G.E. Morfill, A.V. Ivlev, R. Pompl, B.A. Klumov, W. Bunk, H.M. Thomas, H. Rothermel, O. Havnes und A. Fouquet, *Nat Phys* **2** (2006), 181.
- [121] C. Salzemann, J. Richardi, I. Lisiecki, J.J. Weis und M.P. Pileni, *Physical Review Letters* **102** (2009), 144502.
- [122] S.A. Sartarelli und L. Szybisz, *The Journal of Chemical Physics* **132** (2010), 064701.
- [123] H. Satoru, H. Tomoyuki und M. Mitsunori, *ISDL Report* **6** (2006), 806.
- [124] J. Schlesinger, *Nuclear Instruments and Methods* **106** (1973), 503 .
- [125] E. Schöll-Paschinger, D. Levesque, J.J. Weis und G. Kahl, *The Journal of Chemical Physics* **122** (2005), 024507.
- [126] M. Schwabe, M. Rubin-Zuzic, S. Zhdanov, A.V. Ivlev, H.M. Thomas und G.E. Morfill, *Physical Review Letters* **102** (2009), 255005.
- [127] F. Schwabl: *Statistische Mechanik*. Springer, Berlin, 2000.

- [128] P.K. Shukla: *A survey of dusty plasma physics. A survey of dusty plasma physics*, Band 8. AIP (2001) Seiten 1791–1803.
- [129] A.E. Siegman, *Opt. Lett.* **1** (1977), 13.
- [130] B. Smit und D. Frenkel, *The Journal of Chemical Physics* **94** (1991), 5663.
- [131] J.E. Stangroom, *Physics in Technology* **14** (1983), 290.
- [132] R. Stanway, J.L. Sproston und A.K. El-Wahed, *Smart Materials and Structures* **5** (1996), 464.
- [133] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson und M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981), 1297.
- [134] L. Stenflo, P.K. Shukla und M.Y. Yu, *Physics of Plasmas* **7** (2000), 2731.
- [135] E. Stoffels, A.J. Flikweert, W.W. Stoffels und G.M.W. Kroesen, *Plasma Sources Science and Technology* **11** (2002), 383.
- [136] K.D. Supulver und D.N.C. Lin, *Icarus* **146** (2000), 525 .
- [137] R. Tao und J.M. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991), 398.
- [138] R. Tao und D. Xiao, *Applied Physics Letters* **80** (2002), 4702.
- [139] H. Thomas, G.E. Morfill, V. Demmel, J. Goree, B. Feuerbacher und D. Möhlmann, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994), 652.
- [140] H.M. Thomas und G.E. Morfill, *Nature* **379** (1996), 806.
- [141] H.M. Thomas, G.E. Morfill, V.E. Fortov, A.V. Ivlev, V.I. Molotkov, A.M. Lipaev, T. Hagl, H. Rothermel, S.A. Khrapak, R.K. Suetterlin, M. Rubin-Zuzic, O.F. Petrov, V.I. Tokarev und S.K. Krikalev, *New Journal of Physics* **10** (2008), 033036 (14pp).
- [142] V.N. Tsytovich, G. Morfill, V. S. und H. Thomas: *Elementary Physics of Complex Plasmas*. Springer, New York, 2008.
- [143] O. Vaulina und S. Khrapak, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **90** (2000), 287.
- [144] E. Verwey und J. Overbeek: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, 1948.
- [145] S.V. Vladimirov und M. Nambu, *Phys. Rev. E* **52** (1995), R2172.
- [146] L. Vorwerk und R.G. Gilbert, *Macromolecules* **33** (2000), 6693.

- [147] B. Walch, M. Horányi und S. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 838.
- [148] W. Walter und R. Thompson: *Ordinary Differential Equations*. 7. Auflage. Springer, New York, 1998.
- [149] R.O. Watts, *The Journal of Chemical Physics* **50** (1969), 984.
- [150] J. Willison, *Journal of Ultrastructure Research* **54** (1976), 176 .
- [151] W.M. Winslow, *Journal of Applied Physics* **20** (1949), 1137.
- [152] A. Yethiraj und A. van Blaaderen, *Nature* **421** (2003), 513.
- [153] A. Yethiraj, A. Wouterse, B. Groh und A. van Blaaderen, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004), 058301.
- [154] J.H. Yoo und N.M. Wereley, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **13** (2002), 679.
- [155] V.M. Zamudio, R. Nava, L. Rejón, M.A. Ponce, S. Viquez und V.M. Castaño, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics* **227** (1996), 55 .
- [156] X.C. Zeng, *The Journal of Chemical Physics* **104** (1996), 2699.
- [157] S.K. Zhdanov, A.V. Ivlev und G.E. Morfill, *Physics of Plasmas* **12** (2005), 072312.
- [158] M. Zuzic, A.V. Ivlev, J. Goree, G.E. Morfill, H.M. Thomas, H. Rothermel, U. Ko-nopka, R. Sütterlin und D.D. Goldbeck, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 4064.

