

C. Mikroskopische Prozesse

C.1 Van-Hove-Korrelationsfunktionen

§1. Nach der Untersuchung der Flüssigkeitsdynamik im hydrodynamischen Limes (siehe Kapitel B) soll nun die Beschreibung auf mikroskopischer Ebene betrachtet werden.

Aus Gründen der Einfachheit wird nur ein homogenes Fluid im Gleichgewicht betrachtet.

Frage: Wie lässt sich die Dynamik des das System konstituierenden Teilchen beschreiben und verstehen?

§2. Zur Beantwortung dieser Frage wird in Anlehnung an die Zweiteilchendichte $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ die Van-Hove-Korrelationsfunktion

$$\zeta(\Delta\vec{r}, \Delta t) := \frac{1}{S|\Omega|} \int_V d^d r' \text{Tr}_{e, e'} \left(P_{\Delta t}(e|e') \rho^{(2)}(\vec{r} + \Delta\vec{r}, e) \rho^{(2)}(\vec{r}, e') \right) \quad (1)$$

definiert.

Hierbei ist $P_{\Delta t}(e|e')$ die bedingte Wahrscheinlichkeit, ausgehend vom Mikrozustand e' ein Zeitintervall Δt später den Mikrozustand e zu finden.

§3. Aus der Definition von $P_{\Delta t}(e|e')$ folgt für $\Delta t = 0$

$$P_0(e|e') = \delta(e, e'), \quad (2)$$

d.h. die Verteilung der Mikrozustände e ist bei $t=0$ konzentriert.

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \text{Tr}_{e|e'} (P_0(e|e') P(e|e') \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e')) \\
&= \text{Tr}_{e'} (P(e|e') \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e)) \\
&= \delta(\Delta\vec{r}) \underbrace{g^{(n)}(\vec{r}')}_{=g} + \underbrace{g^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, \vec{r}')}_{=g'g(\Delta\vec{r})}
\end{aligned} \tag{3}$$

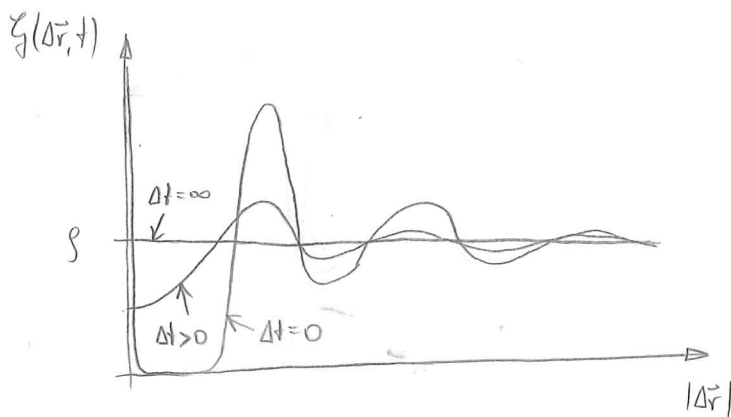
$$\Rightarrow \mathcal{G}(\Delta\vec{r}, 0) = \delta(\Delta\vec{r}) + g'g(\Delta\vec{r}). \tag{4}$$

Für lange Zeitdifferenzen $\Delta t \rightarrow \infty$ geht die Korrelation von e mit dem Anfangszustand e' verloren:

$$P_\infty(e|e') = P(e) \tag{5}$$

$$\begin{aligned}
&\Rightarrow \text{Tr}_{e|e'} (P_\infty(e|e') P(e|e') \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e)) \\
&= \text{Tr}_e (P(e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e)) \text{Tr}_{e'} (P(e') \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e')) \\
&= g^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}) g^{(n)}(\vec{r}')
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\Rightarrow \mathcal{G}(\Delta\vec{r}, \infty) = g. \tag{7}$$



