

„Dynamik unterkühlter molekularer
Flüssigkeiten in Modenkopplungsapproximation - die Rolle
der Orientierungsfreiheitsgrade für den Bosonenpeak“

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor
der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Thomas Theenhaus
geb. in Furth bei München

Mainz 2001

Termin der mündlichen Prüfung: 23.Juli 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Modenkopplungstheorie (MCT)	5
2.1	Die Modenkopplungsapproximation	6
2.2	Lösung eines schematischen Modells	9
2.2.1	Die mikroskopische Dynamik	10
2.2.2	Das Bifurkationsszenario im Limes $t \rightarrow \infty$	10
2.2.3	Die β -Skalengleichung	12
2.3	Allgemeine Aussagen der MCT	13
2.3.1	Kurzzeitdynamik	13
2.3.2	β -Relaxation	14
2.3.3	α -Relaxation	15
2.3.4	Nichtergodizität	15
3	Die molekulare Modenkopplungstheorie (MMCT)	18
3.1	Die Bewegungsgleichungen der MMCT	20
3.1.1	Herleitung der MMCT-Bewegungsgleichungen im Zeitraum	20
3.1.2	Die Kurzzeitasymptotik der Bewegungsgleichungen	25
3.2	Bisherige Ergebnisse der MMCT	25
3.2.1	Zur Interpretation von Experimenten an molekularen unterkühlten Flüssigkeiten	26
3.2.2	Resultate für die Statik molekularer unterkühlter Flüssigkeiten	28
3.2.3	Ein in einer unterkühlten einfachen Flüssigkeit suspendiertes molekulares Teilchen	39
3.2.4	Zusammenfassung bisheriger Resultate der MMCT	40
3.3	Die Dynamik zweier „molekularer Flüssigkeiten“	41
3.3.1	Das System dipolarer harter Kugeln: Dynamik	43
3.3.2	Das System harter Rotationsellipsoide: Dynamik	82
4	Schematische Modelle für molekulare Systeme	115
4.1	Das Bosse-Krieger-Modell	116
4.1.1	Resultate für die Statik	117
4.1.2	Resultate für die Dynamik: numerisch	118

4.1.3	Resultate für die Dynamik: analytisch	120
4.1.4	Zusammenfassung des BK-Modells	126
4.2	Ein schematisches Modell für harte Ellipsoide	127
4.2.1	Resultate für die Statik	128
4.2.2	Resultate für die Dynamik	129
5	Literaturrecherche zum Bosonenpeak	131
5.1	Sieben Charakteristika des Bosonenpeaks	132
5.2	Der Bosonenpeak in $\phi''(\omega)$ und in $\chi''(\omega)$	133
5.3	Forschungsergebnisse	136
5.4	Erklärungsansätze	143
5.4.1	Phänomenologische Modelle	143
5.4.2	Modell zufällig verteilter Federkonstanten	143
5.4.3	Schematische MCT-Modelle	144
5.4.4	Der Anomalous Oszillation Peak (AOP) [57]	145
5.5	Zusammenfassung der Literaturrecherche	146
6	Diskussion	147
6.1	Buckel-Peak und Bossepeak versus Bosonenpeak	148
6.2	Weitere Erkenntnisse	154
6.3	Ausblick	155
7	Zusammenfassung	158
A	Die numerische Methode	159
A.1	Einleitung	159
A.2	Das Verfahren zum Lösen der MCT-Gleichungen	160
A.2.1	Diskretisierung der MCT-Gleichungen	161
A.2.2	Initialisierung, Iteration und Dezimierung	165
A.2.3	Wahl der Kontrollparameter	167
A.3	Das Verfahren zum Lösen der MMCT-Gleichungen	169
A.3.1	Zur numerischen Behandlung geeignete Formulierung der MMCT-Gleichungen	170
A.3.2	Die Nullstellensuche	172
A.3.3	Cut-Offs und nicht äquidistante Stützstellenverteilung im q -Raum	175
A.4	Ausschnitte des Sourcecodes	180
B	Die Programme und die Resultate auf CD-ROM	188
B.1	Die DHS-CD	188
B.2	Die HE-CD	190
	Literaturverzeichnis	191

Kapitel 1

Einleitung

In Gläsern ist die kondensierte Materie ungeordnet, genauso wie in Flüssigkeiten. Der Glaszustand kann bei fast allen Substanzen erreicht werden, indem durch schnelles Abkühlen die Kristallisation verhindert wird. Man spricht dann von einer „unterkühlten Flüssigkeit“, oder beim Überschreiten einer kritischen Zähigkeit von einem Glas. Gläser sind Festkörper, deren Struktur von derjenigen der Flüssigkeiten nicht unterscheidbar ist. Das hat physikalische Folgen. So verhält sich die spezifische Wärme c_V von Glas bei tiefen Temperaturen T linear. In der skalierten spezifischen Wärme c_V/T^3 tritt bei etwas höheren Temperaturen eine kleine Erhöhung auf [154, 134]. Die erste genannte Anomalie wurde von Anderson et al. [5] und unabhängig davon von Phillips [110] bereits 1972 mit einem Modell von zwei-Zustandssystemen erklärt. Ursache für die zweite Anomalie dagegen ist die Erhöhung der Zustandsdichte bei niedrigen Frequenzen im Vergleich zur Debye-Zustandsdichte, wie man sie bei Kristallen hat. Diese Erhöhung ist auch als Bosonenpeak (BP) bekannt und ihre Ursache ist bis heute nicht vollkommen verstanden. Die Intensität dieses BP's skaliert mit der Bose-Verteilung. Dem Bosonenpeak kommt in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Bedeutung zu. Weitere Faszination geht vom Glasübergang selbst, d.h. dem Übergang von der Flüssigkeit zum Glas, aus. Nach der Modenkopplungstheorie, die das Grundgerüst für die vorliegende Arbeit bildet, tritt hier die Divergenz einer Zeitskala ohne Divergenz einer Längenskala auf. Daher ist der Glasübergang nicht als Phasenübergang im Sinne der Renormierungsgruppentheorie einzuordnen. Wohl hauptsächlich diese beiden physikalischen Tatsachen verleiteten P. W. Anderson noch 1995 zu der Aussage:

The deepest and most interesting unresolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970s

had broad implications in unexpected fields like neuronal networks, computer algorithms, evolution and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin off. Whether it will help make better glass is questionable.

P. W. Anderson, Science **267**, 1615 (1995)

Glasbildende Materialien weisen eine Vielzahl dynamischer Prozesse auf. Am Glasübergang nimmt die Dauer der sogenannten strukturellen Relaxation (α -Relaxation) dramatisch zu. Abbildung 1.1 zeigt schematisch zwei typische Resultate dielektrischer Verlustmessungen bei unterschiedlicher Temperatur an einer unterkühlten Flüssigkeit.

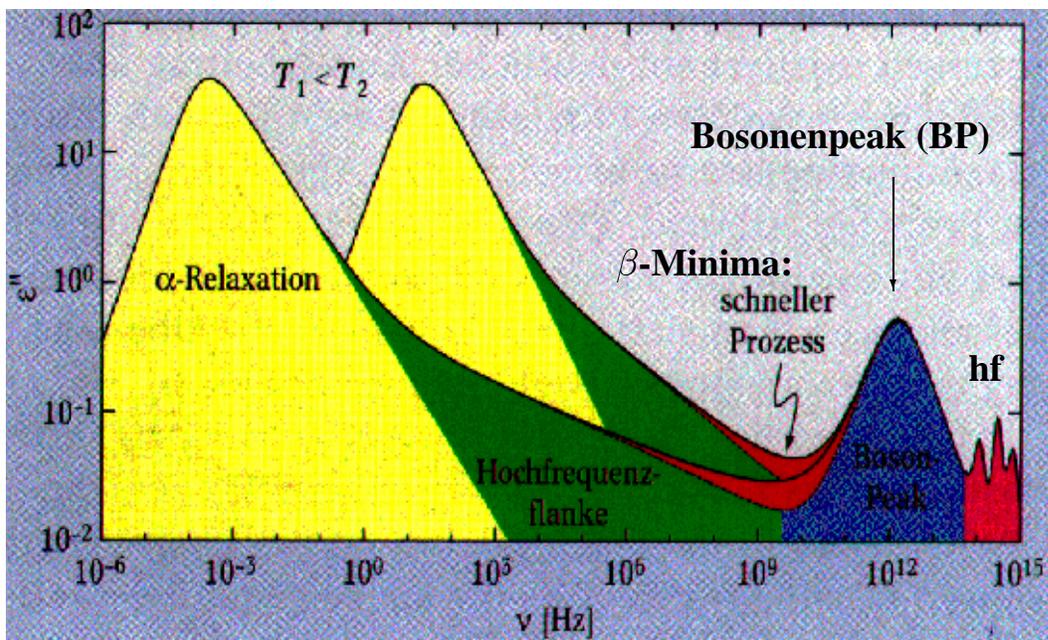


Abbildung 1.1: Schema der verschiedenen Beiträge, die sich in extrem breitbandigen Verlustspektren $\epsilon''(\omega)$ glasbildender Materialien beobachten lassen. Es sind Kurven für zwei unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Die Graustufen kennzeichnen die verschiedenen in der Abbildung bezeichneten Verlustprozesse (aus [95]). Messergebnisse sind in den Abbildungen 5.1 bis 5.3 dargestellt

Von niedrigen Frequenzen kommend befinden sich in den dargestellten Suszeptibilitätsspektren zuerst der α -Peak und dann das β -Minimum. Der α -Peak ist ungewöhnlich breit. Die linke sowie die rechte Flanke des β -Minimums können durch Potenzgesetze mit unterschiedlichen Exponenten beschrieben werden. Diese beiden Phänomene treten bei allen unterkühlten Flüssigkeiten

auf, sie sind universell. Die Positionen von α -Peak und β -Minimum hängen sehr stark von der Temperatur ab, bei der gemessen wird. Anders verhält es sich mit den übrigen Anregungen. Sofern sie nicht vom α -Peak verdeckt werden, sieht man, dass die Position der Peaks rechts vom β -Minimum nur schwach von der Temperatur abhängt. Der schon erwähnte Bosonenpeak tritt häufig, wie in Abbildung 1.1 dargestellt, auch in Suszeptibilitätsspektren bei $\omega_{BP} \approx 1$ THz auf. Die Intensität und die Position der Peaks bei hohen Frequenzen (hf) hängt von vielen Umständen ab, nicht nur von der betrachteten Substanz, sondern auch z.B. von der verwendeten Messmethode und dem Wellenvektor, bei welchem gemessen wird. Die Ursache für die hf-Peaks sind mikroskopische Anregungen, wie Molekülvibrationen oder bei noch höheren Frequenzen interne Molekülschwingungen. Insgesamt sind für die unterschiedlichen dynamischen Prozesse, die zum Verlauf der Suszeptibilitätsspektren führen, die Ursachen bekannt. Eine Ausnahme bildet der Bosonenpeak, dessen Position in einem mesoskopischen Frequenzbereich liegt. Die Ursache für den BP wird kontrovers diskutiert. Auszüge dieser Diskussion werden wir im Kapitel 5 der vorliegenden Arbeit darstellen. Um Details über den Forschungsstand bzgl. des BP zu erhalten, empfehlen wir, die Lektüre von Kapitel 5 vorzuziehen. Die Abschnitte 5.1 und 5.2 liefern einen Überblick über den BP. Übersichtsartikel über die gesamte Phänomenologie von Gläsern sind [69, 31, 95, 96]. Von dieser Auswahl ist der Artikel von P. Lunkenheimer aus den „Physikalischen Blättern“ als Ergänzung zur vorliegenden Einleitung geeignet.

Insbesondere für die beiden universellen Phänomene im extrem niederfrequenten Bereich macht die bereits erwähnte Modenkopplungstheorie detaillierte Vorhersagen. Die Vorhersagen sind durch zahlreiche Experimente [127, 96, 124, 26, 104] und Computersimulationen [80, 35, 12] überprüft und meistens bestätigt worden [56]. Die Modenkopplungstheorie für einfache Flüssigkeiten (MCT), d.h. Flüssigkeiten bestehend aus sphärischen Teilchen, wurde 1984 von Bengtzelius et al. [11] formuliert und in den folgenden Jahren von Götze, Sjögren und deren Mitarbeitern ausgearbeitet [54, 55]. Neben den eben zitierten Übersichtsartikeln der Urheber der Theorie existieren auch Übersichtsartikel von Schilling [118] und Cummins [27]. In der April-Ausgabe der „Physikalischen Blätter“ (2001) [59] befindet sich ein Artikel über die Grundzüge der MCT, der ohne Vorkenntnisse verständlich ist und den physikalischen Zusammenhang der Theorie betont.

Wir werden Grundzüge der MCT in Kapitel 2 darstellen. In Kapitel 2 werden weiterhin Rechnungen an einem schematischen Modell reproduziert, auf deren Resultate wir im Kapitel 4 zurückkommen werden. Da die meisten glasbildenden Substanzen nicht aus Kugeln aufgebaut sind, ist 1997 die MCT von

Schilling et al. [119] und Franosch et al. [46] auf molekulare Flüssigkeiten erweitert worden. Die molekulare MCT (MMCT) ist im Abschnitt 3.1, ihre bisher erzielten Erfolge im Abschnitt 3.2 dargestellt. Bisher konnten jedoch die Bewegungsgleichungen, die das Kernstück der Theorie bilden, aufgrund derer Komplexität nur für wenige Substanzen und *vor allem nur in wenigen Grenzfällen*, wie Zeit $t \rightarrow \infty$, gelöst werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind besagte Bewegungsgleichungen für zwei Flüssigkeiten, bestehend aus „linearen Molekülen“, numerisch gelöst worden. Die Resultate für ein System bestehend aus dipolaren harten Kugeln (DHS) sind Gegenstand von Abschnitt 3.3.1, die für ein System, bestehend aus harten Rotationsellipsoiden (HE), sind Gegenstand von Abschnitt 3.3.2. Die Ergebnisse werden in diesen beiden Abschnitten ausführlicher dargestellt, als dies in den Artikeln, welche in wissenschaftlichen Fachzeitschriften erscheinen sollen [143, 120, 86], möglich wäre.

Die Erweiterung der MCT auf molekulare Systeme ist mit einer Erweiterung des Frequenzbereiches verbunden, für den Vorhersagen im Rahmen der Theorie gemacht werden können. Es werden Aussagen über Ursprung und Verhalten eines Peaks getroffen, der alle kontrollierten Eigenschaften mit dem BP teilt. Kurven in Abbildungen von Suszeptibilitätsspektren mit logarithmischen Achsen sind im niederfrequenten Bereich aufgrund numerischer Ungenauigkeiten nicht ganz glatt. Der niederfrequente Bereich ist aber nicht im Zentrum unseres Interesses sondern wir erhalten, in gewissem Sinne nebenbei, durch die verwendete Lösungsmethode auch Informationen über die Langzeitdynamik molekularer Flüssigkeiten.

Im Kapitel 4 werden wir durch die Untersuchung eines Modells für molekulare Systeme versuchen, den Mechanismus, der den erwähnten Peak hervorruft, besser zu verstehen. Anschließend, im Kapitel 5, wird eine Literaturrecherche zum Bosonenpeak stattfinden. In der Diskussion im Kapitel 6 werden die Erkenntnisse, die in den Kapiteln 3 - 5 gewonnen wurden, zusammengeführt und verglichen. Dort werden weiterhin Vorschläge für weitere Untersuchungen formuliert. Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden im Kapitel 7 zusammengefasst.

Um Spektren der Art von Abbildung 1.1 aus einer Theorie zu erhalten, müssen Bewegungsgleichungen über viele Dekaden gelöst werden. Das ist mit numerischen Standardverfahren nicht möglich. Die numerische Prozedur zum Lösen der Bewegungsgleichungen der MMCT ist möglichst klar und ausführlich im Anhang A.1 dargestellt.

Kapitel 2

Die Modenkopplungstheorie (MCT)

Die Modenkopplungstheorie (MCT) wurde von Götze, Sjögren und deren Mitarbeitern Mitte der 80-er Jahre zur Beschreibung des Flüssigkeit-Glas-Übergangs (kurz Glasübergang) entwickelt. Im vorliegenden Kapitel wollen wir die ideale MCT einfacher Flüssigkeiten behandeln. Unter einfachen Flüssigkeiten werden solche Flüssigkeiten verstanden, die aus isotropen Teilchen aufgebaut sind. Es wird vereinfacht angenommen, dass die Atome, Moleküle, Polymere oder Kolloide, die die Flüssigkeit bilden, bzw. die Potenziale der Wechselwirkung der Teilchen untereinander, sphärische Symmetrie bezüglich der Teilchenschwerpunkte besitzen. Eine Theorie für einfache Flüssigkeiten vernachlässigt die Orientierungsfreiheitsgrade der Teilchen.

Einfache Flüssigkeiten werden durch den statischen Strukturfaktor $S(q)$ charakterisiert.

$$S_q := S(q) = \langle \delta\rho(\vec{q}, t = 0)^* \delta\rho(\vec{q}, t = 0) \rangle, \text{ mit } q = |\vec{q}| \quad (2.1)$$

mit

$$\delta\rho(\vec{q}, t) = \rho(\vec{q}, t) - \langle \rho(\vec{q}, t) \rangle. \quad (2.2)$$

$$\rho(\vec{q}, t) := \sum_{i=1}^N e^{i\vec{q}\vec{x}_i(t)} \quad (2.3)$$

ist die zeitabhängige Dichte der aus N Teilchen bestehenden Flüssigkeit im q -Raum. $\langle \bullet \rangle$ bezeichnet das kanonische Mittel über die Anfangsbedingungen und $\vec{x}_i(t)$ die Ortskoordinate des i -ten Teilchens. $S(q)$ kann aus Simulationen, Experimenten und, bei bekanntem Potenzial, approximativ erhalten werden. Ist diese statische Größe einer unterkühlten Flüssigkeit gegeben, können mit Hilfe der MCT detaillierte Vorhersagen über die Dynamik des Systems getroffen

werden [11, 54, 55, 118]. Im vorliegenden Kapitel werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Resultate der MCT auf möglichst einfache Art und Weise dargestellt bzw. hergeleitet.

Gegenstand der MCT sind die normierten, zeitabhängigen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen

$$\phi_q(t) := \langle \delta\rho(\vec{q}, t)^* \delta\rho(\vec{q}, t = 0) \rangle / S_q. \quad (2.4)$$

Für diese wird mit Hilfe des „Mori Zwanzig Projektorformalismus“ eine exakte Bewegungsgleichung hergeleitet. Wir verzichten an dieser Stelle auf diese Herleitung, da wir im Kapitel 3 die Herleitung der molekularen Modenkopplungsgleichungen darstellen werden. Um das Gleichungssystem, welches man durch die Projektionen erhält, zu schließen, muss eine auftretende Kraft-Kraft-Korrelationsfunktion genähert werden. Die Elemente dieser Approximation sind Gegenstand des Abschnittes 2.1. Nach der idealen MCT ist es in einem im Glas befindlichen System, im Unterschied zu einer Flüssigkeit, nicht möglich, durch diffusive Prozesse in endlicher Zeit der eingefrorenen Unordnung zu entkommen. Jedoch sind neben diffusiver Bewegung auch Hüpfprozesse denkbar. In der idealen MCT sowie in der vorliegenden Arbeit werden diese nicht berücksichtigt.

Zum mathematischen Verständnis des Bifurkationsscenarios, welches der Glasübergang nach der MCT darstellt, muss die q -Abhängigkeit von $\phi_q(t)$ nicht berücksichtigt werden. Durch die Unterdrückung der q -Abhängigkeit gelangt man zu sogenannten schematischen Modellen. Eine Diskussion der Bewegungsgleichung eines schematischen Modells wird im Abschnitt 2.2 durchgeführt. Wir erhalten dadurch zahlreiche Aussagen für die Dynamik von Korrelationsfunktionen in der Nähe des Glasübergangs. Die Aussagen lassen sich auf einfache Flüssigkeiten verallgemeinern. Im Abschnitt 2.3 werden die wichtigsten Aussagen der MCT zusammengefasst.

2.1 Die Modenkopplungsapproximation

Der klassischen Mechanik folgend determinieren die Hamiltonfunktion H oder der Liouvilleoperator L über die Gleichung

$$\partial_t \rho(\vec{q}, t) = \{H, \rho(\vec{q}, t)\} \equiv iL\rho(\vec{q}, t) \quad (2.5)$$

die Dynamik einer Observablen (hier z.B. der Dichte $\rho(\vec{q}, t)$, Poissonklammer $\{\bullet, \bullet\}$). Gleichung (2.5) lässt sich formal lösen und wir erhalten z.B. für die Korrelationsfunktion (2.4)

$$\phi_q(t) = \langle \delta\rho(\vec{q}, t = 0) e^{-iLt} \delta\rho(\vec{q}, t = 0) \rangle / S_q \quad (2.6)$$

Die Kunst besteht nun darin, aus (2.6) eine Bewegungsgleichung für $\phi_q(t)$ abzuleiten. Eine Möglichkeit dazu bietet die Anwendung des Projektorformalismus' von Mori und Zwanzig [155, 105] und [43, Kap. 5]. Mit Hilfe dieses Projektorformalismus wird in der MCT durch die Projektion auf den Unterraum der langsam variierenden Observablen Dichte $\rho_q = \rho(\vec{q})$ und longitudinale Stromdichte $j_q = j(\vec{q}) = j(\vec{q}, t = 0) = \frac{\vec{q}}{q} \cdot \vec{j}(\vec{q}, t = 0)$ folgende exakte Bewegungsgleichung für $\phi_q(t)$ hergeleitet:

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \int_0^\infty dt' \left\langle QLj(\vec{q})^* | e^{-iQLQ(t-t')} | QLj(\vec{q}) \right\rangle \dot{\phi}_q(t') = 0. \quad (2.7)$$

Für $\rho(\vec{q}, t)$ und $j(\vec{q}, t)$ gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}(\vec{q}, t) = iqj(\vec{q}, t). \quad (2.8)$$

Durch die Anwendung des Projektorformalismus' wird das Problem der Berechnung der $\phi_q(t)$ zu dem der Berechnung von

$$M_q(t) := \langle QLj(\vec{q})^* | e^{-iQLQt} | QLj(\vec{q}) \rangle, \quad (2.9)$$

der zeitabhängigen Korrelationsfunktion einer fluktuierenden Kraft. Es ist $Q = 1 - P$ mit dem Projektor

$$P = |\rho_q\rangle S_q^{-1} \langle \rho_q^*| + |j_q\rangle J^{-1} \langle j_q^*|, \quad (2.10)$$

mit $J = \frac{k_B T}{M}$. Weiterhin sind

$$\Omega_q := q \sqrt{\frac{k_B T}{M} S(q)^{-1}} \quad (2.11)$$

die durch die statische Struktur normierten mikroskopischen Frequenzen, Boltzmannkonstante k_B , Temperatur T , Masse M . Um die Integrodifferentialgleichung (2.7) lösen zu können, kann diese z.B. geschlossen werden. Zu diesem Zwecke muss $M_q(t)$ geeignet approximiert werden. Das geschieht in vier Schritten.

- Schnelle Prozesse werden als weißes Rauschen angenommen und von den langsamen Prozessen abgespalten.

$$M_q(t) \approx \nu_q \delta(t) + \Omega_q^2 m_q(t). \quad (2.12)$$

Bei $m_q(t) = 0$, entspricht Gleichung (2.7) der Bewegungsgleichung gedämpfter harmonischer Oszillatoren der Frequenz Ω_q mit der Dämpfung ν_q . Für kurze Zeiten ist auch bei endlichem $m_q(t)$ die Dynamik von $\phi_q(t)$ durch diese Oszillatorgleichung bestimmt.

- Da wir den Mori Zwanzig Formalismus in der Annahme anwendeten, dass $j(\vec{q})$ und $\rho(\vec{q})$ die langsamen Observablen sind, ist es sinnvoll $QLj(\vec{q})$ auf Produkte von $\rho(\vec{q})$ und $j(\vec{q})$ zu projizieren. Die Vereinfachung besteht nun darin, sich auf den Unterraum der Paarprodukte $\rho(\vec{k})\rho(\vec{p})$ zu beschränken. Dabei muss die Impulserhaltung $\vec{q} = \vec{k} + \vec{p}$ eingehalten werden.
- Die nächste Approximation besteht darin, Mittelwerte von Produkten, die mit QLQ propagieren durch Produkte von Mittelwerten, die sich im gesamten Liouvillerraum in der Zeit entwickeln, zu ersetzen: $\langle \rho(\vec{k})^* \rho(\vec{p})^* e^{-iQLQt} \rho(\vec{k}') \rho(\vec{p}') \rangle \approx \langle \rho(\vec{p}, t)^* \rho(\vec{p}') \rangle \langle \rho(\vec{k}, t)^* \rho(\vec{k}') \rangle$.
- Nach Durchführung der obigen Näherungen müssen Ausdrücke der Art $\langle (Lj(\vec{q})) Q \rho(\vec{k}, t)^* \rho(\vec{p}) \rangle = \langle (Lj(\vec{q})) \rho(\vec{k}, t)^* \rho(\vec{p}) \rangle - \langle (Lj(\vec{q})) P \rho(\vec{k}, t)^* \rho(\vec{p}) \rangle$ ausgewertet werden. Im zweiten Term auf der rechten Seite dieser Gleichung treten Dreierkorrelationen auf. Diese werden durch eine Konvolutionsapproximation d.h. $\langle \delta\rho^*(\vec{q}) \delta\rho(\vec{k}) \delta\rho(\vec{p}) \rangle \propto \delta_{q, k+p} S_q S_k S_p$ derart genähert, dass durch den zweiten Term der rechten Seite Anteile des ersten Terms der rechten Seite eliminiert werden.

Die im zweiten Punkt angesprochene Projektion auf Paarprodukte hat zur Folge, dass gewissermaßen Kraftmoden an die Dichtemoden koppeln. Der Modenkopplungskern $m_q(t)$ erhält nach den Approximationen die Form

$$m_q(t) = \rho \sum_{\vec{k}+\vec{p}=\vec{q}} S_q S_k S_p [\vec{q}(\vec{k}c_k + \vec{p}c_p)]^2 \phi_k(t) \phi_p(t) / (2q^4), \quad (2.13)$$

mit c_p der direkten Korrelationsfunktion, die definiert ist über die Ornstein-Zernicke-Gleichung

$$S_q = (1 - \rho c_q)^{-1} \quad (2.14)$$

und der mittleren Teilchenzahldichte $\rho = N/V$. Die Approximationen sind teils physikalisch motiviert, teils müssen sie aus technischen Gründen durchgeführt werden. Insgesamt ist die Approximation mathematisch nicht kontrollierbar. Sie kann z.B. nicht durch eine Störungstheorie erhalten werden, da unklar ist, um welchen Parameter entwickelt werden kann¹. Die Güte der Approximationen kann nur durch einen Vergleich der Vorhersagen der Theorie mit Experimenten gezeigt werden. Darauf wird im Abschnitt 2.3 näher eingegangen. Die

¹Z.B. wäre ein störungstheoretischer Ansatz für Ordnungsparameterdynamik in einem Potenzial denkbar, welches über zwei Minima, ein metastabiles und ein absolutes, verfügt [117]. Die störungstheoretische Entwicklung um den Parameter b einer Bewegungsgleichung, ausgehend von der Langevindynamik in einem Potenzial der Form $V(\xi) = a/2\xi^2 - b/3\xi^3$ der Korrelationsfunktion $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle$ unter Verwendung des Fluktuations-Dissipations-Theorems, führt ebenfalls auf die MCT-Gleichungen. Jedoch stellt sich die Frage: „Wie klein ist b ?“

geschilderten Approximationen führen dazu, dass die Tendenz eines Systems zur Glasbildung generell überschätzt wird. Wir folgern, dass Kanäle, durch die das System relaxieren könnte, durch die Modenkopplungsapproximation verschlossen werden. Von der MCT können keine quantitativ exakten Vorhersagen erwartet werden. Es sind dagegen universelle Vorhersagen möglich, die eine Untersuchung der Integrodifferentialgleichung (2.7) mit (2.12) und (2.13) liefert.

2.2 Lösung eines schematischen Modells

Die MCT basiert auf der Annahme, dass der Glasübergang vom sogenannten *Käfigeffekt* verursacht wird. Mit Käfigeffekt bezeichnet man, dass die mikroskopischen Teilchen durch ihre jeweiligen Nachbarn, wie in einem Käfig, gefangen gehalten werden. Die Nachbarn sind wiederum in Käfigen gefangen etc. Bei einer hohen Packungsdichte wird es den Teilchen unmöglich, dem Käfig zu entweichen. Von entscheidender Bedeutung für das Eintreten des Käfigeffektes ist die Größe des Nachbarabstandes der Teilchen. Ein Maß für die Dichte des Käfigs sind die Schärfe und die Höhe des Hauptmaximums des statischen Strukturfaktors $S(q)$ (vergleiche $S_{00}(q)$ in Abbildung 3.1). Je höher dieser Peak ist, desto dichter ist der Käfig. Um den Mechanismus, der zum Glasübergang führt, vereinfacht darzustellen, liegt es nahe, sich auf den q -Wert am Maximum von $S(q)$ zu beschränken. Die q -Abhängigkeit wird dadurch unterdrückt. Die Form von Gl. (2.7) bzgl. der Zeitabhängigkeit bleibt erhalten, wenn die q -Abhängigkeit vernachlässigt wird. Auf diesem Weg erhalten wir sogenannte schematische Modelle. Für diese gilt folgende Gleichung:

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega^2 \phi(t) + \nu \dot{\phi}(t) + \Omega^2 \int_0^t m(t-t') \dot{\phi}(t') dt' = 0. \quad (2.15)$$

Ω ist eine Rückstellkraft und ν eine Reibungskraft. Als Anfangsbedingungen wählt man üblicherweise $\phi(t=0) = 1$ und $\dot{\phi}(t)|_{t=0} = 0$. Es stellt sich die Frage, wie der Gedächtniskern aus Gl. (2.13) von $m(t)$ aus Gl. (2.15) karikiert werden kann. Allgemein kann $m(t)$ als Potenzreihe $m(t) = \sum_i v_i \phi^i(t)$ dargestellt werden. Um der Bilinearität von $m(t)$ nach Gl. (2.13) Rechnung zu tragen, ist die weitere Vereinfachung

$$m(\phi, t) = v_2 \phi^2(t) \quad (2.16)$$

naheliegender. Mit dem durch Gl. (2.16) bestimmten, zuerst von Leutheuser [90] diskutierten, schematischen Modell wollen wir uns im weiteren Verlauf dieses Abschnittes beschäftigen. Vorher sei erwähnt, dass ein wesentlicher Aspekt der

α -Relaxation, nämlich deren gestreckt-exponentieller Verlauf, von diesem Modell nicht reproduziert werden kann. In der Abbildung 2.1 ist das numerische Resultat für $\phi(t)$ dieses Modells dargestellt, in Abbildung 2.2 die Suszeptibilitätsspektren $\chi''(\omega) \propto \omega \phi''(\omega) \propto \int_0^\infty \cos(\omega t) \phi(t) dt$. Ein Vergleich von Abbildung 2.2 mit Abbildung 1.1 zeigt, dass die Spektren wesentliche Merkmale der Spektren unterkühlter Flüssigkeiten aufweisen. Analytische Berechnungen, die zu den wesentlichen Vorhersagen der MCT führen, sind am Beispiel dieses Modells besonders einfach durchzuführen. Eine umfangreiche Diskussion anderer schematischer Modelle ist in [54] zu finden.

2.2.1 Die mikroskopische Dynamik

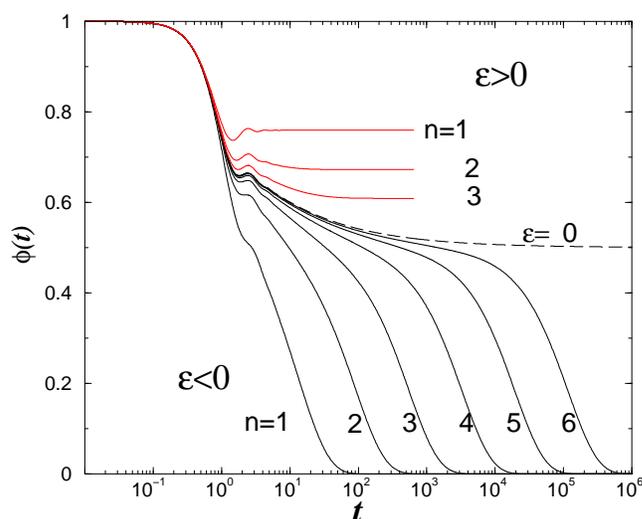


Abbildung 2.1: $\phi(t)$ des Leutheuser Modells für $v_2 = (1 + \varepsilon)v_2^c$, $v_2^c = 4$, $\varepsilon = \pm e^{-n}$, $\Omega = \nu = 1$. Die kritische Kurve ist gestrichelt eingezeichnet und endet für $t \rightarrow \infty$ bei $f^c = 1/2$

Bei sehr kurzen Zeiten ist der Gedächtnisterm $\int_0^t dt' m(t-t') \dot{\phi}(t')$ vernachlässigbar. Gl. (2.15) wird zu der Bewegungsgleichung eines gedämpften, harmonischen Oszillators. Die Kurzzeitentwicklung von $\phi(t)$ lautet folglich $\phi(t) = \phi(0) - \frac{1}{2}\Omega^2 t^2$. Ω legt die Zeitskala fest.

2.2.2 Das Bifurkationsszenario im Limes $t \rightarrow \infty$

Unter Verwendung der Laplacetransformation

$$LT(\phi(t))(z) = \tilde{\phi}(z) := i \int_0^\infty dt e^{izt} \phi(t) \quad (2.17)$$

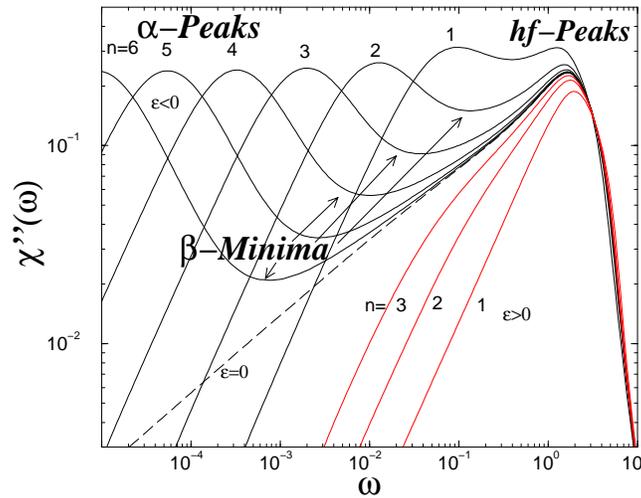


Abbildung 2.2: Wie Abb. 2.1 nur $\chi''(\omega)$. Das v. Schweidler Gesetz $\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^{-b}$, $b = 1$) so wie das kritische Gesetz $\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^a$, $a = 0.395$) sind deutlich, links und rechts der β -Minima zu erkennen, weiterhin fällt auf, dass der α -Peak im Vergleich zu experimentell erhaltenen Kurven zu schmal ist

wird Gl. (2.15) zu

$$\frac{z\tilde{\phi}(z)}{1+z\tilde{\phi}(z)} = \frac{z^2 + i\nu z}{\Omega^2} + z\tilde{m}(z) \quad (2.18)$$

mit $\tilde{m}(z) := i \int_0^\infty dt e^{izt} m(t)$

Im Limes $t \rightarrow \infty$ gilt für ϕ

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = \lim_{z \rightarrow 0} -z\tilde{\phi}(z) := f \quad (2.19)$$

und für den Gedächtniskern unter Verwendung von (2.16)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} m(\phi, t) = \lim_{z \rightarrow 0} -z\tilde{m}(\phi, z) = v_2 f^2. \quad (2.20)$$

Wird dieser Grenzübergang bei Gl. (2.18) durchgeführt, so erhält man $\frac{f}{1-f} = v_2 f^2$. Diese Gleichung beschreibt ein Bifurkationsszenario. Ist $v_2 < 4$, so ist $f_0 = 0$ die einzige reelle Lösung von Gl. (2.18) in diesem Limes. Ist $v_2 \geq 4$, so sind

$$f_{1/2} = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{1}{v_2}} \quad (2.21)$$

weitere Lösungen. $\phi(t)$ fällt von $\phi(t = 0) = 1$ mit Zunahme von t auf den größt möglichen Wert von $\phi(t \rightarrow \infty) = f$ ab [54]. Bei $v_2^c = 4$ findet ein Bifurkationsszenario *ergodisch* \leftrightarrow *nicht ergodisch* statt. f nimmt bei diesem Wert des Kontrollparameters den kritischen Wert $f^c = 1/2$ an (vgl. Abb. 2.1). Ist $v_2 < 4$, zerfällt die Korrelationsfunktion $\phi(t)$ vollständig, wie im Fall von Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen von Flüssigkeiten. Für $v_2 \geq 4$ dagegen bleiben Korrelationen selbst nach unendlich langer Relaxationszeit bestehen. f wird daher *Nichtergodizitätsparameter* genannt. Die Werte der Parameter ν und Ω , die die mikroskopische Dynamik bestimmen, spielen bei diesem Grenzwert keine Rolle.

2.2.3 Die β -Skalengleichung

Die Modenkopplungstheorie erlaubt Aussagen, die über die Beschreibung eines Bifurkationsszenarios hinausgehen. Mit Hilfe der β -Skalengleichung werden universelle Potenzgesetze für die Dynamik glasbildender Substanzen im β -Regime hergeleitet. Die im vorliegenden Abschnitt durchgeführten Rechnungen werden wir im Abschnitt 4.1 wieder aufgreifen. Die physikalischen Folgen dieser Rechnungen sind im Abschnitt 2.3.2 dargestellt.

Wir formulieren aus (2.18) eine Gleichung für $G(t) = \phi(t) - f$ bzw. $z\tilde{G}(z) = z\tilde{\phi}(z) + f$:

$$\frac{-f + z\tilde{G}(z)}{1 - f + z\tilde{G}(z)} = \frac{z^2 + i\nu z}{\Omega^2} + z v_2 LT((f + G(t))^2)(z) \quad (2.22)$$

($\tilde{m}(z) = v_2 LT(\phi^2(t))$). Dann entwickeln wir die l.S. von (2.22) als geometrische Reihe

$$\frac{-f + z\tilde{G}(z)}{1 - f + z\tilde{G}(z)} = \frac{-f}{1 - f} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-z\tilde{G}(z))^n}{(1 - f)^{n+1}} \quad (2.23)$$

und den zweiten Term der r.S. von (2.22) d.h. $m(\phi, t)$, nach Gl. (2.16) als Taylorreihe um f

$$m(\phi, t) = m(f, t) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n m(f, t)}{\partial f^n} G(t) = v_2 (f^2 + 2fG(t) + G^2(t)). \quad (2.24)$$

Wir brechen beide Entwicklungen nach der zweiten Ordnung in $G(t)$ ab². Am Bifurkationspunkt $v_2 = 4$ heben sich die linearen Terme in $\tilde{G}(z)$ gegeneinander

²Beim Leutheusermodell findet der Abbruch der Taylorreihe nach dem zweiten Glied automatisch statt. Die Entwicklung lässt sich natürlich auch im allgemeinen Fall durchführen.

weg. Wir erhalten die sogenannte β -Skalengleichung

$$-\sigma + \lambda z LT\{G^2(t)\}(z) + z^2 G^2(z) + \frac{z(z + i\nu)}{\Omega^2} = 0 \quad (2.25)$$

mit dem *Separationsparameter* σ und dem *Exponentenparameter* λ . Für dieses Modell lässt sich am Glasübergang, d.h. $\sigma = 0$, der Wert vom Exponentenparameter $\lambda = 0.5$ leicht angeben, da $f^c = 0.5$ und $v_2^c = 4$ bekannt sind. Gleichung (2.25) wird im Grenzwert $z \rightarrow 0$, mit dem Ansatz

$$G(t) = G_a(t/t_0)^{-a} \text{ und } G(t) = G_b(t/t_0)^b \quad (2.26)$$

gelöst, da $LT(t^a) = -i\Gamma(1+a)(-iz)^{-1-a}$ für $a > -1$ ist. (z tritt mit diesem Ansatz in (2.25) nur in der Form z^{-2b} bzw. z^{2a} auf). $G_{a/b}$ sind Vorfaktoren. Die Exponenten a und b sind nicht unabhängig voneinander. Ihr Wert ist durch den Wert von λ bestimmt. Die angegebenen Ergebnisse sind nur in den angegebenen Limiten $\sigma \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ richtig. Abweichungen hiervon sind von der Ordnung σ und ebenfalls durch Potenzgesetze (vgl. [54, 44]) mit fraktalen Exponenten gegeben. Da $LT(t^a) = -i\Gamma(1+a)(-iz)^{-1-a}$ für $a > -1$ ist, gilt:

$$\frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)} = \lambda = \frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)}, \quad (2.27)$$

mit Γ der Eulerschen Gammafunktion, $0 < a < 1/2$ und $0 < b \leq 1$ (Im Leutheusermodell ist $a = 0.395$ und $b = 1$, siehe Abbildung 2.2). Die Diskussion von Gl. (2.15) bzw. Gl. (2.18) ist hiermit abgeschlossen.

2.3 Allgemeine Aussagen der MCT

Die im letzten Abschnitt durchgeführten Berechnungen lassen sich auch mit den MCT-Gleichungen einfacher Flüssigkeiten durchführen. Die Aussagen, die aus obigen Rechnungen folgen, haben *universellen* Charakter. Wir werden im folgenden Abschnitt die Vorhersagen der idealen MCT in auf der Zeitachse geordneter Reihenfolge aufführen.

2.3.1 Kurzzeitdynamik

Nach der MCT ist für die mikroskopische Dynamik kein universelles Verhalten zu erwarten. Die von der jeweiligen Mode abhängige Frequenz Ω_q spielt für die Kurzzeitdynamik eine wichtige Rolle. Die Details der mikroskopischen Dynamik wirken sich dabei qualitativ nicht auf die strukturelle Relaxation aus

[47]. $M_q(t)$ wirkt wie eine effektive Dämpfung auf die Oszillation der Korrelationsfunktionen. Je tiefer wir uns in der Glasphase befinden, desto steifer wird das Glas. Die Frequenzen, an denen die Maxima der Hochfrequenzpeaks liegen, werden bei steigender Dichte größer [54, 57] (siehe auch den hf-Peak in Abb. 2.2).

2.3.2 β -Relaxation

Wahrscheinlich die bedeutensten Vorhersagen macht die MCT für die Dynamik im sogenannten β -Regime. Der Verlauf von $\phi_q(t)$ in der Nähe des Glasübergangs ist gegeben durch

$$\phi_q(t) = f_q^c + h_q G(t). \quad (2.28)$$

h_q wird als die *kritische Amplitude* bezeichnet. Die Funktion $G(t)$ ist für alle q universell. Die Eigenschaft (2.28) heißt auch *Faktorisierungseigenschaft*, man findet sie auch unter dem Namen *Reduktionstheorem*. Die Funktion $G(t)$ ist nach Gl. (2.26) durch ein Potenzgesetz mit fraktalen Exponenten a oder b gegeben. Der Zerfall auf das Plateau (vgl. Abb. 2.1) findet nach dem sogenannten *kritischen Zerfallsgesetz*

$$G(t) = c_\sigma (t/t_\sigma)^{-a} \quad (2.29)$$

statt. $c_\sigma = \sqrt{|\sigma|}$ und $t_\sigma = \frac{t_0}{|\sigma|^{1/2a}}$. Die Zerfallsgesetze im β -Regime lassen sich gut an doppelt-logarithmischen Abbildungen vom Imaginärteil der Suszeptibilitätsspektren $\chi''(\omega) = \omega \text{Im} [\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt \phi(t) e^{i(\omega + i\epsilon)t}]$ erkennen (siehe Abb. 2.2). Darin hat nach der MCT die rechte Flanke des β -Minimums die Steigung a (d.h. $\chi''(\omega) \propto \omega^a$) und die linke Flanke die Steigung $-b$ (d.h. $\chi''(\omega) \propto \omega^{-b}$). Nach dem Abfall auf das Plateau relaxiert die Korrelationsfunktion $\phi_q(t)$ einer unterkühlten Flüssigkeit, sofern sich diese noch in der ergodischen Phase befindet, nach dem *von Schweidler-Gesetz*

$$\phi_q(t) = f_q^c - G_b |\sigma|^{\frac{1}{2}} h_q (t/t_\sigma)^b, \quad \sigma < 0 \quad (2.30)$$

der zweiten Lösung der β -Skalengleichung nach Gl. (2.26) (zu der Bedeutung von f_q^c siehe Gl. (2.33) im nächsten Unterabschnitt). Beide Relaxationsgleichungen sind nur in führender Ordnung im Separationsparameter σ angegeben. Die Werte der Exponenten a und b sind über den Exponentenparameter λ nach Gl. (2.27) miteinander verknüpft.

Mit der MCT können im β -Regime weitere Vorhersagen getroffen werden, die jedoch in der vorliegenden Arbeit nur am Rande diskutiert werden. Der interessierte Leser sei auf die Reviewartikel [54, 55, 118, 56, 27] verwiesen. Insbesondere werden von Götze [56] experimentelle Tests aufgeführt, die hauptsächlich

zum Überprüfen der hier genannten Vorhersagen durchgeführt worden sind. Die detaillierteste Darstellung ist in der ersten Referenz [54] gegeben, während Cummins in [27] die MCT aus der Sicht eines Experimentators anschaulich darstellt. Der zweite Reviewartikel, von Götze und Sjögren [55], stellt u.a. die experimentellen Ergebnisse zum Thema Glasübergang bis 1992 dar.

2.3.3 α -Relaxation

Die Modenkopplungsgleichungen (2.15) und (2.18) sind außerhalb des mikroskopischen Bereichs skaleninvariant (die Ableitungen in Gl. (2.15) bzw. der erste Term der rechten Seite von Gl. (2.15) verschwinden). Folglich ist im $\lim_{z \rightarrow 0}$ nur eine begrenzte Auswahl an Lösungen für $\tilde{\phi}(z)$ möglich. Die Masterfunktion kann durch eine *Kohlrauschfunktion* gefittet werden

$$\phi_q(t, T) = A e^{\left(-\frac{t}{\tau_\alpha(T)}\right)^\beta}, \quad \beta < 1. \quad (2.31)$$

Die Kohlrauschfunktion spielt in der Wahrscheinlichkeitstheorie und damit auch in der Theorie ungeordneter Systeme eine zentrale Rolle, da es sich bei ihr um die charakteristische (oder auch momentenerzeugende) Funktion einer Lévy-stabilen Verteilung handelt. Dass während der α -Relaxation, $\phi_q(t, T) = F\left(\frac{t}{\tau_\alpha(T)}\right)$ gilt, wird als Zeit-Temperatur Superpositionsprinzip bezeichnet. Die Alpharelaxationszeit $\tau_\alpha(T)$ folgt an $T = T_c$, der Modenkopplungs-Glasübergangstemperatur einem Potenzgesetz

$$\tau_\alpha(T) \propto |T - T_c|^{-\gamma}, \quad T > T_c \text{ mit } \gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}. \quad (2.32)$$

2.3.4 Nichtergodizität

Das in 2.2.2 geschilderte Bifurkationsszenario findet auch mit Berücksichtigung der q -Abhängigkeit statt. Sind die Kopplungskoeffizienten $S_q S_k S_p [\vec{q}(\vec{k}c_k + \vec{p}c_p)]^2 / (2q^4)$ aus Gleichung (2.13) ausreichend groß, so haben die Korrelatoren $\phi_q(t)$ einen nichttrivialen Langzeitlimes. Analog zu Gl. (2.21) ist der Wert des Nichtergodizitätsparameters gegeben durch

$$f_q = \begin{cases} 0 & \text{in der Flüssigkeit} \\ f_q^c + h_q \sqrt{\frac{|\sigma|}{1-\lambda}}, & \text{im Glas.} \end{cases} \quad (2.33)$$

Dass eine Dichteschwankung im Laufe der Zeit nicht verschwindet, ist eine typische Eigenschaft von fester Materie. Für einen Kristall ist die äquivalente Aussage, dass das Fluktuationsspektrum eine ideale elastische Linie besitzt:

für $\bar{\phi}_q = \langle \rho_q^*(t) \rho_q(0) \rangle$ gilt $\bar{\phi}_q''(\omega \rightarrow 0) = \pi f_q \delta(\omega)$. Der Debye-Waller-Faktor f_q charakterisiert die arretierte Struktur statistisch. Im kristallinen Zustand ist f_q nur auf den Punkten des reziproken Gitters ungleich Null. Die MCT liefert dagegen eine stetige Funktion von q . Sie beschreibt also einen festen amorphen Zustand, d.h. ein Glas. Im Glas wächst der Wert des Nichtergodizitätsparameters mit der Wurzel des Abstands zum Übergang an. f_q^c ist der kritische Wert am Übergang selbst.

Viele Vorhersagen der MCT wurden im Experiment, im Rahmen der Messgenauigkeit, bestätigt. Sehr eindrucksvoll konnte die Übereinstimmung der Vorhersagen der MCT bei Lichtstreuungsmessungen an kolloidalen Suspensionen gezeigt werden [104]. Auch Ergebnisse aus Computersimulationen zeigen eine starke Übereinstimmung mit der Theorie [49, 72, 77, 78, 79].

Die MCT einfacher Flüssigkeiten hat jedoch folgende Schwachstellen:

Der scharfe Übergang: In realen glasbildenden Flüssigkeiten findet das oben geschilderte Bifurkationsszenario meist gar nicht statt (mit Ausnahme von kolloidalen Suspensionen). Stattdessen relaxiert $\phi_q(t)$ nach langer Wartezeit auch in der Glasphase vom Plateau gegen Null. Nur auf, im Vergleich mit der Wartezeit, kurzen Zeitskalen liegt Nichtergodizität vor. Im Rahmen des Projektionsformalismus' lässt sich dieser Fehler durch Berücksichtigung der Stromdichtemoden, beseitigen. Dadurch tritt in den Bewegungsgleichungen ein sogenannter Hoppingterm auf, der auch für Systeme in der Glasphase die Relaxation von $\phi_q(t \rightarrow \infty)$ auf 0 ermöglicht [28, 52, 53].

Gleichgewichtstheorie: Auch mit Berücksichtigung der Hoppingterme kann der physikalische Vorgang nicht richtig beschrieben werden. Die MCT Glasübergangstemperatur T_c ist, im Widerspruch zum Experiment, unabhängig von der Rate, mit der die Flüssigkeit unterkühlt wird. Wenn die Projektoren (2.10) zeitabhängig gewählt werden, kann die Kühlrate berücksichtigt werden [84]. Dadurch wird auch die Beschreibung sogenannter Agingphänomene [135] möglich, die ebenfalls typisch für Glasbildner sind.

