

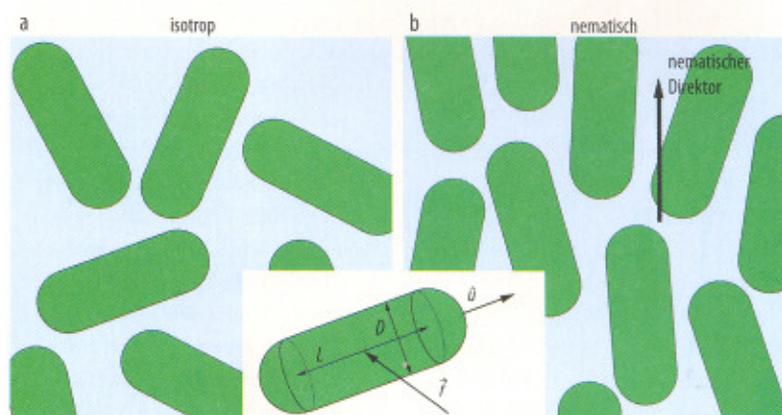
Ein funktionaler Fortschritt

Mit geometrischen Fundamentalmaßen lässt sich erstmals eine mikroskopische Theorie für inhomogene Fluide von beliebig geformten harten Körpern konstruieren.

Die makroskopischen Materialeigenschaften und Phasendiagramme aufgrund der mikroskopischen Wechselwirkungen zu verstehen: Das ist ein großer Traum von Physikern, Chemikern und Materialwissenschaftlern. In gewissem Sinne hat es die sog. Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglicht, diesen Traum zu realisieren. Ursprünglich für quantenmechanische Systeme entwickelt, wurde sie auch auf klassische Systeme bei endlichen Temperaturen übertragen. Diese klassische DFT erlaubt es z. B., Gefrierphasengrenzen von Fluiden zu berechnen, die aus großen kugelförmigen Molekülen oder mesoskopischen Kolloidteilchen bestehen. Dabei lassen sich solche Teilchen oft als klassische harte Kugeln betrachten.

Bei Fluiden, die aus anisotropen Molekülen bestehen, wie die technisch sehr wichtigen Flüssigkristalle, hat dieses Verfahren bislang jedoch versagt. Nun ist es Hendrik Hansen-Goos (Stuttgart) und Klaus Mecke (Erlangen) gelungen, die Theorie auch auf stäbchen- oder plättchenförmige harte Körper zu übertragen und einen entscheidenden Durchbruch in der mikroskopischen Theorie der Flüssigkristalle zu erzielen [1].

Der Eckpfeiler der Dichtefunktionaltheorie besteht in der Existenz



Vielteilchensysteme aus anisotropen harten Körpern wie Zylinder mit Kugelhappen (Inset) zeigen bei geringen Dichten eine ungeordnete isotrope Phase (a)

und bei höheren Dichten eine nematische Phase, in welcher die Stäbchen um einen makroskopischen Direktor ausgerichtet sind (b).

eines Funktionals $\Omega(T, \mu, [\rho(\vec{r})])$ der Einteilchendichte $\rho(\vec{r})$ bei vorgegebener Temperatur T und chemischem Potential μ [2]. Die Minimierung dieses Funktionals bezüglich $\rho(\vec{r})$ führt zur großkanonischen Energie des Systems und ergibt im Minimum die im Gleichgewicht physikalisch realisierte Einteilchendichte $\rho_0(\vec{r})$. Letztere gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit am Ort \vec{r} ein Teilchen zu finden ist. Ist das Funktional gegeben, kann man neben den Volumenphasenübergängen für beliebige externe Felder (wie z. B. Gravitation oder Systemwände) auch Thermodynamik und Struktur von *inhomogenen*, d. h.

räumlich strukturierten Systemen berechnen. Allerdings ist dieses Funktional leider nur in den seltensten Fällen exakt bekannt, sodass gute Näherungen notwendig sind.

Aufsehen erregt hat die klassische Dichtefunktionalmethode Ende der Siebzigerjahre als mikroskopische Theorie des Einfrierens. Mit einer perturbativen Näherung für das Funktional gelang es Ramakrishnan und Yussouff, den Gefrierübergang von harten Kugeln vorherzusagen [3]. Insbesondere stimmten die Phasengrenzen vernünftig mit Daten aus exakten Simulationen überein. Der Dichtefunktionalzugang liefert somit eine mikroskopische Theorie des Gefrierens, die von einer Flüssigkeit ausgeht: Der Festkörper ist demnach eine stark inhomogene Flüssigkeit mit einer Einteilchendichte, die an den Gitterplätzen Maxima hat. Dies ist komplementär zu defektbasierter Theorien, die vom elastischen Festkörpergitter starten und die Flüssigkeit als Akkumulation von Defekten beschreiben.