§4. • Das Observablenprodukt $\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e')$ in Gl. (1) lässt sich als

$$\begin{aligned}
\tilde{g}^{(n)}(\vec{r}'+\Delta\vec{r}, e) \tilde{g}^{(n)}(\vec{r}', e') &= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N(e)} \delta(\vec{r}'+\Delta\vec{r} - \vec{r}_i(e)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(e')) \\
&= \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N(e)} \delta(\vec{r}' + \Delta\vec{r} - \vec{r}_i(e)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(e')) \\
&\quad + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N(e)} \delta(\vec{r}' + \Delta\vec{r} - \vec{r}_i(e)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j(e'))
\end{aligned} \tag{8}$$

Schreiben, sodass

$$\begin{aligned} \zeta(\Delta\vec{r}, \Delta t) &= \frac{1}{g|\Omega|} \text{Tr}_{e, e'} \left(P_{\Delta t}(e|e') P(e') \left(\sum_{i=1}^{N(t)} \delta(\Delta\vec{r} - (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(e'))) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^{N(t)} \delta(\Delta\vec{r} - (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(e'))) \right) \right) \\ &= \zeta_s(\Delta\vec{r}, \Delta t) + \zeta_d(\Delta\vec{r}, \Delta t) \end{aligned} \quad (9)$$

mit

$$\zeta_s(\Delta\vec{r}, \Delta t) := \frac{1}{g|\Omega|} \text{Tr}_{e, e'} \left(P_{\Delta t}(e|e') P(e') \sum_{i=1}^{N(t)} \delta(\Delta\vec{r} - (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(e'))) \right) \quad (10)$$

$$\zeta_d(\Delta\vec{r}, \Delta t) := \frac{1}{g|\Omega|} \text{Tr}_{e, e'} \left(P_{\Delta t}(e|e') P(e') \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^{N(t)} \delta(\Delta\vec{r} - (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(e'))) \right) \quad (11)$$

- $\zeta_s(\Delta\vec{r}, \Delta t)$ nennt man die Van-Hove-Selbstkorrelations-Funktion. Sie beschreibt die Dichte der Teilchen, die im Zeitintervall Δt eine Verschiebung $\Delta\vec{r}$ erfahren haben. Es gilt gemäß Gln. (2) und (5)

$$\zeta_s(\Delta\vec{r}, 0) = \delta(\Delta\vec{r}) \quad , \quad \zeta_s(\Delta\vec{r}, \infty) = 0 \quad (12)$$

- $\zeta_d(\Delta\vec{r}, \Delta t)$ heißt die kollektive Van-Hove-Korrelationsfunktion (engl. distinct correlation function).

Sie entspricht der Dichte an Teilchen, die sich im Abstand $\Delta\vec{r}$ von der Position eines anderen Teilchens ein Zeitintervall Δt früher befinden.

Nach Gln. (2) und (5) ist

$$\zeta_d(\Delta\vec{r}, 0) = g g(\Delta\vec{r}) \quad , \quad \zeta_d(\Delta\vec{r}, \infty) = g \quad (13)$$

§5. Die räumlichen Fourier-Transformierten der Van-Hove-Korrelationsfunktionen

$$F(\vec{q}, \Delta t) := \int_{\mathcal{V}} d^d \Delta r \, \zeta(\Delta \vec{r}, \Delta t) \exp(-i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r}) \quad (14)$$

$$F_S(\vec{q}, \Delta t) := \int_{\mathcal{V}} d^d \Delta r \, \zeta_S(\Delta \vec{r}, \Delta t) \exp(-i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r}) \quad (15)$$

$$F_d(\vec{q}, \Delta t) := \int_{\mathcal{V}} d^d \Delta r \, \zeta_d(\Delta \vec{r}, \Delta t) \exp(-i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r}) \quad (16)$$

definieren die intermediären Strukturfunktionen.