Beschränkung auf einfache Flüssigkeiten: In den ersten Jahren der Entwicklung der MCT wurden die Bewegungsgleichungen lediglich für einfache Flüssigkeiten hergeleitet. Die Universalität der Aussagen der MCT lässt darauf schließen, dass Abweichungen der Grundbausteine von der sphärischen Symmetrie kaum Auswirkungen auf die Langzeitdynamik haben. Da aber die wenigsten glasbildenden Substanzen aus sphärischen Bausteinen bestehen, wurden die MCT-Gleichungen inzwischen auf zwei Arten verallgemeinert. In [21] wird eine *site-site*

Beschreibung gewählt, während man in [119, 46, 35] nach einer Projektion der Dichten auf Kugelfunktionen matrixwertige MCT-Gleichungen erhielt. Beide Beschreibungen bieten die Möglichkeit, *Orientierungsfreiheitsgrade* zu berücksichtigen.

Die unkontrollierbare Näherung: Im Abschnitt 2.1 wurden die Approximationen, die zur Herleitung der MCT-Gleichungen notwendig sind, dargestellt. Die Approximationen sind mathematisch nicht kontrollierbar. Auch zur Herleitung der eben erwähnten verallgemeinerten Gleichungen sind äquivalente Näherungen notwendig.

Während die ersten drei Probleme durch die Weiterentwicklung der MCT vermutlich behoben werden können bzw. konnten, wird die letzte Schwachstelle möglicherweise immer ein fundamentales Problem der MCT bleiben.

Kapitel 3

Die molekulare Modenkopplungstheorie (MMCT)

In der MCT einfacher Flüssigkeiten wird die Rolle der Orientierungsfreiheitsgrade (ODOF) für das Verhalten glasbildender Substanzen vernachlässigt. Es sind mindestens zwei Wege denkbar, mit denen die ODOF berücksichtigt werden können (vgl. das Textbuch von J. P. Hansen und I. R. McDonald [63]). Einerseits ist eine *site-site* Beschreibung möglich. 1998 wurden von Chong und Hirata [21] Modenkopplungsgleichungen für verallgemeinerte Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen in der *site-site* Beschreibung ausgearbeitet. Der Vorteil dieser Betrachtung ist, dass die Anzahl der zu berechnenden Korrelationsfunktionen vergleichsweise gering ist. Die Komplexität der MCT-Gleichungen nimmt im Vergleich zur herkömmlichen MCT nur geringfügig zu. Der Nachteil dieser Beschreibung ist, dass Informationen verloren gehen. Die in der *site-site* Beschreibung erhaltenen Korrelationsfunktionen, bzw. deren Spektren, sind in den typischen, an glasbildenden Substanzen durchgeführten Experimenten (besonders bei Lichtstreuung und dielektrischen Verlustmessungen) nicht direkt zugänglich.

Bei der im Rahmen dieser Arbeit gewählten Beschreibung ist die Sachlage umgekehrt. Durch das eher konservative Vorgehen, der Entwicklung der *positions-*, *orientierungs-* und *zeit-* abhängigen Dichten nach ebenen Wellen und den Kugelfunktionen $Y_{lm}(\Omega_n(t))$

$$\rho_{lm}(\vec{q}, t) := \sqrt{4\pi} i^l \sum_{n=1}^N e^{i\vec{q}\vec{x}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)) \quad (3.1)$$

werden äußerst komplexe, matrixwertige Modenkopplungsgleichungen abgeleitet. Die Position ist gegeben durch die Ortskoordinate $\vec{x}_n(t)$ des n -ten Teilchens, die Orientierung durch die Winkel $\Omega_n(t)$. Durch die gewählte Entwicklung geht

aber keine Information verloren. Die über das geschilderte Vorgehen erhaltene Theorie wird im Folgenden molekulare Modenkopplungstheorie (MMCT) genannt. In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf die Betrachtung linearer Moleküle. Da lineare Moleküle eine Symmetrieachse besitzen, ist einer der Eulerwinkel redundant. Die Orientierung $\Omega_n(t)$ des n -ten Teilchens kann durch nur zwei Winkel $\phi_n(t)$ und $\theta_n(t)$ beschrieben werden $\Omega_n(t) \equiv (\phi_n(t), \theta_n(t))$.

Diese Erweiterung der MCT hat zur Folge, dass verallgemeinerte, tensorielle Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen

$$\begin{aligned} \phi_{lm,l'm'}^{\rho\rho}(\vec{q}, t) := & \\ & \frac{4\pi}{N} i^{l'-l} \sum_{n,n'=1}^N \langle e^{-i\vec{q}(\vec{x}_n(t) - \vec{x}_{n'})} Y_{lm}^*(\Omega_n(t)) Y_{l'm'}(\Omega_{n'}) \rangle = \\ & \langle \delta\rho_{lm}^*(\vec{q}, t) \delta\rho_{l'm'}(\vec{q}) \rangle \quad (3.2) \end{aligned}$$

betrachtet werden.

Wählt man \vec{q} im Labor-festen Bezugssystem für alle Moleküle in z -Richtung, $\vec{q} = (0, 0, q)$, so sind die Korrelationsfunktionen diagonal im sogenannten Helizitätsindex m :

$$\phi_{lm,l'm'}^{\rho\rho}(\vec{q}, t) = \phi_{ll'mm'}^{\rho\rho}(q, t) \delta_{mm'}. \quad (3.3)$$

Wir werden im Folgenden diese häufig verwendete sogenannte q -Frame Darstellung wählen [60]. Die Herleitung der Bewegungsgleichungen für die $\phi_{ll'mm'}^{\rho\rho}(q, t)$ geschieht wieder mit Hilfe des „Mori Zwanzig Projektorformalismus“ [105, 155] und ist Gegenstand von Kapitel 3.1. Im selben Abschnitt wird außerdem die Kurzzeitasymptotik der MMCT-Gleichungen diskutiert. Im Abschnitt 3.2 werden bisherige Ergebnisse der MMCT, wie z.B. eine Theorie zur Lichtstreuung oder Vergleiche der „statischen“ Vorhersagen der MMCT, mit den Ergebnissen von Computersimulationen zusammengefasst.

Das Wechselspiel der ODOF mit den translatorischen Freiheitsgraden (TDOF) wird das zentrale Thema der anschließenden Betrachtungen sein. Wir werden sehen, dass sich in der molekularen Theorie bereits die Beschreibung der mikroskopischen Dynamik gegenüber einer Beschreibung ohne ODOF wesentlich verändert. Z.B. wird das Spektrum bei hohen Frequenzen vielseitiger. Bezüglich der strukturellen Relaxation ist die Hinzunahme der ODOF von untergeordneter Bedeutung. Qualitativ erwarten wir, dass die α - und auch die β -Relaxation nach denselben asymptotischen Gesetzen erfolgen, wie sie im letzten Kapitel beschrieben wurden.

Der möglicherweise interessanteste Mechanismus, der mit dem molekularen Charakter von unterkühlten Flüssigkeiten und von Gläsern verknüpft ist,

findet auf einer „semimikroskopischen“ Zeitskala statt. Er wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt. Der Wert einer mikroskopischen Frequenz hängt davon ab, welche Mode betrachtet wird. Handelt es sich um eine Mode der Orientierungs- oder der Translationsbewegung? Zu welchem q -Wert gehört sie? Während für die meisten TDOF die mikroskopische Relaxation schon beendet ist, trifft das für einige Orientierungsmoden noch nicht zu. Es besteht die Möglichkeit, dass Modenkopplungseffekte eine langsame Orientierungsbewegung an die Translationsbewegung koppeln. Wir beschränken uns im Abschnitt 3.3 auf eine quasi-phänomenologische Beschreibung anhand numerischer Resultate. In diesem Abschnitt werden MMCT-Gleichungen für die beiden Beispielsysteme, dipolare harte Kugeln (DHS) (Unterabschnitt 3.3.1) und harte Ellipsoide (HE) (Unterabschnitt 3.3.2), gelöst.

3.1 Die Bewegungsgleichungen der MMCT

3.1.1 Herleitung der MMCT-Bewegungsgleichungen im Zeitraum

In Schilling et al. [119] wurden die Bewegungsgleichungen für die verallgemeinerten Korrelationsfunktionen im Laplaceraum präsentiert. Die daraus resultierende Darstellung der Gleichungen ist jedoch für die Anwendung des numerischen Lösungsverfahrens ungeeignet. Die Gleichungen (43)-(45) aus [119] müssen in eine einzige Gleichung umgeformt werden. Diese Umformung ist nicht trivial. Wir werden im vorliegenden Abschnitt die MMCT-Gleichungen auf eine Art und Weise herleiten, die zu einer Form führt, die zur Verwendung des numerischen Verfahrens geeignet ist. Eine Umformung der Gleichungen (43)-(45) aus [119] ist daher nicht notwendig.

Die Bewegungsgleichungen werden mit dem von Zwanzig [155] und Mori [105] entwickelten Projektorformalismus hergeleitet. Aus diesem Formalismus ergibt sich mathematisch keine Einschränkung, auf welchen Unterraum des Hilbertraums der Phasenraumfunktionen projiziert wird. Die Prozedur der Projektion ist eine mathematisch exakte Ableitung einer Bewegungsgleichung.

Im Folgenden werden wir *gleichzeitig* auf die verallgemeinerten Dichtefluktuationen $\delta\rho_{lm}(q) = \delta\rho_{lm}(q, t = 0)$ *und* auf die verallgemeinerten Stromdichten $\vec{j}_{lm}^\alpha(q) = \vec{j}_{lm}^\alpha(q, t = 0)$,

$$\vec{j}_{lm}^\alpha(q, t) := \sqrt{4\pi} \ i^l \sum_{n=1}^N \vec{v}_n^\alpha(t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{x}_n(t)} Y_{lm}(\Omega_n(t)) \quad (3.4)$$

mit

$$\vec{v}_n^\alpha(t) = \begin{cases} \dot{\vec{x}}_n(t) & , \quad \alpha = T \\ \omega_n(t) & , \quad \alpha = R, \end{cases} \quad (3.5)$$

($\omega_n(t)$ ist die Winkelgeschwindigkeit) projizieren. Außerdem werden wir alle Schritte im Zeitraum durchführen. Dies ist ungewöhnlich, jedoch wohl nicht weniger transparent, als das im Normalfall verwendete Vorgehen im Laplace-Raum [119]. Um zu verhindern, dass die MCT-Gleichungen Trägheitseffekte aufweisen, ist es sinnvoll, auf die kartesischen Komponenten der translatorischen ($\alpha = T$) Ströme und, für $l \neq 0$, auch auf die rotatorischen ($\alpha = R$) Ströme zu projizieren. Die MCT-Gleichungen, die durch diese Vorgehensweise erhalten werden, sind in [85] dargestellt. Eine etwas einfachere Form der MCT-Gleichungen für lineare Moleküle entsteht, wenn lediglich in Richtung von \vec{q} projiziert wird, also auf die skalaren Stromdichten

$$j_{lm}^T(q, t) = \frac{\vec{q}}{q} \cdot \vec{j}_{lm}^T(\vec{q}, t), \quad q = |\vec{q}| \quad (3.6a)$$

$$j_{lm}^R(q, t) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \vec{L} \cdot \vec{j}_{lm}^R(\vec{q}, t), \quad (3.6b)$$

mit dem Drehimpulsoperator \vec{L} . Auch diese Wahl verhindert das Auftreten von Trägheitseffekten in der Langzeitdynamik. Wir werden, so wie Schilling et al. [119], auf die skalaren Stromdichten projizieren.

Zunächst starten wir mit der Kontinuitätsgleichung

$$\dot{\rho}_{lm}(q, t) = i \sum_{\alpha=R,T} q_l^\alpha(q) j_{lm}^\alpha(q, t) \quad (3.7)$$

mit

$$q_l^\alpha(q) := \begin{cases} q & , \quad \alpha = T \quad , \quad \forall l \\ \sqrt{l(l+1)} & , \quad \alpha = R \quad , \quad \forall q. \end{cases} \quad (3.8)$$

Wir erhalten durch Ableiten von (3.2) nach der Zeit die erste Gleichung für die Korrelationsfunktionen

$$\dot{\phi}_{l'm'}^{\rho\rho}(q, t) = -i \sum_{\alpha=R,T} q_l^\alpha(q) \phi_{l'm'}^{j^\alpha\rho}(q, t). \quad (3.9)$$

Das Differenzieren der verallgemeinerten Stromdichte-Dichte-Korrelationsfunktionen

$$\phi_{l'm'}^{j^\alpha\rho}(q, t) := \langle j_{lm}^\alpha(q, t)^* \delta \rho_{l'm}(q) \rangle \quad (3.10)$$

nach der Zeit führt auf

$$\dot{\phi}_{l'm}^{\alpha\rho}(q, t) = \partial_t \langle j_{lm}^\alpha(q, t)^* | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle = -i \langle j_{lm}^\alpha(q) | L e^{-iLt} | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle \quad (3.11)$$

mit dem Zeitentwicklungs- oder Liouvilleoperator L . Im nächsten Schritt werden die schnell variierenden Größen, die *Dichten* und die eben eingeführten *longitudinalen translatorischen (T) und rotatorischen (R) Stromdichten* herausprojiziert. Der Projektor $P = 1 - Q$ lautet, wie bei Schilling [119],

$$P := \sum_{l_1 l_2 m_1} |\delta\rho_{l_1 m_1}(q)\rangle \langle \underline{S}(q)^{-1} \rangle_{l_1 l_2 m_1} \langle \delta\rho_{l_2 m_1}^*(q) | + \quad (3.12a)$$

$$+ \sum_{\substack{l_1 m_1 \\ \alpha \in (R, T)}} |j_{l_1 m_1}^\alpha(q)\rangle \langle \underline{J}(q)^{-1} \rangle_{l_1 m_1}^\alpha \langle j_{l_1 m_1}^{\alpha*}(q) |, \quad (3.12b)$$

da $\underline{J}(q)$ diagonal in l_1 und l_2 ist. Die Normierungen sind gegeben durch die *verallgemeinerten statischen Strukturfaktoren*

$$S(q)_{l'm} := \phi_{l'm}^{\rho\rho}(q, t=0) \quad (3.13)$$

und $J_{lm}^\alpha(q) := \langle j_{lm}^\alpha(q, 0) j_{lm}^\alpha(q, 0) \rangle = \frac{k_B T}{I^\alpha} = J_{lm}^\alpha$ (siehe Anhang A in Schilling et al. [119]).

$$I^\alpha := \begin{cases} M & , \quad \alpha = T \\ I & , \quad \alpha = R \end{cases} \quad (3.14)$$

bezeichnet das *Trägheitsmoment I und die Masse M*.

Bei den nun folgenden Umformungen wird, abgesehen von Regeln der Differenzial- und Integralrechnung, lediglich von Projekteigenschaften: $P^2 = P$, $Q^2 = Q$ und $PQ = QP = 0$ Gebrauch gemacht. Zusätzlich wird ausgenutzt, dass $\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | \delta\rho_{lm}(q) \rangle = \langle \delta\rho_{lm}(q)^* | j_{lm}^\alpha(q) \rangle = 0$ gilt

$$\dot{\phi}_{l'm}^{\alpha\rho}(q, t) = -i \langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L P e^{-iLt} | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle - i \langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L Q e^{-iLt} | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle \quad (3.15)$$

Im ersten Term der rechten Seite von (3.15) setzen wir P ein, in den zweiten Term der rechten Seite von (3.15) schieben wir Null ein.

$$= -i \sum_{l_1 l_2 m_2} \langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L | \delta\rho_{l_1 m}(q) \rangle \langle \underline{S}^{-1}(q) \rangle_{l_1 l_2 m_2} \langle \delta\rho_{l_2 m_2}^*(q)^* | e^{-iLt} | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle \quad (3.16a)$$

$$-i \langle j_{lm}^\alpha(q)^* | (L Q e^{-iLt} - L e^{-iQLQ} + L e^{-iQLQ} Q) | \delta\rho_{l'm}(q) \rangle \quad (3.16b)$$

In der Zeile a wird nun die Kontinuitätsgleichung angewandt und die Definition von $\phi_{l'm}^{\rho\rho}(q, t)$ eingesetzt. In der Zeile b wird gleichzeitig eine Integration und

eine Ableitung eingeschoben und verwendet, dass gilt $\langle \bullet Q | \delta \rho_{lm}(q) \rangle = 0$.

$$= -i \sum_{l_1 l_2 m_2} \sum_{\alpha'} \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | q_{l_1}^{\alpha'}(q) j_{l_1 m}^{\alpha'}(q) \right\rangle (\underline{S}^{-1}(q))_{l_1 l_2 m_2} \phi_{l_2 l' m_2}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.17a)$$

$$-i \int_0^t dt' \frac{d}{dt'} \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L e^{-iQLQ(t-t')} Q e^{-iLt'} | \delta \rho_{l' m}(q) \right\rangle \quad (3.17b)$$

In der Zeile a müssen wir lediglich die Definition von J_{lm}^α einsetzen. Die Ableitung in der Zeile b wird ausgeführt.

$$= -i \sum_{l_1 l_2 m_2} \sum_{\alpha'} q_{l_1}^{\alpha'}(q) J_{lm}^\alpha \delta_{l_1} \delta_{\alpha\alpha'} (\underline{S}^{-1}(q))_{l_1 l_2 m_2} \phi_{l_2 l' m}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.18a)$$

$$+ \int_0^t dt' \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L e^{-iQLQ(t-t')} (QLQ - QL) e^{-iLt'} | \delta \rho_{l' m}(q) \right\rangle \quad (3.18b)$$

In der Zeile a wird die Diagonalität von J_{lm}^α bzgl. l und α verwendet, in der Zeile b wird $P = 1 - Q$ eingesetzt.

$$= -i \sum_{l_2 m_2} q_l^\alpha(q) J_{lm}^\alpha (\underline{S}(q)^{-1})_{ll_2 m_2} \phi_{l_2 l' m}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.19a)$$

$$- \int_0^t dt' \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L Q e^{-iQLQ(t-t')} Q L P e^{-iLt'} | \delta \rho_{l' m}(q) \right\rangle \quad (3.19b)$$

Die Umformungen der Zeile a sind abgeschlossen, in der Zeile b wird P eingesetzt, wobei die $\delta\rho$ Anteile von P verschwinden, da ein Q auf ein $L\delta\rho$ trifft.

$$= -i \sum_{l_2 m_2} q_l^\alpha(q) J_{lm}^\alpha (\underline{S}^{-1}(q))_{ll_2 m_2} \phi_{l_2 l' m}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.20a)$$

$$- \sum_{l_2 m_2} \sum_{\alpha'} \int_0^t dt' \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L Q e^{-iQLQ(t-t')} Q L | j_{l_2 m_2}^{\alpha'}(q) \right\rangle \times \quad (3.20b)$$

$$\times (J^{-1})_{l_2 m_2}^{\alpha'} \left\langle j_{l_2 m_2}^{\alpha'}(q)^* | e^{-iLt'} | \delta \rho_{l' m}(q) \right\rangle.$$

Das Einsetzen der Definition des Gedächtniskerns:

$$M_{ll' m}^{\alpha\alpha'}(q, t) := \left\langle j_{lm}^\alpha(q)^* | L Q e^{-iQLQ(t)} Q L | j_{l' m}^{\alpha'}(q) \right\rangle, \quad (3.21)$$

liefert die zweite Bewegungsgleichung

$$\dot{\phi}_{ll' m}^{j^\alpha \rho}(q, t) = -i \sum_{l_2 m_2} q_l^\alpha(q) \frac{k_B T}{I^\alpha} (\underline{S}^{-1}(q))_{ll_2 m_2} \phi_{l_2 l' m}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.22)$$

$$- \sum_{l_2 m_2} \sum_{\alpha' \in (R, T)} \frac{k_B T}{I^\alpha} \int_0^t dt' M_{ll_2 m_2}^{\alpha\alpha'}(q, t-t') \phi_{l_2 l' m}^{j^{\alpha'} \rho}(q, t').$$

Die Gleichungen 3.9 und 3.22 sind bisher exakt und **liefern die Basis für alle weiteren Ausführungen der Kapitel 3 und 4** der vorliegenden Arbeit.

Wir sind bisher noch nicht darauf eingegangen, wie die Summen über l_i und m_i , $i = 1, 2$ zu verstehen sind. Um ein numerisch lösbares Problem zu erhalten, muss ein oberer Cut-off l_{co} für l eingeführt werden, durch welchen die Entwicklung (3.1) begrenzt wird. Im praktischen Umgang laufen die Summen von $l = m$ bis l_{co} . Dieses folgt aus Symmetrieeigenschaften der $\phi_{ll'm}(q, t)$ (Invarianz bezüglich der Operation $-m \rightarrow m$) und der Einschränkung für m : $-l \leq m \leq l$.

Nach dem Vorbild der MCT für einfache Flüssigkeiten (vgl. Abschnitt 2.1) führten Schilling et al. [119] die Approximationen für $M_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ aus Gl. (3.21) durch. Es gilt

$$M_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t) \approx \nu_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q)\delta(t) + m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t), \quad (3.23)$$

der markowsche Limes für schnelle und

$$m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t) \approx \left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{2N} \sum_{\substack{q_1 q_2 \\ \vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}}} \sum_{\substack{l_1 l'_1 m_1 \\ l_2 l'_2 m_2}} \times \quad (3.24)$$

$$V_{ll'l'_1 l'_2}^{\alpha\alpha'}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) \phi_{l'_1 l'_1 m_1}^{\rho\rho}(q_1, t) \phi_{l'_2 l'_2 m_2}^{\rho\rho}(q_2, t),$$

eine Modenkopplungsapproximation für langsame Prozesse, mit:

$$V_{ll'l'_1 l'_2}^{\alpha\alpha'}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) := v_{ll'l'_2}^{\alpha}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) \cdot v_{l'_1 l'_2}^{\alpha'}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2)^*, \quad (3.25)$$

$$v_{ll'l'_2}^{\alpha}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) := \sum_{l_3} u_{ll_3 l_2}^{\alpha}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) c_{l_3 l_1}^{m_1}(q_1) + (-1)^m (1 \longleftrightarrow 2) \quad (3.26)$$

und

$$u_{ll'l'_2}^{\alpha}(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2) := i^{l_1 + l_2 - l} \left[\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}{(2l + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} [1 + (-1)^{l_1 + l_2 + l}] \times$$

$$\times \sum_{m'_1 m'_2} (-1)^{m'_2} d_{m'_1 m_1}^{l_1}(\Theta_{q_1}) d_{m'_2 m_2}^{l_2}(\Theta_{q_2}) C(l_1 l_2 l; m'_1 m'_2 m)$$

$$\times \begin{cases} q_1 \cos \Theta_{q_1} C(l_1 l_2 l; 000) & , \quad \alpha = T \\ \sqrt{l_1(l_1 + 1)} C(l_1 l_2 l; 101) & , \quad \alpha = R, \end{cases} \quad (3.27)$$

gemäß der Notation, die ebenfalls von Winkler [150] verwendet wurde. $C(l_1 l_2 l; mm_1 m_2)$ sind Clebsch-Gordan Koeffizienten und $d_{m'm}^l(\Theta_q)$ Wignersche

Drehmatrizen (vgl. [60]). $\cos \Theta_{q_1} = \frac{q^2 + q_1^2 - q_2^2}{2q q_1}$ und $\cos \Theta_{q_2} = \frac{q^2 + q_2^2 - q_1^2}{2q q_2}$ (Da der Impuls erhalten bleibt, d.h. $\vec{q} = \vec{q}_1 + \vec{q}_2$). Setzt man alle Größen mit $l, l' > 0$ gleich Null, erhält man wieder die MCT-Gleichung für einfache Flüssigkeiten (2.7). Wir werden im Folgenden oft die normierten Größen der Diagonalelemente bzgl. l und l' von $\phi_{l'l'm}(q, t) = \phi_{l'l'm}^{\rho\rho}(q, t)/S_{l'l'm}(q)$ betrachten.

In den Abschnitten 3.3.1 und 3.3.2 werden wir die hier dargestellten MMCT-Gleichungen für zwei Beispielsysteme numerisch lösen. Input werden lediglich die statischen Strukturfaktoren Gl. (3.13) des jeweiligen Systems sein. Für die Dämpfungsterme $\nu_{l'l'm}^{\alpha\alpha'}$, Gl. (3.23), existiert unseres Wissens keine weitergehende Theorie¹. Daher werden sie bei unseren Rechnungen im Regelfall gleich Null gesetzt.

3.1.2 Die Kurzzeitasymptotik der Bewegungsgleichungen

Setzen wir in (3.22) $M_{l'l'm}^{\alpha\alpha'}(q, t) \equiv 0$, so erhalten wir zusammen mit (3.9) die Gleichung

$$\ddot{\phi}_{l'l'm}^{\rho\rho}(q, t) = \sum_{l_2=m}^{l_{co}} \Omega_{l_2 m}^2(q) \phi_{l_2 l' m}^{\rho\rho}(q, t) \quad (3.28)$$

mit

$$\Omega_{l'l'm}^2(q) := \sum_{l''m} (\mathbf{S}^{-1/2}(q))_{l'l''m} \left[\frac{k_B T}{M} q^2 + \frac{k_B T}{I} (l''(l'' + 1)) \right] (\mathbf{S}^{-1/2}(q))_{l''l'm}, \quad (3.29)$$

den für die Kurzzeitasymptotik typischen, durch die statische Struktur normierten, mikroskopischen Frequenzen. Die Amplitude der Oszillatoren ist durch den statischen Strukturfaktor $S_{l'l'm}(q)$ gegeben. In der molekularen Theorie wird die Kurzzeitdynamik durch eine matrixwertige (nämlich $l_{co} - m \times l_{co} - m$ Matrizen) Oszillatorgleichung beschrieben. Wir erkennen sofort, dass Korrelatoren gleicher q -Moden untereinander koppeln werden, wenn die $S_{l'l'm}(q)$ nicht diagonal sind.

3.2 Bisherige Ergebnisse der MMCT

Stellen wir uns die Frage, inwieweit eine Theorie, die auf derart komplexe Gleichungen führt, noch nützlich sein kann. Die Gleichungen (3.9) und (3.22) sind weder analytisch, noch numerisch lösbar, sofern kein Cut-off l_{co} eingeführt wird.

¹Im hydrodynamischen Grenzfall (u.a. $q \rightarrow 0$) ist bekannt, dass die Dämpfung $\nu_{000}^{TT}(q)$ quadratisch mit q zunimmt.

Die Antwort auf die Frage ist, dass die Grundbausteine der uns umgebenden Materie im allgemeinen keine harten Kugeln sind. Die Natur ist wesentlich komplexer.

Zwei Vorteile, die das Studium der MMCT-Gleichungen mit sich bringt, wollen wir hervorheben:

- Die Resultate von z.B. Neutronen- [145] und Licht-Streuexperimenten [85] an unterkühlten Flüssigkeiten können interpretiert werden.
- Durch das Einführen des besagten Cut-offs lassen sich die MMCT-Gleichungen numerisch lösen. Da für die experimentellen Ergebnisse nur solche Größen von Bedeutung sind, für die der Index $l \leq 2$ ist, kann l_{co} relativ klein gewählt werden. Es sollte für alle praktischen Zwecke ausreichend sein, $l_{co} \leq 4$ zu wählen [35]. Selbst bei der Wahl von $l_{co} = 2$ sind nach unserer Erfahrung die Ergebnisse sinnvoll [151]. Die Fehler, die durch die Modenkopplungsapproximation (3.25) entstehen, sind aller Erfahrung nach größer als diejenigen, die durch den Cut-off entstehen. Auf andere Approximationen, wie die Vernachlässigung der nichtdiagonalen Terme in α , d.h. $(\alpha, \alpha') = (T, R)$ bzw. (R, T) in $m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}$, Gl. (3.25) [144, 150] konnte in der vorliegenden Arbeit verzichtet werden.

Bevor wir uns den Erkenntnissen widmen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, wollen wir den derzeitigen Wissensstand der Erforschung der MMCT zusammenfassen. Dies ist notwendig, da unsere Untersuchungen unmittelbar an die vorherigen Arbeiten anknüpfen.

3.2.1 Zur Interpretation von Experimenten an molekularen unterkühlten Flüssigkeiten

Die gewöhnliche MCT (siehe Kapitel 2) beschreibt das Verhalten von Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen. Im Gegensatz dazu werden in der Mehrzahl der Experimente *keine* Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen oder deren Suszeptibilitäten gemessen. Selbst Neutronenstreuexperimente mit Systemen bestehend aus Molekülen, deren Komponenten unterschiedliche Streuquerschnitte für Neutronen besitzen, messen nicht alleine Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen [152]. Es wird eine Mischung komplizierter Korrelationsfunktionen gemessen, welche Orientierungsfreiheitsgrade (ODOF) beinhalten [145]. Im Unterschied dazu misst die dielektrische Spektroskopie [96, 95, 122] direkt die Korrelationsfunktion eines Tensors erster Stufe. Depolarisierte Lichtstreuung [25, 23, 26, 92, 139, 24], Kerreffekt Experimente [148, 64], NMR [124, 114, 131] und ESR [6] messen Korrelationsfunktionen eines Tensors zweiter Stufe. Diese

genannten Messtechniken messen folglich nicht ausschließlich die Korrelation der Translationsfreiheitsgrade (TDOF), sondern überwiegend die der ODOF. Dennoch ist ein Vergleich der experimentellen Resultate mit den Vorhersagen der MCT sinnvoll, da davon ausgegangen werden kann, dass die Orientierungsdynamik im Regelfall an die Dynamik der Schwerpunkte gekoppelt ist. Durch die Universalität der Vorhersagen der MCT ist es sogar sinnvoll, die Vorhersagen dieser Theorie mit Ergebnissen von Experimenten oder Simulationen zu vergleichen, die an komplizierteren Systemen, wie etwa Polymerschmelzen [12], durchgeführt wurden. Eine bessere Interpretation von z.B. Lichtstreuendaten ist aber unter Verwendung einer molekularen MCT möglich, da diese die ODOF berücksichtigt. Konkret setzen sich die Ergebnisse von depolarisierter Lichtstreuung, abhängig von dem Aufbau des Experimentes, wie folgt zusammen [85]:

$$I_{VV}(q, \omega) \propto a^2 \phi''_{000}(q, \omega) + g^2 \frac{2\pi}{15} (\phi''_{222}(q, \omega) + \frac{1}{3} \phi''_{220}(q, \omega)) - ag \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} \phi''_{200}(q, \omega) \quad (3.30a)$$

$$I_{VH}(q, \omega) \propto g^2 \frac{2\pi}{15} \sin(\Theta/2) (\phi''_{222}(q, \omega) + \cos(\Theta/2) \phi''_{221}(q, \omega)). \quad (3.30b)$$

I_{VV} ist die Intensität des Lichts nach der Streuung, wenn der Strahl vor der Streuung **vertikal** polarisiert wurde und nach der Streuung einen **vertikalen** Polarisationsfilter passierte. I_{VH} ist die Intensität, wenn der Polarisationsfilter **horizontal** angeordnet ist. Θ ist der Streuwinkel, a und g sind vom Streumedium abhängige Proportionalitätsfaktoren die angeben, wie hoch der isotrope (a) und der anisotrope (g) Anteil der Polarisierbarkeit ist. Bei dem häufig verwendeten Versuchsaufbau mit Rückstreuung bei VH-Geometrie (siehe z.B. [23, 92] wird überwiegend die $(ll'm) = (222)$ -Komponente gemessen. Latz und Letz [85] zeigen, dass unter Verwendung der MMCT ein besseres Verständnis der Resultate aus Lichtstreuexperimenten möglich ist. So kann z.B. der Ursprung der sogenannten Rytov-Dip im Suszeptibilitätsspektrum von Flüssigkeiten oder vom Peak, verursacht vom transversalen Schall, in gewissen Lichtstreuenspektren unterkühlter Flüssigkeiten und Gläsern geklärt werden. Ebenfalls in [85] wird gezeigt, dass Lichtstreuenspektren unterkühlter Flüssigkeiten unter Verwendung schematisierter MMCT-Gleichungen mit Variation nur eines einzigen Parameters, der mit der α -Relaxationszeit verknüpft ist, qualitativ reproduziert werden können.

Zum Lösen der vollen MMCT-Gleichungen ist selbst bei einem kleinen Wert von l_{co} erheblicher numerischer Aufwand nötig. Dieses ist Hauptbestandteil der vorliegenden Arbeit. Im Abschnitt 3.3.2 werden die Anteile von Lichtstreuenspek-

tren dargestellt werden (siehe die Abbildungen 3.35 - 3.48), wie sie die MMCT für Streuung an einem System harter Ellipsoide prognostiziert². Vorher wenden wir uns den sogenannten „statischen“ Ergebnissen der MMCT zu.

3.2.2 Resultate für die Statik molekularer unterkühlter Flüssigkeiten

Während in den vergangenen Abschnitten im Wesentlichen analytische Rechnungen und deren Resultate präsentiert wurden, können ab diesem Abschnitt häufig lediglich numerische Ergebnisse erzielt werden. Dazu werden die Gleichungen (3.9) und (3.22) für Beispielsysteme numerisch gelöst. Unter „statischen Resultaten“ verstehen wir die Lösungen dieser Gleichungen im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ und Folgen daraus. Die volle Dynamik, die durch Gl. (3.9) und (3.22) bestimmt wird, ist Gegenstand der Abschnitte 3.3.1 und 3.3.2. Obwohl sich die Gleichungen im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ erheblich vereinfachen, ist hier keine analytische Lösung möglich. Stattdessen muss unter zumindest einer weiteren Approximation das nichtlineare, matrixwertige Gleichungssystem numerisch, iterativ gelöst werden. Die weitere Approximation besteht darin, dass die Entwicklung nach den Y_{lm} , wie bereits erwähnt, bei l_{co} abgebrochen wird. Die Resultate, die wir in diesem Grenzfall erhalten, sind die Nichtergodizitätsparameter $f_{W'm}(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{W'm}(q, t)$ (siehe auch Abschnitt 2.2) Demnach erwarten wir ein Bifurkationsszenario, durch welches ein Phasendiagramm definiert wird. In diesem Limes fallen die Dämpfungsterme um $\dot{\phi}_{W'm}(q, t)$ heraus, so dass ausschließlich die molekularen, statischen Strukturfaktoren $S_{W'm}(q)$ der Beispielsysteme als Eingaben notwendig sind. Daher wird im Rahmen der Diskussion der statischen Eigenschaften molekularer Flüssigkeiten als erstes eine Diskussion der $S_{W'm}(q)$ erfolgen.

Die MCT stellt an die statischen Strukturfaktoren folgende Ansprüche:

- Die $S_{W'm}(q)$ müssen über einen sehr weiten q -Bereich erhältlich sein. Die Integrale in Gl. (3.21) können gut durch Summen bis zu einem endlichen q -Wert, q_{co} genähert werden. Wir wollen in der vorliegenden Arbeit q in reduzierten Einheiten für ein System mit Durchmesser $d = 1$ angeben. Die Position des Hauptmaximums des statischen Strukturfaktors $S(q)$ des Systems harter Kugeln (vgl. die gepunktete Linie in Abb. 3.1, (0,0)) ist in diesen Einheiten, in der Nähe des Glasübergangs $q_{max} \approx 7$. q_{co} sollte wesentlich größer als q_{max} sein.

²Würde man auf die kartesischen Komponenten $j_{lm}^{\alpha,k}(q)$ der Stromdichten projizieren, ergäben sich allerdings bedeutende Änderungen, insbesondere für die $(l'm) = (221)$ -Korrelationsfunktionen bei kleinen Werten von q (vergleiche [120])

- Die molekularen Strukturfaktoren müssen unterteilt in die l, l', m Anteile vorliegen.
- Die molekularen Strukturfaktoren sollten glatt sein.
- Um das Bifurkationsszenario zu erhalten, müssen die MMCT-Gleichungen für viele Parameterwerte (z.B. für verschiedene Temperaturen) gelöst werden, d.h. die $S_{l'l'm}(q)$ müssen erhältlich sein.

Die statischen Strukturfaktoren können auf unterschiedlichem Wege erhalten werden:

- Im Prinzip können statische Strukturfaktoren durch Experimente erhalten werden. Allerdings erfüllen die experimentellen Resultate nicht die oben beschriebenen Ansprüche. Z.B. ist weder unter Verwendung von Synchrotronstrahlung, noch mit Neutronen als Streumedium ein ausreichend großer q -Bereich zugänglich. Bei allen anderen experimentellen Methoden ist der q -Bereich, für den Information erhältlich ist, weitaus mehr eingeschränkt.
- Als Quelle von $S_{l'l'm}(q)$ sind Computersimulationen wesentlich besser geeignet als Experimente. Der Rechenaufwand ist allerdings sehr hoch, wenn viele $l'l'm$ Komponenten berechnet werden sollen. Außerdem ist es notwendig, große Systeme zu simulieren, um Zugang zu kleinen q -Werten zu haben. Da weiterhin die $S_{l'l'm}(q)$ relativ glatt sein sollen und an vielen Parameterwerten vorliegen sollen, sind hier Computerressourcen und die verfügbare Arbeitszeit von Simulationsspezialisten der limitierende Faktor.
- Für unsere Zwecke, und besonders zu Beginn der Untersuchungen, ist es optimal solche Systeme zu untersuchen, von denen glatte $S_{l'l'm}(q)$ approximativ im Rahmen von Integraltheorien auf Basis der Ornstein-Zernicke-Gleichung (2.14) erhältlich sind. Beispiele hierfür sind die Percus-Yevick (PY)-Theorie [63] und (Reference)-Hypernetted-Chain [76], wobei die Unterschiede, die sich durch die verschiedenen Theorien ergeben, für unseren Zweck eher unwesentlich sind. Im Folgenden werden hauptsächlich Resultate der PY-Theorie als Input verwendet.

Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden wir die statischen Resultate für ein System dipolarer harter Kugeln (DHS) und ein System harter Ellipsoide (HE) darstellen. Dabei werden wir nicht auf die statischen Resultate für kompliziertere Systeme, wie Wasser [35, 34, 146], eingehen, die Untersuchungen im Rahmen der MMCT lieferten.

In unserer Arbeitsgruppe wurde für ein Beispielsystem untersucht, wie sich Approximationen, die über den l -Cut-off hinaus gehen, auf die Ergebnisse auswirken [150, 151]. Z.B. wurden die Terme von $m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ mit $\alpha\alpha' = RT$ bzw. TR vernachlässigt [119] oder es wurde ein nicht-lineares Molekül (Wasser) linear approximiert [146]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings keine weiteren Approximationen verwendet. Die nun folgende Betrachtung der Beispielsysteme ist als Einführung in das jeweilige System sinnvoll und für die weitere Arbeit zwingend notwendig, da eine für spätere Rechnungen notwendige Reduzierung der Stützstellen im q -Raum (siehe Anhang A) quantitative Auswirkungen, z.B. auf das Phasendiagramm der Systeme, hat.

Das System dipolarer harter Kugeln: Statik

Ein großer Vorteil des Systems dipolarer harter Kugeln (DHS) ist, dass approximative, analytische Ausdrücke für die statischen Strukturfaktoren bekannt sind [149]. Systeme mit dipolarer Wechselwirkung lassen sich nur unzureichend am Computer simulieren. Jedoch gibt es reale Systeme, wie etwa kolloidale Ferrofluide, mit denen die Vorhersagen verglichen werden könnten, die MMCT-Rechnungen an diesem System liefern.

Wir betrachten ein System, welches aus N harten Kugeln mit Durchmesser d , Masse M , Trägheitsmoment $I = \frac{1}{10}Md^2$ und Dipolmoment μ besteht. Die physikalischen Kontrollparameter sind die Packungsdichte $\phi = \frac{\pi}{6}\rho d^3$ mit der Dichte $\rho = \frac{N}{V}$. Im Folgenden wird die Länge so gewählt, dass $d = 1$ ist. Weiterhin setzen wir $M = 1$ und $\mu = 1$. Die Zeit wird in Einheiten von $M^{1/2}d^{5/2}/\mu$ und die Temperatur in Einheiten von $k_B^{-1}\mu^2/d^3$ gemessen. Im Folgenden werden wir die verallgemeinerte Temperatur $T^* = T/(\mu^2/k_B d^3)$ verwenden. In Wertheims Lösung [149] gilt für die Korrelatoren Folgendes (siehe auch [119]):

$$S_{ll'm}(\vec{q}) \approx \begin{cases} S_{lm}(q)\delta_{ll'} & , \quad l = 0, 1 \\ \delta_{ll'} & , \quad l \geq 2 \end{cases} \quad (3.31)$$

In Abbildung 3.1 sind die drei nichttrivialen statischen Korrelatoren $(l, m) = (0, 0)$, $(1, 0)$ und $(1, 1)$ für zwei Parameterpaare T^* und ϕ abgebildet. Nach Wertheims Lösung ist der $lm = 00$ Korrelator unabhängig vom Dipolmoment μ bzw. der Temperatur T^* und identisch mit dem statischen Strukturfaktor harter Kugeln, in Percus-Yevick-Approximation. Der Hauptpeak in $S_{00}(q)$ wächst bei Erhöhung der Packungsdichte deutlich an. Ebenso deutlich sehen wir, dass die Strukturfaktoren der Dipole $S_{1m}(q)$ bei sinkendem T^* an Bedeutung gewinnen. Besonders auffällig ist der Anstieg des Peaks bei $q = 0$ in $S_{11}(q)$. Die physikalische Interpretation dieser Beobachtung ist, dass sich eine mittelweitreichende ferroelektrische Orientierungsordnung einstellt. Die inverse Halbwertsbreite des

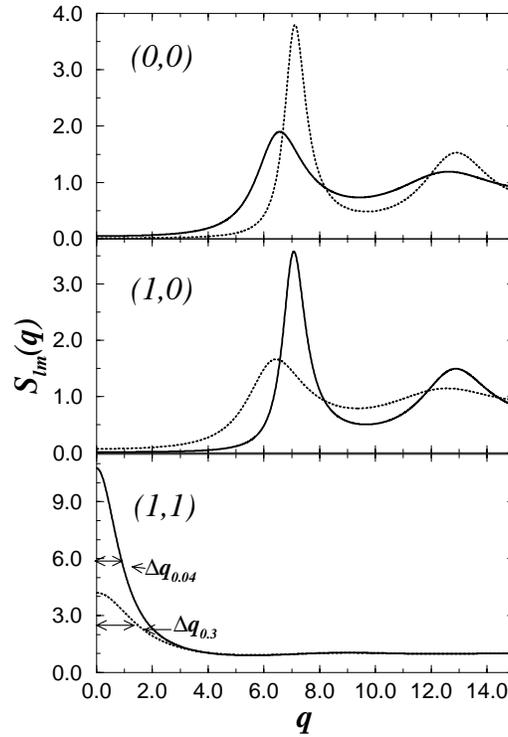


Abbildung 3.1: Statische Strukturfaktoren $S_{lm}(q)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und geringe Packungsdichte $\phi = 0.3786$ (durchgezogene Linien) und für eine hohe Temperatur $T^* = 0.3$ und große Packungsdichte $\phi = 0.5265$ (gepunktete Linien). Beide Parameterpaare sind so gewählt, dass das System sich in der Nähe zur Glasübergangslinie (vgl. Abb. 3.3) befindet. $2\pi/\Delta q_{0.04} > 2\pi/\Delta q_{0.3}$ sind Maße für die Größe orientierungsgeordneter Domänen.

Peaks in $S_{11}(q)$ bei $q = 0$ ist ein Maß für die Größe der orientierungsgeordneten Domänen (siehe Abbildung 3.1). Im weiteren Verlauf der Arbeit werden wir oft die durch den statischen Strukturfaktor normierte dynamische Funktionen $\phi_{lm}(q, t) = \phi_{lm}^{pp}(q, t)/S_{lm}(q)$ betrachten. An dieser Stelle weisen wir darauf hin, dass dadurch in den Abbildungen die Information über die Amplitude der jeweiligen Moden verloren geht. Wie wir schon in Abschnitt 2.2 beschrieben haben, spielt aufgrund des Käfigeffektes das Hauptmaximum von $S_{00}(q)$ für den Glasübergang eine entscheidende Rolle. Die Vermutung liegt nahe, dass beim Glasübergang molekularer Flüssigkeiten Peaks in Korrelatoren mit $l > 0$ (Orientierungskorrelatoren also) auch von Bedeutung sein werden.

Das in der vorliegenden Arbeit nicht dargestellte Gleichungssystem, dass man aus Gl. (3.9) und (3.22) im Limes $t \rightarrow \infty$ erhält, wurde in [119] für die DHS unter Verwendung der zusätzlichen Approximation $m_{ll'm}^{RT}(q, t) = m_{ll'm}^{TR}(q, t) = 0$ gelöst. Wie gesagt, wollen wir auf derartige Näherungen verzichten. Im Falle

des DHS-Systems fanden wir heraus, dass sich bei Berücksichtigung der RT und der TR Terme weder an der Form der Nichtergodizitätsparameter (siehe Abb. 3.2) noch am Phasendiagramm (siehe Abb. 3.3) qualitativ etwas ändert. Bevor

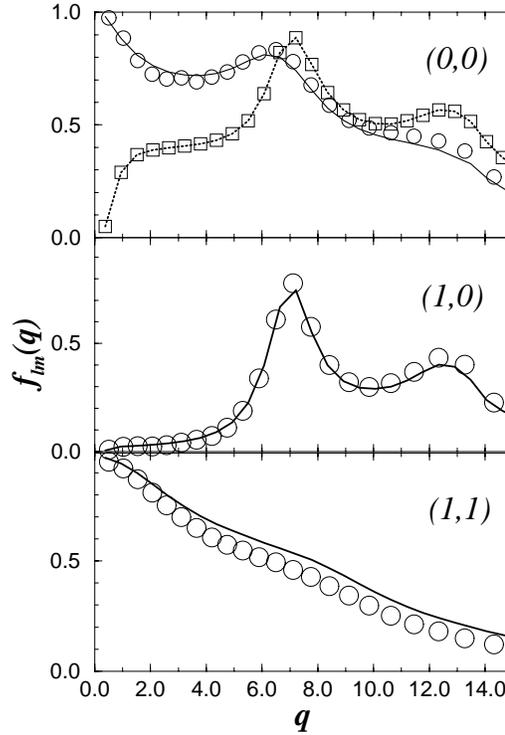


Abbildung 3.2: Nichtergodizitätsparameter (NEP) $f_{lm}(q)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und geringe Packungsdichte $\phi \simeq 0.37$ (durchgezogene Linien und Kreise) und für eine hohe Temperatur $T^* = 0.3$ und große Packungsdichte $\phi \simeq 0.527$ (gepunktete Linie und Quadrate). Beide Parameterpaare sind so gewählt, dass das System sich in der Nähe zur Glasübergangslinie (vgl. Abb. 3.3), jedoch für den $(0,0)$ -Korrelator im Glas befindet. Für die Symbole wurden die NEP an nur 30 nichtäquidistanten Stützstellen im q -Raum bestimmt, für die Linien an 70 äquidistanten Stützstellen

wir Abbildung 3.2 diskutieren, soll das Phasendiagramm (Abb. 3.3) erläutert werden.

Da ϕ den Wert von $\phi_{rcp} \simeq 0.64$, der dichtesten Packung eines Systems harter Kugeln, nicht übersteigen kann, haben wir lediglich Werte von $\phi \leq \phi_{rcp}$ dargestellt. Das Phasendiagramm wird von zwei Temperaturen T_1^* und T_2^* geprägt. Bei T_1^* erreicht die kritische Linie des Typ A-Übergangs $\phi_{\text{Typ A}}^c(T^*)$ (gestrichelte Linie in Abbildung 3.3) $\phi = \phi_{rcp}$. Bei T_2^* verschmilzt die Linie mit der Typ B-Glasübergangslinie $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ (durchgezogene Linie in Abbildung 3.3). Die beiden Temperaturen haben folgende Bedeutung. Bei $T^* > T_1^*$ führt das Erhöhen von ϕ an der Linie $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ zu einem Glasübergang der Schwerpunktsbewe-

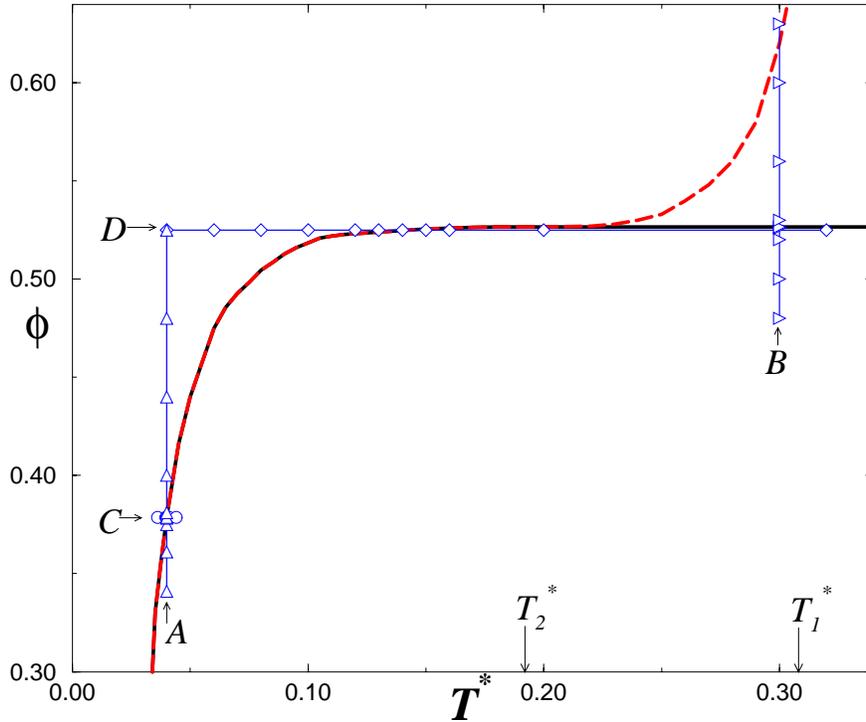


Abbildung 3.3: Phasendiagramm des DHS-Systems, gewonnen durch Bestimmung der NEP an 30 nichtäquidistanten Stützstellen im q -Raum. Die durchgezogene Linie, $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ und die gestrichelte Linie, $\phi_{\text{Typ A}}^c(T^*)$ sind kritische Linien, an denen ein nicht kontinuierlicher (Typ B) und ein kontinuierlicher (Typ A) Glasübergang stattfindet. A, B, C und D markieren die Pfade, entlang derer wir die Kontrollparameterabhängigkeit der Dynamik untersucht haben. Für die Bedeutung von T_1^* und T_2^* siehe Text

gung, nicht jedoch für die Dipole. Die Wahl von T^* zwischen T_1^* und T_2^* tritt ebenfalls an der Linie $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ der Glasübergang für die Schwerpunkte auf, jedoch frieren die Dipole bei weiterer Erhöhung von ϕ an der Linie $\phi_{\text{Typ A}}^c(T^*)$ in einem Spinglasübergang ein³. Unterhalb von T_2^* frieren die Dynamik der Dipole und der Schwerpunkte gleichzeitig bei $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ ein. Für $T^* > T_2^*$ ist der kritische Wert $\phi_{\text{Typ B}}^c(T^*)$ identisch mit dem des Systems harter Kugeln, ϕ_{HS}^c . Bei der gewählten Stützstellen-Anzahl und -Verteilung ist $\phi_{HS}^c \simeq 0.526$. Dieser Wert unterscheidet sich nicht wesentlich von dem etwas präziseren Wert $\phi_{HS}^c \simeq 0.516$ für den MCT Glasübergang des Systems harter Kugeln, den man erhält, wenn man den q -Raum auf 100, äquidistant verteilten Stützstellen diskretisiert [44]. In Abb. 3.2 wird deutlich, dass sich an der Form des NEP ebenfalls wenig

³Bei Spingläsern sowie beim Typ A-Übergang wird der Nichtergodizitätsparameter kontinuierlich von Null verschieden. Bei der Betrachtung von Spingläsern wird der Nichtergodizitätsparameter üblicherweise *Edwards-Anderson-Parameter* genannt [14].