A. Konventionen und Notationen

A.1. Fourier-Hankel-Transformationen

Für eine Funktion der Form $f(\mathbf{r}) = f(r)P_l(\cos\theta)$ ist die Fouriertransformierte durch

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} f(r) P_l(\mathbf{n}_r \cdot \mathbf{n}_z) \quad (\text{A.1})$$

gegeben, wobei \mathbf{n}_r und \mathbf{n}_z die Einheitsvektoren in Richtung von \mathbf{r} beziehungsweise in z -Richtung bezeichnen. Hier ist es nun sinnvoll das Bezugssystem zu wechseln, sodass die Orientierung von \mathbf{n}_r und \mathbf{n}_z in Bezug von \mathbf{k} durch die sphärischen Koordinaten (θ, ϕ) und (α, β) gekennzeichnet werden. Anhand der Identität

$$\int_0^{2\pi} d\phi P_l(\mathbf{n}_r \cdot \mathbf{n}_z) = 2\pi P_l(\cos\theta) P_l(\cos\alpha), \quad (\text{A.2})$$

kann nun die Fouriertransformation mithilfe einer Hankel-Fourier-Transformation ausgedrückt werden,

$$\int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} f(r) P_l(\cos\theta) = 4\pi i^l \hat{f}(k) P_l(\cos\alpha), \quad (\text{A.3})$$

$$\hat{\phi}_l(k) = \int_0^\infty dr r^2 \phi_l(r) j_l(kr). \quad (\text{A.4})$$

Hierbei wurde auf die sphärische Bessel-Funktion der ersten Art und l -ter Ordnung zurückgegriffen, diese ist definiert als

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{d}{x dx} \right)^l \frac{\sin x}{x}. \quad (\text{A.5})$$

Bekanntlich können Funktionen, die gemäß dem üblichen Schema (siehe Gl. (3.25)) in Legendrepolynome entwickelt wurden, $\sum f_l(r) P_l(\cos\theta)$, komponentenweise transformiert werden. Für konkrete Rechnungen bietet es sich an, die Komponenten gemäß $F_l(r) = r f_l(r)$ und $\hat{F}_l(k) = k \hat{f}_l(k)$ zu reskalieren. Somit kann die Hankel-Fourier-Transformation als

$$\hat{F}_l(k) = \int_0^\infty dr [(kr) j_l(kr)] F_l(r) \quad (\text{A.6})$$

geschrieben werden. In diesen Zusammenhang bietet es sich, insbesondere im Hinblick auf die numerische Behandlung der Probleme, an, die Fourier-Sinus- und Fourier-Cosinus-Transformationen zu verwenden [1]:

$$\begin{aligned}\text{FS}[f(r)](k) &\equiv \int_0^\infty dr f(r) \sin kr, \\ \text{FC}[f(r)](k) &\equiv \int_0^\infty dr f(r) \cos kr.\end{aligned}$$

Zum Beispiel kann so eine Komponente nullter Ordnung einfach durch

$$\hat{F}_0(k) = \text{FS}[F_0(r)](k) \tag{A.7}$$

ausgedrückt werden. Nach diesem Schema ist es natürlich auch möglich Hankel-Fourier-Transformationen höherer Ordnungen zu zerlegen, zum Beispiel

$$\begin{aligned}\hat{F}_2(k) &= \int_0^\infty dr kr j_2(kr) F_2(r) \\ &= \int_0^\infty dr kr \left(\frac{3 \sin(kr)}{k^3 r^3} - \frac{3 \cos(kr)}{k^2 r^2} - \frac{\sin(kr)}{kr} \right) F_2(r) \\ &= \frac{3}{k^2} \int_0^\infty dr \sin(kr) \frac{F_2(r)}{r^2} - \frac{3}{k} \int_0^\infty dr \cos(kr) \frac{F_2(r)}{r} - \int_0^\infty dr \sin(kr) F_2(r) \\ &= \frac{3}{k^2} \text{FS} \left[\frac{F_2(r)}{r^2} \right] - \text{FS}[F_2(r)] - \frac{3}{k} \text{FC} \left[\frac{\hat{F}_2(r)}{r} \right].\end{aligned}$$