- Für $\Delta t = 0$ ist mit Gl. (4)

$$F(\vec{q}, 0) = 1 + \rho \int_{\mathcal{V}} d^d \Delta r \, \underbrace{g(\Delta \vec{r})}_{= L(\Delta \vec{r})} \exp(-i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r})$$

$$= 1 + \rho L(\vec{q}) + \rho (2\pi)^d \delta(\vec{q})$$

$$= S(\vec{q}) \quad \text{für } \vec{q} \neq 0 \quad (17)$$

$$F_S(\vec{q}, 0) = 1 \quad (18)$$

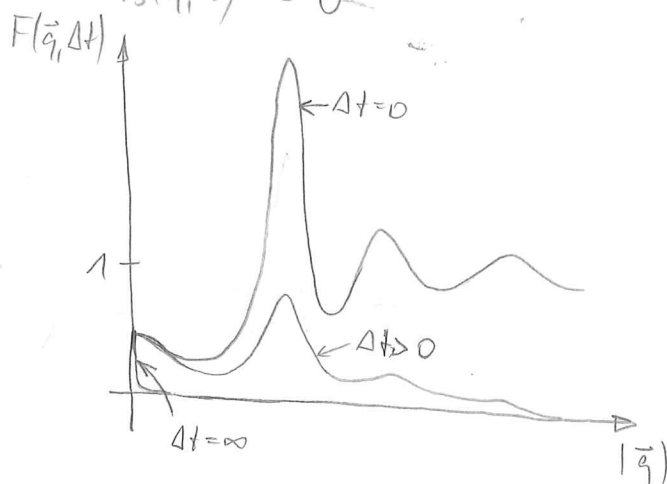
- Für $\Delta t \rightarrow \infty$ folgt aus Gl. (7)

$$F(\vec{q}, \infty) = \rho \int_{\mathcal{V}} d^d \Delta r \exp(-i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r})$$

$$= \rho (2\pi)^d \delta(\vec{q})$$

$$= 0 \quad \text{für } \vec{q} \neq 0 \quad (19)$$

$$F_S(\vec{q}, \infty) = 0 \quad (20)$$



§6. • Zeitliche Fourier-Transformation der intermediären Strukturfunktionen ergibt die dynamischen Strukturfaktoren:

$$S(\vec{q}, \omega) := \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t F(\vec{q}, \Delta t) e^{i\omega \Delta t} \quad (21)$$

$$S_s(\vec{q}, \omega) := \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t F_s(\vec{q}, \Delta t) e^{i\omega \Delta t} \quad (22)$$

$$S_{ol}(\vec{q}, \omega) := \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t F_s(\vec{q}, \Delta t) e^{i\omega \Delta t} \quad (23)$$

• Aus Glan.(17) und (21) folgt

$$\int d\omega S(\vec{q}, \omega) = F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q}). \quad (24)$$

§7. In Systemen mit direkt beobachtbaren Teilchen, z. B. kolloidale Suspensionen unter dem Mikroskop, können die Van-Hove-Korrelationsfunktionen $\chi(\Delta\vec{r}, \Delta t)$ direkt bestimmt werden.

In molekularen Fluiden wird dagegen oftmals der dynamische Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$, z. B. mittels inelastischer Neutronenstreuung, gemessen und daraus die Van-Hove-Korrelationsfunktion $\chi(\Delta\vec{r}, \Delta t)$ berechnet.

Bei Neutronenstreuungsexperimenten korrespondiert der Wellenzahlvektor \vec{q} mit der Impulsänderung der Neutronen, d. h. mit der räumlichen Inhomogenität (Struktur, vgl. §6.1.2), und die Frequenz ω mit der Energieänderung der Neutronen, d. h. mit der zeitlichen Inhomogenität (Dynamik), der Probe (siehe Übungen).

§8. Eine wichtige Größe ist das mittlere Abstandsquadrat (engl. mean square displacement)

$$\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle_{\Delta t} = \int d^d \Delta r \Delta\vec{r}^2 \chi_s(\Delta\vec{r}, \Delta t) \quad (25)$$

Nach Gl. (15) lässt es sich durch die intermediäre Selbstkorrelationsfunktion $F_S(\vec{q}, \Delta t)$ ausdrücken:

$$\begin{aligned} \langle \Delta \vec{r}^2 \rangle_{\Delta t} &= - \left(\vec{\nabla}_{\vec{q}}^2 \int_V d^d \Delta r \mathcal{L}_S(\Delta \vec{r}, \Delta t) \exp(-i \vec{q} \cdot \Delta \vec{r}) \right) \Big|_{\vec{q}=0} \\ &= - \vec{\nabla}_{\vec{q}}^2 F_S(0, \Delta t) \end{aligned} \quad (26)$$