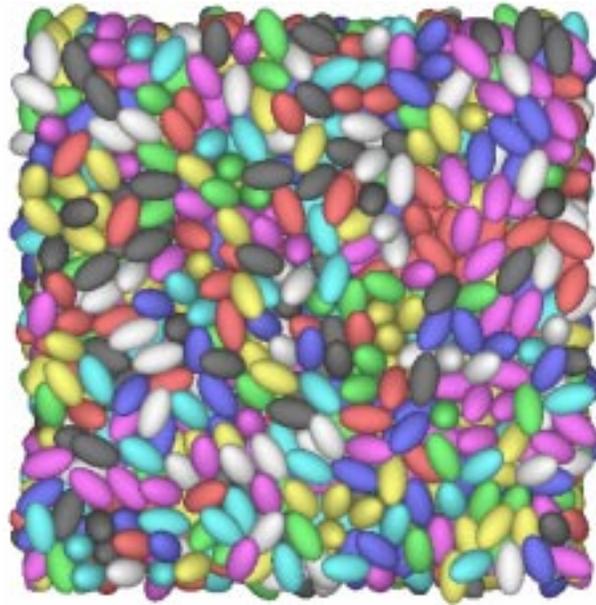


Abbildung 3.4: System harter Ellipsoide, Konfiguration einer Simulation von M. Allen mit $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.66$ (siehe auch [86])

ändert, wenn man statt äquidistant verteilter Stützstellen (Linien in Abb. 3.2) die von uns favorisierte Verteilung (Symbole in Abb. 3.2) wählt (wir wählten aus technischen Gründen nur 70 äquidistante Stützstellen auf dem Intervall von $q \in [0.1, 39.3]$). Bei $T^* = 0.3$ sind die NEP $f_{1m}(q) = 0$. In der durch $S_{00}(q)$ normierten Größe $f_{00}(q)$ treten bei kleinen q Werten numerisch bedingt starke Schwankungen auf. Sowohl der Zähler als auch der Nenner eines Terms zur Berechnung von f müssen $O(q^6)$ sein und das Integrationsgebiet, welches die Terme bestimmt, wird bei kleinen Werten von q sehr klein (siehe Abbildung A.1). Mit den daraus resultierenden Problemen befasste sich die Diplomarbeit von M. Nauroth [106]. Abbildungen der NEP sind aufgrund dieser numerischen Schwierigkeiten oft bei kleinen q abgeschnitten.

Auch die kritischen Amplituden $h_{lm}(q)$ des DHS-Systems sind bereits berechnet worden [83]. Die Aussagen der MMCT über das Phasendiagramm und über die Form der $f_{lm}(q)$ und $h_{lm}(q)$ könnten durch Vergleiche mit dynamischen Resultaten aus Computersimulationen überprüft werden. Aus genannten Gründen sind diese jedoch bis heute für dieses System nicht verfügbar. Anders sieht das bei dem nächsten, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, System aus.

Das System harter Ellipsoide: Statik

Auch für das System harter Ellipsoide (HE) sind die statischen Strukturfaktoren in Percus-Yevick-Näherung erhältlich. Allerdings müssen sie für jedes Paar der Kontrollparameter numerisch bestimmt werden [89]. Für das HE-System stehen zusätzlich statische Strukturfaktoren aus Simulationen zur Verfügung [120]. Hier sind die Kontrollparameter einerseits wieder die Packungsdichte $\phi = \frac{\pi x_0}{6} \rho$, mit $\rho = \frac{N}{V}$ der Teilchendichte wie bei dem System dipolarer harter Kugeln und andererseits $x_0 = \frac{a}{b}$ das Aspektverhältnis von der Hauptachse a zur Achse b . Wir beschränken uns in der vorliegenden Arbeit auf die Betrachtung prolater Rotationsellipsoide. Für Rotationsellipsoide gilt, dass eine Achse, b , zweimal vorkommt. Die Achse a nennt man Hauptachse. Ist $b \equiv a$, d.h. $x_0 = 1$, so liegen harte Kugeln vor. Ist $x_0 > 1$ erhält man zigarrenförmige oder prolate Ellipsoide, bei $x_0 < 1$ nennt man die Ellipsoide oblat. Die Länge wird in Einheiten der Hauptachse a gemessen. Wir setzten $b = 1$.

Die Kopf-Schwanz Symmetrie der HE impliziert, dass die $S_{ll'm}(q)$ verschwinden, falls $l + l'$ ungerade ist. Weiterhin gilt $S_{ll'm}(q) = 1$, falls $l = l'$ und l ungerade und größer 0 ist. Von herausragender Bedeutung für dieses System sind bei $l_{co} = 2$ daher lediglich die fünf, in Abbildung 3.5 dargestellten, statischen Strukturfaktoren. Es gilt $S_{020}(q) = S_{200}(q)$. Die mit durchgezogener Linie dargestellten $S_{ll'm}(q)$ aus Abb. 3.5 sind Ergebnisse der PY-Theorie, bei $x_0 = 1.4$. Die mit gepunkteten Linien dargestellten stammen aus einer Molekulardynamiksimulation von HE's mit $x_0 = 1.8^4$ (vgl. Abb. 3.4). Wie auch im vorherigen System nimmt bei zunehmender Abweichung der Ellipsoide von Kugeln die Bedeutung der Orientierungsfreiheitsgrade zu. Bei Zunahme von x_0 liegt diesmal in den $22m$ -Korrelatoren ein Peak bei $q = 0$ vor. Letz zeigte, dass sich auch in PY-Approximation anhand der $22m$ -Korrelatoren ein nematischer Phasenübergang des HE-Systems erkennen lassen kann [89]. Divergieren die $S_{22m}(q \rightarrow 0)$, dann ist das System langreichweitig geordnet. Ein Vergleich mit den Simulationen zeigt, dass die Tendenz zur nematischen Ordnung bei Anwendung der PY-Approximation unterschätzt wird. Eine weitere Folge ist, dass die Größe der mittelweitreichenden Regionen nematischer Ordnung, die wiederum durch die Breite Δq der Peaks in $S_{22m}(q)$ bei $q = 0$ quantifiziert werden können, bei gleichem Aspektverhältnis x_0 , in der Simulation größer als in der PY-Theorie ist (siehe Abbildung 3.5). Letz [88] zeigte, dass die statischen Strukturfaktoren eines Systems diatomarer Lennard-Jones-Teilchen (aus einer Simulation von Kämmerer et al. [72, 73, 74]), nahezu identisch mit denen von harten Ellipsoiden eines Aspektverhältnisses von $x_0 = 1.5$ sind. Das gilt jedoch nicht für die

⁴Genauer gesagt stammen die entsprechenden ortsabhängigen Größen aus der Simulation. Um glatte q -abhängige Kurven zu erhalten, wurde ein von M. Letz entwickeltes Verfahren angewandt

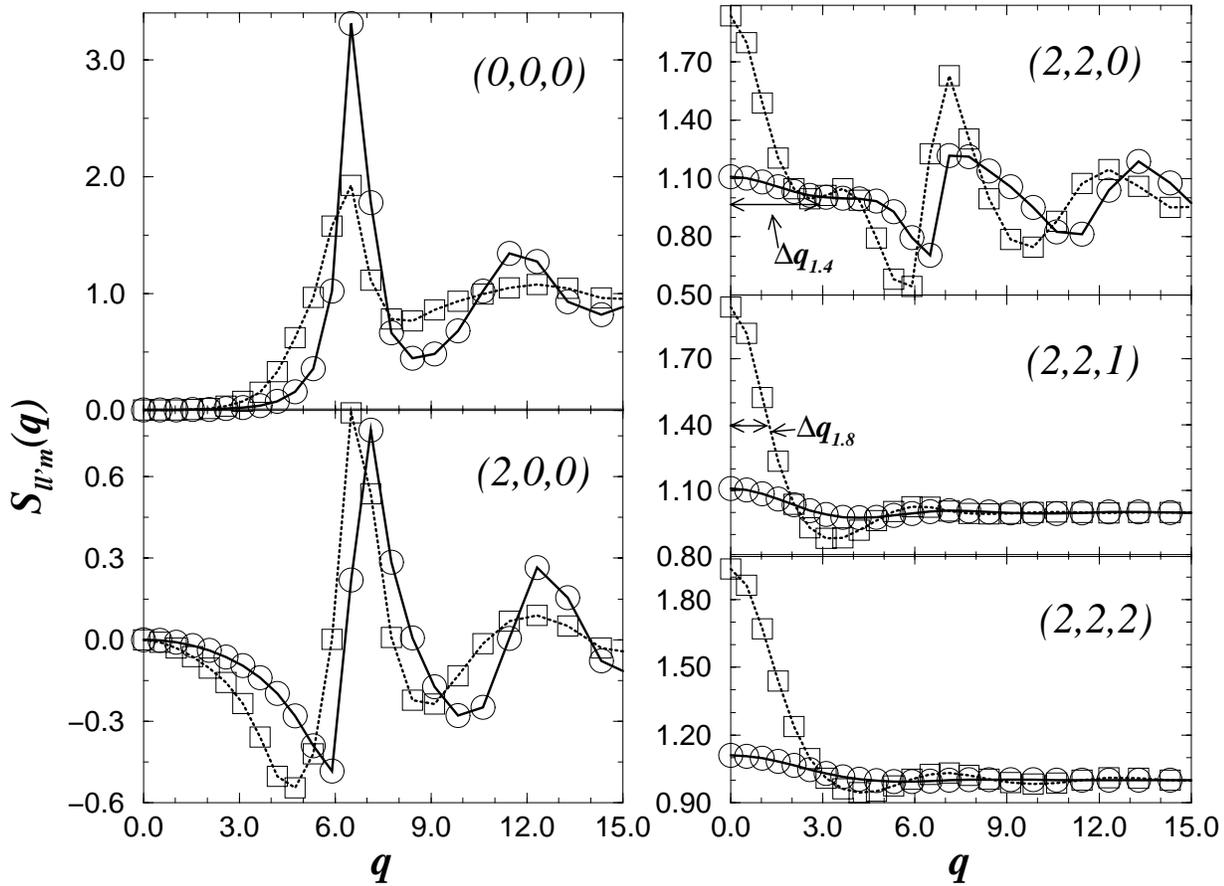


Abbildung 3.5: Statische Strukturfaktoren $S_{ll'm}(q)$ für das System harter Ellipsoide für ein kleines Aspektverhältnis $x_0 = 1.4$ und Packungsdichte $\phi = 0.58$ (durchgezogene Linien und Kreise) und für ein großes Aspektverhältnis $x_0 = 1.8$ und Packungsdichte $\phi = 0.575$ (gepunktete Linie und Quadrate). Beide Parameterpaare sind so gewählt, dass das System sich in der Nähe zur Glasübergangslinie (vgl. Abb. 3.7) befindet. Die $S_{ll'm}(q)$ zu $x_0 = 1.4$ entstammen einer Rechnung nach der Percus-Yevick (PY)-Theorie, während die $S_{ll'm}(q)$ zu $x_0 = 1.8$ aus Simulationsdaten berechnet wurden. Die $S_{ll'm}(q)$ sind nur an den Stützstellen gezeigt, die zur Berechnung der dynamischen Resultate verwendet wurden. $2\pi/\Delta q_{1.8} > 2\pi/\Delta q_{1.4}$ (siehe die Abbildungen (2,2,0) und (2,2,1)) sind Maße für die Größe orientierungsgeordneter Domänen

$S_{l'l'm}(q)$ mit l ungerade, da diese wegen der Kopf-Schwanz Symmetrie der HE in diesem System sozusagen trivial sind (siehe oben). Aus der Sicht der MCT sind die beiden Systeme dennoch sehr ähnlich. Wir werden daher im vorliegenden Abschnitt auch solche Ergebnisse referieren, die für das diatomare System gewonnen wurden. Wegen dieser Analogie ist es sinnvoll, das HE-System zu betrachten, obwohl es sich bei Ellipsoiden natürlich nicht um Moleküle handelt. Für den Vergleich der Theorie mit der Simulation von Kämmerer [72, 73, 74] wurden als erster Schritt die Nichtergodizitätsparameter (NEP), $f_{l'l'm}(q)$ mit Hilfe der MMCT-Gleichungen im Limes $t \rightarrow \infty$ aus den $S_{l'l'm}(q)$ numerisch bestimmt. Gesucht sind vor allem die kritischen NEP's, um nach dem v. Schweidler Gesetz, Gl. (2.30), mit den dynamischen Auswertungen von Simulationen vergleichen zu können ⁵.

Bei Fokussierung auf die $l, l' \leq 2$ Korrelatoren sollte die Wahl des Cut-offs $l_{co} = 4$ zu vertrauenswürdigen Resultaten führen (Referenz 27 in [35]). Es stellte sich weiterhin heraus, dass die Wahl von $l_{co} = 2$ nur quantitative Folgen hat [151]. Wir vertrauen daher darauf, dass die Einflüsse der Orientierungsfreiheitsgrade auch bei den kleineren Werten des Cut-offs angemessen berücksichtigt werden und wählen im Rahmen der vorliegenden Arbeit für das HE-System $l_{co} = 2$.

In Abbildung 3.6 sind die $f_{l'l'm}(q)$ dargestellt, die sich mit den $S_{l'l'm}(q)$ aus Abb. 3.5 als Input in die MMCT-Gleichungen ergeben. $f_{200}(q) \equiv f_{020}(q)$ wurde nicht normiert. Die Vergleiche derartiger NEP's mit Simulationsergebnissen zeigten eine zufriedenstellende Übereinstimmung [151, 150, 145, 35, 146].

Auch um das MCT-Phasendiagramm eines Systems zu erhalten ist die Bestimmung der NEP's notwendig. Das Phasendiagramm für HE's wurde in [87] vorgestellt. Da sich wieder durch die Reduzierung der Stützstellen lediglich quantitative Veränderungen ergaben, haben wir in Abbildung 3.7 das Phasendiagramm nur schematisch dargestellt. Das Phasendiagramm ist ungefähr symmetrisch bezüglich der $x_0 = 1$ -Achse. In Abbildung 3.7 ist nur die Hälfte mit $x_0 \geq 1$ des Phasendiagramms dargestellt. Am auffälligsten ist wieder die Typ B-Glasübergangslinie $\phi_{\text{Typ B}}^c(x_0)$. Im Unterschied zum DHS-System können im System der HE's die $l = 2$ (bzw. die l gerade) Orientierungskorrelationsfunktionen nur gleichzeitig mit den Translationskorrelationsfunktionen $l = l' = 0$ einfrieren⁶. Durch die Möglichkeit zur Ausbildung einer nematischen Phase in

⁵Es wurden auch die kritischen Amplituden $h_{l'l'm}(q)$ verglichen [150]. Im Fall einfacher Flüssigkeiten kann der NEP mit dem Debye-Waller-Faktor aus Experimenten verglichen werden. Da sich aber im Experiment die unterschiedlichen $ll'm$ -Beiträge schlecht voneinander trennen lassen, ist dieser Vergleich im Fall molekularer Flüssigkeiten schwieriger.

⁶Die l -ungerade Korrelationsfunktionen sind von den l -gerade Korrelationsfunktionen versklavt und tragen nicht zu dem Glasübergang bei. Ihr Verhalten wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht dokumentiert.

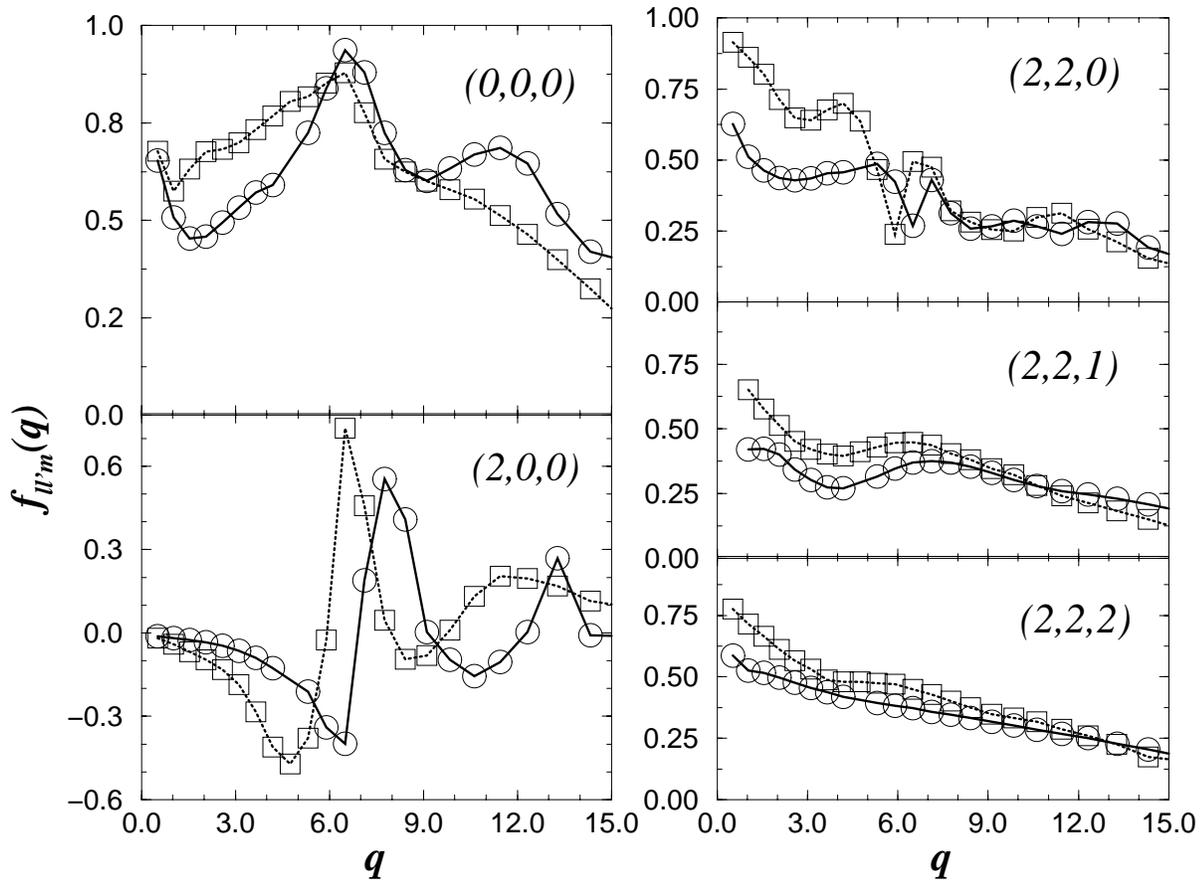


Abbildung 3.6: Nichtergodizitätsparameter (NEP) $f_{ll,m}(q)$ für das System harter Ellipsoide für ein kleines Aspektverhältnis $x_0 = 1.4$ und Packungsdichte $\phi = 0.58$ (durchgezogene Linien und Kreise) und für ein großes Aspektverhältnis $x_0 = 1.8$ und Packungsdichte $\phi = 0.575$ (gepunktete Linie und Quadrate). $f_{200}(q)$ ist nicht normiert

diesem System ist das Phasendiagramm noch reichhaltiger als das der DHS. Die gestrichelte Linie stellt einen neuen Glasübergang dar. Bei großem Aspektverhältnis könnte mit steigendem ϕ ein Übergang von einem Glas, in dem die translatorischen Freiheitsgrade nur lokal in Domänen der Größe $\xi \approx (\Delta q)^{-1}$ beweglich sind, in ein Glas, in dem Orientierungs- sowie Translationsfreiheitsgrade eingefroren sind, stattfinden. In einer unterkühlten Flüssigkeit würde man in der Nähe des Kreuzungspunktes der beiden Linien ($x_0 \approx 2.4$, $\phi \approx 0.54$) zwei α -Relaxationen der Korrelationsfunktionen erwarten. Dass sich die beiden Linien kreuzen, ist nur eine Vermutung. Gewiss ist nur, dass sie sich berühren.

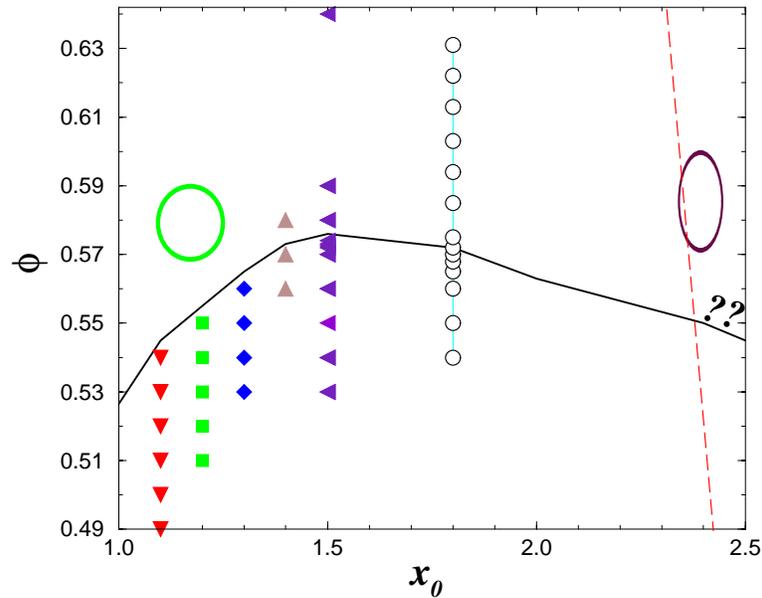


Abbildung 3.7: Schematisches Phasendiagramm des Systems harter Ellipsoide. Die durchgezogene Linie, $\phi_{\text{Typ B}}^c(x_0)$ und die gestrichelte Linie, $\phi_{\text{Typ B}_2}^c(x_0)$ sind kritische Linien an denen nicht-kontinuierliche (Typ B) Glasübergänge stattfinden (die gestrichelte Linie hat nur symbolischen Charakter). Für Details siehe Text und [87]. Die unterschiedlichen Symbole markieren die Pfade, entlang derer wir die Kontrollparameterabhängigkeit der Dynamik untersucht haben. Bei $x_0 = 1.8$ stammen die als Input dienenden statischen Strukturfaktoren aus einer Simulation, sonst aus Ergebnissen der PY-Theorie.

3.2.3 Ein in einer unterkühlten einfachen Flüssigkeit suspendiertes molekulares Teilchen

Bei den bisherigen Betrachtungen dieses Kapitels bezogen wir uns auf die in der Arbeitsgruppe von Schilling (Universität Mainz) erhaltenen Ergebnisse, die auf den MMCT-Gleichungen für vollständig molekulare Flüssigkeiten basieren. Zeitgleich wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Götze (Technische Universität München) MMCT-Gleichungen für ein einzelnes molekulares Teilchen, welches in einer einfachen harte-Kugel-Flüssigkeit mit Packungsdichte ϕ suspendiert ist, aufgestellt und untersucht [46, 47, 58, 22]. Das numerische Lösen dieser molekularen Gleichungen für einzelne Teilchen ist im Vergleich zu den MMCT-Gleichungen der molekularen Flüssigkeit einfacher, da die Dynamik des suspendierten Moleküles keinen Einfluss auf die Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit, und folglich auch auf den Glasübergang hat. Als Molekül wählten Franosch et al. [46] bzw. Götze et al. [58, 22] eine Hantel, bestehend aus zwei identischen Kugeln. Die Autoren untersuchten dessen statischen sowie auch

dynamischen Eigenschaften⁷. Die Dynamik der Hantel hängt im Wesentlichen vom Abstand ξ der beiden Kugelzentren zueinander ab. Es wurde ein MCT-Phasendiagramm für die Hantel mit ϕ und ξ als Kontrollparameter berechnet. Ein bedeutendes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, dass bei großem ξ der Abstand zwischen α -Peak und mikroskopischem Peak mit steigendem Wert von l zunimmt. Ein Vergleich mit den Ergebnissen von dielektrischer Verlustmessung ($l = 1$) und von Lichtstreuenspektren ($l = 2$) der gleichen Substanz (Propylencarbonat) zeigt, dass dieses Phänomen auch im Experiment auftritt [58].

3.2.4 Zusammenfassung bisheriger Resultate der MMCT

Zusammenfassend wollen wir vom Kapitel 3.2 Folgendes festhalten:

- Die MMCT macht qualitativ richtige Vorhersagen. Dies zeigt der Vergleich der kritischen NEP's aus der Berechnung mittels der MMCT mit den NEP's, die man aus einem von-Schweidler Fit an die verallgemeinerten dynamischen Strukturfaktoren $\phi_{lm}(q, t)$, im Zeitraum, aus Molekulardynamiksimulationen erhält.
- Sinnvolle Variation des l Cut-Offs der Entwicklung nach den $Y_{lm}(\Omega_n(t))$ führt nur zu geringen quantitativen Veränderungen für die Ergebnisse nach numerischer Lösung der MMCT-Gleichungen.
- Das HE-System ist ein typisches Beispiel für eine Flüssigkeit aus „linearen Molekülen“.
- Aus den Strukturfaktoren der Orientierungsfreiheitsgrade molekularer Flüssigkeiten kann abgelesen werden, ob das System eine Tendenz zur Orientierungsordnung besitzt. Wegen des Bestrebens nach ferroelektrischer Ordnung bildet sich im DHS-System bei Zunahme der Dipolstärke ein Peak in einem $l = 1$ Strukturfaktor. Wegen des Bestrebens nach nematischer Ordnung bildet sich im HE-System bei Zunahme des Aspektverhältnisses ein Peak in den $l = 2$ Strukturfaktoren. Die genannten Peaks sind immer bei $q = 0$.
- Durch die Berücksichtigung der Orientierungsfreiheitsgrade in den Bewegungsgleichung werden im Rahmen der MCT neue Arten von Glasübergängen vorhergesagt.

⁷In den zitierten Arbeiten wurde der Modenkopplungskern $m_{lm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ i.a. diagonal in $\alpha\alpha'$ gewählt. Dies hat aber sowohl nach unseren als auch nach den in München gemachten Erfahrungen wenig Einfluss auf die Resultate. Es gibt jedoch keinen Hinweis darauf, dass der Fehler, der aus dieser zusätzlichen Approximation resultiert, geringer ist, als derjenige, der durch ein frühes Abschneiden der Entwicklung nach den Kugelfunktionen entsteht.

- Im Rahmen der MMCT ist verständlich, dass die Größe des Abstands zwischen mikroskopischem Peak und α -Peak teilweise davon abhängt, mit welcher experimentellen Methode das Suszeptibilitätsspektrum einer unterkühlten Flüssigkeit gemessen wird.

3.3 Die Dynamik zweier „molekularer Flüssigkeiten“

In den folgenden beiden Unterabschnitten werden zeitabhängige Korrelationsfunktionen zweier „molekularer“ Systeme, den dipolaren harten Kugeln (DHS) und den harten Ellipsoiden (HE) und deren Spektren, dargestellt und diskutiert. In der Glasphysik spielt die *Dynamik* der unterkühlten bzw. der eingefrorenen Flüssigkeiten die tragende Rolle. Mit der vorliegenden Arbeit erfolgt in diesem Sinn ein zentraler Schritt für die Untersuchung der molekularen Modenkopplungsgleichungen (Gl. (3.9) und Gl. (3.22)). In der Tat werden wir sehen, dass sich durch die Berücksichtigung der Orientierungsfreiheitsgrade zusätzliche Eigenschaften für das Relaxationsverhalten der Flüssigkeiten bzw. der Gläser ergeben. Wir werden einen Mechanismus darstellen, der zu einer besonders interessanten zusätzlichen Eigenschaft führt. Die daraus abgeleiteten Prognosen konnten wir teilweise testen. Wir wollen später weitere Tests, die vor allem von experimenteller Seite durchzuführen wären, anregen. Die folgenden Unterkapitel beinhalten dagegen im Wesentlichen die Ergebnisse für die Dynamik des jeweiligen Systems. Eine Diskussion und Interpretation der Ergebnisse wird erst in Kapitel 6 stattfinden. Die Ergebnisse der von uns durchgeführten Tests der Hypothesen der vorliegenden Arbeit befinden sich ebenfalls in den folgenden Unterabschnitten. Hervorzuheben ist der im Abschnitt 3.3.2 dargestellte Vergleich der numerischen Ergebnisse der Dynamik in Modenkopplungsapproximation mit denen einer Molekulardynamik (MD)-Simulation. Mit den im Folgenden dargestellten Untersuchungen erweitern wir das Verständnis der reichhaltigen Spektren, die in Experimenten an Glasbildnern gefunden wurden (siehe [95, 25, 122] und Referenzen darin, insbesondere in dem Reviewartikel von W. Götze [56] und vergleiche die Abbildung 1.1).

Die wesentliche Aufgabe bestand darin, den in [48] dargestellten Algorithmus für das Lösen der MCT-Gleichungen zum Lösen der MMCT-Gleichungen (3.9) und (3.22) zu verallgemeinern. Wir konnten zudem davon profitieren, dass bereits Algorithmen zur Bestimmung der Nichtergodizitätsparameter von molekularen Flüssigkeiten (vgl. Abschnitt 3.2 und [150]) in unserer Arbeitsgruppe entwickelt worden sind. Die mit den numerischen Aufgaben verbundenen technischen Details sind in Anhang A dargestellt. Im Anhang A wurde versucht, das Verfahren vollständig darzustellen. Veränderungen am herkömmlichen Ver-

fahren wurden in dieser Darstellung betont. Die Veränderungen, die Inhalt von Anhang A sind, stellen teilweise Vereinfachungen dar. Daher eignet sich der Anhang A zusätzlich als Anleitung zur Umsetzung des Algorithmus', z.B. für schematische Modelle. Es ist ein sehr ehrgeiziges Ziel, die MMCT-Gleichungen mit derselben Genauigkeit zu lösen, wie das für schematische Modelle geschehen ist. Dieses Ziel wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur teilweise erreicht, denn durch die Komplexität der Gleichungen waren Kompromisse bei der Numerik notwendig. Diese Kompromisse führten dazu, dass auf logarithmischer y-Achse Unebenheiten in den Spektren entstanden. Weiterhin musste entschieden werden, ob die Langzeitdynamik fokussiert werden soll oder ob die Präsentation der mikroskopischen und mesoskopischen Dynamik im Mittelpunkt stehen sollte. Für ersteres sind doppelt logarithmische Auftragungen der Ergebnisse notwendig, für letzteres sind Abbildungen auf linearen Skalen sinnvoller. Die Ursache für diesen Zwiespalt ist, dass einerseits das Thema der vorliegenden Arbeit die Dynamik molekularer Flüssigkeiten am Glasübergang ist. Am Glasübergang ist besonders die Langzeitdynamik interessant. Andererseits treten die bedeutendsten Unterschiede zur Dynamik einfacher Flüssigkeiten auf mikroskopischer und mesoskopischer Frequenzskala auf. In der Veröffentlichung [143] sind daher überwiegend Abbildungen des DHS-Systems auf linearen Skalen dargestellt. In der vorliegenden Arbeit werden wir dagegen überwiegend Abbildungen des DHS-Systems mit doppelt logarithmischen Achsen präsentieren. Noch komplexer als die MMCT-Gleichungen für das DHS-System sind diejenigen für das HE-System. Aus diesem Grund sind die Unebenheiten in den Spektren des HE-Systems (auf logarithmischer Skala) ausgeprägter als die der Spektren des DHS-Systems. Daher werden in der vorliegenden Arbeit bei der Besprechung des HE-Systems hauptsächlich Grafiken auf linearen Skalen gezeigt.

Der Markowsche Limes: Bevor wir uns den speziellen Systemen zuwenden, soll hier die Bedeutung des Dämpfungstermes $\nu_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q)$ (Gl. (3.23)) behandelt werden. Nauroth hat sich 1999 in seiner Dissertation [107] dieser Fragestellung gewidmet. Der Autor fand keine Methode, mit der der optimale Wert für die Dämpfung ermittelt werden kann. Die Fragestellung in [107] war noch einfacher, als das eben dargestellte Problem, da lediglich eine binäre Flüssigkeit, bestehend aus Teilchen A und B untersucht wurde. An die Stelle der $ll'm$ -Abhängigkeit tritt in [107] eine Abhängigkeit von der Teilchensorte. Neben der q -Abhängigkeit müssen daher die drei Korrelatoren, $\phi_{AA}(q, t)$, $\phi_{BB}(q, t)$ und $\phi_{AB}(q, t) = \phi_{BA}(q, t)$ betrachtet werden. Nauroth verwendete zur Modellierung der Kurzzeitdynamik, bzw. zur Modellierung des Verhaltens von Korrelati-

onsfunktionen der nicht unterkühlten Flüssigkeit einen sogenannten regulären Gedächtniskern $M^{REG}(q, t)$. Unter einem regulären Term versteht Nauroth einen Term der Form $M^{REG}(q, t) = \alpha(q)F(\beta(q), t)$, also einen nahezu beliebigen Term, der jedoch die Moden nicht untereinander koppelt.

Es stellte sich in [107] heraus, dass bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kombination aus Markoffscher- und Modenkopplungsapproximation die Kurvenverläufe von z.B. $\phi_{AB}(q, t)$ aus Computersimulationen gut reproduziert werden. Leider wurden in [107] bezüglich der q -Abhängigkeit von $\nu_{AB}(q)$ keine für uns hilfreichen Resultate erzielt. Auch sind in Nauroths Dissertation ausschließlich Kurven im Zeitraum dargestellt. Da, wie wir sehen werden, eine Betrachtung der Ergebnisse im Frequenzraum für viele Untersuchungen einer Darstellung im Zeitraum vorzuziehen ist, soll hier kurz die Rolle von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q)$ für die Kurvenverläufe diskutiert werden.

Aus Mangel an einer befriedigenden Theorie bezüglich der $l'm$ - und q -Abhängigkeit von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q)$, haben wir diesen Term meistens Null gesetzt. Folglich oszillieren die $\phi_{l'm}(q, t)$ im Regelfall bei kurzen Zeiten, während bei großen Werten von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q)$ reine Relaxation vorliegen würde. Zwar wirkt $M_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ wie eine effektive Dämpfung, jedoch ist der Beitrag des Faltungsintegrals in Gl. (3.22) für kurze Zeiten klein. Auch der von uns, zu einem anderen Zweck, durchgeführte Vergleich mit einer MD-Simulation zeigt, dass reale dynamische Korrelationsfunktionen überwiegend relaxieren und wenig oszillieren. Übersetzt auf z.B. den Imaginärteil des Spektrums der Korrelationsfunktionen $\phi_{l'm}''(q, \omega)$ heißt das im Wesentlichen, dass die von uns mit $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q) = 0$ gerechneten Daten schärfere mikroskopische Peaks aufweisen werden, als wir es für reale Systeme erwarten. Die Position der Peaks würde sich durch Hinzunahme der Dämpfung zu niedrigeren Frequenzen verschieben. Abschließend wollen wir zu diesem Punkt anmerken, dass alle von uns im Folgenden dargestellten Phänomene unter Änderungen von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q)$ über weite Bereiche robust waren. Wenn jedoch deutliche Veränderungen der dynamischen Korrelationsfunktionen durch den Einfluss von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q)$ festgestellt wurden, wird gesondert darauf eingegangen.

3.3.1 Das System dipolarer harter Kugeln: Dynamik

Auch für die Berechnung der dynamischen Korrelationsfunktionen verwendeten wir Wertheims Approximation. Dadurch erhielten wir die statischen Strukturfaktoren für den Input der MCT-Gleichungen (vgl. Abschnitt 3.2). Als weitere Näherung lassen wir eingehen, dass die Modenkopplungskerne $m_{l'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ für $l > 1$ oder $l' > 1$ für alle Zeiten identisch Null sind. Es ist folglich möglich, sich auf die Berechnung der drei Korrelationsfunktionen $\phi_{00}(q, t)$ und $\phi_{1m}(q, t)$, $m = 0, 1$ zu beschränken. Anhang A.1 können wir entnehmen, dass wir den

Wellenzahlenraum auf 30 Stützstellen diskretisiert haben. Bezüglich der q -Abhängigkeit von $\phi_{lm}(q, t)$, $\phi''_{lm}(q, \omega)$ und $\chi''_{lm}(q, \omega)$ wollen wir uns auf nur drei Werte von q konzentrieren.

q_{max} Bei q_{max} hat der statische Strukturfaktor des Schwerpunktes $S_{00}(q)$ das Maximum (vgl. Abbildung 3.1). Bei einfachen Flüssigkeiten treibt diese Mode den Glasübergang und erhält dadurch eine ausgezeichnete Rolle. Der Glasübergang im DHS-System findet hingegen bei tiefen Temperaturen T^* schon bei niedrigerer Dichte als im HS System statt. Der Wert von q_{max} nimmt mit sinkender Dichte ab. Im Folgenden ist daher $q_{max} \simeq 6.5$ gesetzt. Es handelt sich damit meistens um die Stützstelle links vom Maximum von $S_{00}(q)$ (vgl. Abb 3.1).

q_D In Gläsern gibt es keine Brillouinzone. Jedoch wird durch q_{max} ein vager Zonenrand gekennzeichnet. In Analogie zur Theorie kristalliner Festkörper wollen wir $q_D \approx q_{max}/2$ Debye-Wellenzahl nennen⁸. Eine weitere Eigenschaft der 00-Mode mit dieser Wellenzahl ist, dass die Frequenz, an der sich der Hochfrequenzpeak im Spektrum befindet, besonders groß ist. Eine vage Begründung für diese Tatsache liefert die Betrachtung der nackten mikroskopischen Frequenzen $\Omega_{00}(q)$ (vgl. Abbildung 3.26). Diese haben bei q_D ein lokales Maximum. Wir wählten $q_D \simeq 4.2$. Die Trennung der mikroskopischen Zeitskala von den übrigen Zeitskalen (etwa der β -Relaxation) ist bei $\phi_{00}(q_D, t)$ besonders groß. Dieser große Abstand ist zur Veranschaulichung einiger von uns betrachteter Effekte von Vorteil.

q_{min} Bei den Orientierungskorrelationsfunktionen $\phi_{lm}(q, t)$ $m = 0, 1$, im Fall der DHS nur für $m = 1$, spielen kleine q -Werte eine wichtige Rolle (vgl. $S_{11}(q)$ in Abbildung 3.1). Auch für die Dynamik wird $\phi_{11}(q, t)$ eine wichtige Rolle spielen. Wir werden daher besonders die $lm = 11$ Größen bei besonders kleinen Werten von q darstellen. Durch die Diskretisierung des Wellenzahlenraumes kommt dem kleinsten betrachteten q -Wert $q \simeq 0.5$ eine Sonderrolle zu, die zu Artefakten führen kann. Wir wählten daher für die Abbildungen $q_{min} \simeq 1.0$, die zweite Stützstelle im diskretisierten q -Raum.

Korrelationsfunktionen $\phi_{lm}(q, t)$

Mit dem numerischen Verfahren zur Lösung der Gleichungen (3.9) und (3.22) erhalten wir Korrelationsfunktionen im Zeitraum. In den folgenden Abbildungen

⁸Im Debyemodell wird wegen der linearen Dispersion das Integral über die erste Brillouinzone durch ein Integral über eine Einheitskugel mit Radius q_D ersetzt. Für q_D gilt $\rho = \frac{q_D^3}{6\pi^2}$ [8], bei $\phi = \frac{\pi}{6}\rho = 0.53$ ist $q_D \approx 4.0$.

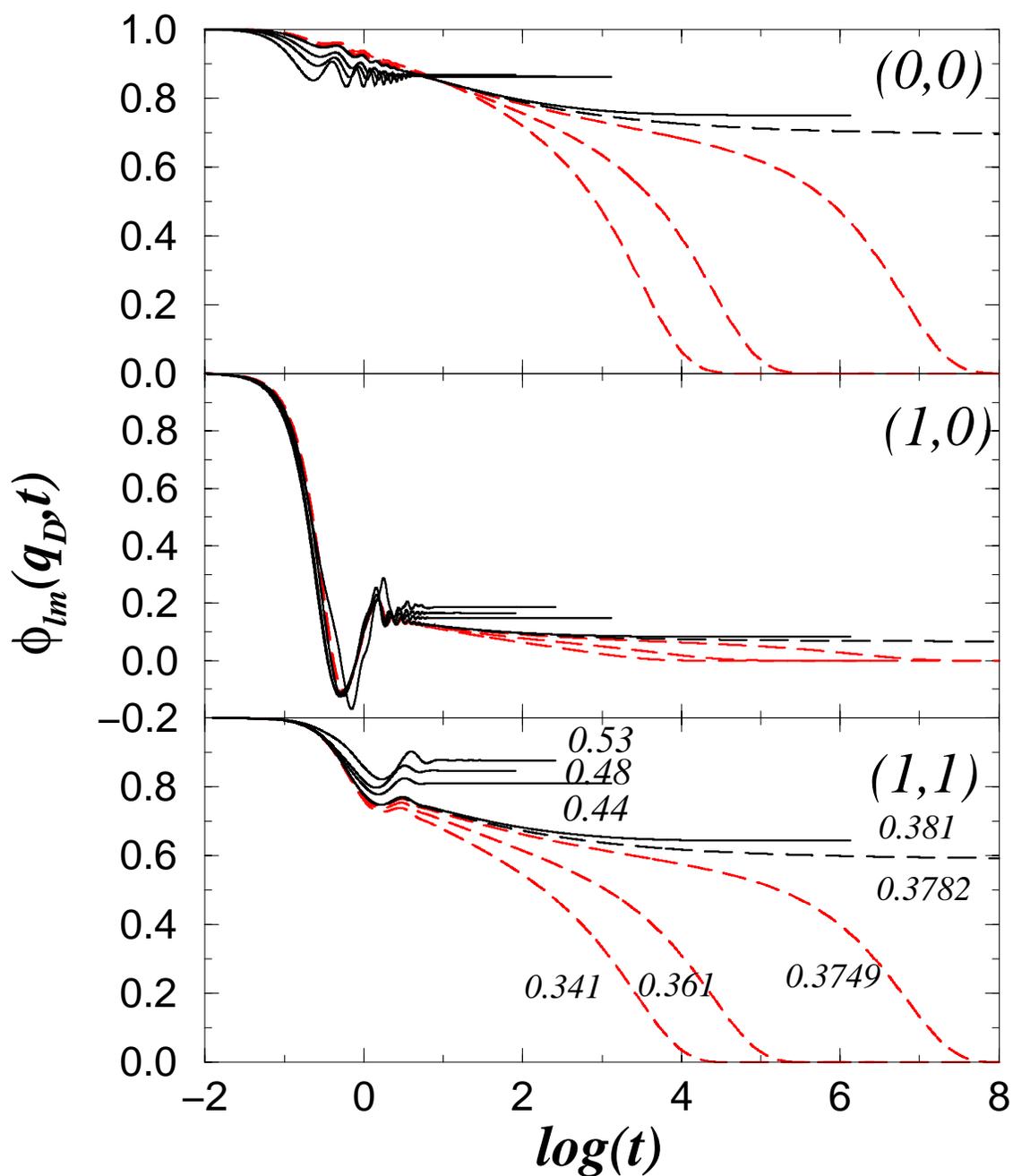


Abbildung 3.8: Dynamische Strukturfaktoren $\phi_{lm}(q_D, t)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und Packungsdichte ϕ in der Nähe des Glasübergangs sowie tief im Glas (Pfad A in Abbildung 3.3, nicht alle Punkte)

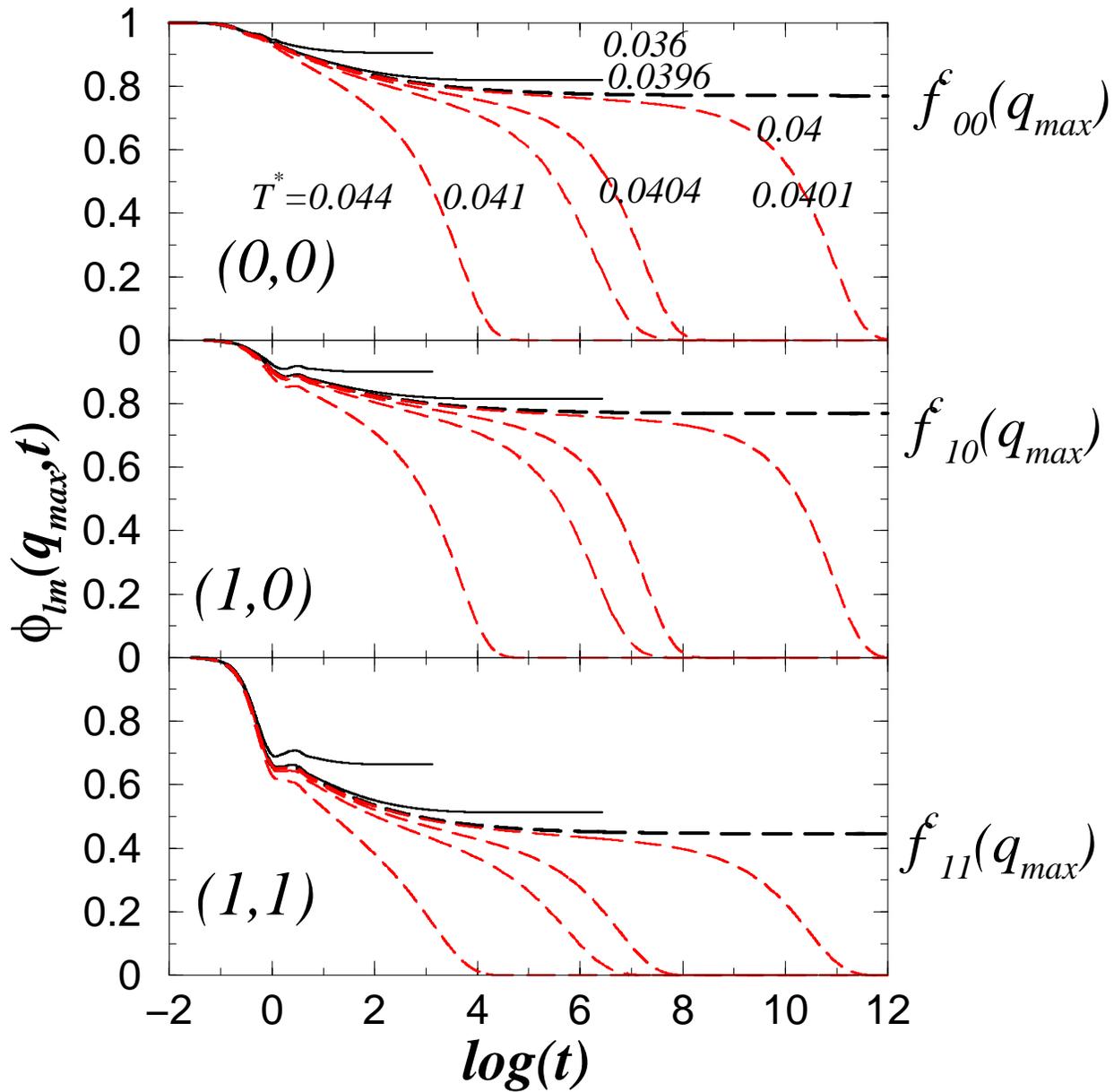


Abbildung 3.9: Dynamische Strukturfaktoren $\phi_{lm}(q_{max}, t)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine niedrige Packungsdichte $\phi = 0.3786$ und Temperaturen T^* in der Nähe des Glasübergangs (Pfad C in Abbildung 3.3). Die Kurven an den kritischen Kontrollparametern enden am Wert von $f_{lm}(q_{max})$

sind Kurven, bei denen das System flüssig ist, grau und gestrichelt dargestellt. Kurven von glasartigen Systemen sind schwarz und durchgezogen abgebildet. Die kritische Linie, bzw. die Linie für die Kontrollparameter, die den kritischen am nächsten liegen⁹, ist schwarz und gestrichelt dargestellt.

In diesem Abschnitt zeigen wir zunächst $\phi_{lm}(q_D, t)$ für Kontrollparameterwerte entlang des Pfades A in Abbildung 3.3. D.h. $T^* = 0.04$ und ϕ in der Nähe des Glasübergangs, sowie tief im Glas und $\phi_{lm}(q_{max}, t)$ für Kontrollparameterwerte entlang des Pfades C in Abbildung 3.3. D.h. $\phi = 0.3786$ und T^* in der Nähe des Glasübergangs. Bei $T^* \simeq 0.04$ und $\phi \simeq 0.3786$ führen alle Korrelatoren bei Variation von ϕ bzw. T^* einen Typ B-Übergang durch.

Bei der Betrachtung der Abbildungen 3.8 und 3.9 zeigt sich auf den ersten Blick das von MCT-Rechnungen und von der Glasdynamik gewohnte Bild. Aus der Flüssigkeit kommend, sich dem Glasübergang nähernd, nimmt die Zeitskala für die strukturelle Relaxation zu. Bei gleicher Temperatur und Packungsdichte beginnt die strukturelle Relaxation dabei für alle drei Korrelatoren etwa zur gleichen Zeit. Bei $\phi = \phi_c \simeq 0.3782$ (Abbildungen 3.8) bzw. $T^* = T_c^* \simeq 0.04$ (Abbildungen 3.9) divergiert diese Zeit und die Kurven fallen nach dem kritischen Gesetz auf den Wert des kritischen Nichtergodizitätsparameters $f_{lm}^c(q)$ ab. Unglücklicherweise liegt der Kreuzungspunkt der Pfade A und C nicht genau auf der Typ B-Übergangslinie, sondern bereits in der Glasphase. Bei weiterer Erhöhung der Packungsdichte nimmt die Größe von $f_{lm}(q)$ zu. Die weitere Erhöhung wirkt sich auf die Langzeitdynamik dahingehend aus, dass die Korrekturen zum kritischen Gesetz groß werden.

Auf den zweiten Blick fällt eine ungewohnte Form der Kurzzeitdynamik von $\phi_{00}(q, t)$ auf. Wir meinen zu erkennen, dass die Schwingung mit der hohen Frequenz von einer Schwingung niedriger Frequenz überlagert ist. Genauere Informationen darüber können durch die Betrachtung der Spektren der Korrelationsfunktionen, bzw. derer Suszeptibilitäten, erhalten werden. Bei sehr genauer Betrachtung der Abbildungen 3.8 und 3.9 fällt auf, dass die Kurven nicht wirklich glatt sind, sondern auf logarithmischer Skala in äquidistanten Abständen winzige Sprünge aufweisen. Damit verbundene Probleme sind Gegenstand des Abschnittes A.2.3 des Anhangs A. Die winzigen Sprünge haben aufgrund derer Periodizität leider einen starken Einfluss auf die Fouriertransformierten der Korrelationsfunktionen, insbesondere auf den Imaginärteil der

⁹Die Phasengrenzen in Abb. 3.3 wurden mit einer Genauigkeit von ca. einem Promille berechnet. Der Grund für diese, vergleichsweise ungenaue Bestimmung der Phasengrenzen ist die hohe Komplexität des betrachteten Systems. Eine Ursache für die hohe Komplexität ist, dass zwei statt einem Kontrollparameter vorhanden sind. Es muss daher nicht, wie im Falle von harten Kugeln, nur ein Punkt, sondern ein Kontinuum kritischer Punkte bestimmt werden. Zusätzlich ist das Lösen der molekularen MCT-Gleichungen äußerst (CPU-) zeitaufwändig.

