

Ajay Pratap Singh

**Dynamik eines linearen Probemoleküls  
in einer glasigen Flüssigkeit**



Herbert Utz Verlag · München

## Physik

Zagl.: Diss., München, Techn. Univ., 1999

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek:  
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation  
in der Deutschen Nationalbibliografie;  
detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über  
<http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.  
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die  
der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von  
Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechani-  
schem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in  
Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur  
auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH · 2006

ISBN 3-89675-527-7

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München  
089-277791-00 · [www.utzverlag.de](http://www.utzverlag.de)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Statik des Probemoleküls</b>	<b>9</b>
2.1	Paarverteilungsfunktionen . . . . .	10
2.2	Percus-Yevick-Näherung . . . . .	13
2.3	Resultate und Diskussion . . . . .	14
2.3.1	Top-down-symmetrische Hanteln . . . . .	17
2.3.2	Asymmetrische Hantel . . . . .	21
2.4	Vergleich mit Monte-Carlo-Simulation . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Theorie der Dynamik des Probemoleküls</b>	<b>27</b>
3.1	Grundkonzepte . . . . .	28
3.2	Dichte- und Stromdichtefluktuationen . . . . .	28
3.3	Wechselwirkung von Probemolekül und Lösungsmittel . . . . .	30
3.4	Dichtekorrelatoren des Probemoleküls . . . . .	32
3.5	Bewegungsgleichungen des Probemoleküls . . . . .	34
3.6	Bewegungsgleichung in Modenkopplungsnaherung . . . . .	36
3.7	Verallgemeinerte Lamb-Mößbauer-Faktoren . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultate und Diskussion</b>	<b>43</b>
4.1	Diagonalnaherung . . . . .	44
4.2	Lamb-Mößbauer-Faktoren . . . . .	46
4.3	Das Faktorisierungstheorem . . . . .	53
4.4	Typ-A Singularität und Phasendiagramm . . . . .	58
4.5	Dynamik des Modellsystems . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Schematische Modelle und Experiment</b>	<b>71</b>
5.1	Interpretation von Experimenten mit schematischen Modellen . . . . .	72
5.2	Beschreibung mit Skalengesetzen . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>87</b>

<b>A Irreduzible Darstellung</b>	<b>91</b>
<b>B Faktorisierungstheorem</b>	<b>95</b>
<b>C Modenkopplungsfunktional</b>	<b>99</b>
C.1 Expliziter Ausdruck für den Vertex . . . . .	99
C.2 Vertex in Diagonalnäherung . . . . .	101
C.3 Vertex bei $q=0$ . . . . .	102
<b>D Hankel-Transformation</b>	<b>103</b>
<b>E Integration der Bewegungsgleichungen</b>	<b>107</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>108</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

**Unterkühlte Flüssigkeiten** zeigen einzigartige **Phänomene**. Im Gegensatz zur konventionellen kondensierten Materie zeigen die Zeit- bzw. Frequenzskalen der molekularen Dynamik in unterkühlten Flüssigkeiten eine dramatische Abhängigkeit von externen Kontrollparametern wie Druck oder Temperatur. Als weitere Eigenart erfolgt der Zerfall von Dichtefluktuationen nicht exponentiell,  $\Phi(t) \not\propto e^{-t/\tau}$ , sondern er ist gestreckt, so als wäre er eine Superposition von Zerfällen mit verschiedenen Zeitkonstanten  $\tau_i$ , die über mehrere Größenordnungen verteilt sind. Vor etwa 150 Jahren wurden zum ersten Mal derartig gestreckte Zerfälle von R. Kohlrausch beobachtet [1]. Damals wurden Messungen des elektrischen Rückstandes mit dem Kohlrauschgesetz  $\Phi(t) \propto e^{-(t/\tau)^\beta}$ ,  $\beta < 1$  parametrisiert. Ein halbes Jahrhundert später realisierte Egon Ritter v. Schweidler [2] beim Studium von Anomalien der Dielektrika, daß seine Messungen einem algebraischen Zerfallsgesetz  $\Phi(t \ll \tau) - f^c \propto -(t/\tau)^b$ ,  $b > 0$  gehorchen.