§9. Beispiele:

(a) Ideales Gas:

- Dichte eines Teilchens im Abstand $\Delta \vec{r}$ nach Zeitintervall Δt vorausgesetzt seine Geschwindigkeit beträgt \vec{v} :

$$\delta(\Delta \vec{r} - \vec{v} \Delta t) \quad (27)$$

- Wahrscheinlichkeitsdichte der Geschwindigkeit (Maxwell-Boltzmann-Verteilung):

$$P(\vec{v}) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}}^d \exp\left(-\beta \frac{m}{2} \vec{v}^2\right), \quad (28)$$

$$\int d^d \vec{v} P(\vec{v}) = 1 \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \mathcal{L}_S(\Delta r, \Delta t) &= \int d^d \vec{v} \delta(\Delta \vec{r} - \vec{v} \Delta t) P(\vec{v}) \\ &= \frac{1}{\Delta t^d} \int d^d \vec{v} \delta\left(\vec{v} - \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t}\right) P(\vec{v}) \\ &= \frac{1}{\Delta t^d} P\left(\frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi \Delta t^2}}^d \exp\left(-\frac{\beta m \Delta \vec{r}^2}{2 \Delta t^2}\right) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow F_S(\vec{q}, \Delta t) &= \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi \Delta t^2}}^d \int d^d \Delta r \exp\left(-\frac{\beta m \Delta \vec{r}^2}{2 \Delta t^2} - i \vec{q} \cdot \Delta \vec{r}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\vec{q}^2 \Delta t^2}{2 \beta m}\right) = -\frac{\beta m}{2 \Delta t^2} \left(\Delta \vec{r} + \frac{i \Delta t^2 \vec{q}}{\beta m}\right)^2 - \frac{\vec{q}^2 \Delta t^2}{2 \beta m} \end{aligned} \quad (31)$$

$$\Rightarrow \langle \Delta \vec{r}^2 \rangle_{\Delta t} = - \vec{\nabla}_{\vec{q}}^2 F_S(0, \Delta t) = d \frac{\Delta t^2}{\beta m} \quad (32)$$

$$\Leftrightarrow \frac{m}{2} \frac{\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle_{\Delta t}}{\Delta t^2} = d \frac{k_B T}{2} \quad (\text{Equipartitionstheorem}) \quad (33)$$

$$\begin{aligned} S_S(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t \exp\left(-\frac{\vec{q}^2 \Delta t^2}{2\beta m} + i\omega \Delta t\right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t \exp\left[-\frac{\vec{q}^2}{2\beta m} \left(\Delta t - \frac{i\beta m \omega}{\vec{q}^2}\right)^2 - \frac{\beta m \omega^2}{2\vec{q}^2}\right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\pi\beta m}{\vec{q}^2}} \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2}{2\vec{q}^2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi\vec{q}^2}} \exp\left(-\frac{\beta m \omega^2}{2\vec{q}^2}\right) \quad (\text{Gauß-Kurve bzgl. } \omega) \end{aligned} \quad (34)$$

(b) Selbstdiffusion:

$$\frac{\partial}{\partial \Delta t} \zeta_S(\Delta \vec{r}, \Delta t) = D_S \vec{\nabla}^2 \zeta_S(\Delta \vec{r}, \Delta t), \quad \zeta_S(\Delta \vec{r}, 0) = \delta(\Delta \vec{r}) \quad (35)$$

↑
Selbstdiffusionskonstante

Gln. (15), (18)

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial \Delta t} F_S(\vec{q}, \Delta t) = -D_S \vec{q}^2 F_S(\vec{q}, \Delta t), \quad F_S(\vec{q}, 0) = 1 \quad (36)$$

$$\Rightarrow F_S(\vec{q}, \Delta t) = \exp(-D_S \vec{q}^2 \Delta t) \quad (37)$$