Spektren der Suszeptibilitäten $\chi''_{lm}(q, \omega)$ im Bereich des β -Minimums. Sowohl die zeitabhängigen Daten vor der Fouriertransformation als auch anschließend die $\chi''_{lm}(q, \omega)$ wurden geglättet. Obwohl dies möglichst vorsichtig durchgeführt wurde, ließ sich nicht verhindern, dass die mikroskopischen Peaks etwas an Schärfe verloren und/oder trotz Glättung kleine Schwingungen der Kurven im β -Minimum auftraten. Zur Betrachtung des Hochfrequenzbereiches alleine war jedoch keinerlei Glättung notwendig. *Für die meisten Aussagen, die im Rahmen dieser Arbeit getroffen werden, sind Bereiche wichtig, für die keine Glättung notwendig ist.*

Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{lm}(q, \omega)$

In den Abbildungen 3.10 bis 3.17 sind die dissipativen Anteile der Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{lm}(q, \omega)$, $lm = 00, 10$ und 11 an $q = q_D$ und $q = q_{max}$ für Kontrollparameter entlang der Pfade A (3.10 und 3.11), B (3.12 und 3.13), C (3.14 und 3.15) und D (3.16 und 3.17) aus Abbildung 3.3 auf doppelt logarithmischer Skala dargestellt. Durch die Abbildungen 3.11 und 3.15 wird die Auswirkung der Glättungsprozedur demonstriert. Wir erkennen, dass Kurven von Systemen im Glas von der Glättungsprozedur nahezu unbeeinflusst sind. Das β -Minimum hingegen wird glatter.

α - und β - Relaxation: In den Abbildungen 3.10 bis 3.17 sehen wir auf den ersten Blick das bekannte niederfrequente Verhalten von Suszeptibilitätsspektren am Typ B-Übergang beteiligter Korrelationsfunktionen. Die α -Peaks sind breit und die β Minima sind vermutlich von Potenzgesetzen flankiert. Dies schliessen wir aus der Tatsache, dass die Flanken auf doppelt logarithmischer Skala etwa gerade sind. Am Pfad B der Abbildung 3.3, d.h. $T^* = 0.3$ spielen die Orientierungsfreiheitsgrade für den Glasübergang eine unbedeutende Rolle. Die Form der Spektren des Schwerpunktkorrelators $(0, 0)$ der Abbildungen 3.12 und 3.13 ähneln denen des Systems harter Kugeln, in welches die DHS bei Dipolmoment $\mu = 0$ übergehen. Die Spektren der Orientierungskorrelatoren $(1, 0)$ und $(1, 1)$ beinhalten keinen α Peak, da die ODOF bei $T^* > 0.15$ keinen Typ B-Glasübergang durchführen. Nur bei $\phi = 0.63$ werden die ODOF nicht-ergodisch. Dies geschieht jedoch vermöge eines Typ A-Überganges. Die Folge für die Spektren $\chi''_{lm}(q, \omega)$ ist, dass die Fläche unterhalb der mikroskopischen Peaks kleiner wird.

Die Kurve zu $\phi = 0.526$, $(l, m) = (0, 0)$ in der Abbildung 3.13 stellt ein typisches Suszeptibilitätsspektrum einer unterkühlten Flüssigkeit dar (vergleiche Abbildung 1.1). Es gibt über einen Frequenzbereich von über zehn Dekaden Anregungen. Bei niedrigen Frequenzen ist der α -Peak, dessen Breite sich über mehrere Dekaden erstreckt, lokalisiert. Bei etwas höheren Frequenzen befindet sich das β -Minimum. Wegen der doppelt logarithmischen Auftragung können

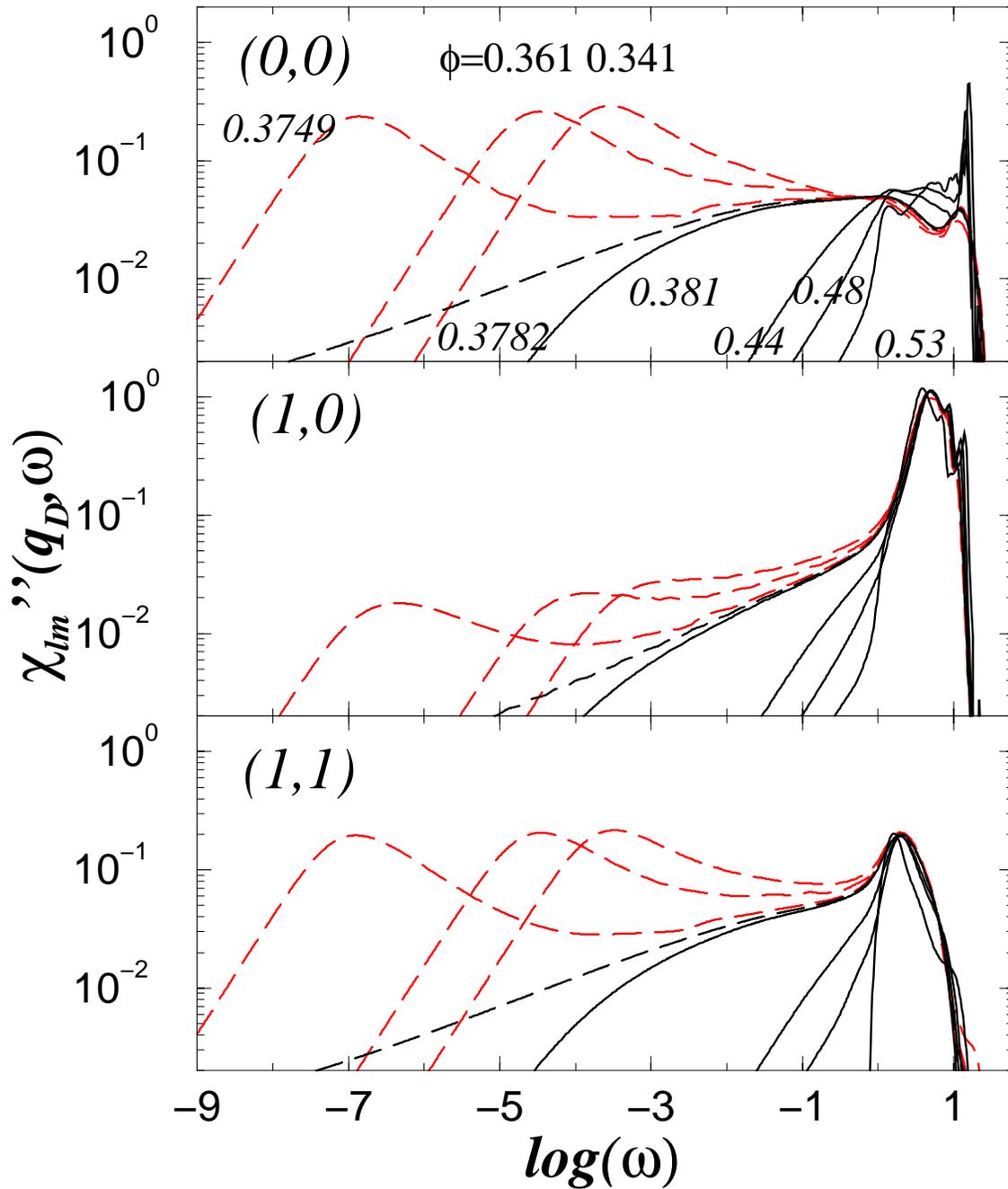


Abbildung 3.10: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und Packungsdichte ϕ in der Nähe des Glasübergangs und tief im Glas (Pfad A in Abbildung 3.3). Für die genauen Werte von ϕ siehe die Angaben in der obersten Abbildung, (0,0)

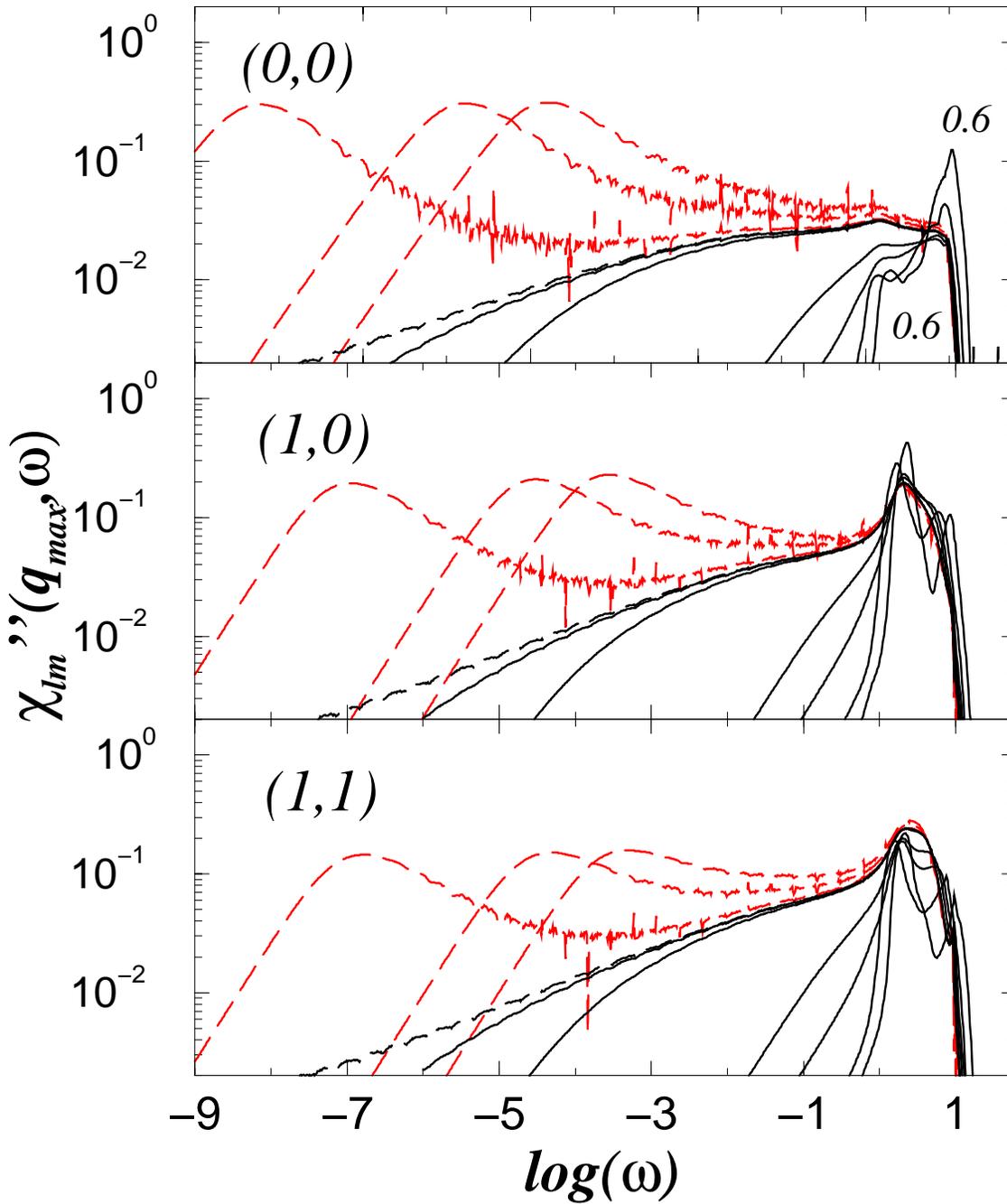


Abbildung 3.11: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und Packungsdichte ϕ in der Nähe des Glasübergangs und tief im Glas (Pfad A in Abbildung 3.3 und dazu $\phi = 0.60$). Zur Demonstration der Auswirkungen der Glättungsprozedur wurde in dieser Abbildung auf Glättung verzichtet, vergleiche mit Abbildung 3.15

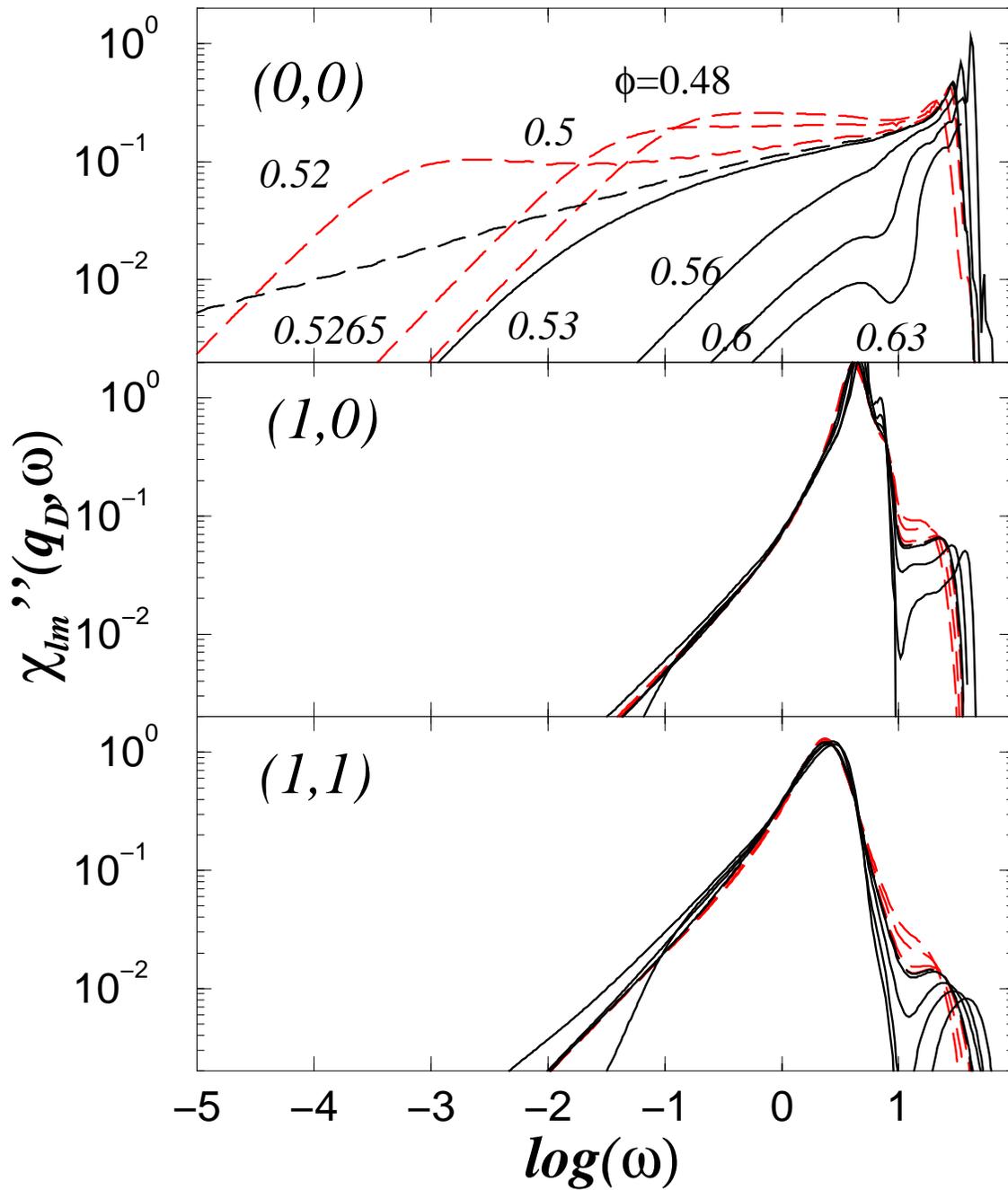


Abbildung 3.12: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine hohe Temperatur $T^* = 0.3$ und Packungsdichte ϕ in der Nähe des Glasübergangs (Pfad B in Abbildung 3.3, ohne $\phi = 0.526$). Die Orientierungskorrelatoren frieren nicht, bzw. für $\phi = 0.63$ lediglich in einem Typ A-Übergang ein

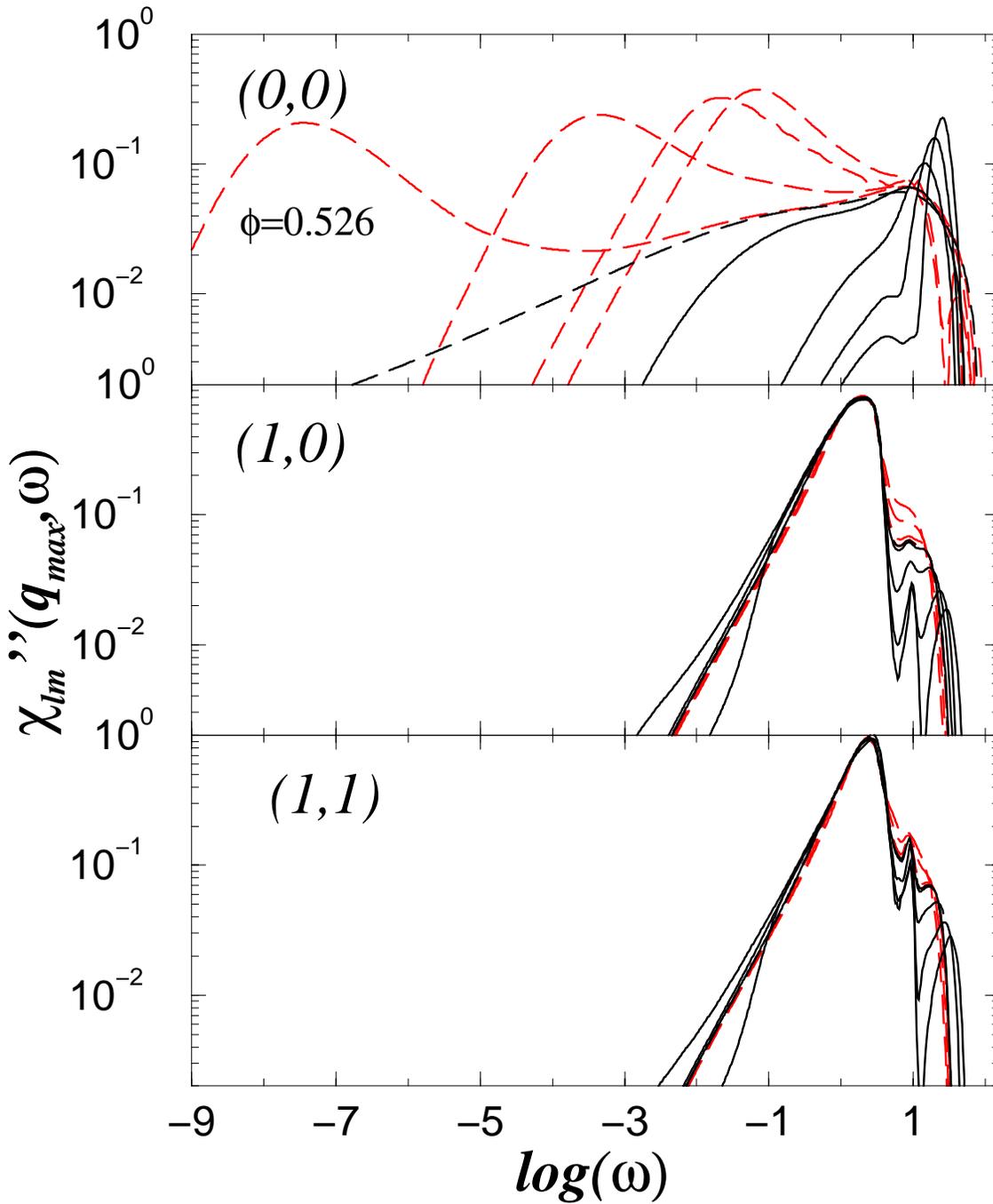


Abbildung 3.13: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln, für eine hohe Temperatur $T^* = 0.3$ und Packungsdichte ϕ in der Nähe des Glasübergangs (Pfad B in Abbildung 3.3, mit $\phi = 0.526$). Die Orientierungskorrelatoren frieren nicht, bzw. für $\phi = 0.63$ lediglich in einem Typ A-Übergang ein

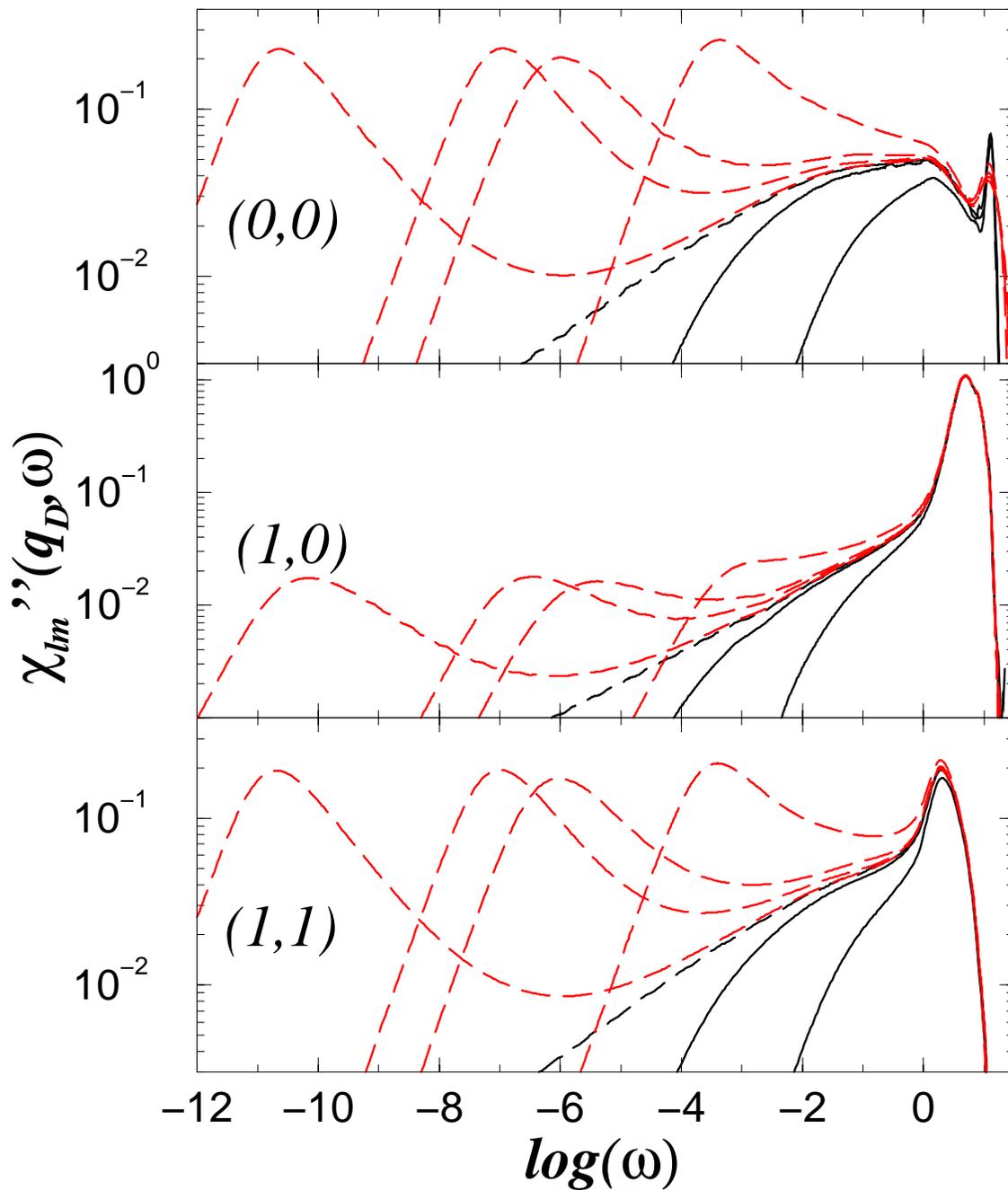


Abbildung 3.14: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine niedrige Packungsdichte $\phi = 0.3786$ und der Temperatur T^* in der Nähe des Glasübergangs (Pfad C in Abbildung 3.3). Die kritischen Linien in diesen Abbildungen entsprechen den Kurven direkt unterhalb der kritischen Linien in Abb. 3.10, da $\phi_c(T^* = 0.04) \approx 0.3782$

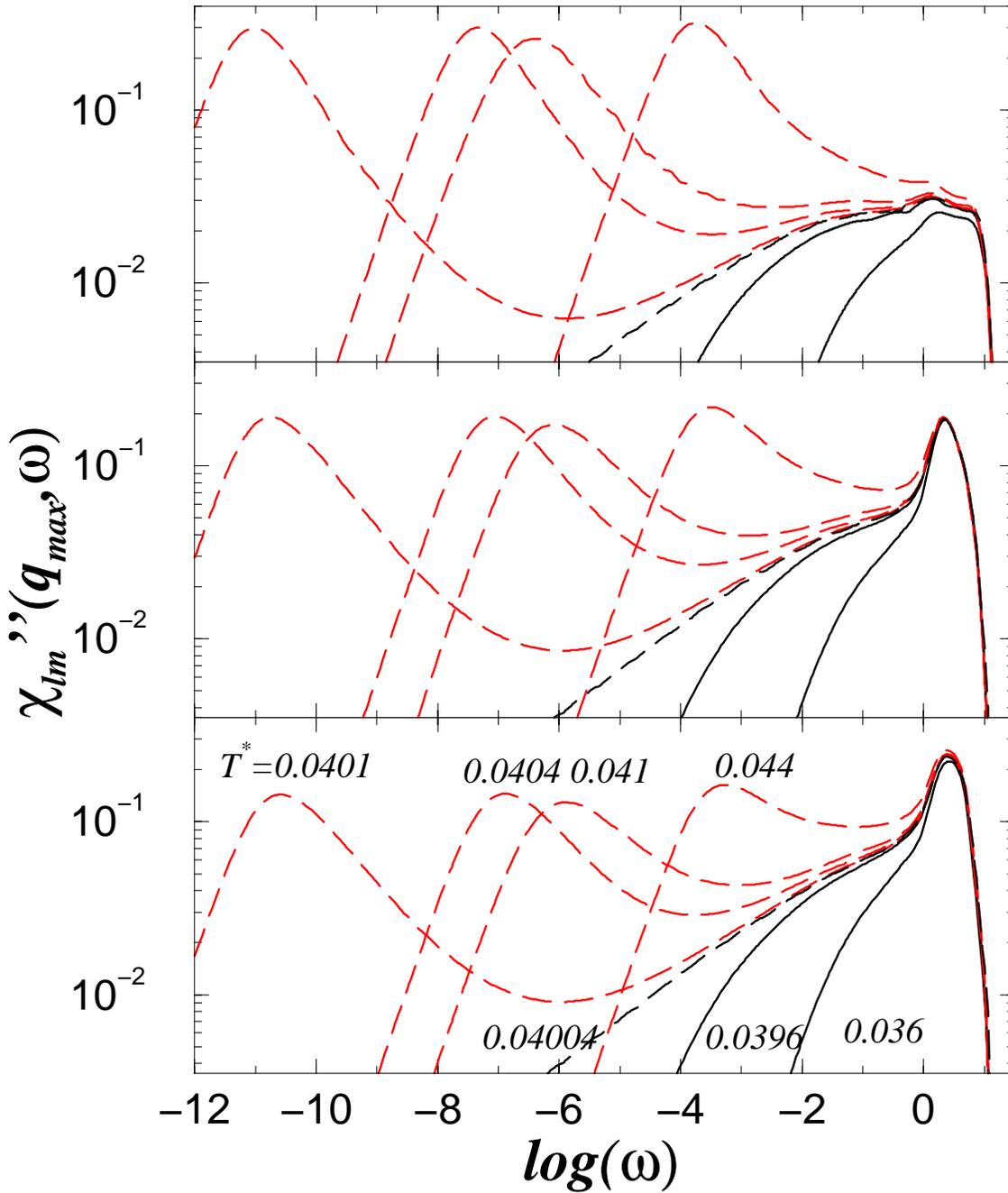


Abbildung 3.15: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine niedrige Packungsdichte $\phi = 0.3786$ und der Temperatur T^* in der Nähe des Glasübergangs (Pfad C in Abbildung 3.3, aus den Daten der Abbildung 3.9). Die kritischen Linien dieser Abbildung entsprechen den Kurven direkt unterhalb der kritischen Linien in Abb. 3.11, hier jedoch geglättet

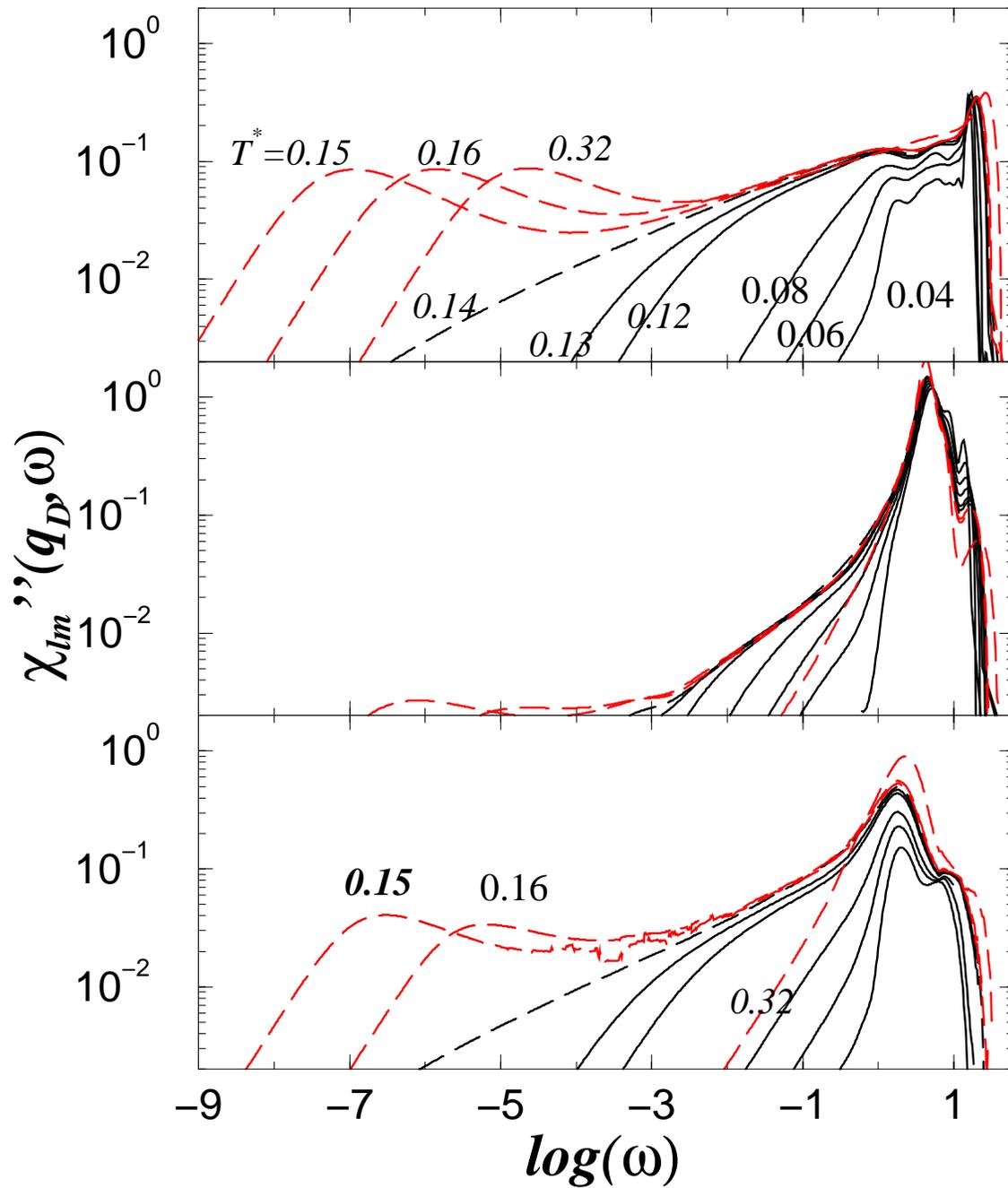


Abbildung 3.16: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine hohe Packungsdichte $\phi = 0.525$ und unterschiedlicher Temperatur T^* (Pfad D in Abbildung 3.3). Die α -Peaks in $\chi''_{10}(q_D, \omega)$ haben so geringe Intensität, dass sie nur unvollständig zu sehen sind

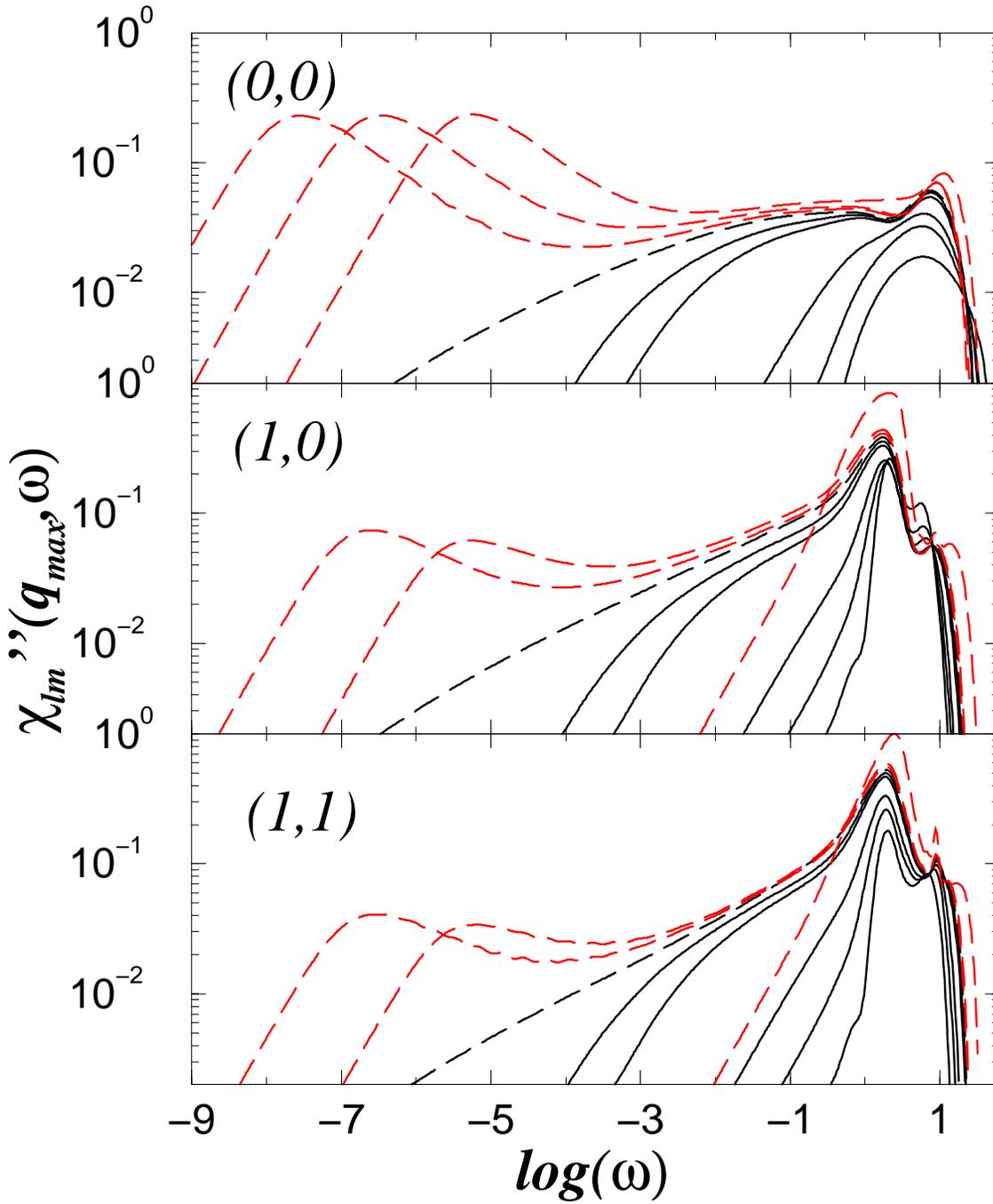


Abbildung 3.17: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine niedrige Packungsdichte $\phi = 0.525$ und unterschiedlicher Temperatur T^* (Pfad D in Abbildung 3.3)

an den Steigungen der linken und rechten Flanke des β Minimums die Werte der Exponenten a und b abgelesen werden. Bei noch höheren Frequenzen befindet sich in den Spektren des HS-Systems und auch in denen des DHS-Systems bei großem T^* nur noch ein weiterer Peak, der hf-Peak. Seine Form und seine Position hängen vom q -Wert ab. (siehe Abb. 3.12 und 3.13). Wir können keinen direkten Vergleich mit bereits veröffentlichten Ergebnissen des HS-Systems durchführen, da über einen so großen Frequenzbereich bisher auch vom HS-System keine Suszeptibilitätsspektren veröffentlicht sind. Wegen der Unstetigkeiten im β -Minimum war gerade die Darstellung der Suszeptibilitätsspektren mühselig. Bisher sind uns vom HS-System nur doppelt logarithmische Abbildungen von $\phi''(\omega)$ [57] und von $\chi''(\omega)$ des HS-Systems mit rein relaxierender Mikroskopik [44], d.h. $\partial_t^2 \phi_q(t) = 0$, $\nu_q \gg 0$ bekannt.

Im Folgenden wird die Langzeitdynamik des DHS-Systems weiter ausgeführt. Die Qualität der Abbildungen erlaubt keine genaue Angabe der Exponenten a und b , bzw des Exponentenparameters λ . Allerdings kann der Wert von λ bei Kenntnis des linken und rechten Eigenwerts der Stabilitätsmatrix genauer bestimmt werden [150]. Dies wurde bisher jedoch für kein molekulares System durchgeführt. Da das DHS-System sich über zwei Parameter kontrollieren lässt, konnten wir uns davon überzeugen, dass die Form der Spektren im Niederfrequenzbereich unabhängig davon ist, ob man sich dem Glasübergang auf Pfad A oder Pfad C annähert.

Die Auswirkungen des Wechsels vom Typ A- zum Typ B-Übergang der ODOF auf die Spektren sind in den Abbildungen 3.16 und 3.17 dargestellt. In den Spektren $\chi''_{1m}(q, \omega)$ befinden sich zwischen den durchgezogenen, glasartigen Linien je eine gestrichelte Linie. Diese ist die Lösung für den Wert von $T^* = 0.32$ und $\phi = 0.525$. Bei $T^* = 0.32$ und $\phi = 0.525$ sind die ODOF praktisch ergodisch. Folglich weisen in den Abbildungen 3.16 und 3.17 die Spektren $\chi''_{1m}(q, \omega)$ lediglich zwei α -Peaks auf, während in drei der Schwerpunktkorrelationsspektren α -Peaks zu sehen sind. Wir erkennen auch, dass die Positionen der Maxima der α -Peaks in $\chi''_{1m}(q, \omega)$ von denen in $\chi''_{00}(q, \omega)$ abweichen, sie liegen bei höheren Frequenzen. Dieses deuten wir als ein Precursor-Phänomen des Typ A-Übergangs. Die Steigung der kritischen Linie selbst, der Exponent a also, ist jedoch, ganz im Sinne der MCT, für alle Korrelatoren gleich. Wir können daher zusammenfassend sagen, dass sich das DHS-System bezüglich der Langzeitdynamik erwartungsgemäß verhielt.

Hochfrequenzbereich: Die Kurzzeitdynamik bzw. das Hochfrequenzverhalten des DHS-Systems sieht folgendermaßen aus. Bei Kontrollparametern in der Flüssigkeit, weit entfernt vom Glasübergang, haben die 00-Spektren einen rela-

tiv breiten mikroskopischen Peak, den wir hf-Peak nennen wollen. Die Position des hf-Peaks ist l, m, q, T^* - und ϕ -abhängig. Dieser befindet sich am oberen Ende der Frequenzachse. Bei Annäherung an den Glasübergangspunkt wird das System zäher. Die hf-Peaks werden schärfer und ihre Positionen verschieben sich zu höheren Frequenzen. Dieser Trend setzt sich im Glas fort. Hier sollten wir jedoch eher sagen, dass das Glas steifer wird, nicht zäher. Besonders an $q = q_D$ spaltet sich der hf-Peak des Schwerpunktkorrelators auf. Auch die Spektren der Orientierungskorrelatoren weisen häufig zwei mikroskopische Peaks auf, die, wie auch in $\chi''_{00}(q_D, \omega)$, umso deutlicher voneinander getrennt sind, je tiefer sich das System im Glas befindet.

Vor allem bei kleinen Werten von T^* (Abb. 3.10 3.11, 3.14 und 3.15) fällt in beinahe allen Spektren des Schwerpunktes ein Buckel bzw. ein Peak auf, der sich bei $q = q_{max}$ etwas weniger als eine Dekade, bei $q = q_D$ etwa eine Dekade unterhalb der hf-Peaks befindet. Sofern die Position des α -Peaks bei deutlich niedrigeren Frequenzen ist, stellt sich uns diese Anregung, in Kurven zu Kontrollparametern in der Flüssigkeit, als lokales Maximum mit flachen Flanken, also als Buckel, dar. Wir wollen dieses Phänomen „Buckel-Peak“ (bp) nennen. Verfolgen wir den Buckel ins Glas, dann wird aus dem Buckel ein deutlicher Peak. Besonders tief im Glas wird, auf logarithmischer Skala, die linke Flanke des bp steiler als eins, eine Situation, die wir an Pfad A untersucht haben. Außerdem ist tief im Glas bei tiefen und auch bei hohen Temperaturen (Pfad A und B, Abb. 3.10, 3.11 und 3.12 3.13) ein zusätzlicher Peak zu erkennen. Bei mittleren Temperaturen (Abb. 3.16 und 3.17, $T^* = 0.12, 0.13, 0.14, 0.15$ und 0.16) ist der Buckel nur sehr schwach zu sehen.

Zur Besprechung des Hochfrequenzbereiches ist die doppelt logarithmische Auftragung nicht optimal. Wir können zusammenfassend dennoch Folgendes festhalten:

- Die Position und die Höhe des hf-Peaks ist nicht universell, weder bezüglich der q - noch bezüglich der lm -Abhängigkeit.
- Das Suszeptibilitätsspektrum des DHS-Systems wird im Vergleich zu dem des HS Systems reichhaltiger (hier ist selbstverständlich nur der Vergleich der $lm = 00$ Korrelatoren mit denen des HS Systems sinnvoll). Besonders auffällig ist dieses Phänomen bei Spektren von DHS tief im Glas an $q = q_D$ bei niedriger Temperatur (siehe die Abbildung 3.10 $T^* = 0.53$).
- Bei tiefen Temperaturen tritt in $\chi''_{00}(q, \omega)$ ein zusätzlicher Buckel bzw. Peak, der bp, rechts vom β -Minimum auf. Seine Position ist unabhängig vom q -Wert. In $\chi''_{00}(q_D, \omega)$ befindet sich der bp etwa eine Dekade, in $\chi''_{00}(q_{max}, \omega)$ etwas weniger als eine Dekade, unterhalb des hf-Peaks.

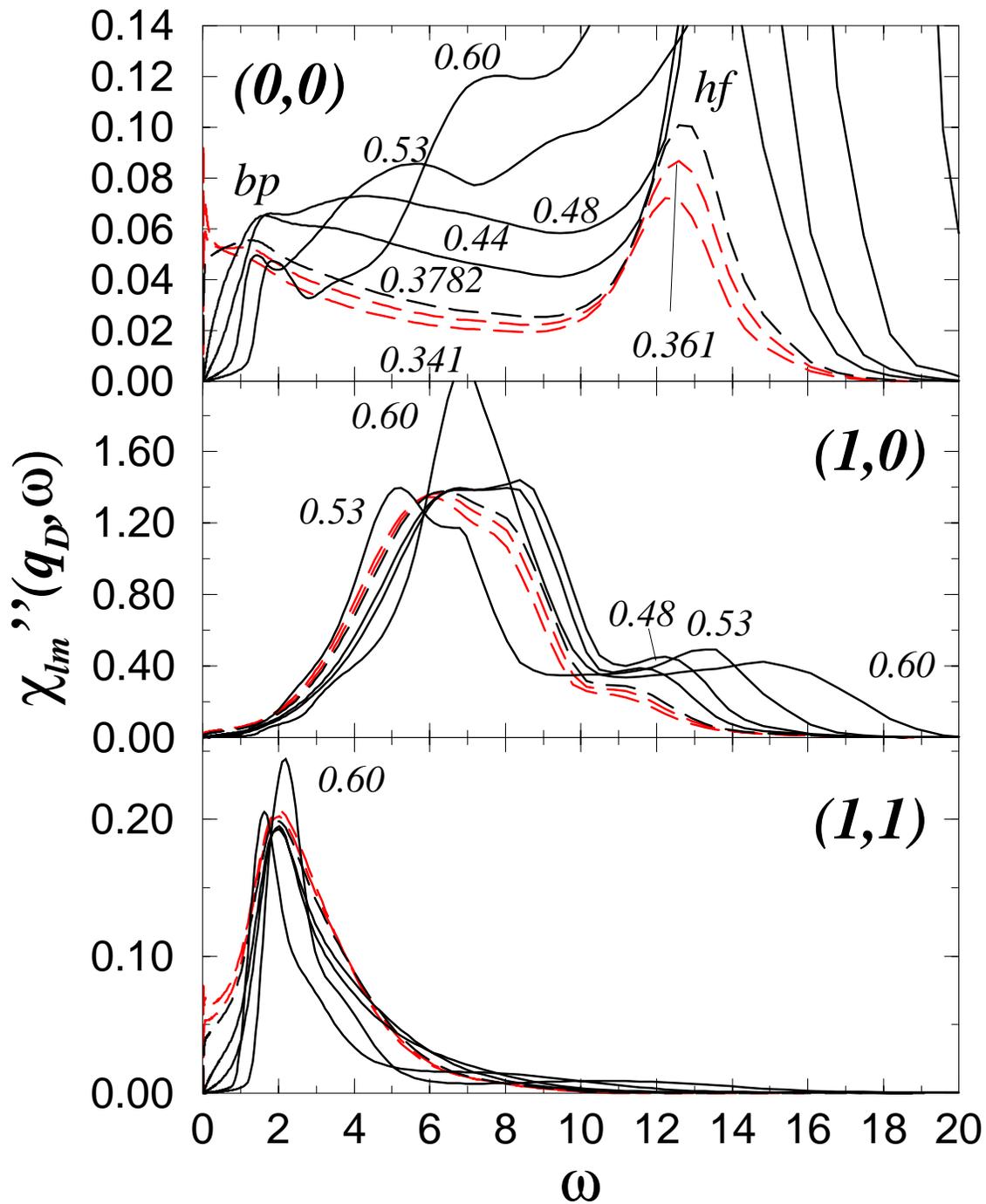


Abbildung 3.18: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln auf lineare Achsen und an Kontrollparametern auf Pfad A

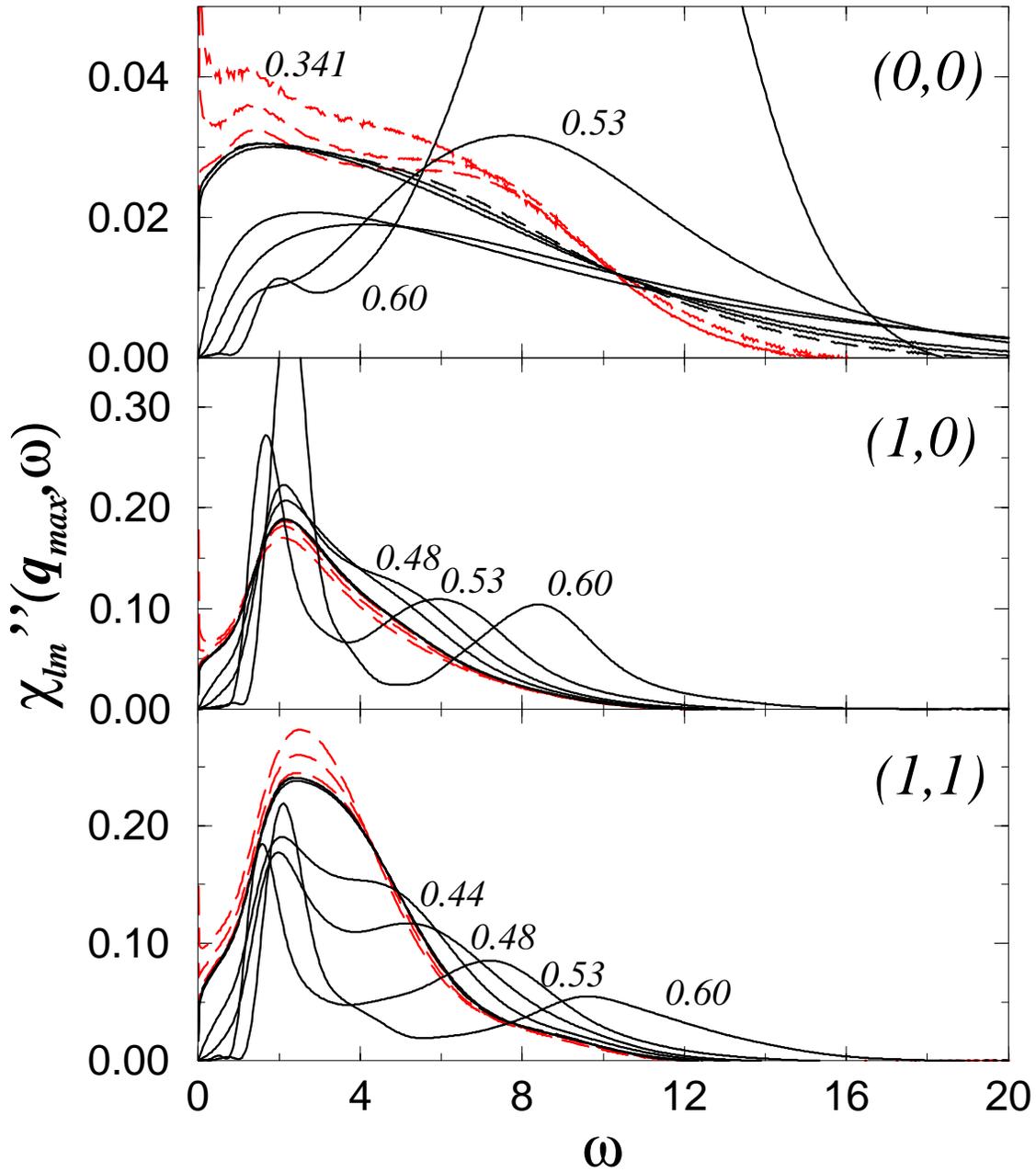


Abbildung 3.19: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln auf lineare Achsen und an Kontrollparametern auf Pfad A

Der letzte Punkt ist wesentlicher Bestandteil der nun folgenden Betrachtungen. Um den Hochfrequenzbereich noch genauer zu untersuchen, sind andere Auftragungen sinnvoll. Erstens kann dieser Bereich auch auf linearer Frequenzskala untersucht werden und zweitens werden bei Untersuchungen des Hochfrequenzverhaltens unterkühlter Flüssigkeiten vorzugsweise die Spektren der Korrelationsfunktion $\phi''(\omega)$ und nicht der Suszeptibilität betrachtet. In der Darstellung des Hochfrequenzverhaltens des DHS-Systems werden wir uns auf den Pfad A, also auf niedrige Temperaturen, konzentrieren.