Rosenfeld gelang es im Jahr 1989 mit rein geometrischen Überlegungen, die auf den Fundamentalmaßen (Fläche, Volumen und integralen Krümmungen) beruhen, ein neuartiges Funktional für harte Kugeln anzugeben, das nicht-per-

KURZGEFASST

■ Durchblick unter Druck

Einem internationalen Wissenschaftlerteam, zu dem auch Forscher vom MPI für Chemie in München gehören, ist es gelungen, ein Metall zu durchschauen. Die Forscher platzierten einen Natrium-Quader mit 30 μm Kantenlänge zwischen zwei Diamantstempeln und drückten sie wie einen Schraubstock zusammen. Unter einem Druck von zwei Millionen Bar schrumpfte das weiche, silbrig glänzende Natrium auf ein Fünftel seiner Größe und wurde durchsichtig. Berechnungen zufolge verliert das Natrium dabei auch seine anderen metallischen Eigenschaften und dürfte somit nicht mehr leitfähig sein. Y. Ma et al., Nature **458**, 182 (2009)

■ Kein elektrisches Dipolmoment

Teilchen oder Atome mit einem permanenten elektrischen Dipolmoment d könnten ein Hinweis auf Physik jenseits des Standardmodells sein. Beispielsweise sagen supersymmetrische Theorien solche Momente voraus. Bislang war die Suche danach aber immer vergeblich. Nun haben amerikanische Physiker den Grenzwert für ein mögliches Dipolmoment in Quecksilber-199 um den Faktor 7 verringert: Demnach muss $|d| < 3,1 \cdot 10^{-29} \text{ e cm}$ gelten (e : Elementarladung). Ein größeres Moment hätte eine messbare Verschiebung der Kern-Larmor-Frequenz bewirkt. W. C. Griffith et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 101601 (2009)

turbativ ist und keinen Input aus anderen Theorien benötigt [4]. Der damit berechnete Einfrierübergang stimmt hervorragend mit den Simulationsdaten überein [5]. Diese „fundamental measure“-Theorie gilt zurzeit als das Nonplusultra für das Dichtefunktional harter Kugeln.

Lange Zeit war allerdings offen, ob und wie sich das Rosenfeld-Funktional auf *anisotrope* harte Körper wie Stäbchen oder Plättchen verallgemeinern lässt. Sind solche Objekte rotationssymmetrisch, dann besitzen sie neben dem Translationsfreiheitsgrad \vec{r} des Schwerpunkts auch einen Orientierungsfreiheitsgrad, beschrieben durch einen Einheitsvektor \hat{u} auf der Einheitskugel. Die Einteilchendichte verallgemeinert sich nun zu einer Funktion $\rho(\vec{r}, \hat{u})$, und es existiert wieder ein Dichtefunktional $\Omega(T, \mu, [\rho(\vec{r}, \hat{u})])$. Systeme mit Orientierungsfreiheitsgraden zeigen ein reichhaltiges Phasenverhalten mit flüssigkristallinen „Meso“-Phasen. Das bekannteste Beispiel ist die nematische Phase, in welcher die Schwerpunkte ungeordnet sind und sich die Orientierungen um einen makroskopischen Direktor scharen (Abb.). Bei geringen Dichten erzwingt die Entropie eine isotrope (oder ungeordnete) Phase. Mit wachsender Dichte behindern sich die Stäbchen, sodass es günstiger ist, sie zu orientieren. Dies kostet zwar Orientierungsentropie, bringt aber letztendlich doch entsprechend mehr Translationsentropie. Im Limes von sehr langen Stäbchen hat Onsager diesen isotrop-nematischen-Übergang exakt berechnet [6]. Das Verhalten für endliche Längen entzieht sich allerdings einer analytischen Beschreibung. Computersimulationen für harte Zylinder mit Kugelkappen sagen aber ein reichhaltiges Phasendiagramm mit vielen flüssigkristallinen Strukturen voraus [7]. Hierfür ein Dichtefunktional anzugeben, war bis heute eine große theoretische Herausforderung.