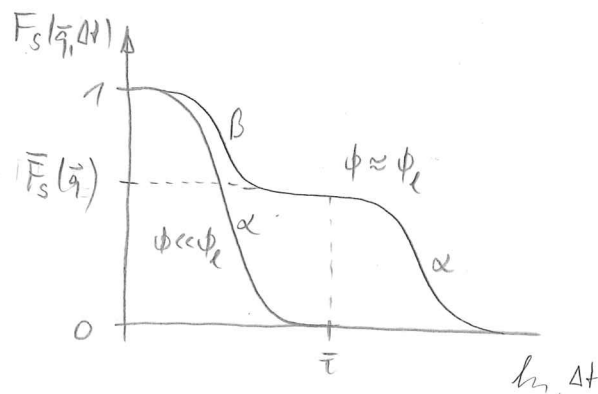
$$\begin{aligned} \Rightarrow \zeta_S(\Delta \vec{r}, \Delta t) &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \exp\left(-D_S \Delta t \vec{q}^2 + i\vec{q} \cdot \Delta \vec{r}\right) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d \vec{q} \exp\left[-D_S \Delta t \left(\vec{q} - \frac{i\Delta \vec{r}}{2D_S \Delta t}\right)^2 - \frac{\Delta \vec{r}^2}{4D_S \Delta t}\right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^d} \sqrt{\frac{\pi}{D_S \Delta t}}^d \exp\left(-\frac{\Delta \vec{r}^2}{4D_S \Delta t}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D_S \Delta t}}^d \exp\left(-\frac{\Delta \vec{r}^2}{4D_S \Delta t}\right) \end{aligned} \quad (38)$$

$$\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle_{\Delta t} = - \vec{\nabla}_{\vec{q}}^2 F_S(0, \Delta t) = 2d D_S \Delta t \quad (\text{Einstein-Relation}) \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
S_s(\vec{q}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int d\Delta t \exp(-D_s \vec{q}^2 |\Delta t| + i\omega \Delta t) \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\Delta t \left(\exp((-D_s \vec{q}^2 + i\omega)\Delta t) + \exp((-D_s \vec{q}^2 - i\omega)\Delta t) \right) \\
&= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{-1}{-D_s \vec{q}^2 + i\omega} + \frac{-1}{-D_s \vec{q}^2 - i\omega} \right) \\
&= \frac{1}{\pi} \frac{D_s \vec{q}^2}{\omega^2 + (D_s \vec{q}^2)^2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Lorentz-Kurve} \\ \text{bzgl. } \omega \end{array} \right) \quad (40)
\end{aligned}$$

C.2 Relaxationsprozesse

§1. In zahlreichen Fluiden werden intermediäre Selbstkorrelationsfunktionen $F_s(\vec{q}, \Delta t)$ beobachtet, deren funktionale Form von einem Kontrollparameter, z.B. Temperatur in molekularen Fluiden oder Packungsdichte in kolloidalen Suspensionen, abhängt:



ϕ_c : Packungsdichte eines kolloidalen Fluids in Koexistenz mit einem kolloidalen Kristall

Es soll hier qualitativ untersucht werden, was aus diesen Beobachtungen über die mikroskopischen Prozesse in Fluiden geschlossen werden kann.

§2. Jeder steilen Flanke in $F_s(\vec{q}, \Delta t)$ als Funktion von Δt wird ein Relaxationsprozess zugeordnet.

Der langsamste Relaxationsprozess, der auf $F_s(\vec{q}, \Delta t) \rightarrow 0$ führt, wird α -Relaxation genannt.

Der nächst-langsamere Relaxationsprozess, falls vorhanden, heißt β -Relaxation.

Das in §1 skizzierte Beispiel lässt sich also so beschreiben: Bei kleinen Packungsdichten tritt lediglich eine α -Relaxation auf während nahe der Binodalen zusätzlich eine β -Relaxation auftritt.