Auf linearen Skalen sehen wir in $\chi''_{00}(q_D, \omega)$ bei $T^* = 0.04$ und $\phi \leq 0.44$ (siehe Abbildung 3.18) beide mikroskopischen Peaks. Der bp ist an $\omega = \omega_{bp} \approx 1$ und der hf-Peak an $\omega = \omega_{hf} \approx 10$ zu finden. Die Intensität des hf-Peaks nimmt mit steigendem ϕ zu. Der bp ist am besten bei $\phi \simeq \phi_c$ zu erkennen. Im Glas, bei $\phi = 0.44$ und $\phi = 0.48$, ist er weniger deutlich zu sehen. Bei noch höherer Packungsdichte allerdings ist er wieder besser zu erkennen. Auf der linearen Skala werden in $\chi''_{00}(q_D, \omega)$ Peaks erkennbar, die zwischen ω_{bp} und ω_{hf} liegen. In $\chi''_{10}(q_D, \omega)$ können wir auf linearer Skala ebenfalls mehrere mikroskopische Peaks sehen. In $\chi''_{11}(q_D, \omega)$ sehen wir nur einen mikroskopischen Peak bei $\omega \approx \omega_{bp}$. An $q = q_{max}$ haben alle $\chi''_{lm}(q, \omega)$ im Glas zwei mikroskopische Peaks, den bp an $\omega = \omega_{bp} \approx 1$ und einen Peak bei $4 \leq \omega \leq 9$ (vergleiche Abbildung 3.19). In der flüssigen Phase verschmelzen die beiden mikroskopischen Peaks in $\chi''_{1m}(q_D, \omega)$ zu einem Peak und auch in $\chi''_{00}(q_D, \omega)$ sind die beiden Peaks bei kleinen Werten von ϕ kaum voneinander getrennt.

Korrelationsspektren $\phi''_{lm}(q, \omega)$

In $\phi''_{lm}(q, \omega)$ treten Peaks an den Stellen oszillatorischer Pole auf. Bei überwiegend relaxatorischem Verhalten der Korrelationsfunktion wird $\phi''(q, \omega)$ für $\omega \rightarrow 0$ singular. Aus diesem Grund ist die Betrachtung der Spektren $\phi''(q, \omega)$ dafür geeignet, die Art einer mikroskopischen Anregung zu erkennen. Durch die Divergenz des kritischen Gesetzes bei $\omega \rightarrow 0$ können jedoch mit Hilfe von $\phi''_{lm}(q, \omega)$ nicht Langzeitdynamik und Kurzzeitdynamik gleichzeitig studiert werden.

In einer doppelt logarithmischen Auftragung (Abb. 3.20) ist $\phi''(q, \omega)$ dominiert von der α -Relaxation, bzw. dem kritischen Gesetz, welches sich besonders bei der kritischen Linie (schwarze gestrichelte Linie in Abb. 3.20) über viele Dekaden ausgebildet hat. Das extrem niederfrequente Verhalten von $\phi''_{lm}(q, \omega)$ ist für $lm = 00, 10$ und 11 qualitativ gleich und nicht anders als im HS-System. Um das Verhalten bei hohen Frequenzen zu studieren, wollen wir nun erstens in diesen Bereich zoomen (siehe der Kasten in Abbildung 3.20 $lm = 10$) und zweitens uns auf die Kurven zu $\phi > \phi_A^c = 0.3782$ beschränken. Zusätzlich zu

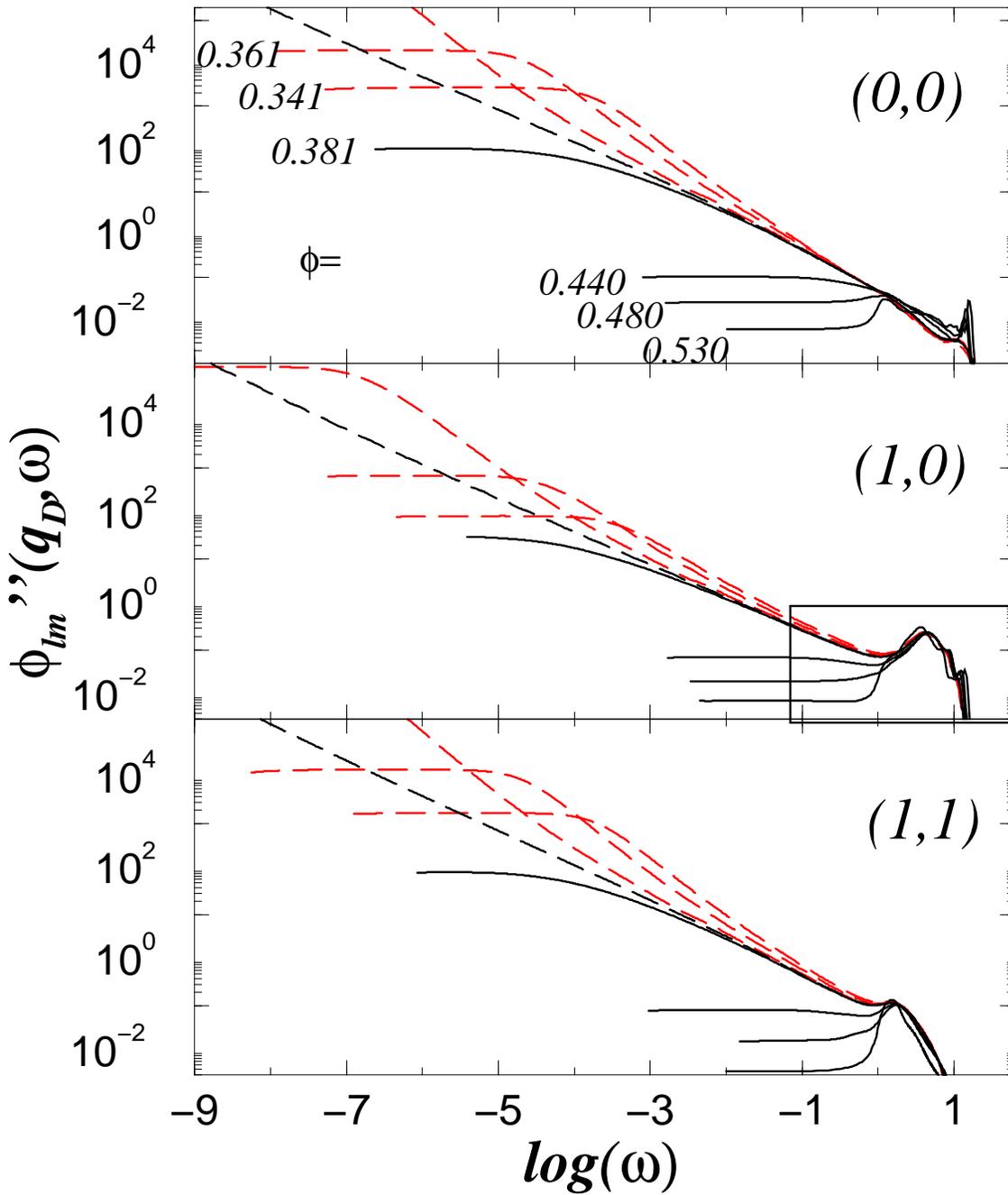


Abbildung 3.20: Spektren $\phi_{lm}''(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und unterschiedlicher Packungsdichte ϕ (Pfad A in Abbildung 3.3). Der in der (10)-Figur gekennzeichnete Bereich ist in Abbildung 3.21 dargestellt

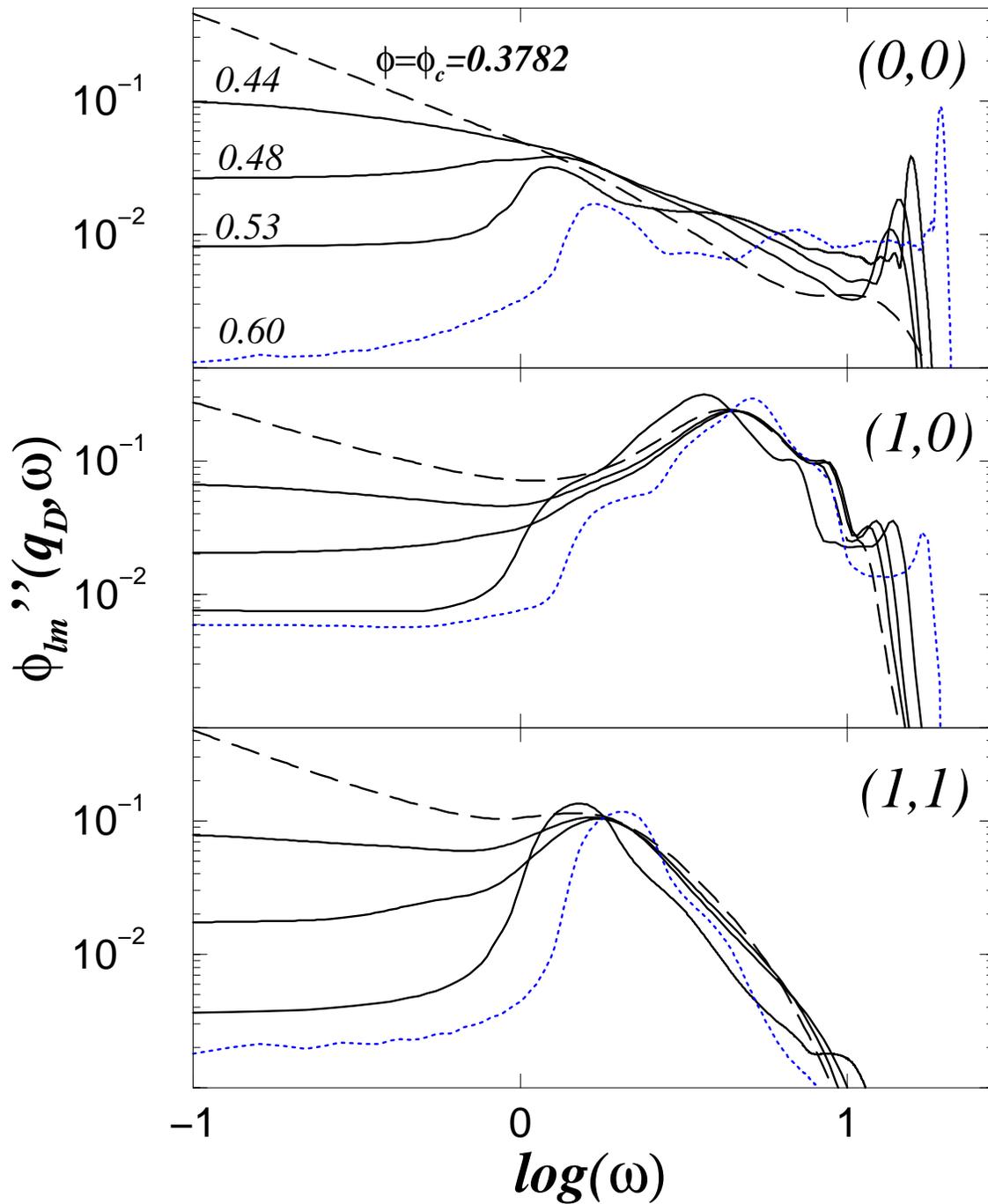


Abbildung 3.21: Spektren $\phi_{lm}''(q_D, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln für eine tiefe Temperatur $T^* = 0.04$ und Packungsdichte ϕ nur im Glas (Teile von Pfad A in Abbildung 3.3) und zusätzlich $\phi = 0.6$ (gepunktet), zum Vergleich mit den Ergebnissen von Götze et al. [57]

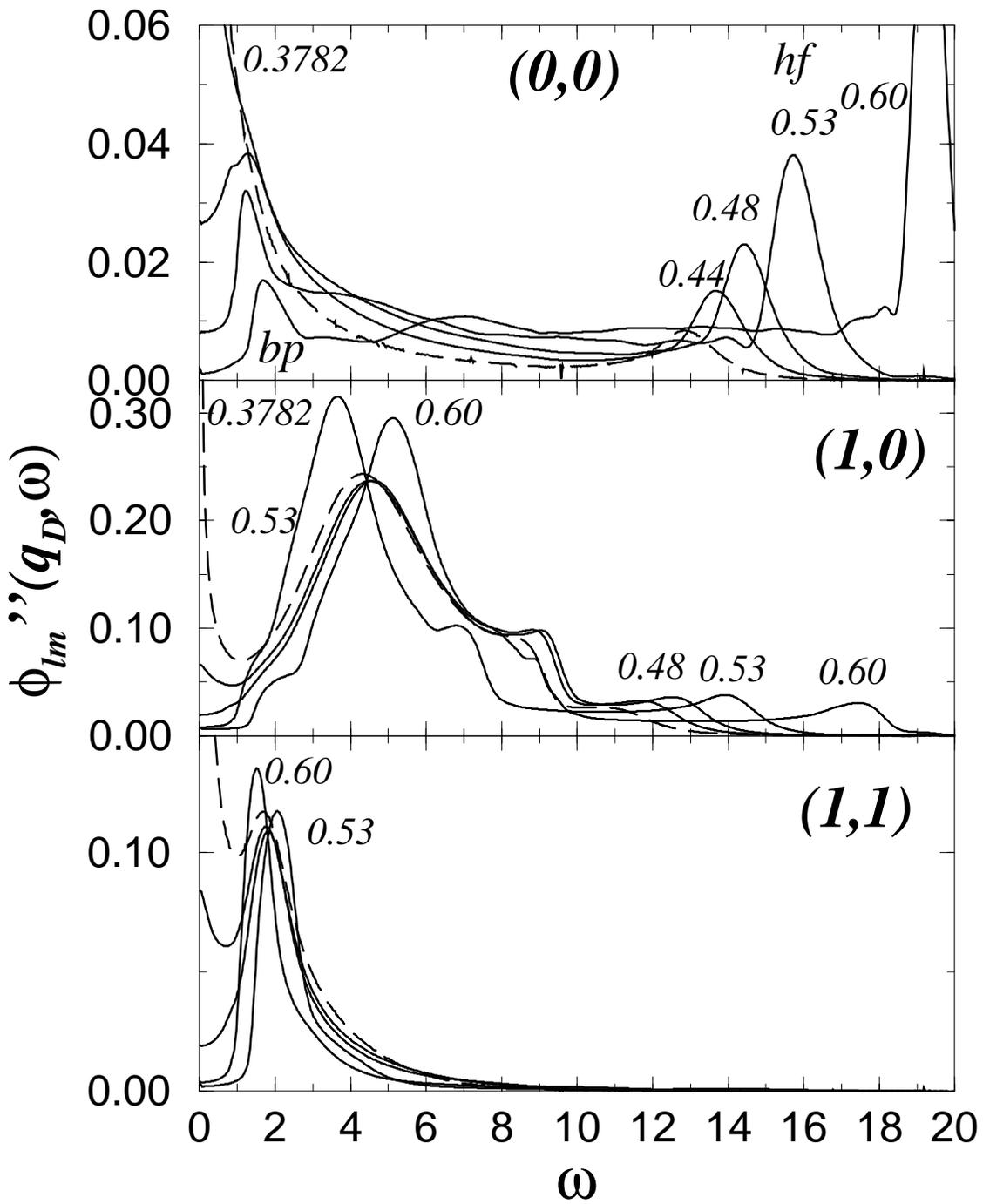


Abbildung 3.22: $\phi''(q_D, \omega)$ für $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.3782, 0.44, 0.48, 0.53$ und 0.60

den Werten von ϕ des Pfades A im Glas haben wir in Abbildung 3.21 noch $\phi''_{lm}(q_D, \omega)$ für $\phi = 0.6$, $T^* = 0.04$, also extrem tief im Glas, dargestellt. Wir haben damit die Packungsdichte so gewählt, wie sie von Götze et al. [57] für das System harter Kugeln verwendet wurde. Das System harter Kugeln wurde in der angegebenen Referenz im sogenannten „stiff glass Limes“ untersucht. Die Autoren von [57] diskutierten einen Peak in $\phi''_{lm}(q, \omega)$, der sich bei $q = q_D$ etwa eine Dekade unterhalb des Hochfrequenzpeaks befindet. Sie nannten ihn „Anormalen Oszillation Peak“ (AOP). In unseren Spektren trat ebenfalls, an der entsprechenden Frequenz, an der bei Götze und Mayr der AOP zu sehen war, ein Peak auf (bei uns ist die Temperatur durch $T^* = 0.04$ gegeben. Im HS-System kann die Temperatur beliebig gewählt werden. Götze und Mayr nahmen $T = 6.25$. Zum direkten Vergleich der jeweiligen Ergebnisse ist es notwendig, die ω -Achsen anzupassen.). Zusätzlich können wir im System der DHS nach Abbildung 3.21 einen weiteren Peak in $\phi''_{00}(q, \omega)$ ausmachen, der im Vergleich zum AOP-ähnlichen Peak erstens eine größere Amplitude aufweist, zweitens bei niedrigeren Frequenzen als der AOP liegt und drittens bis zu niedrigeren Werten von ϕ existiert als der AOP, wenn man sich dem Glasübergang nähert. Dieser niederfrequente Peak ist etwa an $\omega = \omega_{bp}$ lokalisiert und wir gehen davon aus, dass es sich um die Anregung handelt, die wir in $\chi''_{00}(q, \omega)$ mit bp bezeichnen. Wir wollen diesen Peak in $\phi''_{00}(q, \omega)$ ebenfalls bp nennen. Bei der bald folgenden Diskussion der q -Abhängigkeit unserer Spektren werden sich weitere Hinweise für das eben gezeichnete Bild ergeben. Darüber hinaus zeigt sich bei der Betrachtung von $\phi''_{lm}(q_D, \omega)$ dieselbe Tendenz, wie sie schon für $\chi''_{lm}(q, \omega)$ angesprochen wurde. Generell spalten die mikroskopischen Peaks $\forall lm$ deutlicher auf, je tiefer wir ins Glas gehen. Auf linearer Skala (Abbildung 3.22, (0,0)) ist noch besser als in Abbildung 3.21 zu sehen, wie sowohl der AOP-ähnliche Peak als auch der bp verschwinden, wenn die Packungsdichte erniedrigt wird. Die Position des bp verschiebt sich dabei, ebenso wie die Position des hf Peaks, zu niedrigeren Frequenzen. Die Anregung, die zum bp führt, hat daher tief im Glas überwiegend oszillatorischen Charakter. Das gedämpft oszillatorische Verhalten weicht bei weiterem Senken der Packungsdichte einem relaxatorischen (siehe die Abbildungen von $\chi''_{00}(q, \omega)$ im Vergleich zu denen von $\phi''_{00}(q, \omega)$).

q-Abhängigkeit

In den Abbildungen 3.23 und 3.24 sind $\chi''_{lm}(q, \omega)$ bzw. $\phi''_{lm}(q, \omega)$ für $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.381$ bzw. $\phi = 0.53$ für einige Wellenzahlen dargestellt. Es ist in beiden Abbildungen zu erkennen, dass die Position des bp, ω_{bp} , q -unabhängig ist. Die hf-Peaks hingegen zeigen Dispersion. Wir waren aus technischen Gründen gezwungen, den Wellenzahlenraum auf nur 30 Stützstellen zu diskretisieren. Da-

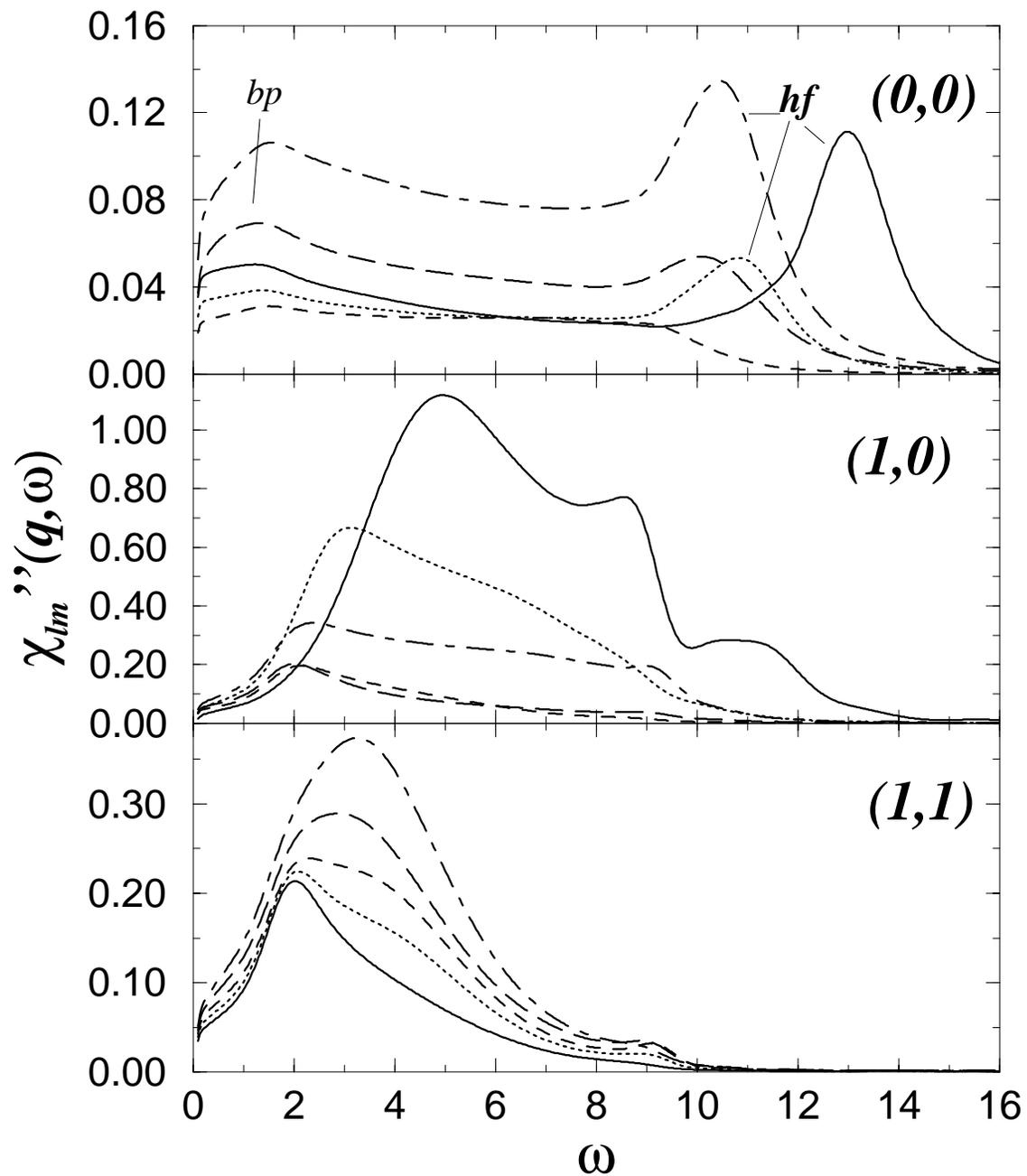


Abbildung 3.23: Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{lm}(q, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.381$ $q \simeq 4.2$ (durchgezogene Linie), 5.3 (gepunktete Linie), 6.5 (gestrichelte Linie), 7.8 (lang gestrichelte Linie) und 9.1 (Kettenlinie)

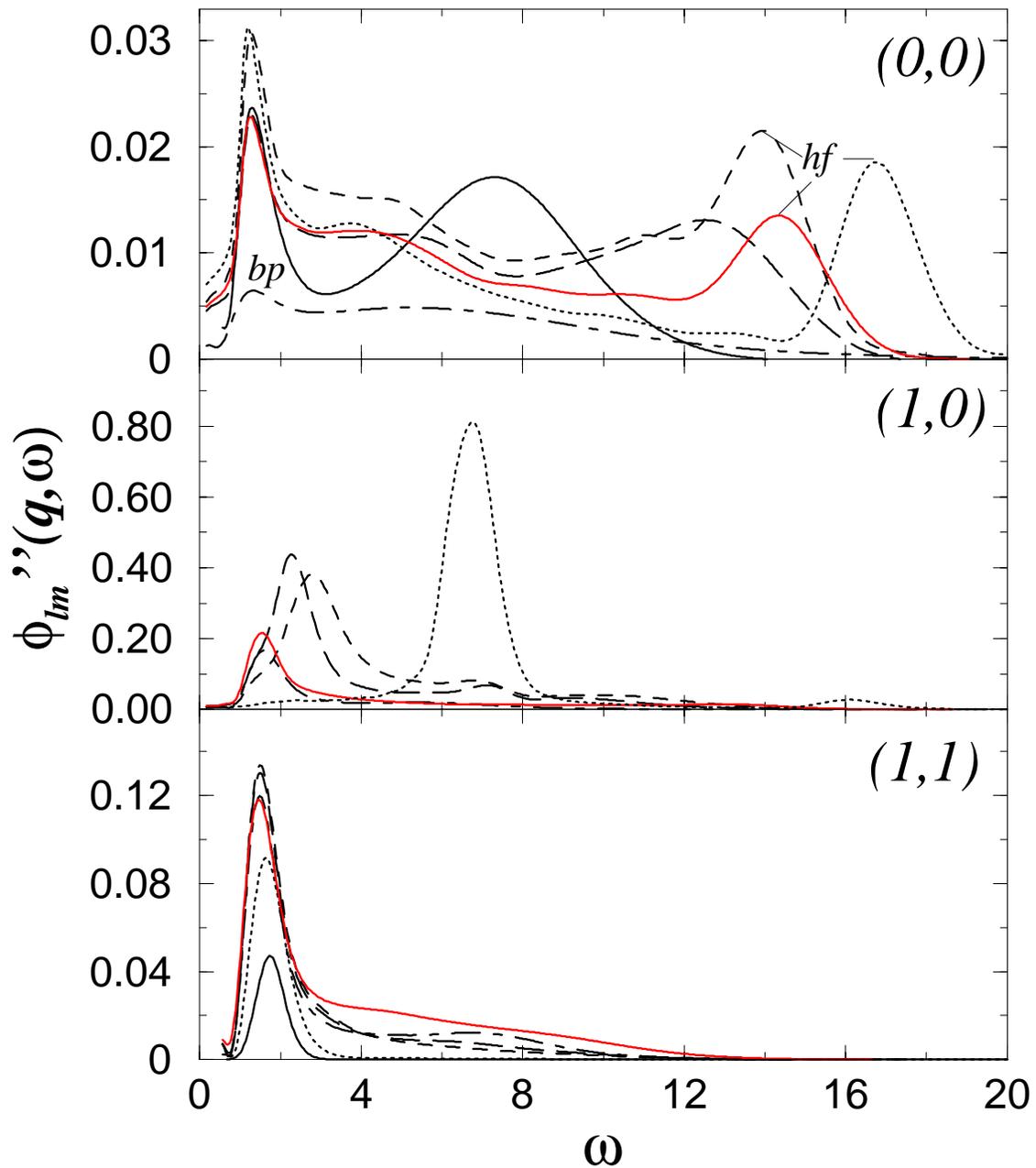


Abbildung 3.24: Spektren $\phi_{lm}''(q, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.53$ $q \simeq 1.0$ (durchgezogene Linie), 2.0 (gepunktete Linie), 4.7 (gestrichelte Linie), 5.3 (lang gestrichelte Linie), 6.5 (Kettenlinie) und 9.8 (graue Linie)

her wird die Diskussion der q -Abhängigkeit, die hier dargestellt wird, weniger detailliert geschehen, als das bei einfacheren Systemen möglich ist (siehe z.B. die Diskussion des HS-Systems von Götze und Mayr [57]). Dennoch wollen wir im Rahmen unserer Möglichkeiten die q -Abhängigkeit der mikroskopischen Anregungen (inklusive bp) diskutieren. Wir können den Abbildungen von $\phi(q, t)$, 3.8 und 3.9, entnehmen, dass der Glasübergang selber keine starken Auswirkungen auf die Kurvenverläufe bei kurzen Zeiten hat. Die Spektren spiegeln diese Beobachtung wieder. Der Übersichtlichkeit halber haben wir uns bei den folgenden Abbildungen auf die grafische Darstellung von Spektren beschränkt, die von Systemen mit Kontrollparametern im Glas stammen. Zusätzlich zum hf-Peak und dem bp tritt in Spektren tief im Glas ein weiterer zusätzlicher Peak auf. In Abbildung 3.24 $\phi = 0.53$ ist dieser Peak in 00-Spektren aller q -Werte vorhanden. In der Nähe von $q = q_{max}$ verschmilzt der zusätzliche Peak mit dem hf-Peak. Diese Tatsache unterstützt unsere Vermutung, dass wir es mit dem Phänomen des AOP aus [57] zu tun haben. In Analogie zu Abbildung 7 in [57] wollen wir die Wellenzahlabhängigkeit der Peakpositionen grafisch darstellen (siehe Abb. 3.25a). Der AOP-ähnliche Peak wird nicht in diese Darstellung einbezogen.

In der Abbildung 3.25a präsentieren wir die Lage der hf-Peaks ω_{hf} und vom bp in $\phi''_{00}(q, \omega)$ bei $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.53$. Wir erkennen, dass die Position des bp im Rahmen der Ableseungenauigkeiten ab einem Wert von $q \approx 2$ q -unabhängig ist. Kleinere q -Werte können wir zwar nicht berücksichtigen, wir gehen aber davon aus, dass der bp erst auftaucht, wenn die Frequenz der akustischen Mode ω_{hf} größer ist als ω_{bp} . Da uns nur eine sehr geringe Anzahl von Ergebnissen an kleinen q -Werten zur Verfügung stehen, können wir keine lineare Dispersion der hf-Peaks bei kleinen q -Werten ablesen. Dennoch ist es sehr wahrscheinlich, dass die relativ scharfen Peaks (z.B. in Abb. 3.24) durch die in [57] mit Hochfrequenzschall bezeichneten Phänomene verursacht werden.

In der Theorie von Flüssigkeiten liefern die sogenannten mikroskopischen Frequenzen einen Anhaltspunkt dafür, mit welcher Frequenz die unterschiedlichen Moden schwingen (vgl. Abschnitt 3.1.2). Wegen der Diagonalität bezüglich l' der statischen Strukturfaktoren des DHS-Systems vereinfacht sich Gleichung 3.29 zu

$$\Omega_{lm}(q) = \sqrt{\left(\frac{k_B T}{M} q^2 + \frac{k_B T}{I} l(l+1)\right)} S_{lm}(q)^{-1}. \quad (3.32)$$

Wir haben in Abbildung 3.26 $\Omega_{lm}(q)$ für $T^* = 0.04$, $\phi = 0.381$ und für $T^* = 0.3$, $\phi = 0.53$ abgebildet. Götze zeigt, dass sich der Verlauf der Dispersionskurve im Glas aufgrund der eingefrorenen Struktur ändert [54]. Im Fall von harten

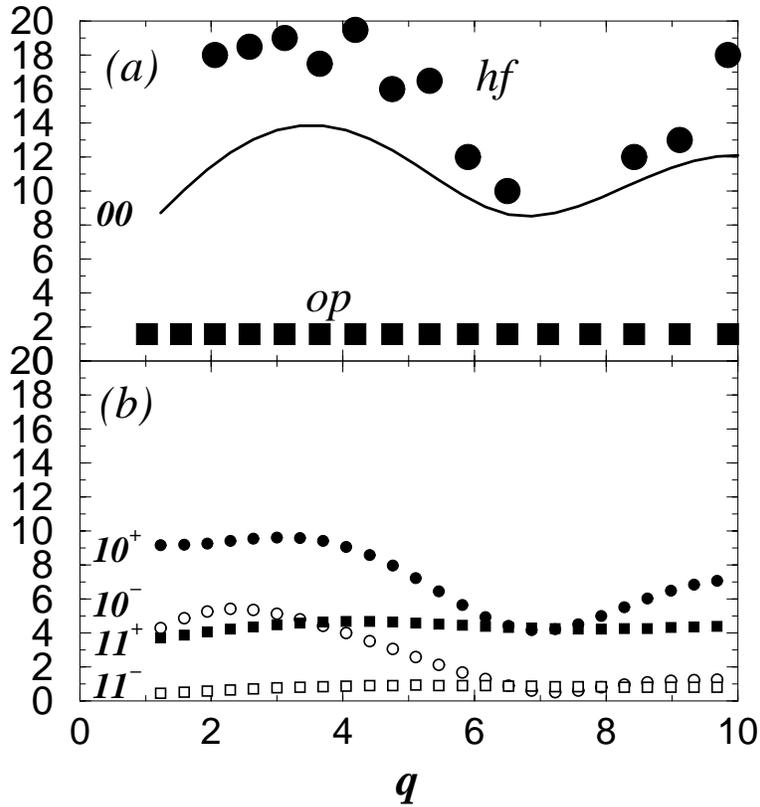


Abbildung 3.25: q -Abhängigkeit der renormierten Frequenzen $\hat{\Omega}_{lm}(q)$ für $\phi = 0.53$, $T^* = 0.04$: (a) $\hat{\Omega}_{00}(q)$ (durchgezogene Linie), (b) $\hat{\Omega}_{10}^{\pm}(q)$ (gepunktete Linien) und $\hat{\Omega}_{11}^{\pm}(q)$ (gestrichelte Linien), entsprechend der Formel (3.33). In (a) sind zusätzlich die Positionen der hf-Peaks und des bp der Suszeptibilitätsspektren markiert. Ein Vergleich mit den Abbildungen 3.23 und 3.24 zeigt, dass diese Angaben relativ ungenau sind

Kugeln werden die mikroskopischen Frequenzen durch den Faktor $\frac{1}{\sqrt{1-f_q}}$ renormiert. Man erhält also $\hat{\Omega}_q = \Omega_q / \sqrt{1-f_q}$ (siehe auch [57]). In [143] leiteten wir Ausdrücke für die renormierten mikroskopischen Frequenzen molekularer Flüssigkeiten $\left(\hat{\Omega}_{lm}^2(q)\right)^{\alpha\alpha'}$ her. Für das System der DHS erhalten wir:

$$\left(\hat{\Omega}_{lm}^2(q)\right)^{\alpha\alpha'} = \frac{k_B T}{(I_\alpha I_{\alpha'})^{1/2}} \frac{1}{S_{lm}(q)} \left[q_l^\alpha(q) q_l^{\alpha'}(q) + C_{lm}^{\alpha\alpha'}(q) S_{lm}(q) \right] \quad , \quad (3.33)$$

mit $C_{lm}^{\alpha\alpha'}(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} m_{lm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ und $q_l^\alpha(q)$ nach Gl. (3.8). Für die $lm = 00$ Komponente vereinfacht sich dieser Ausdruck wieder zu

$$\hat{\Omega}_{00}(q) = \Omega_{00}(q) / \sqrt{1-f_{00}(q)} \quad . \quad (3.34)$$

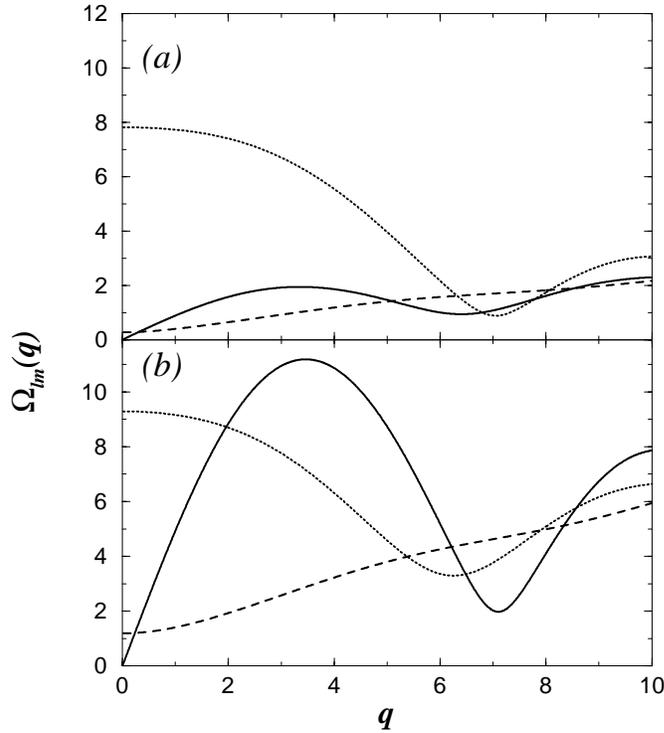


Abbildung 3.26: Mikroskopische Frequenzen $\Omega_{lm}(q)$ des Systems dipolarer harter Kugeln, nach Gl. (3.32), bei einer tiefen, $T^* = 0.04$, $\phi = 0.381$ und bei einer hohen Temperatur, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.53$. $lm = 00$ (durchgezogen, 10 (gepunktet) und 11 (gestrichelt))

Wir haben den Verlauf von $\hat{\Omega}_{00}(q)$ in Abbildung 3.25a integriert. Die Position der hf-Peaks liegt, im gezeigten q -Bereich, oberhalb von $\hat{\Omega}_{00}(q)$. Die Variation von ω_{hf} mit q ist in Phase mit der von $\hat{\Omega}_{00}(q)$. Für die $l = 1$ Korrelatoren erhalten wir je zwei renormierte mikroskopische Frequenzen $\hat{\Omega}_{1m}^{\pm}(q)$. Die Verläufe von $\hat{\Omega}_{1m}^{\pm}(q)$ sind in Abbildung 3.25b dargestellt. Zur Berechnung der $C_{lm}^{\alpha\alpha'}(q)$ muss der Nichtergodizitätsparameter bekannt sein. Da sich die Nichtergodizitätsparameter für kleine Werte von q relativ ungenau berechnen lassen, haben wir die Ergebnisse von $\hat{\Omega}_{1m}^{\pm}(q)$ und $\hat{\Omega}_{00}(q)$ nur für $q > 1$ abgebildet. Die Position des bp liegt zwischen den Werten von $\hat{\Omega}_{11}^{\pm}(q)$.

Translations-Rotations-Modenkopplung

In [119] sind „Auswahlregeln“ aufgezeigt worden, die die Anteile von Moden von unterschiedlichen Indizes l zu den Modenkopplungskernen auf folgende Art und Weise einschränken:

$$m_{00}^{\alpha\alpha'}(q, t) \leftrightarrow \phi_{00}(q_1, t)\phi_{00}(q_2, t) \text{ und } \phi_{1m_1}(q_1, t)\phi_{1m_2}(q_2, t) \quad (3.35a)$$

$$m_{1m}^{\alpha\alpha'}(q, t) \leftrightarrow \phi_{00}(q_1, t)\phi_{1m_2}(q_2, t) \text{ und } \phi_{1m_1}(q_1, t)\phi_{00}(q_2, t) \quad (3.35b)$$

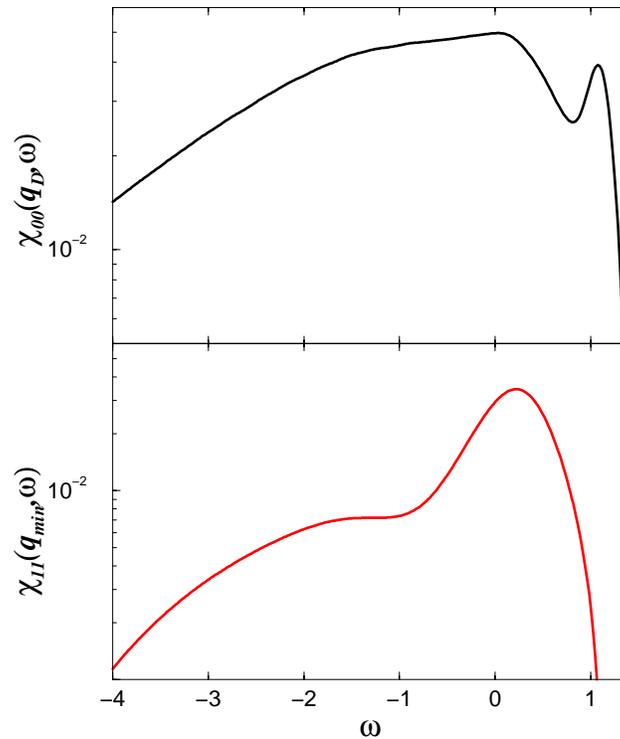


Abbildung 3.27: $\chi''_{00}(q_D, \omega)$ und $\chi''_{11}(q_{min}, \omega)$ für das System dipolarer harter Kugeln $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.3782$ zur Veranschaulichung des Mechanismus, der zum Auftreten des bp in $\chi''_{00}(q, \omega)$ führt. Die langsame 11- q_{min} -Mode hat eine große Amplitude und koppelt über Modenkopplungseffekte in die Bewegungsgleichungen aller übrigen Moden (vgl. Gl. (3.35))

Dies heißt, dass die Orientierungsfreiheitsgrade (ODOF) über Modenkopplungseffekte quadratisch in die Bewegungsgleichung der translatorischen Freiheitsgrade (TDOF) einkoppeln. Die translatorischen Freiheitsgrade hingegen koppeln nur linear in die Bewegungsgleichungen der Freiheitsgrade der Orientierung. Diese Eigenschaft bewirkt weiterhin, dass die Orientierungsfreiheitsgrade niemals alleine einfrieren können und, falls sie einen Glasübergang durchführen, entweder gleichzeitig mit den TDOF via eines Typ B-Übergangs einfrieren oder, zu gegebener Temperatur T^* , bei höherer Packungsdichte als die TDOF via eines Typ A (oder Spinglas) Übergangs einfrieren. Aus diesen Überlegungen lässt sich die Begründung für das Phasendiagramm (Abb. 3.1) herleiten. Allerdings sind quantitative Untersuchungen notwendig, um zu erkennen, ob der Beitrag der ODOF bei gegebener Temperatur den Wert der kritischen Packungsdichte ϕ senkt. Schon allein die statischen Resultate (vgl. Abschnitt 3.2.2) zeigen, dass die Bedeutung der ODOF mit sinkender Temperatur zunimmt. Für den statischen Strukturfaktor $S_{11}(q)$ bewirkt eine Senkung der Temperatur, dass der Peak bei q_{min} höher und schärfer wird (siehe Abbildung 3.1). Die reziproke Brei-

te dieses Peaks, $2\pi/\Delta q$, liefert einen Wert für die mittlere Größe ferroelektrisch-orientierungsgeordneter Domänen. Das Ausbilden geordneter Domänen führt immer zu einer Verlangsamung der Dynamik auf großen Längenskalen.

Der Gleichung (3.32) und der Abbildung 3.26 können wir ebenfalls entnehmen, dass die 11-Orientierungsmode für kleine Werte von q eine vergleichsweise niedrige mikroskopische Frequenz besitzt. Da $S_{lm}(q)$ invers in den Ausdruck für das Quadrat der mikroskopischen Frequenzen eingeht, wird diese Mode mit sinkender Temperatur besonders „soft“. Tatsächlich beobachteten wir (vgl. Abb. 3.27), dass die Position des bp in $\chi''_{00}(q, \omega)$ oder $\phi''_{00}(q, \omega)$ mit derjenigen der mikroskopische Peaks in $\chi''_{11}(q_{min}, \omega)$ oder $\phi''_{11}(q_{min}, \omega)$ beinahe übereinstimmt.

Ein Isotopeneffekt

Bisher wählten wir für die dipolaren harten Kugeln das Trägheitsmoment einer Kugel mit homogener Massenverteilung $I = 1/10 M d^2 \equiv M/10 \equiv 1/10$, mit $d \equiv 1$ und $M \equiv 1$. Wir erhielten damit die mikroskopischen Frequenzen gemäß Abbildung 3.26. Nach Gl. (3.32) wirkt sich eine Veränderung von I hauptsächlich auf $\Omega_{1m}(q \rightarrow 0)$ aus. Es gilt $\Omega_{1m}(q \rightarrow 0) \propto 1/\sqrt{I}$.

Die Natur setzt uns Grenzen, wie weit das Trägheitsmoment verändert werden kann. Bei Molekülen kann das Trägheitsmoment z.B. durch Verwendung unterschiedlicher Isotope manipuliert werden. Daher wollen wir den prognostizierten Effekt, der mit der Veränderung von I verknüpft ist, „Isotopeneffekt“ nennen. Im Experiment kann der Wert von I maximal um etwa den Faktor 2 variiert werden. Im Gegensatz dazu schränken weder die Gleichungen (3.9) und (3.22) noch das numerische Verfahren den Wert von I ein. Um die Trennung der Frequenzen $\Omega_{11}(q \rightarrow 0)$ und $\Omega_{00}(q)$ weiter zu erhöhen, wählten wir $I = 1$ und $I = 10$. Wir lösten die MCT-Gleichungen mit diesen Werten der Trägheitsmomente beispielhaft für die Kontrollparameterwerte $T^* = 0.04$, $\phi = 0.381$ und $T^* = 0.04$, $\phi = 0.53$ und verglichen die Resultate mit den analogen Ergebnissen bei der physikalisch sinnvollen Wahl von $I = 1/10$. Wir hatten bereits festgestellt, dass in der Nähe des Glasübergangs (d.h. bei $\phi = 0.381$) $\chi''(q, \omega)$ betrachtet werden sollte und tief im Glas (d.h. bei $\phi = 0.53$) $\phi''(q, \omega)$. In den Abbildungen 3.28 und 3.30 wurden die entsprechenden Größen an $q = q_D$ dargestellt.