Hendrik Hansen-Goos und Klaus Mecke gelang es kürzlich, die „fundamental measure“-Theorie für beliebig geformte anisotrope harte Körper zu verallgemeinern

[1]. Unter Benutzung des differentialgeometrischen Gauß-Bonnet-Theorems, welches geometrische und topologische Eigenschaften von Flächen verbindet, gehen hierbei die geometrischen Fundamentalmaße der harten Körper entscheidend ein. Für Zylinder mit Kugelkappen beschreibt die so gewonnene Dichtefunktionaltheorie den isotrop-nematisch-Übergang bei endlichen Stäbchenlängen exzellent. Die explizite Kenntnis des Funktionals ist ein entscheidender Durchbruch in der mikroskopischen Theorie von Flüssigkristallen.

Das Funktional lässt sich jetzt in einer Fülle von Anwendungen „ausschlachten“. Dazu gehört die Berechnung des vollen Phasendiagramms von harten Stäbchen und Plättchen inklusive der plastischen, nematischen, smektischen und kolumnaren Phasen. Außerdem ist es möglich, Grenzflächenstrukturen zwischen zwei koexistierenden Phasen sowie Benetzungssphänomene an Systemwänden vorherzusagen oder die Dynamik im Nichtgleichgewicht mittels einer dynamischen Verallgemeinerung der Dichtefunktionaltheorie zu berechnen [8], was für Schaltvorgänge in optischen Displays (LCDs) wichtig ist. Schließlich lassen sich auch Mischsysteme betrachten sowie po-

lare harte Teilchen („Kegel“) oder sogar nichtrotationssymmetrische Teilchen („Quader“) und nicht-konvexe Teilchen („Donuts“), die in kolloidalen Partikeldispersionen wie Lehm oder roten Blutkörperchen vorkommen.

Damit ist der Traum von einer vorhersagekräftigen Theorie erfüllt, zumindest für molekulare Flüssigkristalle und anisotrope kolloidale Suspensionen. Einziger Wermutstropfen: das Funktional von Hansen-Goos und Mecke hat noch einen einzigen Parameter. Von dieser klitze-kleinen Anpassung vollkommen freizuwerden, wird sicherlich Gegenstand zukünftiger Forschung sein.

Hartmut Löwen

- [1] H. Hansen-Goos und K. Mecke, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 018302 (2009)
- [2] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965)
- [3] T. V. Ramakrishnan und M. Yussouff, *Phys. Rev. B* **19**, 2775 (1979)
- [4] Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 980 (1989)
- [5] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen und P. Tarazona, *Phys. Rev. E* **55**, 4245 (1997)
- [6] L. Onsager, *Proc. New York Acad. Sci.* **51**, 627 (1949)
- [7] P. Bolhuis und D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **106**, 666 (1997)
- [8] M. Rex, H. H. Wensink und H. Löwen, *Phys. Rev. E* **76**, 021403 (2007)

NETZWERKE AUS GOLD

Aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) lassen sich transparente Elektroden fertigen, die in Solarzellen oder OLEDs zum Einsatz kommen. Doch ITO ist teuer und schwierig zu erzeugen. Nun haben Forscher aus Kyoto, Singapur und Melbourne ein Verfahren entwickelt, mit dem sie ein leitfähiges Netz aus Golddrähten herstellen konnten, das eine Alternative zu ITO bietet. Dazu tropften sie eine Suspension aus Goldnanoteilchen auf eine Schicht aus kleinen Latexkügelchen, die sich auf einem Glassubstrat befinden. Verflüchtigt sich die Flüssigkeit, verteilen sich die Goldteilchen in den Lücken zwischen den Kügelchen. Abhängig von der Vorbehandlung der Schicht aus Latexkügelchen bildet sich ein ungeordnetes (oben) oder geordnetes Netz aus (unten). Der Maßstab in den Bildern ist 50 μm lang. Die Forscher zeigten, dass ein Netzmittel in der Suspension der Schlüssel zur Bildung robuster Brückenbindungen

ist. Berechnungen zufolge ist das Goldnetz fast so leitfähig wie ITO und genauso transparent. Zudem ist es mit dem Verfahren möglich, 3D-Strukturen zu errichten (rechts unten). Das nächste Ziel ist es, die Goldpartikel zu ersetzen, z. B. durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen. I. U. Vakarelski et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 058303 (2009)