Vor 15 Jahren wurde die Modenkopplungstheorie der strukturellen Relaxation (MCT) entwickelt [3]. Die Glasübergangstemperatur  $T_c$  und die fraktalen Spektren werden von der Modenkopplungstheorie als Folge einer Singularität im Sinne der Bifurkationstheorie verstanden. Neben der Erklärung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips wird eine Anomalie im Debye-Waller-Faktor und das kritische Gesetz vorhergesagt. Das empirische Kohlrauschgesetz kann als Langwellenlimit der Lösungen der Modenkopplungstheorie hergeleitet werden [4].

Die anomale Dynamik am Glasübergang resultiert aus dem Wechselspiel von divergierenden Rückkopplungseffekten und Nichtlinearitäten. Diese haben ihre mikroskopische Ursache im Käfigeffekt (Abb. 1.1): Die Teilchen einer Flüssigkeit sind aufgrund intermolekularer Wechselwirkungspotentiale in einem Käfig aus benachbarten Teilchen gefangen. Gleichzeitig sind sie selbst Teil von weiteren Käfigen um ihre Nachbarn. In normalen Flüssigkeiten ist die typische Zeitskala der molekularen Bewegung in der Größenordnung von  $ps$ . Bei unterkühlten



Abbildung 1.1: Käfigeffekt

Flüssigkeiten kann jedoch eine Befreiung aus dem Käfig nur durch eine hochgradig kooperative Bewegung vieler Teilchen erfolgen. Die Zeitskala einer solchen strukturellen Relaxation liegt typischerweise im Bereich von  $ns$ . Bei Druckerhöhung oder Temperaturabsenkung setzt eine rasche Entwicklung der strukturellen Relaxation als dynamisches Phänomen im Gigahertzband ein. Eine weitere Abkühlung läßt die Zeitskala bis in makroskopische Bereiche anwachsen. Bei der kritischen Temperatur  $T_c$  wird die gegenseitige Behinderung so stark, daß der Käfig sich nicht mehr auflösen kann; falls weitere Transportmechanismen vernachlässigbar sind.

Nahe der Übergangstemperatur wurden unkonventionelle universelle asymptotische Gesetze mit zwei nichtuniversellen Exponenten abgeleitet [5] [6]. Diese Gesetze gelten für alle Observablen, die an die Dichtekorrelatoren koppeln [7]. Bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  entfalten sich die Gültigkeitsbereiche der asymptotischen Gesetze. Die regulär variierende Gleichgewichtsstruktur stellt den einzigen Input dar. Eine divergente Längenskala wird nicht benötigt. Nach Abklingen einer Transienten erfolgt die strukturelle Relaxation in einem Zweistufenprozeß. Die Korrelationen relaxieren zunächst mit dem kritischen Potenzgesetz auf einen Plateauwert und verlassen diesen im anschließenden langsameren Prozeß mit dem von-Schweidler-Potenzgesetz.

Der Überprüfung der Vorhersagen der Modenkopplungstheorie, insbesondere der asymptotischen Gesetze, sind eine Reihe von unterschiedlichsten Experimenten an verschiedenen Stoffen gewidmet. Einige neuere Untersuchungen sind z.B. Lichtstreuung an Orthoterphenyl (OTP) [8], dielektrische Verlustspektroskopie an Glycerin [9], Neutronenstreuung an OTP [10], Lochbrennmessungen an Propylenecarbonat [11], stimulierte Lichtstreuung an  $0.4 \text{ Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.6 \text{ KNO}_3$  [12] und Molekulardynamiksimulationen von Lennard-Jones-Hanteln [13]. Die diesen experimentellen Tests der Modenkopplungstheorie vorausgegangene Überprüfungen

finden sich in den jeweils zitierten Arbeiten oder in [14] [15].

Basierend auf *ab initio* Methoden wurden bisher nur einfache Systeme aus kugelförmigen Teilchen gelöst, wie z.B. das Hartkugelsystem oder binäre Mischungen von Lennard-Jones-Teilchen. Beide Systeme sind durch Studien an kolloidalen Suspensionen [16] und Molekulardynamiksimulationen [17] auch experimentell untersucht. Der Vergleich mit der Modenkopplungstheorie ergab eine Übereinstimmung auf einem 10 - 15 %igen Niveau.