§3. Im Fall des verdünnten Fluids ($\phi \ll \phi_c$) wird die α -Relaxation exakt durch die intermediäre Selbstkorrelationsfunktion $F_s(\vec{q}, \Delta t)$ in Gl. (C.1.37) eines frei diffundierenden Teilchens beschrieben.

§4. • Das Auftreten einer β -Relaxation im Fall eines dichten Fluids lässt sich qualitativ als Diffusion in einem beschränkten Raumbereich deuten.

• Diffundiert ein Teilchen im Inneren einer Kugel mit Radius R , so wird, z.B. in $d=3$ Raumdimensionen

$$G_s(\Delta \vec{r}, \Delta t \rightarrow \infty) \approx \frac{3}{4\pi R^3} \Theta(R - |\Delta \vec{r}|) \quad (1)$$

$$\Rightarrow F_s(\vec{q}, \Delta t \rightarrow \infty) \approx \underbrace{\frac{3}{(|\vec{q}|R)^3 (\sin(|\vec{q}|R) - |\vec{q}|R \cos(|\vec{q}|R))}}_{=: \bar{F}_s(\vec{q})} \quad (2)$$

gelten (siehe Übungen).

Aus einer gemessenen Plateau-Höhe $\bar{F}_s(\bar{q})$ (siehe §1) kann bei bekannter Wellenzahl $|\bar{q}|$ der Radius R bestimmt werden.

- Physikalisch wird die Beschränkung der Diffusion eines Teilchens während der β -Relaxation durch die benachbarten Teilchen bewirkt, die für dieses einen temporären "Käfig" mit Radius R bilden; dieses Phänomen wird "caging" genannt.
- Es ist physikalisch einsehlich, warum der "caging"-Effekt und daher die β -Relaxation nur bei genügend großen Dichten auftritt.
- Der durch die Nachbarpartikel gebildete "Käfig" ist allerdings nicht permanent, sondern wegen der thermischen Fluktuationen von endlicher Lebensdauer $\bar{\tau}$.

* Dies hat zum einen die Konsequenz, dass die β -Relaxation keine freie Diffusion in einer starreren Umgebung ist.

Die intermediäre Selbstkorrelationsfunktion $F_s(\bar{q}, \Delta t)$ ist während der β -Relaxation nicht eine exponentielle Funktion der Zeit Δt , sondern von der Form

$$F_s(\bar{q}, \Delta t) - \bar{F}_s(\bar{q}) \sim \exp\left(-\left(\frac{\Delta t}{\tau_p}\right)^{s_p}\right) \quad (3)$$

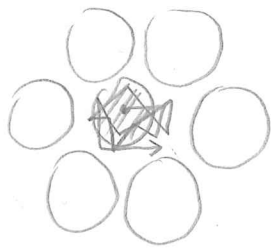
mit einer Zeitskala τ_p und einem Streckungsexponenten $s_p < 1$.

Diese funktionale Form wird Kohlrausch-Williams-Latts (KWL)-Funktion genannt.

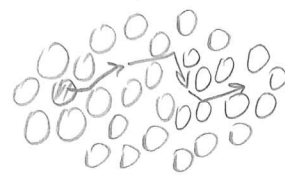
* Zum anderen sinkt die endliche Lebensdauer $\bar{\tau}$ des „Käfigs“ aus Nachbarpartikeln zum „Aufbrechen“ für $\Delta t \gg \bar{\tau}$, was dann die α -Relaxation bewirkt.

Auch diese ist von einer freien Diffusion verschieden in dem Sinne, dass $F_s(\dot{\gamma}, \Delta t)$ wieder durch eine KWW-Funktion mit Streckenexponent $s_\alpha < s_\beta < 1$ beschrieben wird.

β -Relaxation:



α -Relaxation:



§5. Für ein Glas divergiert die Lebensdauer $\bar{\tau}$ des Plateaus $\bar{F}_s(\dot{\gamma})$, d.h. es tritt keine α -Relaxation auf. Rheologisch liegt dann ein Festkörper vor, strukturell aber eine Flüssigkeit (vgl. §1.2.4).