Unsere Vorhersage,

$$\omega_{bp} \propto I^{-1/2} \quad (3.36)$$

für die Position des Buckel-Peaks ω_{bp} wird bei der Betrachtung beider Größen, $\chi''(q, \omega)$ und $\phi''(q, \omega)$, bestätigt. Die Position der hf-Peaks ω_{hf} dagegen ist von

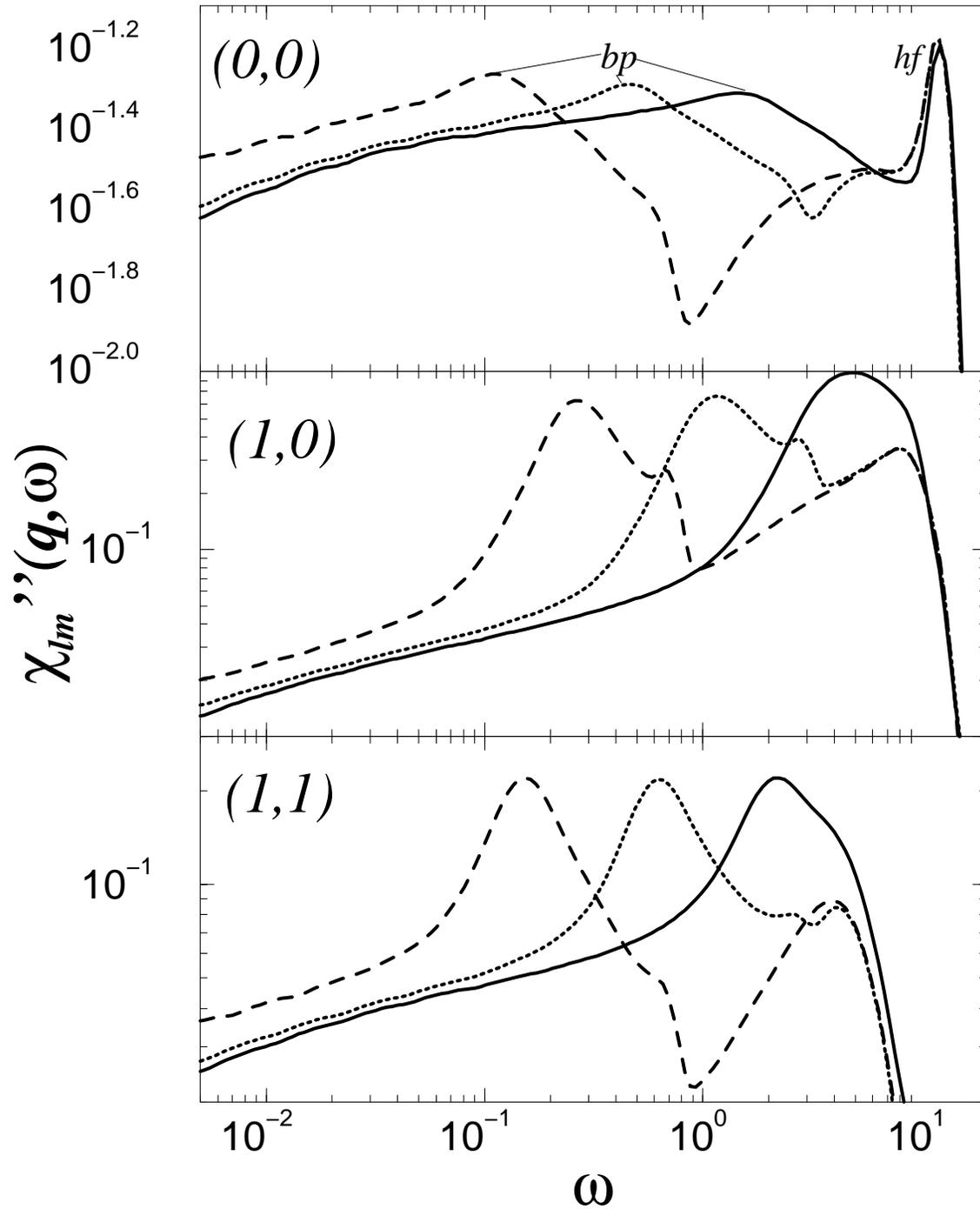


Abbildung 3.28: Isotopeneffekt, demonstriert an $\chi''_{lm}(q \simeq 4.7, \omega) T^* = 0.04$ und $\phi = 0.381$,
 $I = I_{real} = 1/10M$, $I = M$ und $I = 10M$

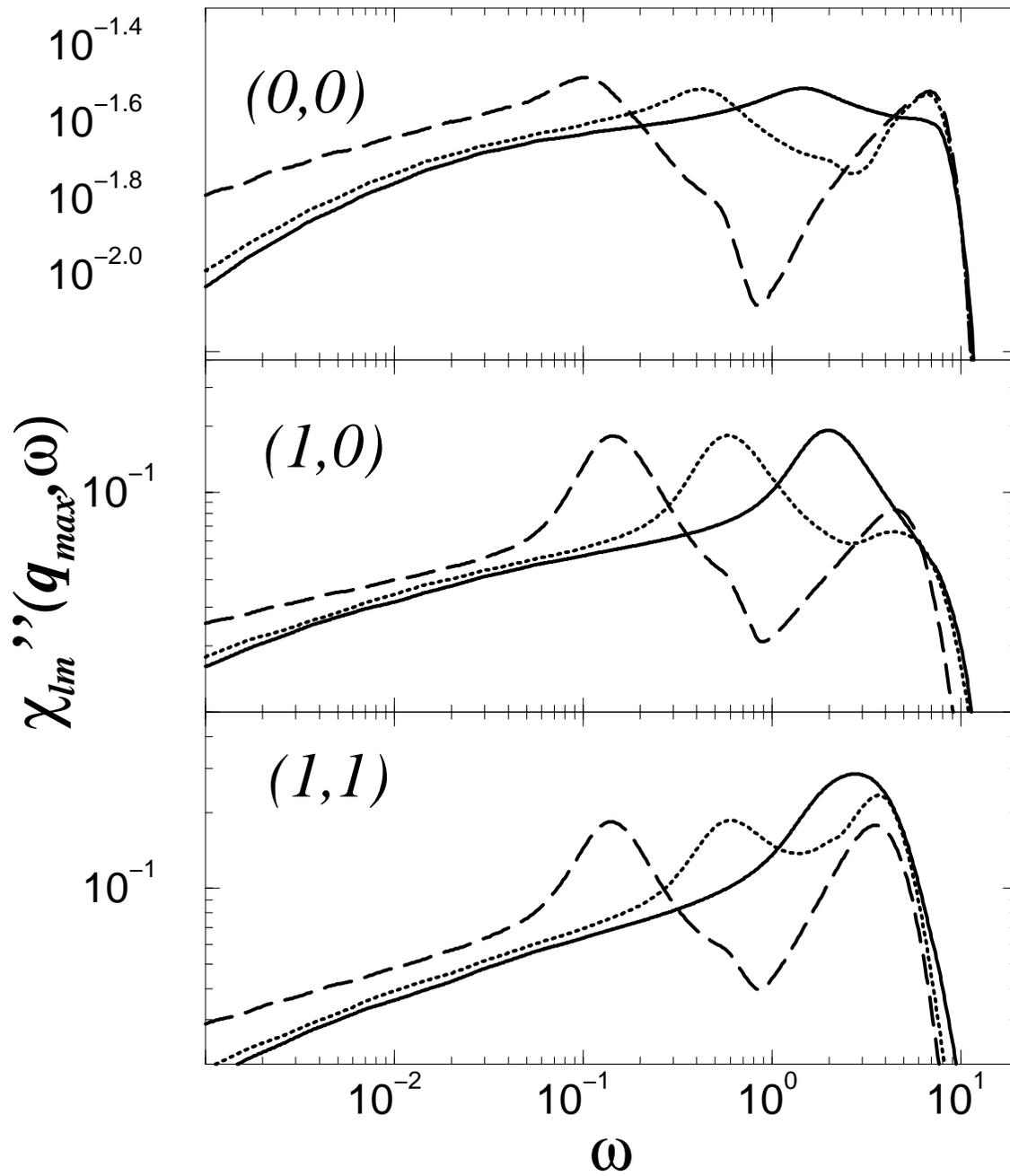


Abbildung 3.29: Isotopeneffekt, demonstriert an $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.381$, $I = I_{real} = 1/10M$, $I = M$ und $I = 10M$

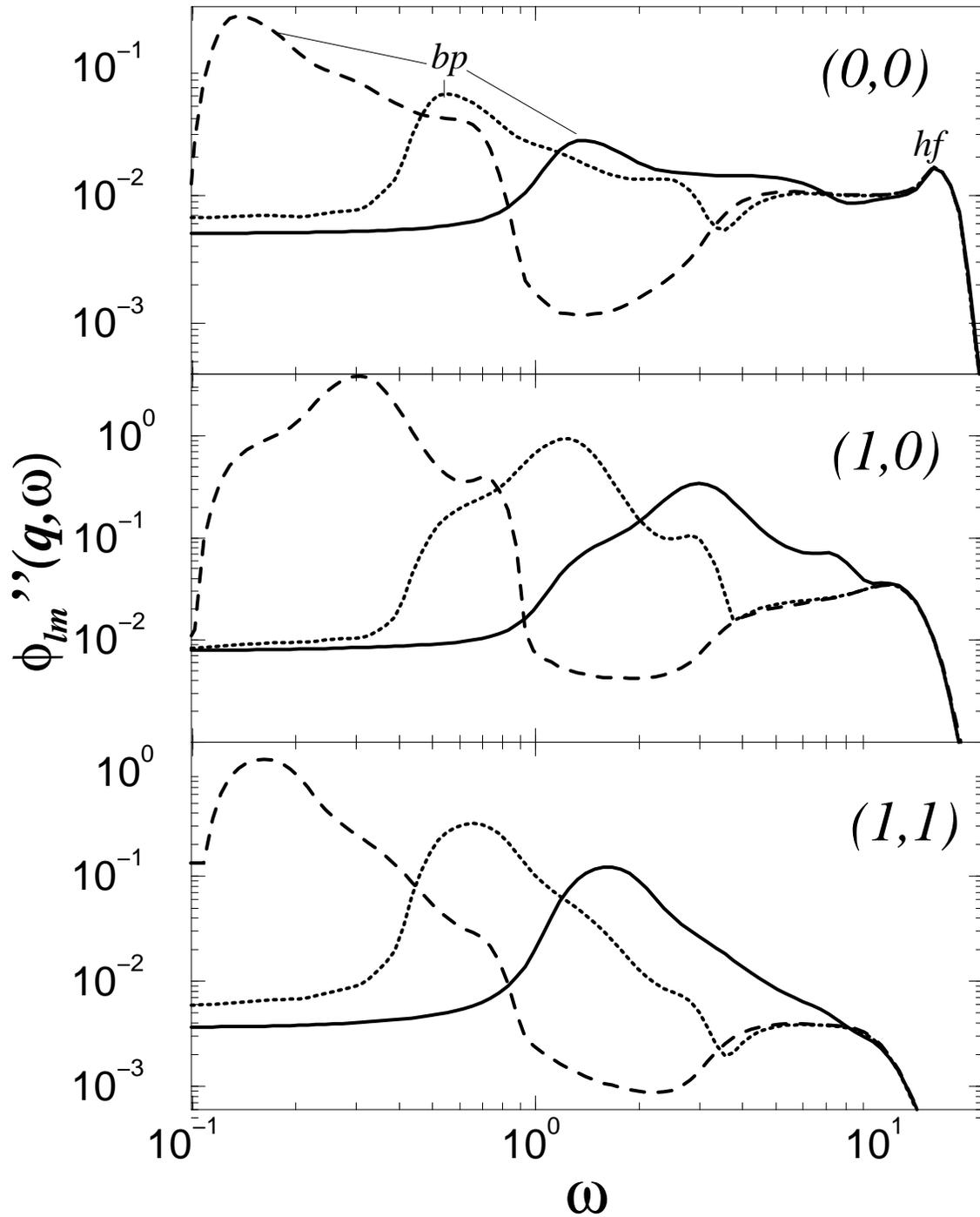


Abbildung 3.30: Isotopeneffekt, demonstriert an $\phi_{lm}''(q \simeq 4.7, \omega)$ $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.53$,
 $I = I_{real} = 1/10M$, $I = M$ und $I = 10M$

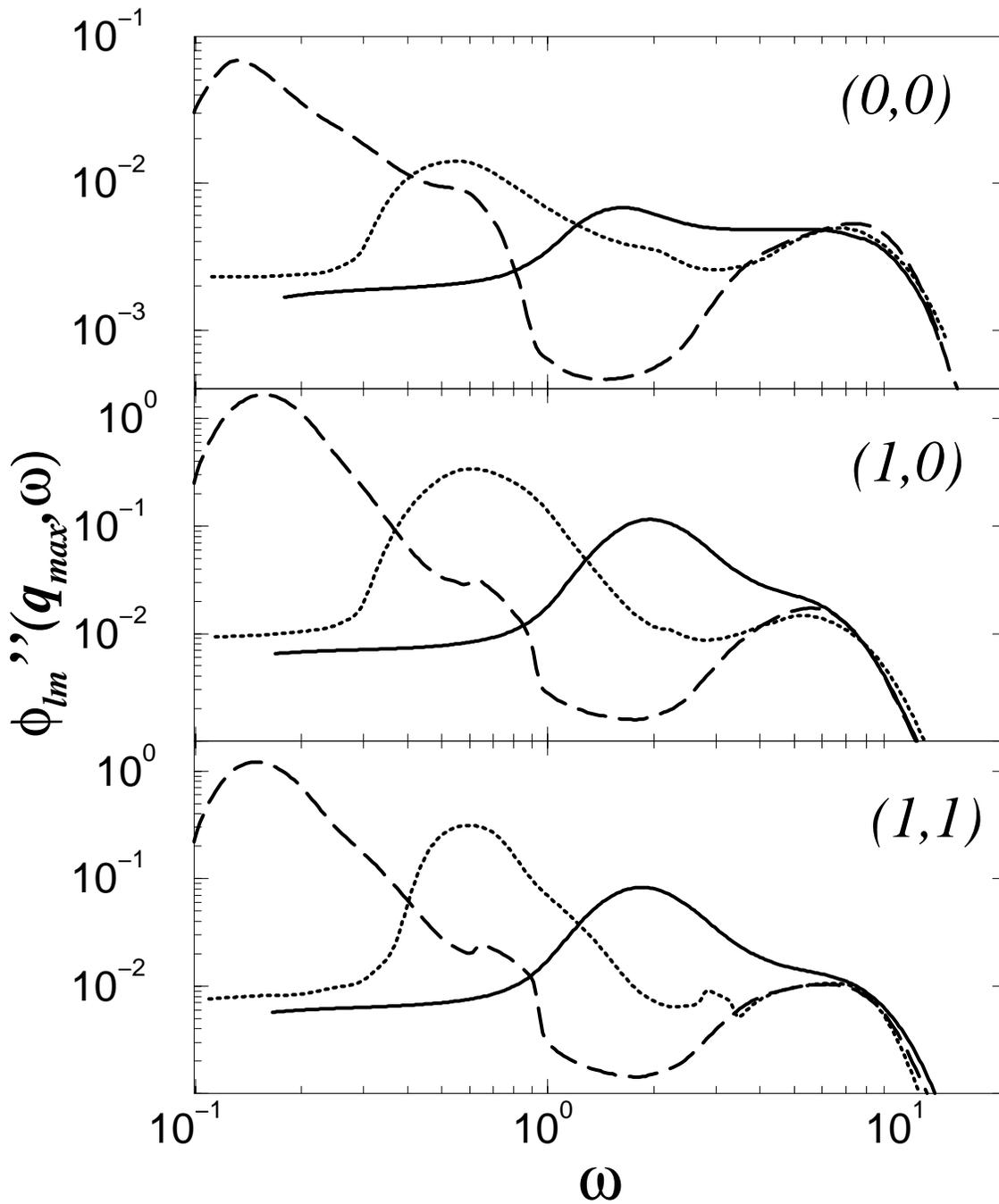


Abbildung 3.31: Isotopeneffekt, demonstriert an $\phi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ $T^* = 0.04$ und $\phi = 0.53$, $I = I_{real} = 1/10M$, $I = M$ und $I = 10M$

der Variation von I nahezu unbeeinflusst:

$$\omega_{hf} = \text{konst.} \quad (3.37)$$

Auch die Betrachtung der gleichen Größen für $q = q_{max}$ ist interessant (siehe Abbildung 3.29 und 3.31). Der bp ist auf jeden Fall eine zusätzliche Anregung zu den akustischen Anregungen. Die Position der Anregung, der wir Ähnlichkeiten mit dem AOP von Götze und Mayr [57] zugesprochen haben, ist ebenfalls nahezu unabhängig vom Wert von I (siehe Abbildung 3.30 und 3.31). Die Form des AOP-ähnlichen Peaks ist, besonders bei großem I , der Form des AOP's in Abbildung 5 in [57] sehr ähnlich. Bei der Wahl von $I = 10$ sind $\Omega_{11}(q \rightarrow 0)$ und $\Omega_{00}(q_{max})$ maximal getrennt. Als Folge entsteht im Bereich zwischen ω_{bp} und ω_{hf} Raum für neue Phänomene. Da deren Intensität sehr gering ist, haben wir untersucht, ob diese durch eine Veränderung der Stützstellungverteilung (Variation von α in Gl. (A.26)) beeinflusst werden. Wir fanden heraus, dass die Variation von α auch auf dieses Phänomen nur geringe quantitative Auswirkungen hat. Wir wollen nicht näher auf diese zusätzlichen Phänomene eingehen. Es sei lediglich noch bemerkt, dass bei der bisherigen Argumentation die Rolle der $lm = 10$ Korrelatoren übergangen wurde. Wir vermuten den Ursprung der zusätzlichen Peaks entweder bei dieser Komponente oder es liegt ein Effekt vor, der besonders tief im Glas auftritt. Wir haben herausgefunden, dass selbst in einem schematischen Modell tief im Glas ein zusätzlicher Peak in diesem Frequenzbereich in $\phi''_{00}(q, \omega)$ und in $\chi''_{00}(q, \omega)$ erscheint (siehe dazu Kapitel 4.1).

Reduzierte dipolare harte Kugeln

Wir haben die Hypothese aufgestellt, dass der bp durch das Einkoppeln einer soften Orientierungsmode in die Bewegungsgleichung eines Korrelators hervorgerufen wird. Für diesen Mechanismus ist es nicht erforderlich, dass die soften Mode selbst am Glasübergang beteiligt ist. Im betrachteten System liegt für $T^* > 0.14$ keine Beteiligung der $l = 1$ Korrelatoren am Glasübergang vor. Den Abbildungen 3.12, 3.13, 3.16 und 3.17 können wir entnehmen, dass der bp bei derart hohen Temperaturen schlecht oder gar nicht zu erkennen ist. Die Ursache hierfür ist sehr wahrscheinlich, dass die Kopplung in $m_{00}(q, t)$ (vgl. Gl. (3.35a)) sehr schwach ist.

Um auch eine starke Kopplung unter Ausschluss der Orientierungskorrelatoren vom Glasübergang untersuchen zu können, setzten wir $m_{1m}(q, t) \equiv 0 \forall m, q, t$. Für die Orientierungskorrelatoren $\phi_{1m}(q, t)$ gilt folglich Gl. (3.28). Um Singularitäten bei den Frequenzen $\omega = \Omega_{1m}(q)$ zu vermeiden, setzten wir bei der Betrachtung des reduzierten Modells $\nu_{1m}^{\alpha\alpha'}(q) = \text{konst} \neq 0, \forall q, m$.

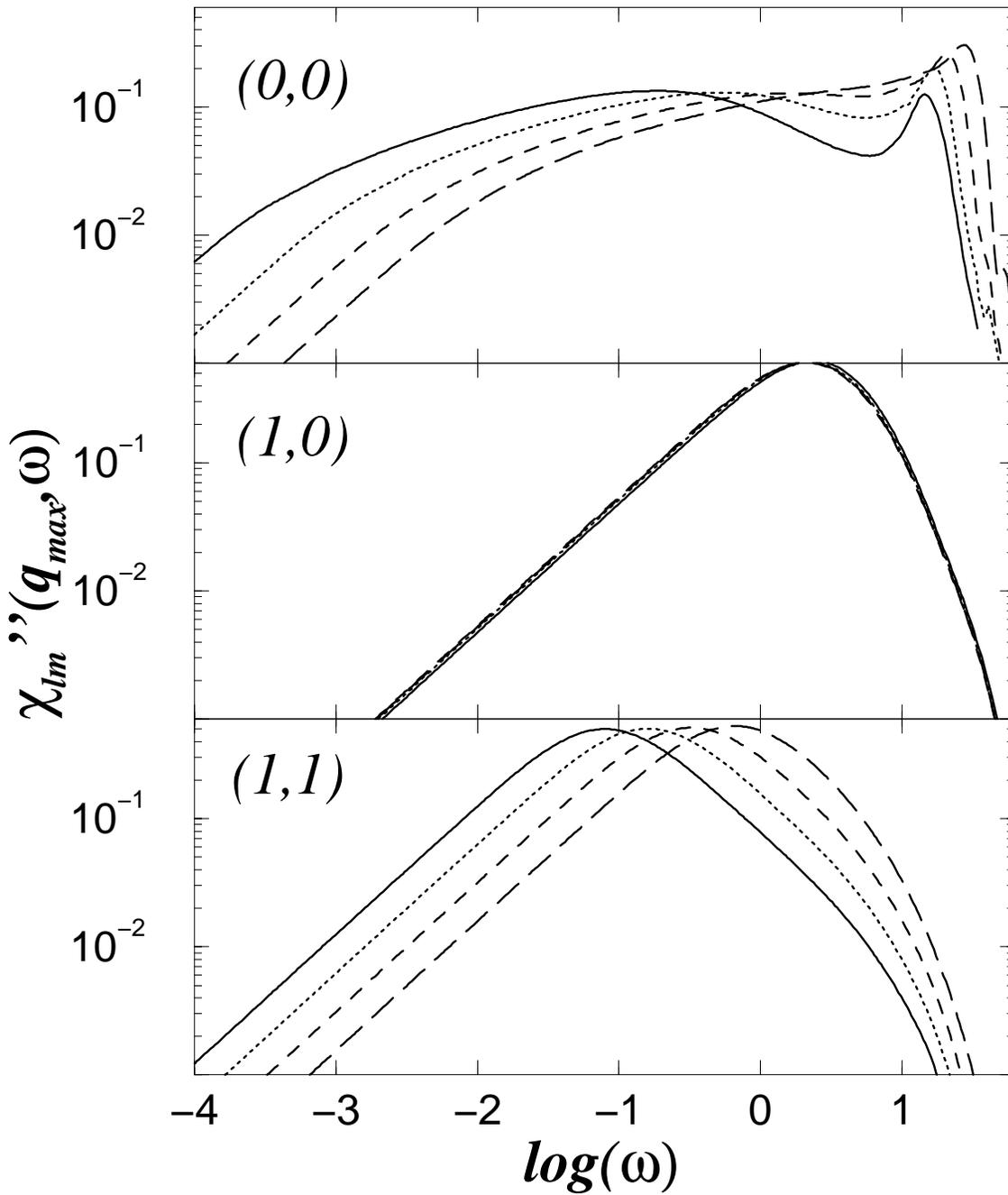


Abbildung 3.32: Spektren $\chi''_{lm}(q_{max}, \omega)$ für das reduzierte System dipolarer harter Kugeln (vgl. Text) für die Packungsdichte $\phi = 0.53$ und die Temperaturen $T^* = 0.04, 0.08, 0.16$ und 0.32

Abbildung 3.32 können wir entnehmen, dass der bp in Spektren des reduzierten Modells nicht nur vorhanden, sondern sogar besonders stark ausgeprägt ist. Diese Tatsache stützt wieder den von uns vorgeschlagenen Mechanismus. Die Oszillation von $\phi_{11}(q_{min}, t)$ mit der niedrigen Frequenz $\Omega_{11}(q_{min})$ ist im reduzierten Modell besonders ausgeprägt, da $\phi_{11}(q_{min}, t)$ nicht, wie im vollständigen System, gezwungen ist, auf ein Plateau der großen Höhe $f_{11}(q_{min})$ zu relaxieren, sondern frei schwingen kann. Folglich ist der mikroskopische Beitrag der soften Mode verglichen mit dem Fall der in den Abbildungen 3.10, 3.11 und 3.14, 3.15 vorliegt, wesentlich größer. Dies wirkt sich direkt auf die Intensität des bp aus. Die Position des bp verschiebt sich wie die Position des einzigen Peaks in $\chi''_{11}(q, \omega)$ bei senken der Temperatur zu niedrigeren Frequenzen. Letztere Verschiebung kann nur am Anstieg von $S_{11}(q \rightarrow 0)$ bei Erniedrigung von T^* liegen.

Zusammenfassung der Dynamik des DHS-Systems

Im vorliegenden Abschnitt wollen wir die dargestellten, numerisch erhaltenen Resultate zusammenfassen. Die Resultate bezüglich des bp wollen wir erst im Kapitel 6 in den gesamtphysikalischen Zusammenhang stellen.

Die Modenkopplungsgleichungen (3.9) und (3.22) sind für das System dipolarer harter Kugeln bei vielen Werten der Kontrollparameter gelöst worden. Weiterhin wurden Parameter, wie das Trägheitsmoment und die Stärke der Gedächtniskerne $m_{1m}(q, t)$, manipuliert. Die Ergebnisse wurden in Form von Abbildungen unterschiedlicher Observablen ($\phi_{lm}(q, t)$, $\phi''_{lm}(q, \omega)$ und $\chi''_{lm}(q, \omega)$ mit unterschiedlicher Skalierung (linear oder logarithmisch) präsentiert. Durch das Dipolmoment μ erhält das System einen molekularen Charakter. An dem Ansteigen von $S_{11}(q_{min})$ bei Erhöhung des Dipolmoments erkennen wir, dass sich in der komprimierten Flüssigkeit als Folge der Dipolwechselwirkung ferroelektrisch geordnete Regionen bilden¹⁰. Die Größe dieser Regionen und die Frequenz der Moleküllibrationen hängt von der Stärke des Dipolmoments ab. Bisherige MMCT-Berechnungen hatten ergeben, dass die kritische Packungsdichte durch den Einfluss der Orientierungsfreiheitsgrade gesenkt wird, wenn das Dipolmoment größer wird (vgl. Abschnitt 3.2). Das Ansteigen von $S_{11}(q \rightarrow 0)$ hat folgende zwei Auswirkungen: Erstens werden die Schwingungen der ODOF langsamer. Zweitens wächst die Bedeutung der ODOF in den Modenkopplungskernen. Als Folge werden die langsamen Librationen in die Bewegungsgleichungen aller Korrelationsfunktionen mit zunehmender Kopplungsstärke eingekoppelt, wenn

¹⁰Bei Systemen mit kurzreichweitischer Wechselwirkung gilt, dass $S_{lm}(q \rightarrow 0)$ für ein bestimmtes l für alle m gleich ist. Im DHS-System liegt Dipol-, also eine langreichweitige Wechselwirkung vor. Daher ist $S_{10}(q \rightarrow 0) \neq S_{11}(q \rightarrow 0)$. Die dielektrische Funktion $\epsilon''(q, \omega)$ ist durch $\chi''_{11}(q, \omega)$ gegeben.

die Temperatur sinkt.

Aus den Abbildungen der vorherigen Unterabschnitte werden folgende Erkenntnisse über die Dynamik des Systems dipolarer harter Kugeln gewonnen:

Generelle Erkenntnisse:

- Für molekulare Flüssigkeiten liefern die MCT-Gleichungen ähnliches Verhalten unterschiedlicher, am Glasübergang beteiligter Korrelatoren bezüglich der β - und der α -Relaxation. Ob das Verhalten universell ist wurde nicht untersucht.
- Bei Temperaturen, bei denen die ODOF gerade nicht mehr gleichzeitig mit den TDOF einfrieren, haben die ODOF einen größeren Abstand zum Glasübergang als die TDOF. Als Folge liegt der α -Peak in den Spektren der ODOF bei höheren Frequenzen als in den Spektren der TDOF.
- Der Typ A-Übergang der ODOF bei vergleichsweise hohen Temperaturen hat kaum Auswirkungen auf das Verhalten des Schwerpunktkorrelators. Die Niederfrequente Flanke der $l = 1$ -Suszeptibilitätsspektren hat bei Kontrollparametern in der Nähe des Typ A-Übergangs etwa eine Steigung von $\chi''(q, \omega) \propto \omega^{\frac{1}{2}}$ (siehe Abb. 3.15 und 3.16).
- Der mikroskopische Bereich der Spektren ist bei molekularen Flüssigkeiten i.a. reichhaltiger als bei einfachen Flüssigkeiten.

Die Erkenntnisse bezüglich des bp:

- In den Spektren der Dichte-Dichte Korrelationsfunktion $\phi''_{00}(q, \omega)$ und deren Suszeptibilität $\chi''_{00}(q, \omega)$ ist bei tiefen Temperaturen T^* tief im Glas ein Peak zu erkennen. Dieser liegt etwa eine Dekade unterhalb der hf-Peaks. In den Spektren der Suszeptibilität setzt sich dieser Peak als Buckel bis weit in die Flüssigkeit fort. Er erhielt daher den Namen Buckel-Peak (bp).
- Die Position des bp ist q -unabhängig.
- Die Abhängigkeit der Position ω_{bp} und der Intensität h_{bp} des bp von den Kontrollparametern T^* und ϕ ist in Abbildung 3.33 dargestellt. ω_{bp} hat bei $0.1 < T^* < 0.15$ ein Minimum. Bei Zunahme der Packungsdichte verschiebt sich ω_{bp} bei $\phi > 0.38$ zu höheren Frequenzen. Die Position des bp ist sowie das qualitative Verhalten von h_{bp} bei Variation von T ist q -unabhängig. Es zeigt für alle q qualitativ das in Abbildung 3.33a dargestellte Bild. Bei niedriger Temperatur steigt die Intensität des bp annähernd linear mit T^*

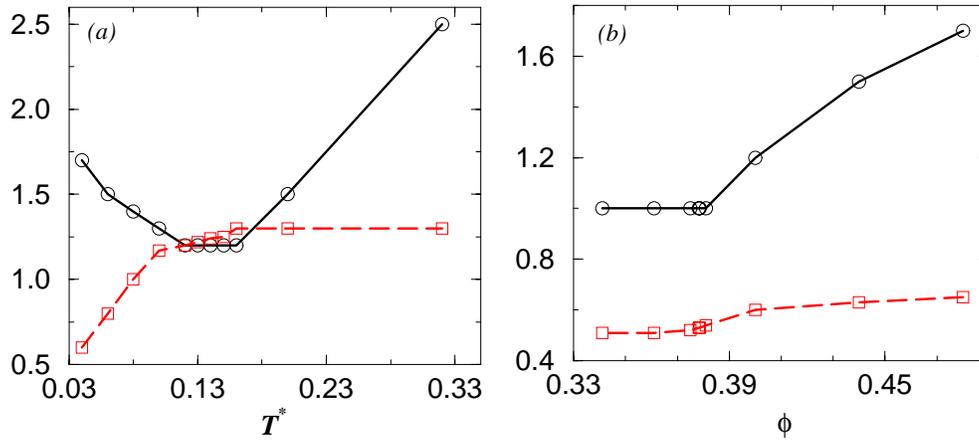


Abbildung 3.33: Abhängigkeit der Position ω_{bp} (\circ) und der Intensität h_{bp} (\square) des bp von a: Temperatur (gewonnen aus Pfad D) und b: Packungsdichte (gewonnen aus Pfad A, jeweils an $q = q_D$)

an. Der Wert von ω_{bp} steigt bei Zunahme der Packungsdichte, wobei der Anstieg deutlicher ist, wenn das System sich in der Glasphase befindet (siehe Abb. 3.33b). Wie sich h_{bp} in Abhängigkeit von der Packungsdichte verhält, hängt in diesem System vom betrachteten q -Wert ab. Für $q \leq q_{max}$ steigt die Intensität (wie in Abb. 3.33b dargestellt) mit steigendem ϕ , während sie sich für $q > q_{max}$ umgekehrt verhält.

- Die Beobachtung, dass der bp in $\phi''_{00}(q, \omega)$ nur tief im Glas zu sehen ist, bei Annäherung an den Glasübergang jedoch verschwindet, lässt uns schließen, dass tief im Glas eine oszillatorische Anregung vorliegt, während die gleiche Anregung am Glasübergang relaxatorischen Charakter hat.
- Die Position des bp verschiebt sich bei Variation des Trägheitsmoments I gemäß $\omega_{bp} \propto 1/\sqrt{I}$. Dieser Effekt wurde Isotopeneffekt genannt.
- Das Auftreten des bp in den Spektren ist auf folgenden Mechanismus zurückzuführen:

Wegen der Tendenz der DHS zu ferroelektrischer Ordnung existiert in einem statischen Strukturfaktor der Dipole ($S_{11}(q)$) ein Peak bei $q \rightarrow 0$. Diese Tatsache bedeutet, dass auf mesoskopischer Längenskala ferroelektrische Ordnung vorliegt. Als Folge erhalten die $lm = 11$ - $q \rightarrow 0$ -Moden eine große Amplitude. Zusätzlich wird die mikroskopische Frequenz, $\Omega_{11}(q \rightarrow 0) \propto 1/\sqrt{S_{11}(q \rightarrow 0)}$, dieser Moden soft. In der unterkühlten Flüssigkeit koppeln durch Modenkopplungseffekte diese Moden an alle

übrigen Moden. Die Ursache für den bp in DHS ist folglich die Streuung nichtlokalisierter longitudinaler akustischer Moden an lokalisierten (nicht propagierenden) Dipolmoden.

3.3.2 Das System harter Rotationsellipsoide: Dynamik

Auch im vorliegenden Abschnitt werden, wie im Abschnitt 3.3.1 über die Dynamik des DHS-Systems, die MMCT-Gleichungen für ein System gelöst. Wir betrachten im vorliegenden Abschnitt das System harter Rotationsellipsoide (HE). Als Ergebnisse der numerischen Rechnungen werden Abbildungen präsentiert. Das Einbetten der Resultate in den gesamtphysikalischen Zusammenhang folgt im Kapitel 6.

HE bilden eine Flüssigkeit mit wesentlich anderen Eigenschaften, als das DHS-System. Die Wechselwirkung der betrachteten Ellipsoide ist ausschließlich hart und daher kurzreichweitig. Die statische Struktur der HE ist typischer für molekulare Flüssigkeiten, als die der DHS in sphärischer Molekularfeldapproximation, obwohl auch Ellipsoide eigentlich keine Moleküle sind. Dies ist der Fall, da das System der HE zahlreiche Eigenschaften mit vielen molekularen Flüssigkeiten gemeinsam hat. Bereits bei der Besprechung der Statik dieses Systems wurde erwähnt, dass z.B. ein Lennard-Jones-System, bestehend aus Hantelmolekülen, eine nahezu identische statische Struktur wie die HE aufweisen kann. Bei diesem Vergleich ist selbstverständlich darauf zu achten, dass die Maße der Hanteln mit denen der Ellipsoide vergleichbar sind [88]. Die statischen Strukturparameter $S_{lm}(q)$ des HE-Systems können aus Simulationen oder wieder aus Integraltheorien gewonnen werden. Von Vorteil ist, dass HE aufgrund der kurzreichweitigen Wechselwirkung leichter zu simulieren sind als DHS. Es ist dagegen ein Nachteil, dass für die $S_{lm}(q)$ dieses Systems kein analytischer Ausdruck existiert. Folglich müssen z.B. die Perkus-Yevick-Gleichungen für jeden Wert der Kontrollparameter erneut iterativ gelöst werden um $S_{lm}(q)$ zu berechnen.

Insgesamt ist im System der HE wesentlich mehr Aufwand notwendig, um $S_{lm}(q)$ zu erhalten, als dies bei den DHS der Fall war. Auch diese Tatsache schränkte unsere Möglichkeiten, das System zu untersuchen, stark ein.

- Es war schwierig, die Glasübergangslinie mit der nötigen Präzision zu bestimmen, die es ermöglicht, die Separation vom Übergang möglichst klein wählen zu können. Als Folge ist in keiner der nun folgenden Abbildungen das kritische Gesetz über mehr als zwei Dekaden ausgebildet. Der Quotient aus der maximalen α -Relaxationszeit τ_{α}^{max} und der mikroskopischen Zeit $\tau_{hf} \approx 1/\Omega_{000}(q \simeq 4.2)$ ist kleiner als das bei anderen MCT-Berechnungen,

wie zum Beispiel bei dem HS-System und bei schematischen Modellen. Im Folgenden steht jedoch die Kurzzeitdynamik im Vordergrund, da wir besonders aufgrund unserer Erfahrung mit den DHS die interessantesten Phänomene in diesem Bereich vermuten. Auf die genaue Bestimmung der Glasübergangslinien wurde wenig Wert gelegt.

- Wie wir schon bemerkten, wird die Entwicklung nach den Kugelfunktionen $Y_{lm}(\Omega_n)$ bei $l_{co} = 2$ als weitere Approximation abgebrochen. Ein Vergleich mit Resultaten, die bei einem Wert von $l_{co} = 4$ entstehen würden, konnte nicht durchgeführt werden. Die Vertizes $v_{l_1 l_2}^\alpha(q, q_1, q_2; m, m_1, m_2)$ (siehe Gleichung 3.26) benötigten bei $l_{co} = 4$ fast ein Gigabyte Arbeitsspeicher. Daher müsste zur Bewältigung dieser Aufgabe auf größere Computerressourcen zugegriffen, bzw. noch einige Computergenerationen abgewartet werden.
- Da der Kontrollparameter N_t der Dezimierungstechnik $N_t = 100$ gewählt wurde (siehe Anhang A.1), sind Kurven der Suszeptibilitätsspektren in doppelt logarithmischer Darstellungen noch „wackeliger“ als beim DHS-System. Als Folge mussten wieder die Spektren geglättet werden. Obwohl N_t sehr klein gewählt wurde, waren zur Berechnung der sechs Kurven des HE-Systems ($x_0 = 1.1, 1.2, \dots, 1.5, 1.8$) aus Abbildung 3.34 mehrere Monate Rechenzeit notwendig. Bei der Wahl gleicher technischer Parameter ($N_t = 100$ und $N_q = 30$, PII-Prozessor mit 400 MHz) kann im Vergleich dazu in bedeutend kürzerer Zeit ($\frac{1}{4}$ Stunde) die siebte Kurve aus Abbildung 3.34, 000 berechnet werden. Dazu müssen lediglich die MCT-Gleichungen für einfache Flüssigkeiten gelöst werden (siehe Abbildung 3.34). Der Bedarf an Rechenzeit für HE-Systeme tief im Glas, wo der Fokus auf der Kurzzeitdynamik liegt, ist übrigens wesentlich geringer. Er liegt bei etwa zwei Tagen pro (x_0, ϕ) -Paar, bei gleichen Randbedingungen wie oben.
- Es wurde nur die Hälfte des Kontrollparameterraumes mit $x_0 > 1$ untersucht.
- Die am Glasübergang nicht beteiligten $l = 1$ Größen wurden nicht berechnet.
- Bezüglich der strukturellen Relaxation bietet das HE-System die Möglichkeit, im Vergleich zu einfachen Flüssigkeiten neue Phänomene zu untersuchen. Im Phasendiagramm (Abbildung 3.7) treten zwei sich berührende Typ B-Übergangslinien auf¹¹. Besonders interessant ist die Dynamik des

¹¹Möglicherweise kreuzen sich die Linien, jedoch sind aufgrund des Auftretens einer nematischen Phase bei großem Aspektverhältnis, keine statischen Strukturfaktoren jenseits der gestrichelten Linie erhältlich.

Systems an Kontrollparametern in unmittelbarer Nähe zum Berührungspunkt. Konkret erwarten wir zwei α -Relaxationen, wenn wir uns im Phasendiagramm knapp unterhalb des Berührungspunktes befinden. Um derartige Phänomene untersuchen zu können, müsste erstens die Lage des Berührungspunktes sehr genau bekannt sein und zweitens müssten die MMCT-Gleichungen über extrem viele Dekaden gelöst werden. Beides war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Wir werden jedoch im Abschnitt 4.2 ein schematisches Modell für das HE-System formulieren und exemplarisch eine Untersuchung an diesem Modell durchführen.

Alle diese Einschränkungen ordentlich zu beheben, wäre sicherlich lohnenswert, würde jedoch erheblichen Zeitaufwand erfordern. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit müssen wir diese Einschränkungen daher akzeptieren. Das System der HE konnte also hauptsächlich wegen technischer Probleme nicht vollständig untersucht werden.

Im System der HE sind die Strukturfaktoren nicht diagonal in l, l' , wie das bei den DHS der Fall war (d.h. bei einem Cut-off Wert von $l_{co} = 2$ nur für $m = 0$, $l, l' \in [0, 2]$, vergleiche Abbildung 3.5). Dies wirkt sich auf die Kurzzeitdynamik des Systems aus. Der Schwerpunkt unserer Untersuchungen wird jedoch wieder der bp sein, welcher auch in den Spektren dieses Systems auftritt. Eine zentrale Frage ist, wie sich der bp bezüglich der Variation des Aspektverhältnisses x_0 und der Dichte ϕ verhält. Wir haben die MMCT-Gleichungen an den in Abbildung 3.7 gekennzeichneten Stellen des Kontrollparameterraumes numerisch gelöst. Das HE-System ist ein athermisches System die Temperatur legt daher lediglich die Zeitskala fest. Bei allen Rechnungen wurde $T = 1$ gesetzt, auch in der Simulation.

Bezüglich der q -Abhängigkeit der Resultate wurde bei den HE die gleiche Strategie wie bei den DHS gewählt. Der Fokus ist wieder auf die Werte $q = q_D \simeq 4.2, q_{max} \simeq 6.5$ und $q_{min} \simeq 1.0$ gerichtet.

Korrelationsfunktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$

Die numerische Lösung der Gleichungen (3.9) und (3.22) führt im HE-System auf die Korrelationsfunktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$ im Zeitraum, mit $ll'm = 000, 200, 220, 221, 222$.

Für die Modenkopplungskerne im HE-System gilt nicht, wie im DHS-System, Gl. (3.35) sondern Gl. (3.38)

$$\begin{aligned}
 m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t) &\leftrightarrow \phi_{000}(q_1, t)\phi_{000}(q_2, t)\delta_{ll'} & (3.38) \\
 \text{und} &\phi_{22m_1}(q_1, t)\phi_{22m_2}(q_2, t) \text{ und } \phi_{22m_1}(q_1, t)\phi_{200}(q_2, t) \\
 \text{und} &\phi_{000}(q_1, t)\phi_{200}(q_2, t) \quad \text{und } \phi_{000}(q_1, t)\phi_{22m_2}(q_2, t),
 \end{aligned}$$

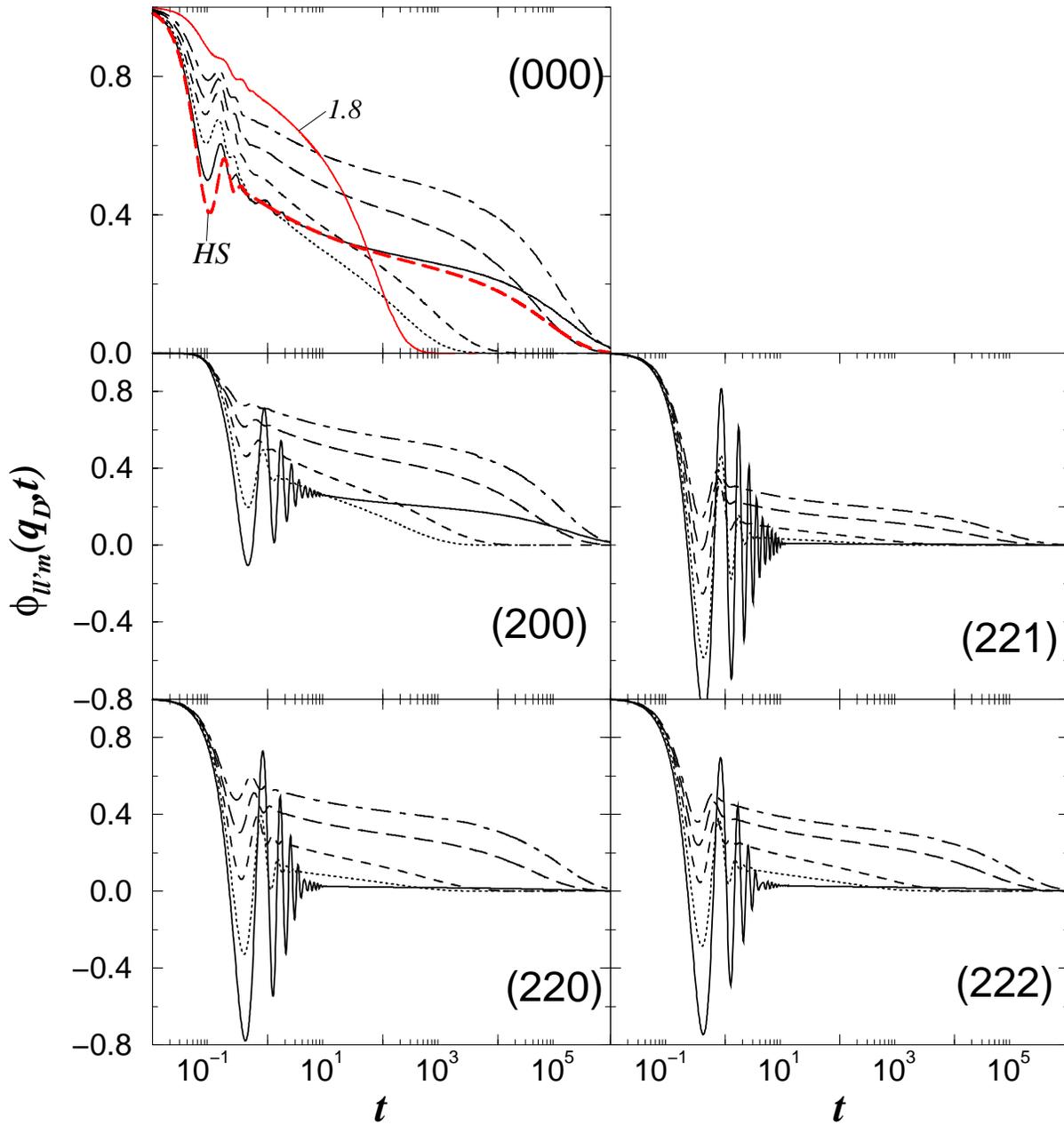


Abbildung 3.34: Verallgemeinerte Dichte-Dichte Korrelationsfunktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$ an $q = q_D$ und $(ll'm)$ wie in den Abbildungen angegeben, des Systems harter Ellipsoide, mit $x_0, \phi \in [1.0, 0.5184, (graue\ gestrichelte\ Linie\ (HS,\ nur\ 000)); 1.1, 0.54, (durchgezogene\ Linie); 1.2, 0.55, (gepunktete\ Linie); 1.3, 0.56, (kurz\ gestrichelte\ Linie); 1.4, 0.57, (lang\ gestrichelte\ Linie); 1.5, 0.5725, (Kettenlinie); 1.8, 0.574, (graue\ Linie\ (nur\ 000))}$. Die statischen Struktur-faktoren des HE-Systems mit $x_0 = 1.8$ stammen *immer* aus einer MD-Simulation, die *aller* anderen Systeme aus der PY-Theorie

$l, l' \in \{0, 2\}$, $m, m_1, m_2 \leq l$. Aus diesem Schema folgt, dass im System der HE *alle* betrachteten Korrelatoren *gleichzeitig* in einem Typ B-Übergang einfrieren. Bei kleinen Werten von $|x_0 - 1|$ sind allerdings die Modenkopplungskerne für $l \neq 0$ derart klein, dass die Ellipsoide auf kurzen Zeitskalen beinahe frei oszillieren können (siehe Abbildung 3.34). Das Plateau liegt für die Orientierungskorrelatoren $\phi_{22m}(q, t)$ bei kleinem Wert von $|x_0 - 1|$ sehr niedrig. Erst bei $x_0 \geq 1.4$ liegen die Nichtergodizitätsparameter (NEP) der Orientierung ($f_{22m}(q)$) auf dem Niveau des NEP der Translation ($f_{000}(q)$), vergleiche Abbildungen 3.6 und 3.34. In Abbildung 3.34 sind die Kontrollparameter derart gewählt, dass sich das System in allen Fällen in der flüssigen Phase befindet und die Nähe zum Glasübergang möglichst gering ist. Die α -Relaxationszeit schwankt leider erheblich, was den direkten Vergleich der Resultate erschwert. Das Aspektverhältnis x_0 wurde mit $x_0 \in \{1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5\}$, in $(ll'm) = (000)$ auch $x_0 \in \{1.0, 1.8\}$, stark variiert. Bei $x_0 = 1.0$ sind die harten Ellipsoide harte Kugeln. Für harte Kugeln haben wir keine Orientierungskorrelationsfunktionen definiert. Für $x_0 = 1.8$ stammen die statischen Strukturfaktoren *immer* aus einer MD-Simulation und nicht aus der PY-Theorie, wie bei *allen* anderen Systemen.

Abbildung 3.34 macht deutlich, dass bei $q = q_D$ der Wert der kritischen NEP $f_{22m}^c(q_D)$ mit zunehmenden Aspektverhältniss zunimmt.

Mit Ausnahme der Plateauhöhe, bzw. dem Wert des kritischen NEP, lassen sich die Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten besser an den Spektren der Korrelationsfunktionen, bzw. derer Suszeptibilitäten, erkennen als an den zeitabhängigen Funktionen. Daher werden wir im Folgenden frequenzabhängige Größen betrachten. Für die Kurven in den folgenden Abbildungen wird, wenn es sinnvoll ist, wieder die Notation gewählt, dass die Linien, bei denen das System flüssig ist, grau und gestrichelt dargestellt sind, während die Linien für glasartige Systeme schwarz und durchgezogen dargestellt sind. Die kritischen Linien, bzw. die Linien für die Kontrollparameter, die den kritischen am nächsten sind, sind schwarz und gestrichelt.

Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$

In den Abbildungen 3.35 bis 3.42 sind Spektren der Suszeptibilität $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ des Systems harter Ellipsoide dargestellt.

Wir werden zuerst die Abhängigkeit der Spektren vom Aspektverhältnis x_0 untersuchen. Wir wählen als Packungsdichte, wie schon in Abbildung 3.34, diejenige, die der kritischen Packungsdichte am nächsten ist, wobei sich alle Systeme in der flüssigen Phase befinden sollen. Wir können Abbildung 3.35 entnehmen, dass generell in allen Spektren $\chi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ drei Peaks auftreten. Bei extrem niedrigen Frequenzen befindet sich der α -Peak. Aufgrund der unter-

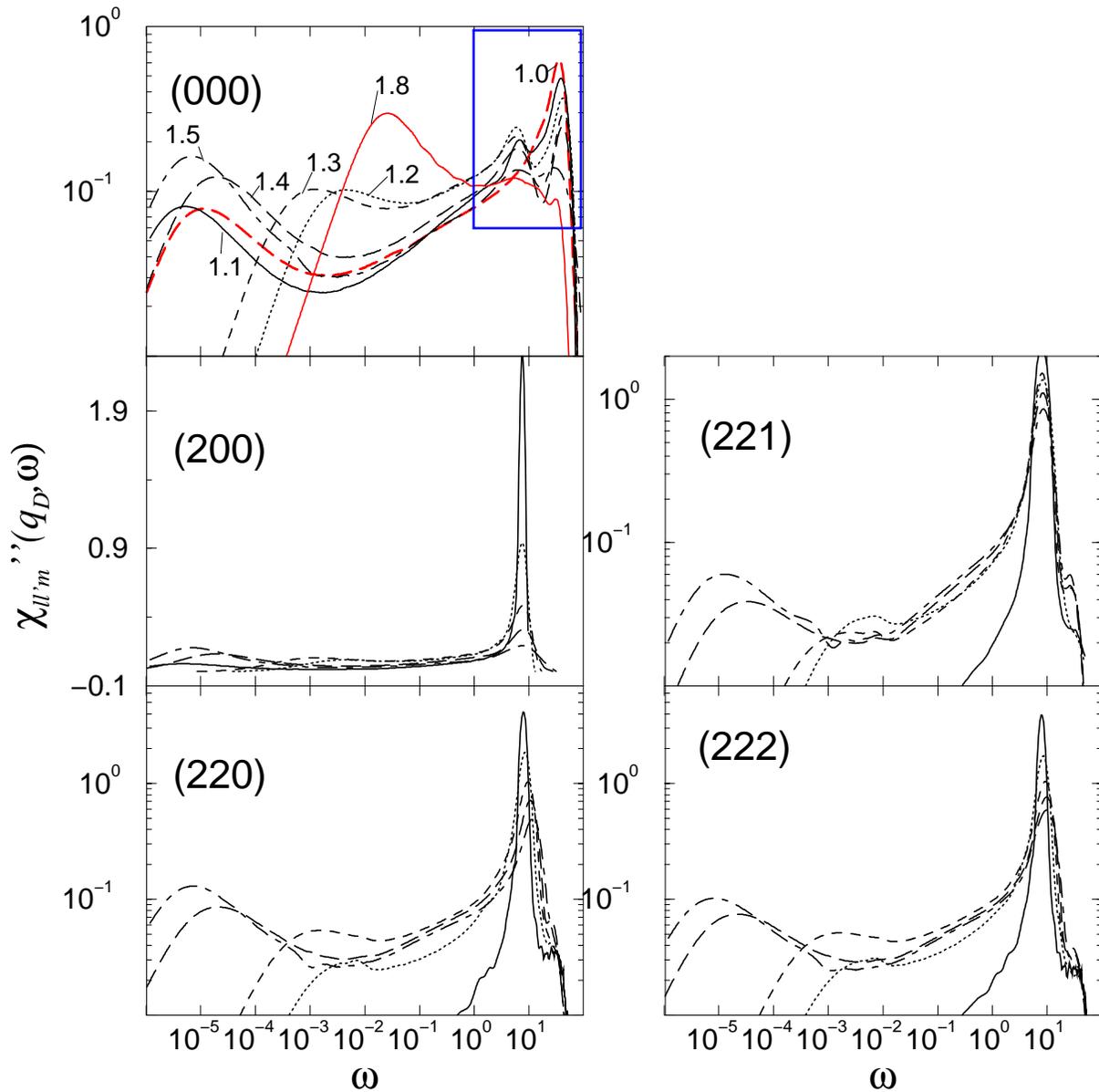


Abbildung 3.35: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ an $q = q_D$ und $(ll'm)$ wie in den Abbildungen angegeben ($ll'm = 200$ lineare y-Skala, sonst doppelt logarithmisch), des Systems harter Ellipsoide, mit $x_0, \phi \in \{1.1, 0.54, (\text{durchgezogene Linie}); 1.2, 0.55, (\text{gepunktete Linie}); 1.3, 0.56, (\text{kurz gestrichelte Linie}); 1.4, 0.57, (\text{lang gestrichelte Linie}); 1.5, 0.5725, (\text{Kettenlinie})\}$ bei 000 auch $\{1.0, 0.5184, (\text{graue gestrichelte Linie (HS)}); 1.8, 0.56 (\text{graue Linie})\}$. Der in (000) eingezeichnete Ausschnitt ist in Abbildung 3.36 vergrößert dargestellt

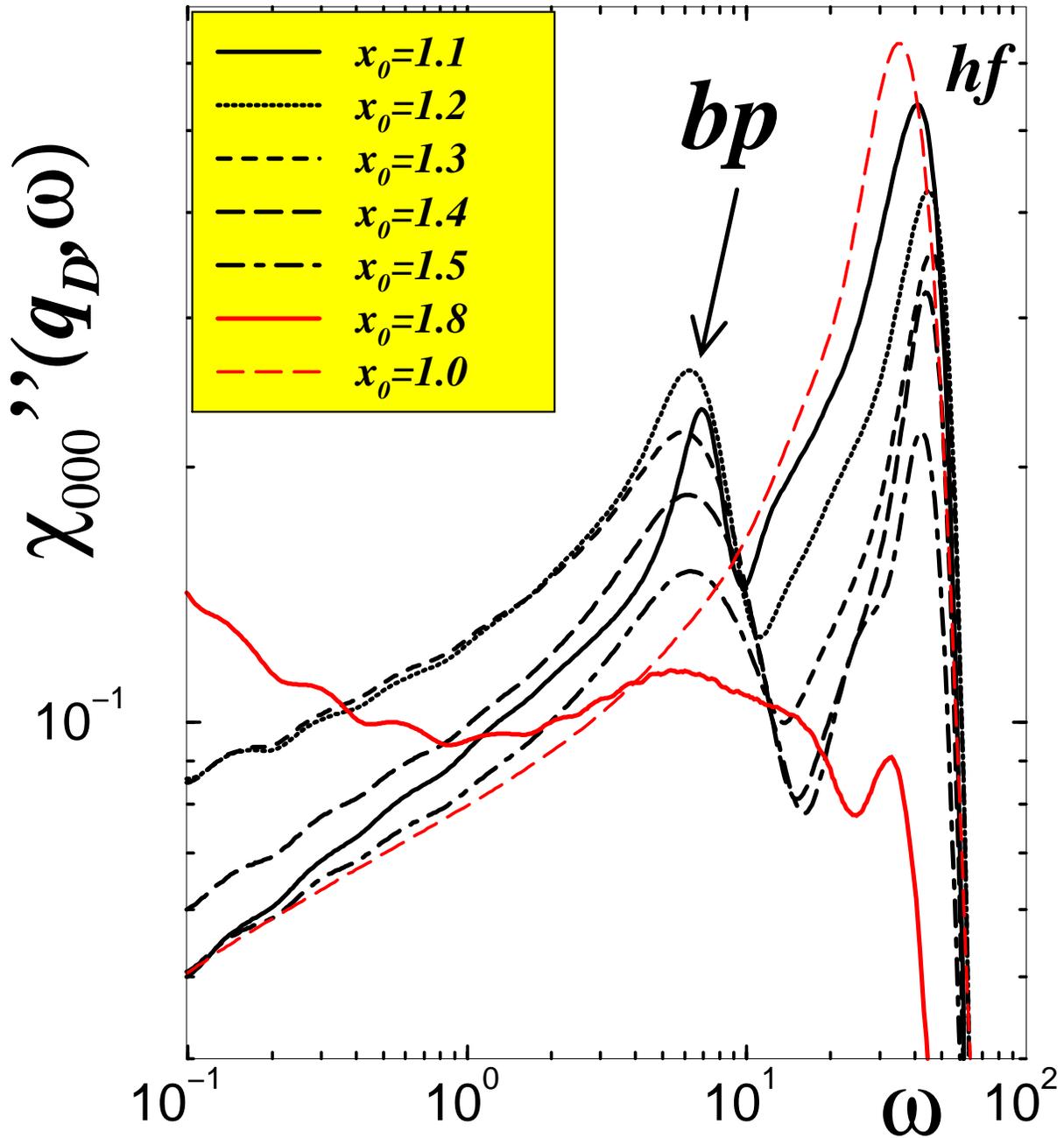


Abbildung 3.36: Ausschnitt aus den Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{000}(q, \omega)$ an $q = q_D$ von Abbildung 3.35 $x_0, \phi \in \{1.1, 0.54, (\text{durchgezogene Linie}); 1.2, 0.55, (\text{gepunktete Linie}); 1.3, 0.56, (\text{kurz gestrichelte Linie}); 1.4, 0.57, (\text{lang gestrichelte Linie}); 1.5, 0.5725, (\text{Kettenlinie}); 1.0, 0.5184, (\text{graue gestrichelte Linie (HS)}); 1.8, 0.574 (\text{graue Linie})\}$

schiedlichen Separation der Kontrollparameter von der Phasengrenze variiert die Position der α -Peaks bei unterschiedlichem x_0 erheblich. Für die Intensität der α -Peaks gilt: je größer x_0 , desto höher ist die Intensität. Vor allem in den $l' = 22$ -Spektren ist bei kleinen Werten von x_0 die Intensität der α -Peaks sehr gering. Dies führt dazu, dass der α -Peak der $l' = 22$ -Spektren zu $x_0 = 1.1$ nicht im dargestellten Bereich ist (vgl. die $l'm = 220$ - und 222 -Teile der Abbildung 3.35). Außerdem erhielten wir bei derart geringen Intensitäten numerische Generell tritt in $\chi''_{l'm}(q, \omega)$ der α -Peak mit $l'm$ -unabhängiger Position auf, sofern wir ihn sehen können. Auch das β -Minimum hat bei allen x_0 für alle $l'm$ die gewohnte Form. An der linken und an der rechten Flanke werden die Potenzgesetze, v-Schweidler-Gesetz (2.30) und kritisches Gesetz (2.29), angedeutet. Wegen der relativ geringen Zeitskalentrennung von maximal fünf Dekaden zwischen dem α -Peak und den mikroskopischen Peaks sind die Gesetze nicht voll ausgeprägt. Es fällt daher schwer, die Exponenten abzulesen. Um eine Tendenz feststellen zu können, dass z.B. b umso größer wird, desto größer x_0 ist, reicht die Qualität unserer Daten nicht aus. Wiederum wäre es ohnehin sinnvoller den Exponentenparameter des Systems über die Stabilitätsmatrix zu bestimmen (siehe [150]).