Die meisten Stoffe besitzen eine molekulare Natur. Die Reorientierungsfreiheitsgrade ihrer nicht-sphärisch-symmetrischen Moleküle werden in experimentellen Methoden, wie z.B. in der depolarisierten Lichtstreuung, der dielektrischen Verlustmessung, der NMR-Methode oder auch der Neutronenstreuung, gesehen. Da eine Theorie für nicht-kugelförmige Moleküle nicht zur Verfügung stand, konnten bisher zum Verständnis dieser Experimente und zur Überprüfung der Modenkopplungstheorie nur die universellen Gesetze herangezogen werden. Deren Gültigkeitsbereich ist *a priori* nicht bekannt und ist in verschiedenen Observablen nicht notwendigerweise gleich. Zudem können niederfrequente oszillatorische Anregungen oder thermisch aktivierte Hüpfprozesse den Gültigkeitsbereich beeinflussen. Bei den zugänglichen experimentellen Fenstern kann eine Identifizierung der asymptotischen Gesetze daher problematisch werden.

Um die Gültigkeit der Modenkopplungstheorie auch für komplizierte Flüssigkeiten zu testen, bieten sich schematische Modelle an. Diese vereinfachen die mikroskopischen Modenkopplungsgleichungen ohne dabei universelle Eigenschaften zu verlieren. Mit einer regulären Variation weniger Kontrollparameter kann, vom niederfrequenten Raman-Band (bei ca. 400 GHz) ausgehend, die Evolution der strukturellen Relaxation auch quantitativ beschrieben werden. Abbildung 1.2 zeigt die Ergebnisse eines mit depolarisierter Lichtstreuung gemessenen Spektrums von OTP. Die doppelt logarithmisch aufgetragenen Spektren zeigen die dramatische Temperaturabhängigkeit des Suszeptibilitätsspektrums: Temperaturänderungen von wenigen Kelvin treiben die Zeitskalen der strukturellen Relaxation aus dem vier Dekaden großen Meßfenster heraus. Eine weitere Interpretation von Lichtstreuendaten an Glycerin mittels schematischer Modelle und universeller Gesetze [19] [20] demonstriert sowohl die prinzipielle als auch die quantitative Anwendbarkeit der Modenkopplungstheorie für diese Systeme. Für ein über die universellen Aspekte hinausgehendes Verständnis muß eine Theorie für nicht-sphärische Moleküle entwickelt werden. Diese wird auch weitere Überprüfungen der Modenkopplungstheorie ermöglichen.

**Das Ziel dieser Arbeit** ist daher, eine theoretische Beschreibung der strukturellen Relaxation von Reorientierungsfreiheitsgraden zu entwickeln.

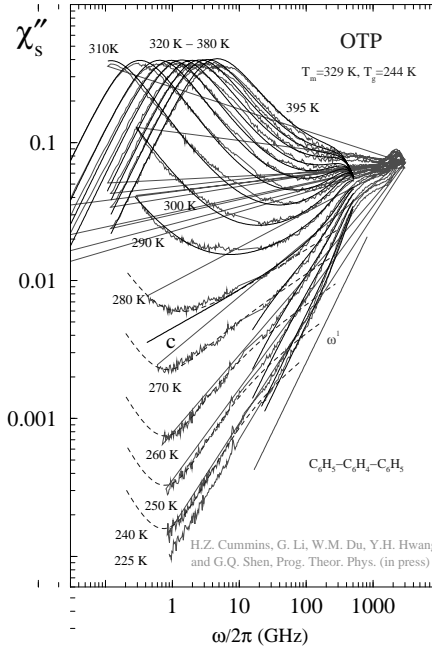


Abbildung 1.2: Suszeptibilitätsspektren von Orthoterphenyl, gemessen mit depolarisierter Lichtstreuung [8] (Kreise), an die ein schematisches Modenkopplungsmodell angepaßt ist (durchgezogene Linien). Die gestrichelten Linien zeigen Fits mit asymptotischen Skalengesetzen der erweiterten Modenkopplungstheorie. Aus [18].

**Als Modellsystem** wird ein einzelnes, starres lineares Molekül betrachtet, das in einem System von sphärischen Teilchen gelöst ist. Die Rotation des Moleküls wird durch sterische Wechselwirkung behindert (Abb. 1.3). Das Molekül testet als Sonde mit seinen fünf Freiheitsgraden die anomale Relaxation der es umgebenden Flüssigkeitsteilchen.

Neben der translatorischen Bewegung des Moleküls ist auch seine Rotation durch die strukturelle Relaxation der umgebenden Flüssigkeit stark verlangsamt. Da die unkonventionelle Dynamik des umgebenden Hartkugelsystems bekannt