Völlig entsprechend erhält man auch für die Transformation der vierten Ordnung die Darstellung

$$\begin{aligned}\hat{F}_4(k) &= \frac{105}{k^4} \text{FS} \left[\frac{F_4(r)}{r^4} \right] - \frac{105}{k^3} \text{FC} \left[\frac{F_4(r)}{r^3} \right] \\ &\quad - \frac{45}{k^2} \text{FS} \left[\frac{F_4(r)}{r^2} \right] + \frac{10}{k} \text{FC} \left[\frac{F_4(r)}{r} \right] + \text{FS}[F_4(r)].\end{aligned}$$

A.2. "Quasi-Fast"-Hankel-Transformation

Die "Quasi-Fast"-Hankel-Transformation [129] ermöglicht die schnelle numerische Auswertung von Integralen des Typs

$$\hat{g}(k) = 2\pi \int_0^\infty dr r f(r) J_0(kr). \tag{A.8}$$

Durch eine Gardner-Transformation [124] über die Variablen $r = r_0 e^{\alpha x}$ und $k = k_0 e^{\alpha y}$ (r_0, k_0 und α sind beliebige positive Parameter) ist dieses Integral in eine gewöhnliche Faltung zu überführen, nämlich

$$\tilde{g}(y) = \int dx \tilde{f}(x) \tilde{j}(x+y), \quad (\text{A.9})$$

wobei $\tilde{f}(x) = r f(r)$ bzw. $\tilde{g}(y) = k g(k)$ einzusetzen sind, und der Kern der Faltung durch

$$\tilde{j}(z) = 2\pi\alpha r_0 k_0 e^{\alpha z} J_0(r_0 k_0 e^{\alpha z}) \quad (\text{A.10})$$

gegeben ist. Numerisch ist die Gardner-Transformation zu bewerkstelligen, in dem die Ursprungs- und die Zielfunktionen nicht über äquidistante Abschnitte, sondern an exponentiell zunehmenden Gitterpunkten (also $r_n = r_0 e^{\alpha n}$ und $k_m = k_0 e^{\alpha m}$) ausgewertet werden [129]. Die zu Gl. (A.10) korrespondierende diskrete Faltung lautet

$$\begin{aligned} f_n &= r_n f(r_n) & g_m &= k_m g(k_m) \\ j_{n+m} &= 2\pi\alpha r_n k_m J_0(r_n k_m) \\ g_m &= \sum_n f_n j_{m+n}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Eine solche Faltung ist durch FFT-Operationen schnell und mit geringem numerischen Fehler berechenbar, also anhand von

$$g_m = \text{FFT} \left[\left\{ \text{FFT}(f_n) \overline{\text{FFT}(j_n)} \right\}_m \right]. \quad (\text{A.12})$$

Jedoch schleicht sich auf diese Weise ein Fehler ein, denn das Intervall $[0, r_0]$ bleibt in der Integration (Gl. A.8) unberücksichtigt. Im Fall der OZ-Methode ist dieser Fehler nicht vernachlässigbar. Stattdessen ist eine geeignete Approximation [3] für

$$\text{LEC}_0(k) = 2\pi \int_0^{r_0} dr \quad r f(r) J_0(kr) \quad (\text{A.13})$$

zu finden. In den hier vorgestellten Rechnungen wurde auf die Korrekturen von Agnesi [2] und Magni *et al.* [84] zurückgegriffen.

A.3. Vereinfachende Notation für Vielteilchensysteme

Die folgende Notation dient zur Vereinfachung von Integralen und Summen in Vielteilchensystemen. Treten in einem Ausdruck verschiedene Ortskoordinaten auf, beispielsweise in der Form

$$I = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 f(r_1, r_2, r_3),$$

A. Konventionen und Notationen

so kann man gleichzeitig die Koordinaten hervorheben und die Notation vereinfachen, indem man statt der Koordinate \mathbf{r}_i schlicht der Index i notiert wird [38, 41].

Gleichzeitig fasst man von Ortskoordinaten Produkte zu Tupeln (beispielsweise $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ zu $d(1, 2)$) zusammen. Demnach vereinfacht sich der Ausdruck des Beispiels zu

$$I = \int d(1, 2, 3) f(1, 2, 3). \quad (\text{A.14})$$

Ferner ist es möglich Ortskoordinaten von einem Tupel auszuschließen, d. h.

$$d(1, \dots, j, \dots, n) \equiv \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n d\mathbf{r}_k$$

zu benützen. Besteht die Gefahr einer Zweideutigkeit (etwa mit Tupeln aus Zahlen), so wird diese Notation verständlicherweise nicht verwendet.