Im mikroskopischen Frequenzbereich sehen wir in allen $\chi''_{l'm}(q_D, \omega)$ zwei Peaks. Auch in diesem Frequenzbereich bereiten die $22m$ -Korrelatoren bei $x_0 \leq 1.2$ Probleme, da sie sehr stark oszillieren (siehe Abbildung 3.34). Es ergeben sich dadurch in $\chi''_{22m}(q_D, \omega)$ bei $\omega \approx 8$ sehr scharfe Peaks. Deren Flanken weisen, numerisch bedingt, Unstetigkeiten auf. Mit Zunahme von x_0 verlieren die Peaks in $\chi''_{2l'm}(q_D, \omega)$ bei $\omega \approx 8$ an Intensität und werden breiter. Rechts neben dem Peak bei $\omega \approx 8$ befindet sich in den $l \neq 0$ -Spektren ein Peak von geringer Intensität. In $\chi''_{000}(q_D, \omega)$ haben wir neben den Spektren zu $x_0 = 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5$ auch ein Spektrum des HS-Systems ($x_0 = 1.0$) und eines zu $x_0 = 1.8$ dargestellt. Die bedeutendsten Beobachtungen konnten wir im mikroskopischen Bereich von $\chi''_{000}(q_D, \omega)$ machen. Wir stellen diesen Bereich daher in Abbildung 3.36 vergrößert dar. Vom Spektrum zu $x_0 = 1$ (gestrichelte graue Linie in den Abbildungen 3.35- 3.38) wissen wir, dass bei der verwendeten Packungsdichte im mikroskopischen Bereich nur ein Peak, der hf-Peak, existiert. Sobald zumindest $x_0 \geq 1.1$ ist, tritt links neben dem hf-Peak an der Stelle $\omega = \omega_{bp} \approx 6$ ein weiterer Peak auf. Dieser Peak teilt wesentliche Eigenschaften mit dem bp im DHS-System. Wir wollen diesen Peak auch in diesem System bp nennen. Wir stellten bereits fest, dass auch in den $l \neq 0$ -Spektren des HE-Systems ein Peak an $\omega \simeq \omega_{bp}$ auftritt. Auch diesen Peak wollen wir im Folgenden als bp bezeichnen. Mit zunehmenden Aspektverhältnis sind im mikroskopischen Bereich von $\chi''_{000}(q_D, \omega)$ drei Entwicklungen auffällig: Erstens

nimmt die absolute Intensität von hf-Peak und bp ab (eine Ausnahme bildet das System zu $x_0 = 1.1$ im Vergleich zu $x_0 = 1.2$ am bp). Die Intensität des bp's relativ zu der Intensität des hf-Peaks nimmt jedoch zu. Drittens wird der bp breiter. Die letzte Beobachtung werden wir am Ende des vorliegenden Kapitels quantitativ darstellen.

Auf linearen Skalen (Abbildungen 3.37 und 3.38) sind einige unserer Beobachtungen besser nachvollziehbar. Z.B. sehen wir deutlich, wie die Intensität aller bp's bei steigendem x_0 abnimmt, wobei der bp breiter wird. Für alle x_0 gilt, dass der hochfrequente Peak bei $q = q_D$ (Abbildung 3.37) an $\omega \approx 40$ und bei $q = q_{max}$ (Abbildung 3.38) an $\omega \approx 20$ liegt. Die Position der hochfrequenten Peaks verschiebt sich bei Variation von x_0 nicht markant.

Am erstaunlichsten ist, dass der bp in allen sechs HE-Spektren $\chi''_{000}(q, \omega)$ der Abbildungen 3.35 bis 3.38 in derartiger Intensität auftritt, dass er sich problemlos vom hf-Peak unterscheiden lässt. Im Gegensatz dazu verschwand im DHS-System bei Erhöhung der Temperatur der bp relativ schnell. Im Abschnitt 3.3.1 wurde ein Mechanismus, der zum bp führt, formuliert. Im HE-System werden die $l = 2$ Moden bei kleinem Wert von q soft, besonders bei großen Werten von x_0 . Diese koppeln über Modenkopplungseffekte in die Bewegungsgleichung aller übrigen Moden. Nach diesem Mechanismus können nach Gleichung (3.38) im HE-System drei Korrelatoren $\phi_{22m}(q_{min}, t)$ zum Entstehen des bp beitragen. Diese Tatsache unterstützt vermutlich, dass der bp im HE-System sozusagen immer auftritt. Eine weitere mögliche Ursache für das Auftreten des bp's bei allen Aspektverhältnissen ist aus den Abbildungen 3.35, 3.37 und 3.38 ersichtlich. Die Intensität des Peaks bei hohen Frequenzen in $\chi''_{22m}(q, \omega)$ ist bei $x_0 = 1.1$ etwa eine Dekade größer als bei $x_0 = 1.5$. Dem Schema aus Gleichung (3.38) können wir entnehmen, dass in $m_{000}^{TT}(q, t)$ diese Intensität quasi quadratisch auftritt. Da die $\phi_{22m}(q_{min}, t)$ über eine Faltung in die Bewegungsgleichungen einkoppeln, geht nirgends tatsächlich $\chi''_{22m}(q_{min}, \omega)^2$ ein. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass bei $x_0 = 1.1$ die Vertizes um ein vielfaches kleiner sein können als bei $x_0 = 1.5$, um einen bp mit etwa gleicher Intensität hervorzurufen. Mit einer ähnlichen Argumentation wurde übrigens die große Intensität des bp im reduzierten DHS-System erklärt.

Wenden wir uns nun den Untersuchungen zur Variation von ϕ zu. In Abbildung 3.39 ist das System mit $x_0 = 1.1$ und ϕ in der flüssigen Phase dargestellt. In den $l \neq 0$ -Suszeptibilitätsspektren sehen wir im Wesentlichen nur den bp an $\omega_{bp} \approx 7$. Dieser ist auch in $\chi''_{000}(q_D, \omega)$ mit nahezu ϕ -unabhängiger Position zu sehen. Er wird allerdings schärfer, wenn ϕ erhöht wird. Die Position des hf-Peaks verschiebt sich dagegen linear mit ϕ zu höheren Frequenzen.

Das System mit $x_0 = 1.5$ haben wir wieder sowohl auf doppelt logarith-

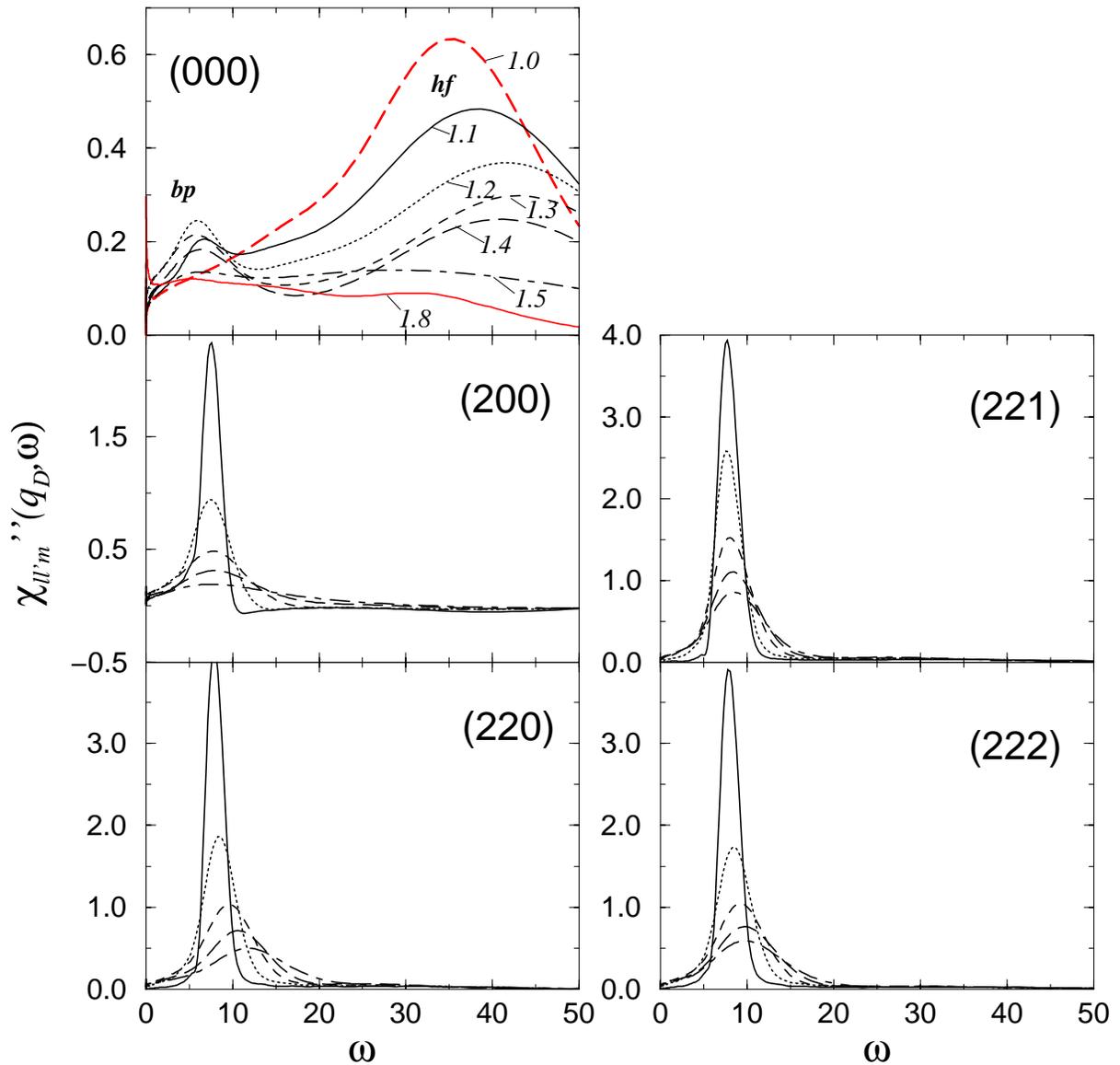


Abbildung 3.37: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ an $q = q_D$ des Systems harter Ellipsoide, mit $x_0, \phi \in \{1.1, 0.54, (\text{durchgezogene Linie}); 1.2, 0.55, (\text{gepunktete Linie}); 1.3, 0.56, (\text{kurz gestrichelte Linie}); 1.4, 0.57, (\text{lang gestrichelte Linie}); 1.5, 0.5725, (\text{Kettenlinie})\}$ bei 000 auch $\{1.0, 0.5184, (\text{graue gestrichelte Linie (HS)}); 1.8, 0.56 (\text{graue Linie})\}$. D.h. wie Abbildung 3.35, jedoch lineare Skalen

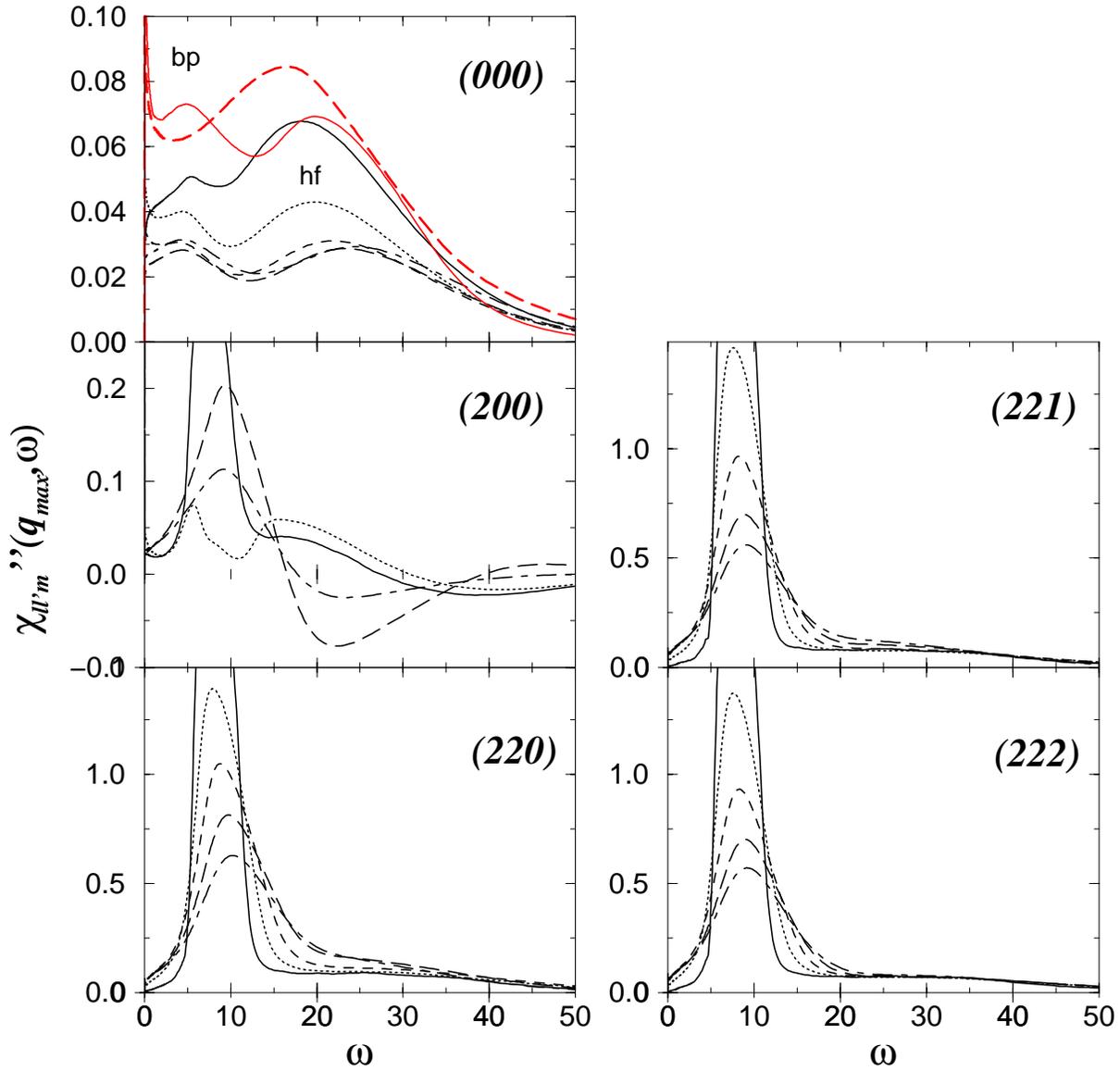


Abbildung 3.38: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{lm}(q, \omega)$ an $q = q_{max}$ des Systems harter Ellipsoide, mit $x_0, \phi \in \{1.1, 0.54, (\text{durchgezogene Linie}); 1.2, 0.55, (\text{gepunktete Linie}); 1.3, 0.56, (\text{kurz gestrichelte Linie}); 1.4, 0.57, (\text{lang gestrichelte Linie}); 1.5, 0.5725, (\text{Kettenlinie})\}$ bei 000 auch $\{1.0, 0.5184, (\text{graue gestrichelte Linie HS!!}); 1.8, 0.56 (\text{graue Linie})\}$. D.h. wie Abbildung 3.37 jedoch $q = q_{max}$

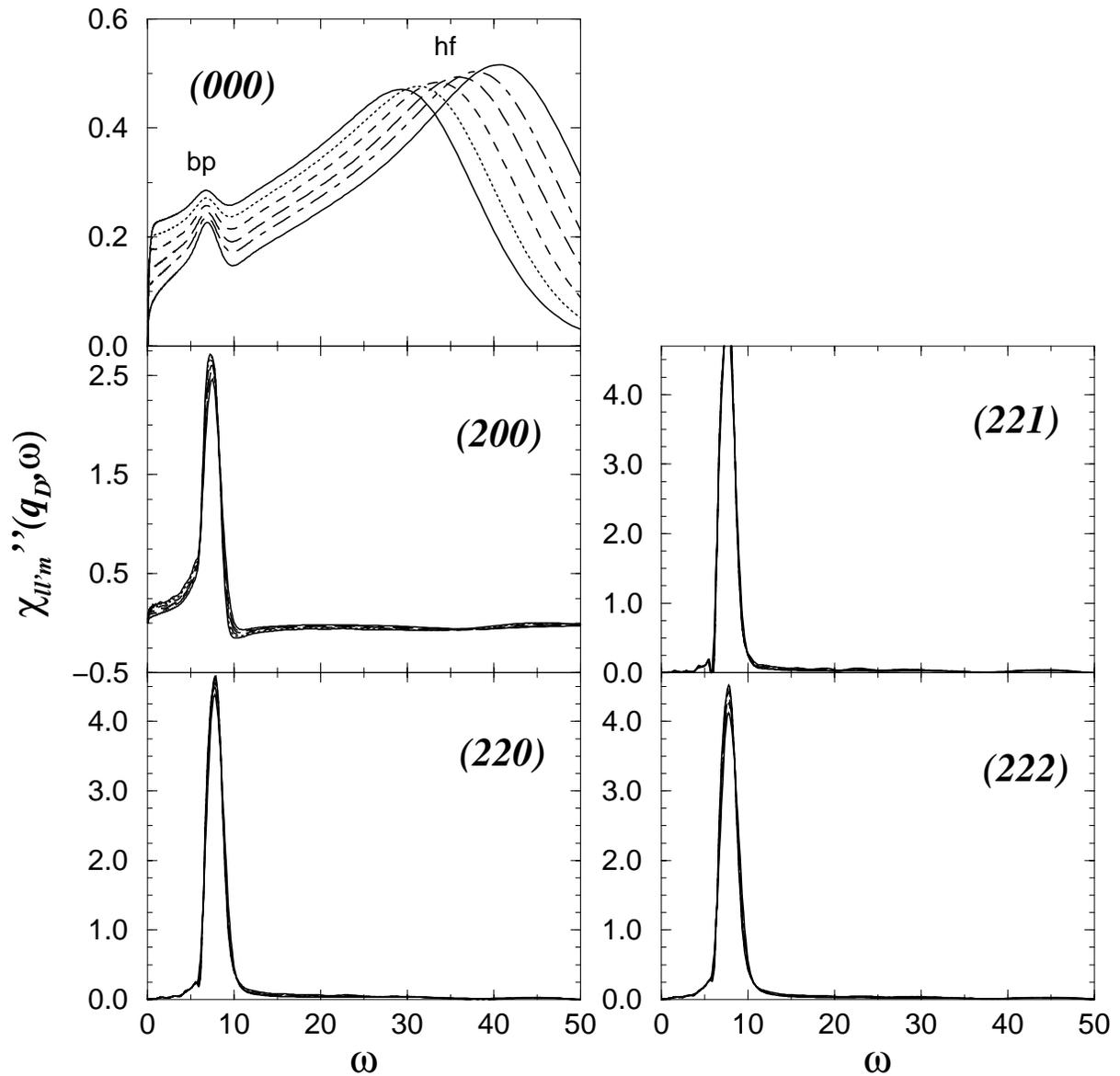


Abbildung 3.39: $\chi''_{ll'm}(q_D, \omega)$, $x_0 = 1.1$, $\phi = \{0.49, 0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54\}$, am hf-Peak von links nach rechts, lineare Achsen. Die Unstetigkeiten in den $(22m)$ -Spektren für $\omega < 7$ sind bedingt durch unsere Methode der numerischen Fouriertransformation

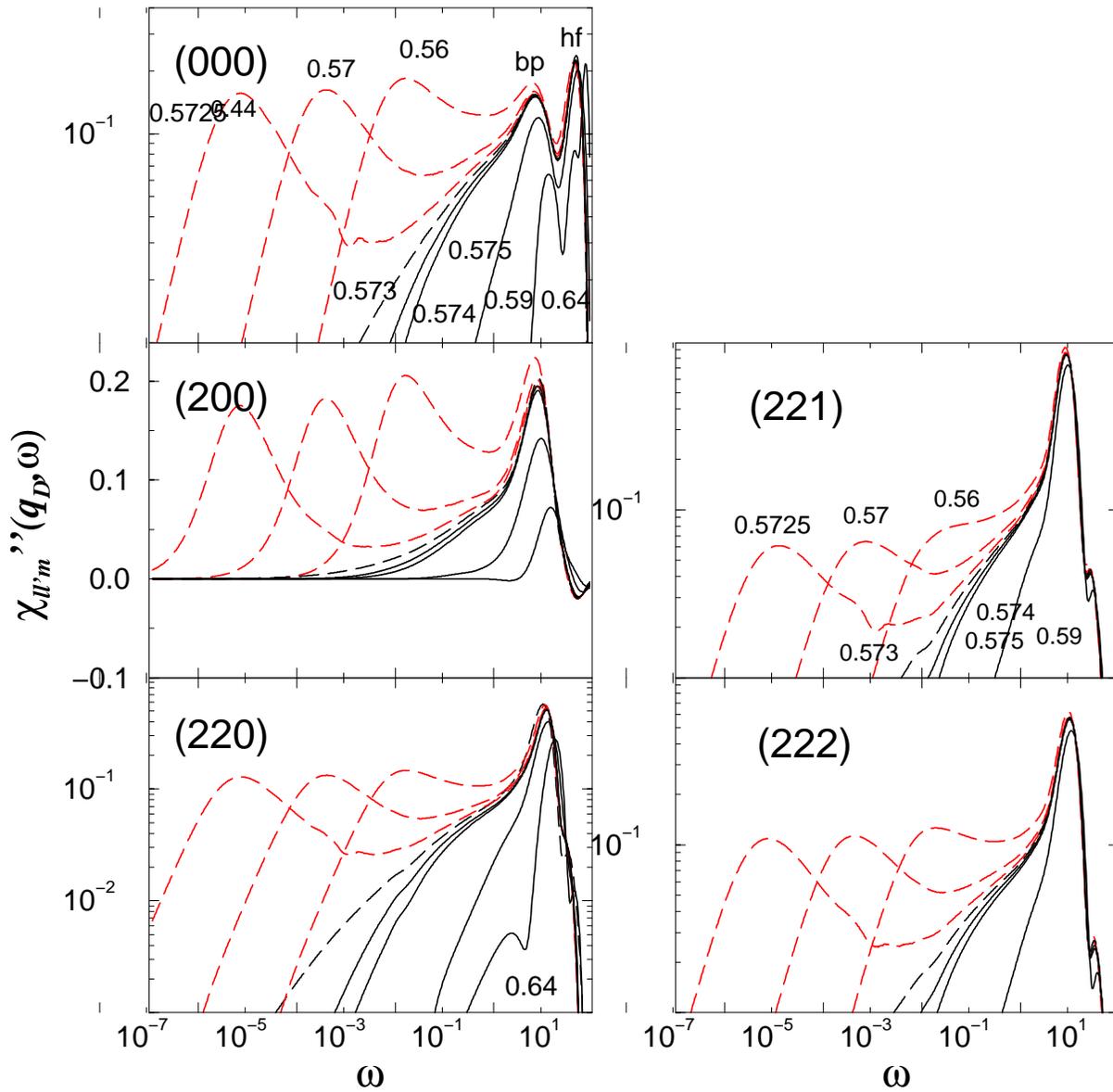


Abbildung 3.40: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ an $q = q_D$ und $(ll'm)$ wie in den Abbildungen angegeben ($ll'm = 200$ lineare y-Skala, sonst doppelt logarithmisch), $x_0 = 1.5$, ϕ , wie in der Abbildung zu (000) bzw. wie in Abbildung 3.7 angegeben. Kurven zu $\phi < \phi_c(1.5) \approx 0.573$ grau gestrichelt, zu $\phi = \phi_c$ schwarz gestrichelt und zu $\phi > \phi_c$ schwarz und durchgezogen. Das Ergebnis für $\phi = 0.64$ ist nur in den Abbildungen zu $m = 0$ eingezeichnet

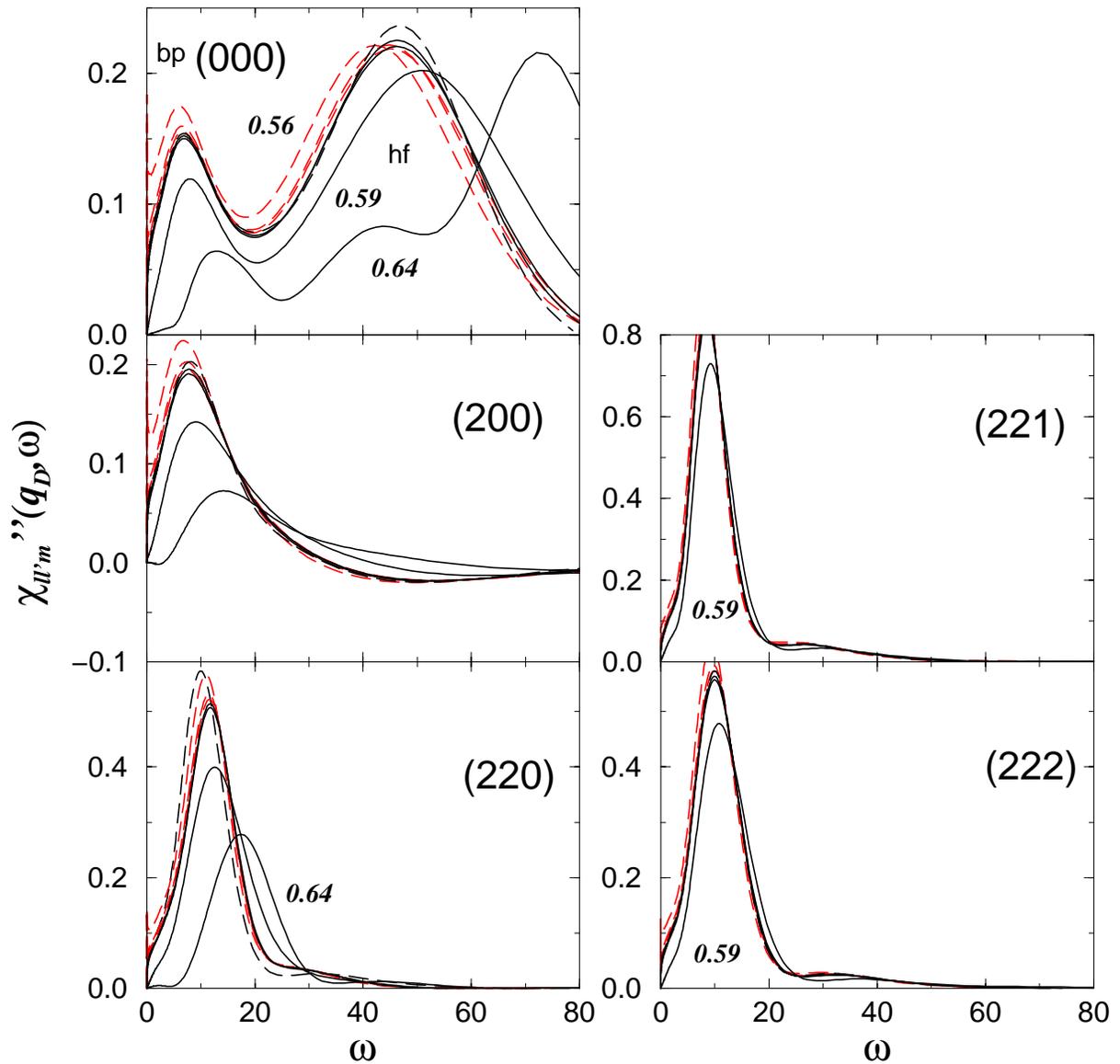


Abbildung 3.41: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ an $q = q_D$ des Systems harter Ellipsoide, $x_0 = 1.5$, ϕ , wie in der Abbildung 3.40 oder in Abbildung 3.7 angegeben. Kurven zu $\phi < \phi_c(1.5) \simeq 0.573$ grau gestrichelt, zu $\phi = \phi_c$ schwarz gestrichelt und zu $\phi > \phi_c$ schwarz und durchgezogen. Wie Abbildung 3.40 nur lineare Achsen

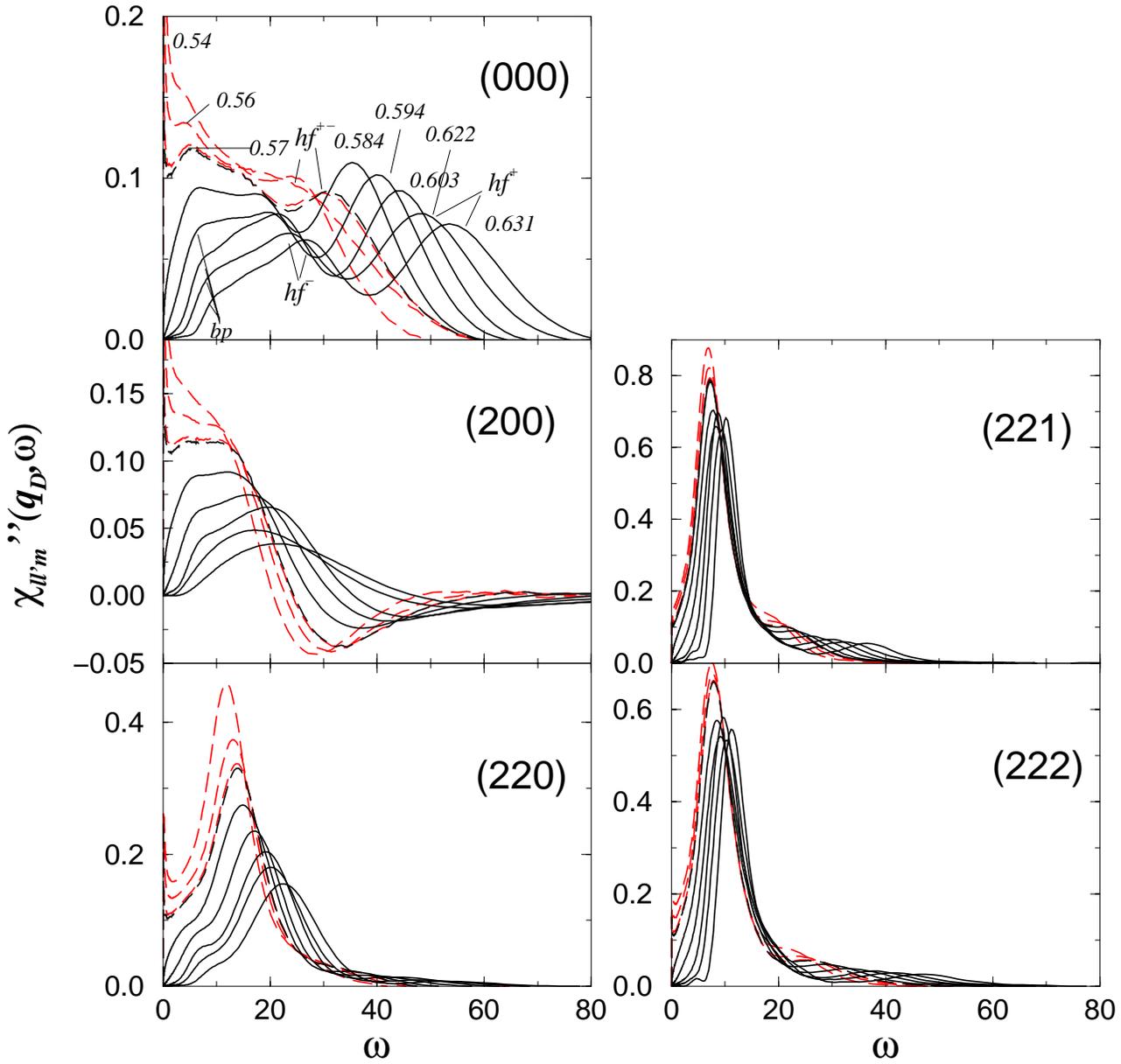


Abbildung 3.42: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ an $q = q_D$ des Systems harter Ellipsoide, $x_0 = 1.8$, ϕ , wie in der Abbildung (000) eingezeichnet. Kurven zu $\phi < \phi_c(1.8) \simeq 0.572$ grau gestrichelt, zu $\phi = \phi_c$ schwarz gestrichelt und zu $\phi > \phi_c$ schwarz und durchgezogen

mischen Achsen (Abbildung 3.40) als auch auf linearen Achsen (Abbildung 3.41) dargestellt. Wir zeigen diese Spektren, da es sich um ein typisches Spektrum einer molekularen Flüssigkeit handelt. Die Diskussion bzgl. α -Peak und β -Minimum und bp wollen wir an dieser Stelle nicht wiederholen. Im hf-Bereich können wir aber bei relativ großen Werten von x_0 und ϕ neue Beobachtungen machen. Im System mit $x_0 = 1.5$ an $q = q_D$ spaltet sich der hf-Peak beim größten Wert der Packungsdichte $\phi = 0.64$ in zwei Peaks an den Positionen $\omega_{hf\pm}(q)$ auf. Ursache für die Aufspaltung der hf-Peaks ist die Nichtdiagonalität von $S_{ll'm}(q)$ bezüglich l und l' . Auf linearer Skala (Abbildung 3.41) ist diese Aufspaltung besser zu erkennen.

In Abbildung 3.42 schließlich ist $\chi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ des Systems der HE für $x_0 = 1.8$ dargestellt. Dieses ist nicht nur das System mit dem größten Aspektverhältnis aller in dieser Arbeit vorgestellten Systeme, sondern die $S_{ll'm}(q)$ als Input entstammen einer MD-Simulation. Die Aufspaltung des hf-Peaks bei Kontrollparametern im Glas ist am System mit $x_0 = 1.8$ besonders deutlich zu sehen. Auch die Kopplung zwischen 220- und 000-Korrelatoren über den 200 Korrelator ist in den Suszeptibilitätsspektren dieses Systems sehr deutlich zu sehen. Wir wollen daher in den folgenden Unterabschnitten dieses System verstärkt untersuchen. An $q = q_D$ sehen wir erstens, dass der hf-Peak ab $\phi \simeq \phi_c = 0.572$ in zwei Peaks an $\omega = \omega_{hf\pm}(q)$ aufspaltet. Zweitens erkennen wir, wie sich im Glas alle Peakpositionen bei steigender Packungsdichte zu höheren Frequenzen verschieben und drittens gilt, dass die Peaks umso deutlicher voneinander getrennt sind, je höher der Wert von ϕ ist.

Korrelationsspektren $\phi''_{ll'm}(q, \omega)$

Bei der Betrachtung der Spektren $\phi''_{ll'm}(q, \omega)$ wollen wir von vornherein das Niederfrequenzverhalten ausblenden. Wir greifen exemplarisch die Systeme mit den extremen Werten von $x_0 = 1.8$ (siehe Abbildungen 3.43 und 3.44) und $x_0 = 1.1$ (siehe Abbildung 3.45) an $q = q_D$ heraus. In allen $\phi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ zu $x_0 = 1.8$ tritt bei einer Packungsdichte $\phi > 0.575$ ein bp auf, der in $\phi''_{22m}(q_D, \omega)$ für $m = 1$ und $m = 2$ den hf-Peak weit überragt. In $\phi''_{ll'0}(q_D, \omega)$ ist der bp vom hf-Peak deutlich unterscheidbar. Wieder nennen wir auch den Peak in $\phi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ an $\omega \approx \omega_{bp}$ bp.

Von $\phi = 0.631$ beginnend, wandert die Position ω_{bp} des bp in $\phi''_{ll'0}(q_D, \omega)$, bei Annäherung an den Glasübergang zu niedrigeren Frequenzen. Die Intensität des bp nimmt dabei zu. Bei $\phi \leq 0.574$ (siehe Abbildung 3.43) ist in $\phi''_{ll'0}(q_D, \omega)$ kein bp mehr erkennbar. $\phi = 0.574$ ist kaum größer als $\phi^c(x_0 = 1.8) \simeq 0.573$, der Glasübergangspunkt. Dies bedeutet, dass der bp im HE-System auch in $\phi''_{ll'm}(q, \omega)$ wesentlich häufiger auftritt, als im DHS-System. Die Position des hf-Peaks verschiebt sich bei steigender Packungsdichte wieder zu höheren Fre-

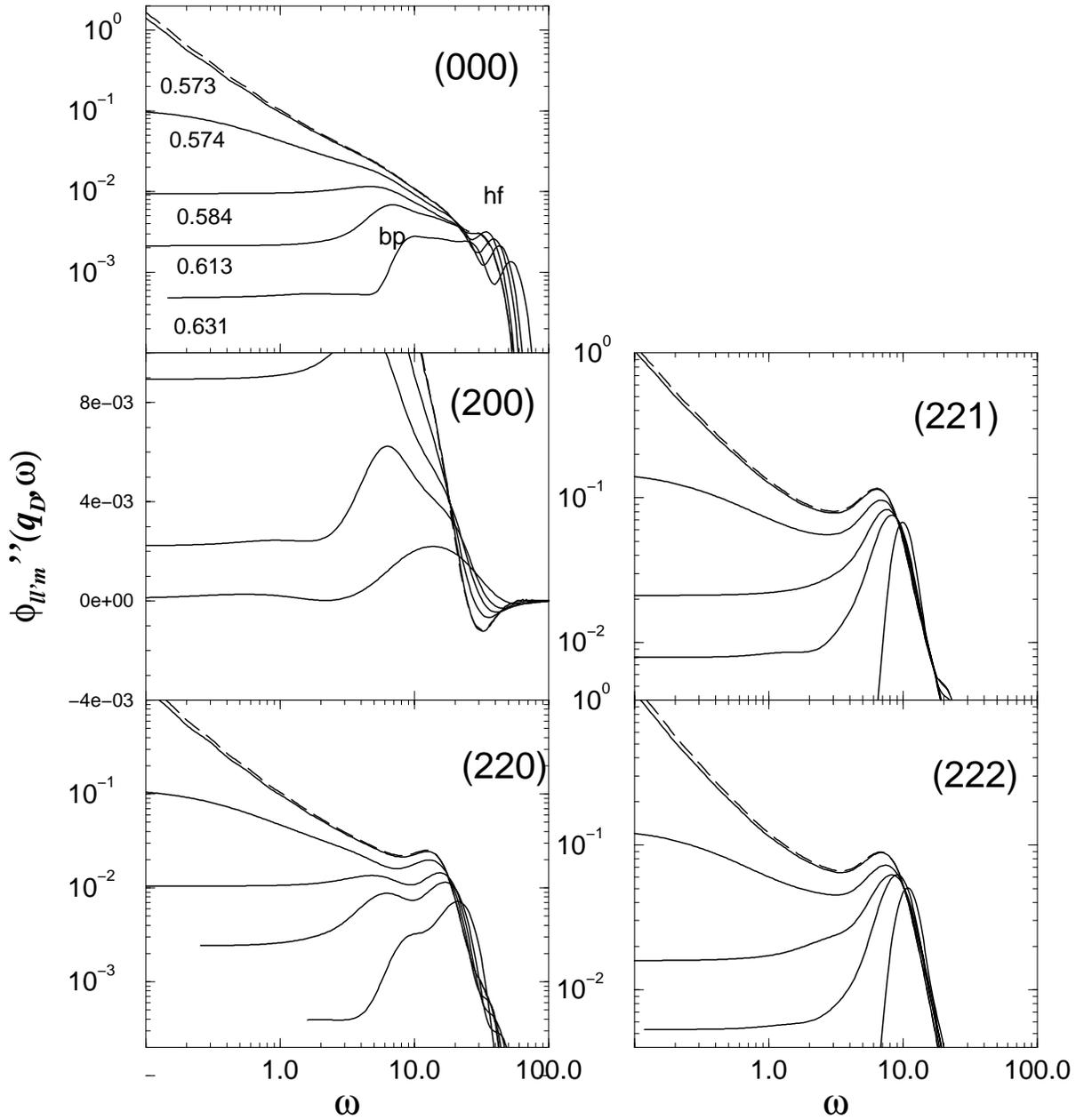


Abbildung 3.43: Spektren $\phi''_{lm}(q_D, \omega)$ für das System harter Ellipsoide $x_0 = 1.8$, ϕ wie in Abbildung (000) eingezeichnet, logarithmische x- Achse (200) bzw. doppelt logarithmische Achsen (sonst). D.h. wie Abbildung 3.42, jedoch $\phi''_{lm}(q_D, \omega)$

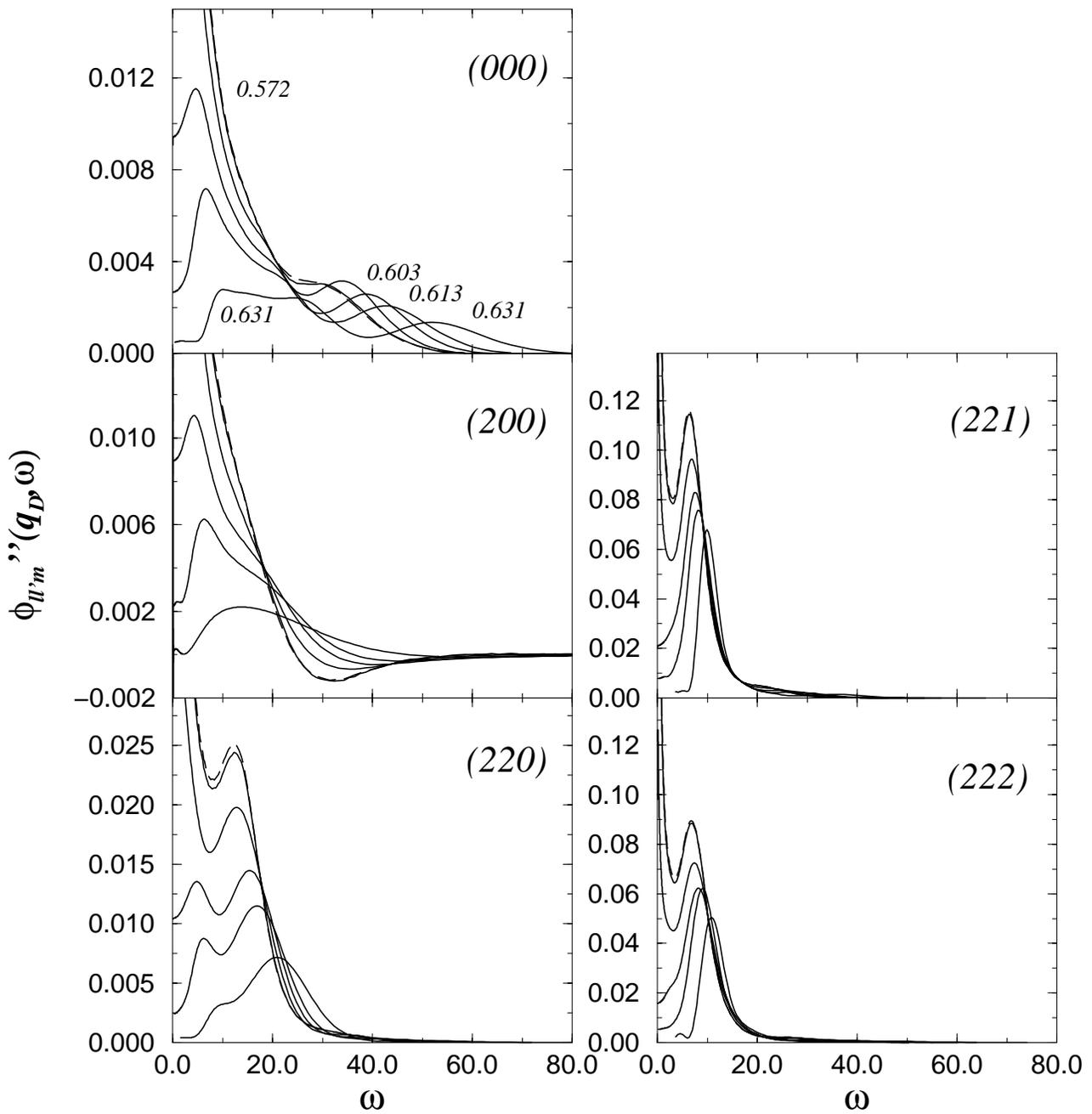


Abbildung 3.44: $\phi_{ll'm}''(q_D, \omega)$ für $x_0 = 1.8$, d.h. wie Abbildung 3.43, jedoch lineare Achsen

quenzen. Die Aufspaltung des hf-Peaks ist in $\phi''_{000}(q_D, \omega)$ nur bei $\phi = 0.631$ zu erkennen (siehe Abbildung 3.44).

In Systemen mit $x_0 = 1.1$ erhalten wir ein anderes Bild. Die $\phi''_{l'm}(q_D, \omega)$ mit $l \neq 0$ oder $l' \neq 0$ verändern sich bei der Variation von der Packungsdichte kaum. Sie sind, wie schon die entsprechenden $\chi''_{l'm}(q_D, \omega)$, dominiert von einem Peak an $\omega \approx 8$. Für das HE-System mit $x_0 = 1.1$ haben wir keine Korrelationsfunktionen oder Spektren im Glas berechnet. Alle Kurven in Abbildung 3.45 stammen von Systemen in der flüssigen Phase. Dennoch können wir an $\omega = \omega_{bp} \approx 7$ in $\phi''_{000}(q_D, \omega)$ den bp erkennen, zumindest im Spektrum des Systems mit $\phi = 0.54$. Der bp unterbricht hier den starken Anstieg von $\phi''_{000}(q_D, \omega)$ für $\omega \rightarrow 0$. Auch der hf-Peak ist im System mit $x_0 = 1.1$ kaum ausgeprägt, da sich alle Systeme in der flüssigen Phase befinden.

***q*-Abhängigkeit**

Wir wenden uns nun einem Aspekt zu, der für das HE-System, wegen der Nichtdiagonalität von $S_{l'm}(q)$ bezüglich $l'l'$, besonders wichtig ist. Auch in diesem System ist der qualitative Verlauf der Langzeitdynamik nahezu q -unabhängig. Die Langzeitdynamik soll hier auch nicht diskutiert werden. Vielmehr interessiert uns die q -Abhängigkeit der Form und der Position des bp und der hf-Peaks. Es ist daher sinnvoll, die Ergebnisse auf linearen Skalen zu präsentieren. In Abbildung 3.46 sind die $\chi''_{l'm}(q, \omega)$ für das System bei einer Packungsdichte $\phi = 0.59$ mit $x_0 = 1.5$ dargestellt. Das System befindet sich folglich im Glas. Gezeigt werden in Abb. 3.46, wie auch in den Abbildungen 3.47 und 3.48, die Spektren an verschiedenen q -Werten zwischen $q \approx 1$ und $q \approx 10$. Bei der Darstellung von $\phi''_{l'm}(q, \omega)$ in den Abbildungen 3.47 und 3.48 gingen wir mit der Wahl von $x_0 = 1.5$, $\phi = 0.64$ (Abb. 3.47) und $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.631$ (Abb. 3.48) noch wesentlich tiefer ins Glas. Unser Fokus ist dabei auf die 000-Größen gerichtet. In den Abbildungen 3.47 und 3.48 verzichteten wir auf die Darstellung der Spektren für $l'l'm = 200, 221$ und 222 .