B. Allgemeines

B.1. Curriculum Vitae

Philip Christoph Ludwig *Brandt*

geboren am 7. Mai 1979 in Heidelberg, Baden-Württemberg
wohnhaft in Bert-Brecht-Straße 4, 85386 Eching, Deutschland

Forschungstätigkeiten

01 / 2007 - heute	Doktorand in der Gruppe "Theorie und komplexe Plasmen" Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik (MPE), Garching
01 / 2006 - 04 / 2006	Praktikant am Lehrstuhl E18 der TU München, COMPASS/CERN
11 / 2004 - 12 / 2005	Diplomand in der Gruppe "Phänomenologie" Max-Planck-Institut für Physik (MPP), München

Ausbildung

01 / 2007 - heute	Promotionsstudent, Ludwig-Maximilians-Universität München
10 / 2000 - 07 / 2005	Student, Physik, TU München
10 / 1999 - 07 / 2005	Student, Mathematik/WI, Fernuniversität in Hagen
09 / 1990 - 07 / 1999	Schüler, Karlsgymnasium Bad Reichenhall

B.2. Vorveröffentlichungen

In Teilen wurden Ergebnisse dieser Arbeit in referierten Journalen bereits vorveröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

- P. C. Brandt, A. V. Ivlev und G. E. Morfill, "Solid phases in electro- and magnetorheological systems", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **130** (2009), 204513; zitiert als [14]
- A. V. Ivlev, P. C. Brandt, G. E. Morfill, C. R ath, H. M. Thomas, G. Joyce, V. E. Fortov, A. M. Lipaev, V. I. Molotkov, O. F. Petrov, "Electrorheological Complex Plasmas", *Transactions on Plasma Science* Vol. **38** (2010), 4, 733; zitiert als [51]
- P. C. Brandt, A. V. Ivlev und G. E. Morfill, "String-fluid transition in systems with aligned anisotropic interactions" , *The Journal of Chemical Physics*, Vol. **132** (2010), 234709; zitiert als [15]
- G. E. Morfill, A. V. Ivlev, P. Brandt und H. L wen, "Interdisciplinary research with complex plasmas" , *AIP Conference Proceedings* Vol. **1242** (2010), 67
- P. C. Brandt, A. V. Ivlev und G. E. Morfill, "Separated crystalline and fluid layers in electro- and magnetorheological systems" , *EPL* (in prep.)
- P. C. Brandt, A. V. Ivlev und G. E. Morfill, "Liquid-vapor transition in separated fluid monolayers" , *EPL* (in prep.)

C. Danksagungen

Natürlich gebührt mein Dank den Betreuern dieser Arbeit, Prof. Gregor Morfill und Dr. Alexei Ivlev für nicht nur für ein interessantes und interdisziplinäres Thema, sondern auch für die Möglichkeit in der Theoriegruppe des MPE zu arbeiten, für zahlreiche Diskussionen und wissenschaftliche Anregungen und viele kleinere und größere Tipps zum wissenschaftlichen Handwerkszeug. Insbesondere Dr. Alexei Ivlev bin ich für die teils umfangreichen und unschätzbaren Verbesserungsvorschläge dankbar, die einer Veröffentlichung oft eine andere Blickrichtung gaben.

Ebenso bin ich für die als Doktorand erhaltene finanzielle Unterstützung seitens des Max-Planck-Instituts für extraterrestrische Physik (MPE) genauso zu Dank verpflichtet, wie für die Möglichkeit an Workshops und Symposien teilzunehmen.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen zur Stabilitätsanalyse und zu Phasenübergängen in anisotropen Flüssigkeiten bedanke ich mich ferner bei Prof. Hartmut Löwen von der Heinrich-Heine-Universität.

Für eine stets gute Stimmung, Zusammenkünfte auf der "Datenwiese" oder im X6, viele und lange Diskussionen - auch, und gerade weil diese oft nicht wissenschaftlich waren - bedanke ich mich bei der gesamten Theorie-Gruppe. Ohne jemanden zu vergessen und ohne Reihenfolge möchte ich hier Angelika und Elsbeth, die ehemaligen, die "älteren" und "jüngeren" Doktoranden Chengran, Christina, Jayson, Lisa, Manis, Martin, Mierk, Peter, Ralf, Robert, Roman und Slobodan aufzählen, sowie die Kollegen von X6, namentlich Katinka, Pintu, Satoshi, und Yang-Fang. Gleiches gilt für die zahlreichen wissenschaftlichen Mitarbeiter, Techniker und Ingenieure.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.