In den drei Abbildungen 3.46, 3.47 und 3.48 erkennen wir, von $\omega = 0$ aus kommend, in allen Spektren bei $\omega = \omega_{bp}$ den bp als ersten Peak. Seine Position ist im Rahmen der Ablesegenauigkeit q -unabhängig. Die Form des bp ist in Abbildung 3.47 besonders gut zu erkennen. Die linke Flanke des bp in $\phi''_{000}(q, \omega)$ ist wesentlich steiler als die rechte. Dies gilt für alle q . In $\phi''_{220}(q, \omega)$ ist die Form des bp allerdings q -abhängig, nicht jedoch seine Position.

Bei $x_0 = 1.8$ erscheint der bp wie ein Doppel- oder Dreierpeak. Die Untersuchungen zum Isotopeneffekt zeigen jedoch, dass die hochfrequente Flanke des bp mit dem niederfrequenten hf-Peak (hf^-) interferiert (siehe Abbildung 3.53). Auch bei $x_0 = 1.8$ ist in $\phi''_{000}(q, \omega)$ die linke Flanke des bp steiler als seine rechte

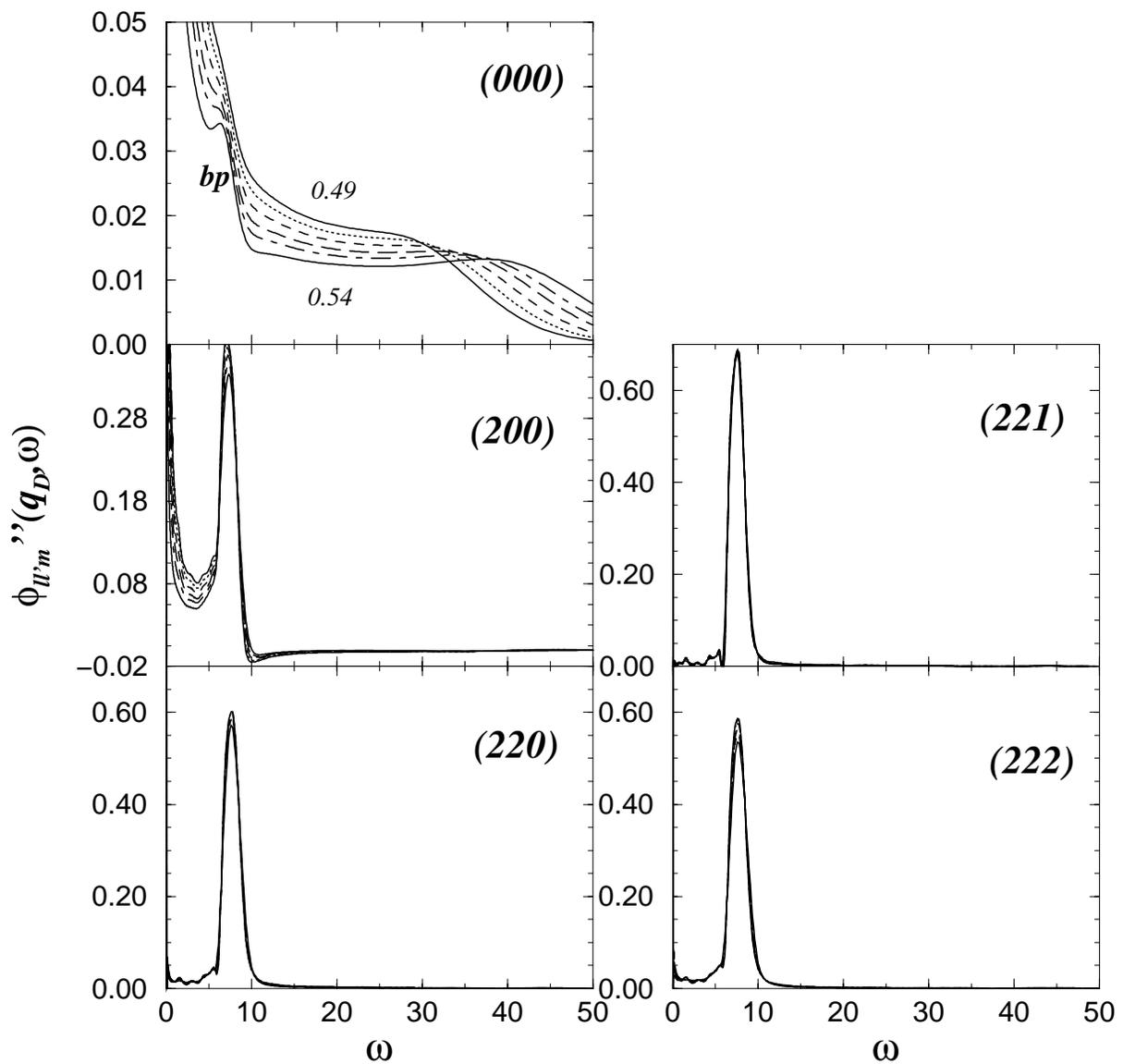


Abbildung 3.45: $\phi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ für $x_0 = 1.1$, $\phi = \{0.49, 0.50, 0.51, 0.52, 0.53, 0.54\}$ d.h. wie Abbildung 3.39, jedoch $\phi''_{ll'm}(q_D, \omega)$. Die Unstetigkeiten in den $(22m)$ -Spektren für $\omega < 7$ sind bedingt durch unsere Methode der numerischen Fouriertransformation

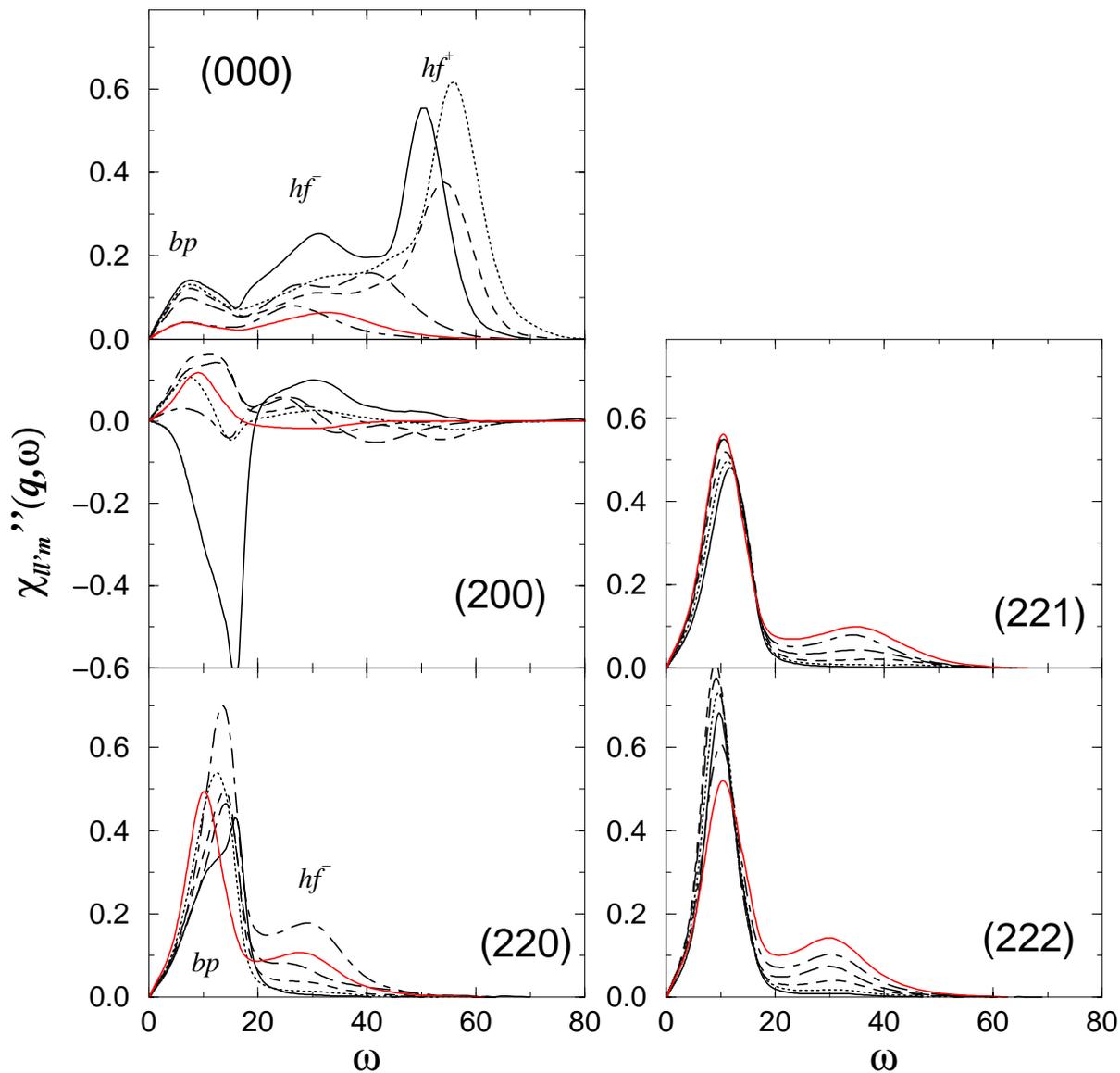


Abbildung 3.46: q -Abhängigkeit im Suszeptibilitätsspektrum $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ für $x_0 = 1.5$, $\phi = 0.59$, $q \simeq 1.5$ (durchgezogene Linie), $q \simeq 2.6$ (gepunktete Linie), $q \simeq 3.7$ (kurz gestrichelte Linie), $q \simeq 4.8$ (lang gestrichelte Linie), $q \simeq 5.9$ (Kettenlinie), $q \simeq 7.1$ (graue Linie)

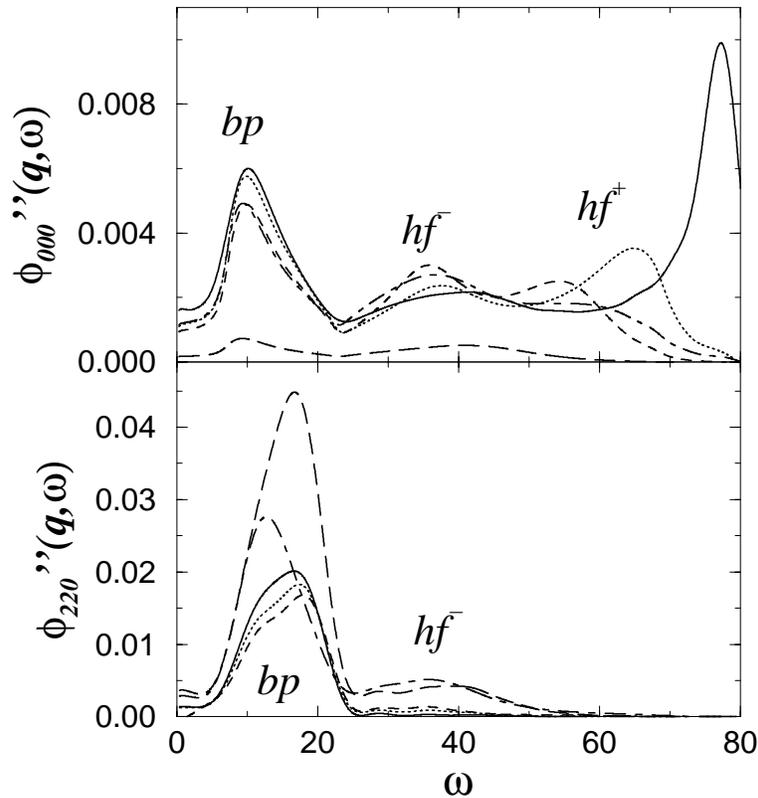


Abbildung 3.47: q -Abhängigkeit im Spektrum $\phi''_{ll'm}(q, \omega)$ für $x_0 = 1.5$, $\phi = 0.64$, $q \simeq 3.1$ (durchgezogene Linie), $q \simeq 4.2$ (gepunktete Linie), $q \simeq 4.7$ (kurz gestrichelte Linie), $q \simeq 6.5$ (lang gestrichelte Linie) und $q \simeq 9.8$ (Kettenlinie)

Flanke. Dies ist bei $\phi''_{220}(q, \omega)$ nicht der Fall. In allen Abbildungen von $\phi''_{ll'm}(q, \omega)$ sehen wir, dass die Intensität des bp in $\phi''_{ll_0}(q, \omega)$ unterhalb einer bestimmten Frequenz abrupt abnimmt.

In den drei Abbildungen 3.46 - 3.48 treten in den 000-Spektren, bei Frequenzen oberhalb von ω_{bp} , hf-Peaks auf. Die Position dieser hf-Peaks, $\omega = \omega_{hf\pm}(q)$, ist q -abhängig. An einigen q -Werten treten zwei deutlich getrennte Peaks auf, an anderen ist die Trennung weniger deutlich. Besonders an $q = q_{max}$ ist nur ein hf-Peak zu erkennen. Auffällig ist, dass an der Position des niederfrequenten hf-Peaks $\omega_{hf-}(q)$ von $\phi''_{000}(q, \omega)$ auch in $\phi''_{220}(q, \omega)$ ein hf-Peak zu erkennen ist. Bei $q = 9.8$ und $x_0 = 1.8$ ist zusätzlich sogar die Position des Peaks an $\omega_{hf+}(q)$ in beiden Spektren etwa gleich. Die Ursache hierfür ist vermutlich, dass die Dynamik von $\phi_{000}(q, t)$ und $\phi_{220}(q, t)$ über die Frequenzmatrix aneinander gekoppelt ist, da $\phi_{200}(q, t) \neq 0$ ist. Die „Vermittlerrolle“ von $\phi_{200}(q, t)$ geht aus Abbildung 3.46 hervor. An der Frequenz $\omega_{hf-}(q)$ weist $\chi''_{200}(q, \omega)$ einen Peak mit positiver, an $\omega_{hf+}(q)$ oft einen Peak mit negativer Intensität auf.

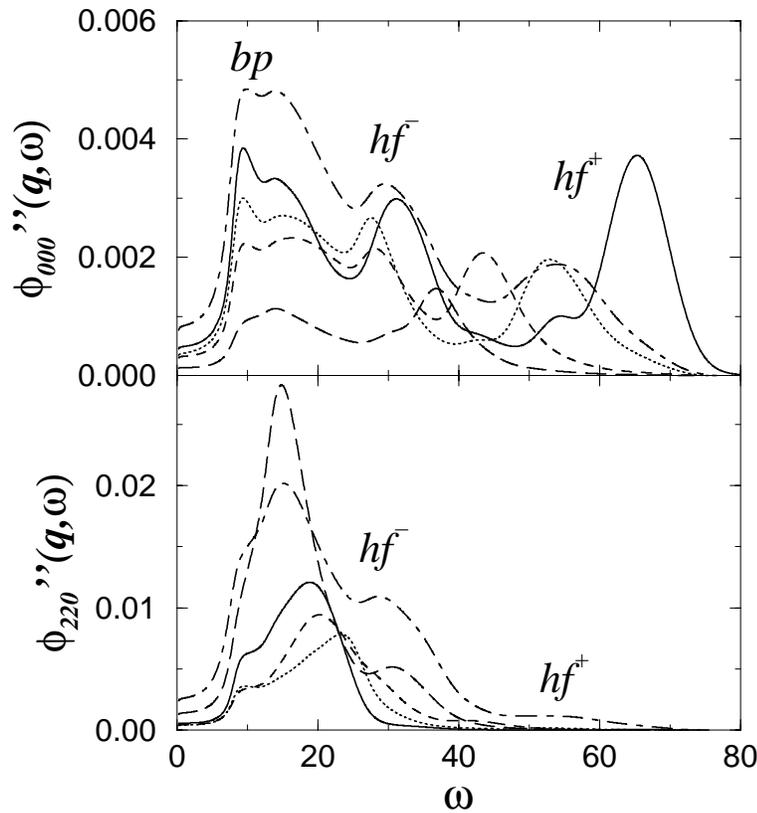


Abbildung 3.48: q -Abhängigkeit im Spektrum $\phi''_{lm}(q, \omega)$ für $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.631$, $q \simeq 3.1$ (durchgezogene Linie), $q \simeq 4.2$ (gepunktete Linie), $q \simeq 4.7$ (kurz gestrichelte Linie), $q \simeq 6.5$ (lang gestrichelte Linie) und $q \simeq 9.8$ (Kettenlinie)

Eine quantitative Untersuchung der q -Abhängigkeit der Peakpositionen führt uns zu Abbildung 3.49. In dieser Abbildung sind die aus den Spektren $\phi''_{000}(q, \omega)$ des HE-Systems mit $x_0 = 1.5$ und $\phi = 0.64$ abgelesenen Peakpositionen ω_{bp} (Rauten) und $\omega_{hf\pm}(q)$ (Kreise) abgebildet. Wenn zwei hf-Peaks auftreten, ist die Position des Peaks, der bei der niedrigeren Frequenz $\omega_{hf-}(q)$ liegt durch einen leeren Kreis und die Position des Peaks, der bei höherer Frequenz $\omega_{hf+}(q)$ liegt, durch einen gefüllten Kreis markiert. Ein Vergleich mit der Abbildung 3.47 zeigt, dass in einigen Fällen die Position nicht genau angegeben werden kann, während in anderen Fällen die Radien der Kreise größer sind als der Ablesefehler. Die gewählte Darstellung stellt einen Kompromiss dar. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Diskussion der q -Abhängigkeit mangels dichter Stützstellen im q -Raum nur unvollständig geschehen kann.

Wie aber ist die Lage der hf-Peaks zu erklären? Im HE-System sind die nackten mikroskopischen Frequenzen durch eine Matrix nach Gleichung (3.29)

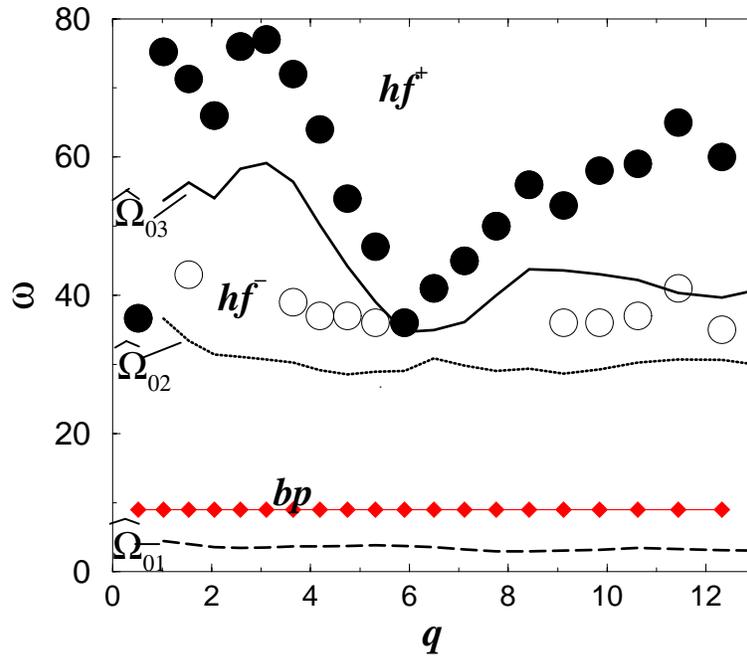


Abbildung 3.49: Wurzeln der Eigenwerte $\hat{\Omega}_{0i}^2(q)$, $i = 1, 2, 3$ der renormierten Frequenzmatrix, (3.39) (Linien) und tatsächliche Positionen der hf-Peaks: $\omega_{hf^\pm}(q)$: leere und gefüllte Kreise, $\omega_{bp}(q)$: Rauten. Abgelesen aus $\phi''_{000}(q, \omega)$ $x_0 = 1.5$. Alles für $\phi = 0.64$, vgl. Abb. 3.47

gegeben. Im Glas können die Positionen der hf-Peaks nicht durch die nackten Frequenzen abgeschätzt werden. Die Frequenzen müssen wegen der Steifigkeit des Glases renormiert werden. Um die Steifigkeit des Glases zu berücksichtigen, gehen wir wieder analog zu Götze et al. (vgl. Abb. 6 in [57]) vor. Neben den tatsächlichen Peakpositionen, $\omega_{hf^\pm}(q)$ und $\omega_{bp}(q)$, sind in Abbildung 3.49 jeweils die drei Eigenwerte $\hat{\Omega}_{0i}(q)$, $i = 1, 2, 3$ der renormierten Frequenzmatrix $(\hat{\Omega}_{m=0}^2(q))^{\alpha\alpha'}$ abgebildet. Um diese Größen zu erhalten, müssen die Quadratwurzeln der Eigenwerte der (3×3) Matrizen

$$\begin{pmatrix} (\hat{\Omega}_{000}^{TT})^2(q) & (\hat{\Omega}_{200}^{TT})^2(q) & (\hat{\Omega}_{200}^{RT})^2(q) \\ (\hat{\Omega}_{020}^{TT})^2(q) & (\hat{\Omega}_{220}^{TT})^2(q) & (\hat{\Omega}_{220}^{RT})^2(q) \\ (\hat{\Omega}_{020}^{TR})^2(q) & (\hat{\Omega}_{220}^{TR})^2(q) & (\hat{\Omega}_{220}^{RR})^2(q) \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

berechnet werden. Die Matrixelemente sind nach [143]:

$$(\hat{\Omega}_{ll'm=0}^{\alpha\alpha'})^2(q) = \frac{k_B T}{(I_\alpha I_{\alpha'})^{1/2}} \left[\left(\underline{S}_0(q)^{-1} \right)_{ll'} q_l^\alpha(q) q_{l'}^{\alpha'}(q) + C_{ll'0}^{\alpha\alpha'}(q) \right], \quad (3.40)$$

mit $C_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q) = \lim_{t \rightarrow \infty} m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ und $q_l^\alpha(q)$ nach Gl. (3.8). Wir erhalten durch die Bestimmung der Eigenwerte dieser Matrizen sozusagen ein akustisches Band

und zwei optische Bänder (siehe Abbildung 3.49). Die hf-Peakpositionen $\omega_{hf\pm}(q)$ liegen jeweils oberhalb der beiden bei höheren Frequenzen liegenden Bänder $\hat{\Omega}_{02}(q)$ und $\hat{\Omega}_{03}(q)$. Sie folgen aber in etwa dem Verlauf der „Dispersionskurven“ $\omega_{bp}(q)$ und $\omega_{hf\pm}(q)$. Die Position des bp liegt zwischen den beiden „optischen“ Bändern $\hat{\Omega}_{01}(q)$ und $\hat{\Omega}_{02}(q)$ (siehe Abbildung 3.49). Im Unterschied zum DHS-System konnten wir die renormierten Frequenzen nur auf den nichtäquidistanten Stützstellen im q -Raum berechnen. Bei kleinen Werten von q erhalten wir dadurch auch bei $q > 1$ Unstetigkeiten. Die Verläufe der Eigenwerte der Matrizen $\left(\hat{\Omega}_m^2(q)\right)^{\alpha\alpha'}$ zu $m = 1$ und $m = 2$ haben wir nicht abgebildet. Ihr Verlauf ähnelt stark dem von $\hat{\Omega}_{01}(q)$ und $\hat{\Omega}_{02}(q)$ in Abbildung 3.49.

Isotopeneffekt und Vergleich mit einer MD-Simulation

Im vorliegenden Abschnitt werden zwei Fragen beantwortet:

- Erscheint der bp auch in denjenigen Spektren, die aus einer Simulation eines geeigneten Systems gewonnen werden?
- Ist der Isotopeneffekt anhand der Simulationsergebnisse zu erkennen?

Details zur Simulation können an dieser Stelle nicht aufgeführt werden, weil die Simulationen nicht von uns, sondern von M. Allen (Universität Bristol) durchgeführt wurden. M. Allen ist bekannt für die Durchführung von Simulationen an Systemen bestehend aus Ellipsoiden [20, 3]. Bekannt ist auch das Buch von M. Allen und D. J. Tildesley [2], welches gerne als einführende Literatur in die Molekulardynamiksimulation von Flüssigkeiten gelesen wird.

Horbach et al. [66] entdeckten, dass der Bosonenpeak in den Spektren aus Simulationen von Siliziumdioxid nur dann in gleichbleibender Intensität auftritt, wenn ausreichend große Systeme untersucht werden. Sie schlossen daraus, dass es nötig ist, kleine q -Werte zur Verfügung zu haben, um den Bosonenpeak richtig zu erhalten. Der bp verhält sich nach unseren Beobachtungen genauso wie der Bosonenpeak und auch nach unserem Mechanismus sind kleine q -Werte für das Zustandekommen des bp notwendig. M. Allen simulierte daher meistens ein System von 4096 Ellipsoiden. Der kleinste mit dieser Simulation erhältliche q -Wert war folglich (in den bisher verwendeten reduzierten Einheiten) $q_{min}^{sim}(4096) \simeq 0.4$. Durch die Wahl einer derart großen Simulationsbox war sichergestellt, dass der bp, falls er überhaupt auftritt, zu erkennen ist. Allerdings sind auch kleinere Systeme simuliert worden. Als Aspektverhältnis der Rotationsellipsoide wurde $x_0 = 1.8$ gewählt. Vorausgehende Simulationen haben gezeigt, dass sich bei größeren Aspektverhältnissen nematische Ordnung einstellt [20]. Das Ziel war,

unsere Ergebnisse mit denen einer Simulation eines Systems zu vergleichen, welches den von uns erwarteten bp im Suszeptibilitätsspektrum möglichst deutlich aufweisen sollte. Dies sollte mit dem beschriebenen System sehr gut erreicht werden. $S_{22m}(q)$ des simulierten Systems ist für kleine q derart groß, dass eine sehr deutliche Frequenztrennung zwischen den mikroskopischen Dichtemoden und den kurzwelligen Orientierungsmoden vorliegt (siehe Abbildung 3.5). Aus technischen Gründen ist es nicht möglich, bei derartig großen Systemen besonders lange Laufzeiten der Simulation zu erzielen. Daher waren am Ende der Simulation die Korrelationsfunktionen im Zeitraum nicht vollständig zerfallen (siehe Abbildung 3.50).

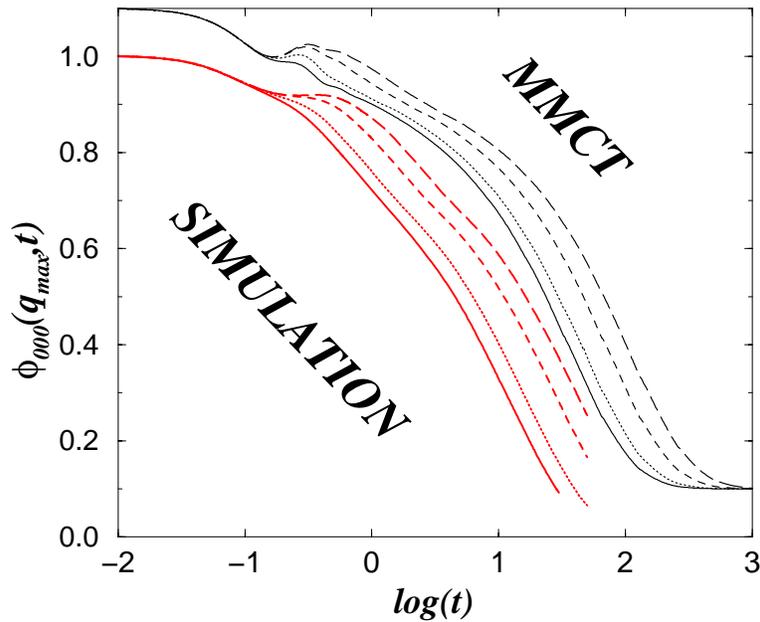


Abbildung 3.50: $\phi_{000}(q_{max}, t)$ für das System harter Ellipsoide bei $x_0 = 1.8$. Variiert wurde jeweils nur das Trägheitsmoment $I = I_{real} = \frac{1+x_0^2}{20}$ (durchgezogene Linien), $I = 2.5 \times I_{real}$ (gepunktete Linien), $I = 10 \times I_{real}$ (gestrichelte Linien) und $I = 25 \times I_{real}$ (lang gestrichelte Linien). Die Ergebnisse einer MD-Simulation bei $\phi = 0.66$ in einer Simulationsbox mit 4096 Ellipsoiden sind grau. Die Ergebnisse der MMCT bei $\phi = 0.56$ sind schwarz und um 0.1 in y-Richtung verschoben. Weitere Information im Text

Korrelationsfunktionen von Systemen geringerer Dichte zerfallen zwar schnell, dann verdeckt jedoch die strukturelle Relaxation Teile der mikroskopischen Dynamik. Die Schrittweite $\Delta t_1 = 0.05$, mit der die Daten für kleine Zeiten erzeugt wurden, legt eine obere Schranke für die fouriertransformierten Daten fest. Eine untere Schranke für die Frequenzachse der Spektren wird durch die maximale Simulationszeit festgelegt. Die längste Simulation wurde an einem

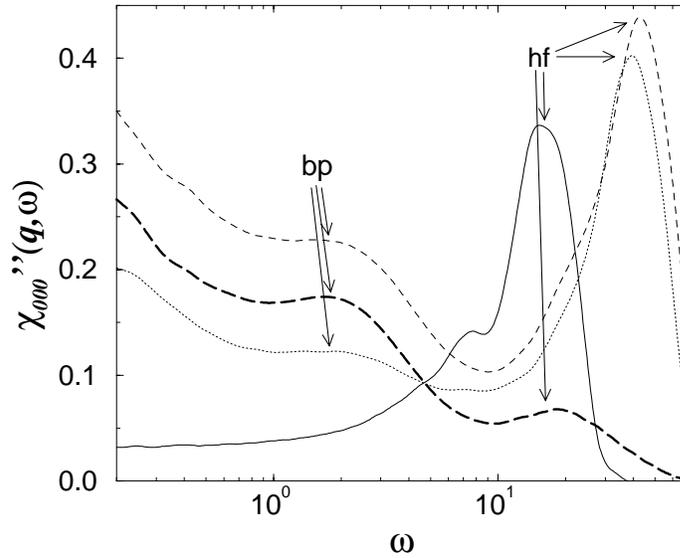


Abbildung 3.51: Simulationsergebnis für $\chi''_{000}(q, \omega)$ für das System harter Ellipsoide bei $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.66$, $q \simeq 0.82$ (durchgezogene Linie), $q \simeq 2.32$ (gepunktete Linie) $q \simeq 2.71$ (kurz gestrichelte Linie) $q \simeq 7.21$ (lang gestrichelte-breite Linie). Simuliert wurde ein System aus 512 Ellipsoiden

System aus 512 Ellipsoiden ($x_0 = 1.8$, $\phi = 0.631$) durchgeführt. Der durch die Systemgröße gegebene untere q -Cut-off ist $q_{min}^{sim}(512) \simeq 0.8$. In Abbildung 3.51 sind Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{000}(q, \omega)$ abgebildet, die aus Ergebnissen dieser Simulation berechnet wurden. Wir erkennen in $\chi''_{000}(q > q_{min}, \omega)$ deutlich den bp. Es hätte folglich für unsere Zwecke ausgereicht, lediglich 512 Teilchen zu simulieren. Es stellt sich die Frage, ob der bp bei kleineren Systemen verschwinden würde. Dies wurde bisher nicht untersucht. Tatsächlich ist die Position des bp bei $q \simeq 2.32$ (gepunktete Linie) und $q \simeq 2.71$ (gestrichelte Linien) gleich der bei $q = q_{max}$ (breite gestrichelte Linie, jeweils in Abb. 3.52). Die Position der hf-Peaks ist dagegen q -abhängig.

Nachdem wir den bp in den $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ der Simulation erkennen konnten, war ein wichtiges weiteres Ziel, den Isotopeneffekt im Rahmen der MD-Simulation zu untersuchen. Das Trägheitsmoment I kann auch in dem simulierten System weitgehend beliebig variiert werden. M. Allen setzte $I = I_{real} = \frac{1+x_0^2}{20}$, wie auch in Abbildung 3.51, $I = 2.5 \times I_{real}$, $I = 10 \times I_{real}$ und $I = 25 \times I_{real}$ ($x_0 = 1.8$). Die Ergebnisse für die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen $\phi_{000}^{sim}(q_{max}, t)$ sind in Abbildung 3.50 dargestellt. Weiterhin wurde in dieser Abbildungen das Ergebnis der Modenkopplungstheorie $\phi_{000}^{mct}(q_{max}, t)$ für nahezu das gleiche System gegenübergestellt. Da die Tendenz zur Glasbildung durch die MCT überschätzt wird, wurde ein System mit dem gleichen Aspektverhältnis, jedoch mit deut-

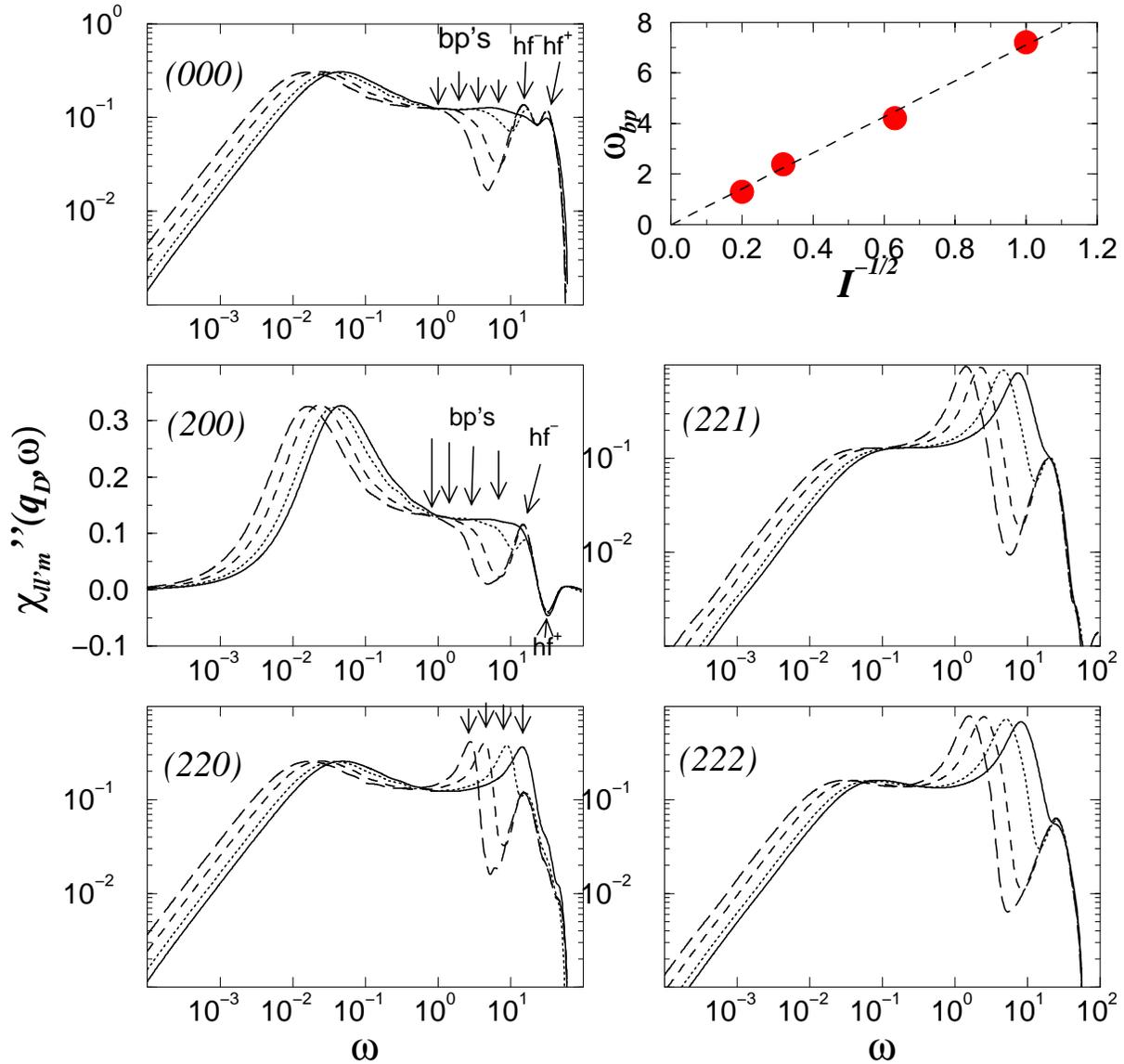


Abbildung 3.52: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ der MMCT-Daten aus Abbildung 3.50, jedoch für alle $ll'm$ Werte und $q = q_D$. $I = I_{real} = \frac{1+x_0^2}{20}$ (durchgezogene Linien), $I = 2.5 \times I_{real}$ (gepunktete Linien), $I = 10 \times I_{real}$ (gestrichelte Linien) und $I = 25 \times I_{real}$ (lang gestrichelte Linien). Bei (200) ist die y-Achse linear, sonst logarithmisch, $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.56$. Die Position des bp verschiebt sich linear mit $I^{-1/2}$. Dies ist im Bild oben rechts dargestellt. Darin: ω_{bp} (Die Zentren der Kreise sind die Mittelwerte der ω_{bp} von allen fünf Spektren, die Radien der Kreise entsprechen etwa der Standardabweichung) und $\omega_{bp}(I) = 7.1 \times I^{-1/2}$ (gestrichelte Linie)

lich niedrigerer Packungsdichte $\phi = 0.56$ verwendet. Bei dieser Wahl war die α -Relaxationszeit des simulierten Systems vergleichbar mit der des numerisch gelösten Systems. Die statischen Strukturaktoren, als Eingabe in die MMCT-Gleichungen, entstammen ebenfalls einer Simulation von M. Allen (siehe Abbildung 3.5). Bei der Lösung der MMCT-Gleichungen wurden die gleichen Werte für I eingesetzt, wie in der Simulation.

Abbildung 3.50 zeigt, dass die Variation von I in der Simulation die von den MMCT-Resultaten vorhergesagten Folgen hat. Für $\phi_{000}(q, t)$ gilt sowohl für die Simulation als auch für die Numerik, dass sich nach der mikroskopischen Relaxation, die in allen Systemen nahezu gleich verläuft, ein Plateau ausbildet. Die Länge des Plateaus wird vom Wert von I bestimmt, je größer dieser Wert ist, desto länger bleibt $\phi_{000}(q, t)$ auf dem Plateau. Nach dem Verlassen des Plateaus relaxieren die Korrelatoren im Parallelschwung auf Null. Die einzigen wesentlichen Unterschiede zwischen $\phi_{000}^{sim}(q, t)$ und $\phi_{000}^{mct}(q, t)$ treten bei der Kurzzeitdynamik auf. Erwartungsgemäß oszillieren die aus der MMCT erhaltenen Korrelatoren ausgeprägter, als die Korrelatoren der Simulation (vergleiche die Einleitung zu Kapitel 3.3).

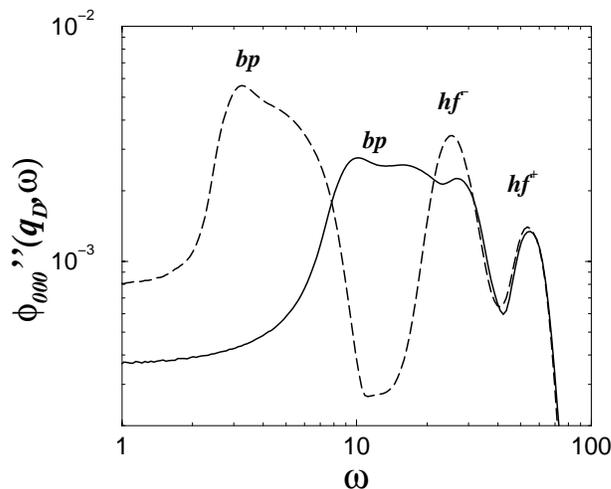


Abbildung 3.53: Der Isotopeneffekt illustriert an $\phi''_{000}(q_D, \omega)$ bei $x_0 = 1.8$, $\phi = 0.631$, $I = I_{real}$ (durchgezogene Linie) und $I = 10 \times I_{real}$ (gestrichelte Linie). Da der bp bei $I = 10 \times I_{real}$ bei niedrigeren Frequenzen liegt, ist die Aufspaltung des hf-Peaks zu erkennen

Für die quantitative Untersuchung bzgl. des Isotopeneffekts wollen wir wieder die Spektren betrachten. Wir verlassen dazu die Simulation, da die aus der Simulation erhältlichen Spektren für kleine ω nicht berechnet werden können. Die folgenden numerischen Untersuchungen liefern qualitativ die gleichen Resultate wie Untersuchungen im Rahmen der MD-Simulation. In diesem Zusam-

menhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass in Abbildungen von $\phi''(q, \omega)$ und $\chi''(q, \omega)$, vor allem die hf-Peaks der numerischen Ergebnisse schärfer sind, als sie in den Spektren der Simulation wären. In Abbildung 3.52 sind die Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q_D, \omega)$ des Systems dargestellt, dessen $\phi''_{000}(q_{max}, t)$ in Abbildung 3.50 zu sehen ist. Wir erkennen, dass der bp in allen fünf Spektren auftritt. In den $ll'm = 22m$ Spektren sind bei kleinem Wert von I der bp und der hf-Peak miteinander verschmolzen, erst bei großem Wert von I ist erkennbar, dass es sich hier um zwei unterschiedliche Anregungen handelt. In Abbildung 3.52 oben rechts ist eine aus allen fünf Spektren abgelesene mittlere Peakposition des bp ω_{bp} über $I^{-1/2}$ aufgetragen. Die Punkte können durch eine Ursprungsgerade verbunden werden. Auch an Abbildung 3.50 ist gut zu erkennen, dass die $\phi''_{ll'0}(q, t)$ $ll' = 00, 20, 22$ miteinander gekoppelt sind. An der Position $\omega_{hf+}(q)$ ist in $\chi''_{000}(q, \omega)$ ein Peak, in $\chi''_{200}(q, \omega)$ ein Peak negativer Intensität und in $\chi''_{220}(q, \omega)$ ein Peak mit sehr geringer Intensität. An der Position $\omega_{hf-}(q)$ ist in allen drei Spektren $\chi''_{ll'0}(q, \omega)$ ein Peak mit positiver Intensität. Dieser Peak ist jedoch nur bei großem Wert von I gut zu erkennen.

Im HE-System ist der bp, sowohl in Suszeptibilitätsspektren, die aus Simulationen gewonnen wurden, als auch in Suszeptibilitätsspektren, die numerisch erhalten wurden, vorhanden und zeigt den Isotopeneffekt. Dass der Isotopeneffekt auch in $\phi''_{000}(q, \omega)$ auftritt, zeigt Abbildung 3.53 am Beispiel der Parameter $x_0 = 1.8$ und $\phi = 0.631$. In dieser Abbildung scheint der bp bei $I = I_{real}$ ein Doppel- oder gar ein Dreier-Peak zu sein. Durch Erhöhung von I auf $I = 10 \times I_{real}$ wandern jedoch lediglich die Positionen der bei den niedrigeren Frequenzen liegenden Anteile des Peaks in einen noch niedrigeren Frequenzbereich, während der an $\omega = \omega_{hf-}(q)$ gelegene Anteil seine Position kaum verändert. Es handelt sich hier vermutlich um den mikroskopischen Peak, dessen Position durch einen niedrigen Eigenwert der Matrix $(\hat{\Omega}_0(q_D))^{\alpha\alpha'}$ abgeschätzt werden kann (vgl. (3.39) und Abbildung 3.49). Nur der niederfrequente Anteil des Peaks ist folglich der bp.

Zusammenfassung der Dynamik des HE-Systems

In der Zusammenfassung unserer Ergebnisse bezüglich der Dynamik des HE-Systems wollen wir vor allem die Unterschiede zwischen dem HE-System und dem DHS-System darstellen. Hinsichtlich der Langzeitdynamik sind wir auch im HE-System auf keine Überraschungen getroffen. Da immer alle betrachteten Korrelatoren gleichzeitig via eines Typ B-Übergangs einfrieren, treten in allen Suszeptibilitätsspektren α -Peaks auf, sofern das System in der flüssigen Phase befindet. Bei kleinem Aspektverhältnis ist allerdings die Intensität der α -Peaks

in den Spektren der Orientierungskorrelatoren sehr gering.

Der bp tritt auch in den Spektren des HE-Systems auf und ist sogar bei allen untersuchten Aspektverhältnissen vorhanden. Das Auftreten des bp war universell. Dies liegt vermutlich u.a. daran, dass in diesem System die langsame mikroskopische Orientierungsdynamik bei kleinen q -Werten von drei Korrelatoren vollzogen wird (vergleiche Abbildung 3.54)¹². Ein weiterer Grund ist, dass bei kleinem $|x_0 - 1|$ die Kurzzeitdynamik der Orientierungskorrelationsfunktionen an Gewicht gegenüber der strukturellen Relaxation gewinnt. In der Zusammenfassung der Ergebnisse des DHS-Systems (Abschnitt 3.3.1) wurde ein Mechanismus als Erklärung für den bp formuliert, der auf das System der HE übertragbar ist. An die Stelle der Dipolmoden treten hier jedoch quadrupolare ($l = 2$) Moden. Die $l = 2$ Moden erhalten wegen der Tendenz der HE zur nematischen Ordnung eine große Amplitude und werden soft.

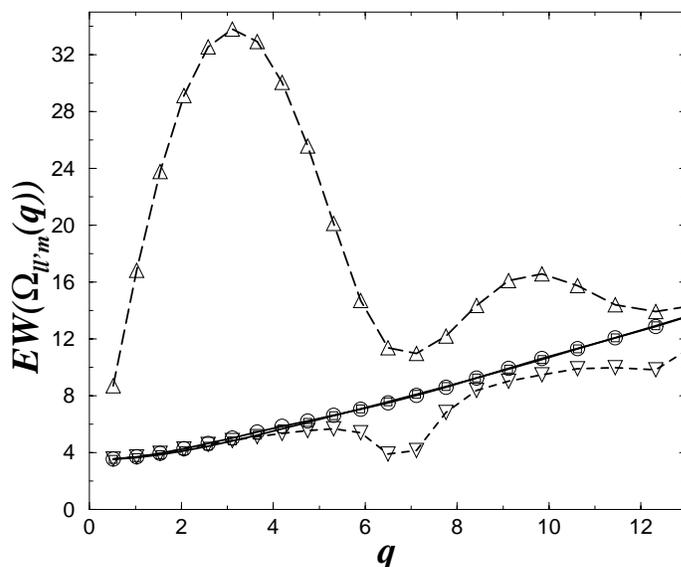


Abbildung 3.54: Nackte mikroskopische Frequenzen $\Omega(q)$ des HE-Systems bei $x_0 = 1.5$, $\phi = 0.64$ (siehe Gleichung (3.29)). Großer und kleiner Eigenwert der $\Omega_{ll'0}(q)$, $ll' \in \{0, 2\}$ -Matrix (Δ und ∇), $\Omega_{221}(q)$ (\square) und $\Omega_{222}(q)$ (\circ)

Auch am System der HE haben wir die Abhängigkeit der bp-Position ω_{bp} und der Intensität des bp h_{bp} von der Variation der Kontrollparameter, des Aspektverhältnisses x_0 und der Packungsdichte ϕ untersucht. Die jeweiligen Werte dafür wurden den Suszeptibilitätsspektren entnommen, da in diesen der bp über einen weiteren Kontrollparameterbereich erkennbar ist als in $\phi_{ll'm}''(q, \omega)$.

¹²Bei kurzreichweitiger Wechselwirkung, also auch bei den HE, sind alle $S_{22m}(q \rightarrow 0)$ identisch. Diese Größe heißt „optische Kerrkonstante“.

Die Werte zur Variation von x_0 sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Als Maß für die Abweichung der HE von harten Kugeln, also als Maß für die Bedeutung der ODOF, schien uns die Größe $X = \left(\frac{x_0^2-1}{x_0^2+1}\right)^2$ geeignet (siehe z.B. [88]). Weiterhin haben wir versucht, unsere Beobachtung, dass bei Zunahme des Aspektverhältnisses der bp breiter wird, in Zahlen zu fassen. In Tabelle 5.1 befindet sich daher eine weitere Spalte, die die logarithmierte Halbwertsbreite Γ_{bp} des bp enthält.

x_0	ϕ	$X = \left(\frac{x_0^2-1}{x_0^2+1}\right)^2$	$\log(\Gamma_{bp})$ (Dekaden)	ω_{bp}	h_{bp}
1.1	0.5400	0.009	0.18	7.0	0.19
1.2	0.5500	0.032	0.30	6.5	0.24
1.3	0.5600	0.068	0.56	6.2	0.20
1.4	0.5700	0.102	0.60	6.1	0.18
1.5	0.5725	0.144	0.61	6.1	0.16
1.8	0.5600	0.281	0.89	6.0	0.11

Tabelle 3.1: Logarithmierte Halbwertsbreite $\log(\Gamma_{bp})$ des bp's in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis x_0 bzw. von $X = \left(\frac{x_0^2-1}{x_0^2+1}\right)^2$ abgelesen aus Abbildung 3.36, also von $\chi''_{000}(q_D, \omega)$. Peakposition ω_{bp} und Peakhöhe h_{bp} , abgelesen aus einer Abbildung mit linearen Skalen

In Abbildung 3.55a sind die Werte aus Tabelle 3.1 grafisch dargestellt. Bei Erhöhung von x_0 verschiebt sich die Position des bp zu etwas niedrigeren Frequenzen, während seine absolute Intensität am betrachteten q -Wert, $q = q_D$, abnimmt. Die relative Intensität des bp im Vergleich zu derjenigen der hf-Peaks nimmt dagegen mit steigendem x_0 zu (vgl. die Abbildung 3.37). Wir erkennen auch eine deutliche Zunahme der Halbwertsbreite des bp Γ_{bp} mit steigendem Aspektverhältnis. Bemerkenswert ist, dass für die Position des bp im HE-System eine vage obere Schranke angegeben werden kann. Bei $x_0 = 1$ ist $S_{220}(q) = S_{221}(q) = S_{222}(q) = 1 \forall q$ (insbesondere für $q = 0$), folglich ist $\Omega_{22m}(q \rightarrow 0, x_0 = 1) = \sqrt{6/I} = \sqrt{60}$ bei Kugeln homogener Masseverteilung. Im HE-System sollte folglich $\omega_{bp} < 8$ gelten. Die Werte aus Tabelle 3.1 sind typische Werte für den bp im System der HE's, bei $x_0 > 1$.

Bei Erhöhung der Packungsdichte verschiebt sich ω_{bp} , wie schon bei den DHS, zu höheren Frequenzen, dieses Verhalten ist ab $\phi \simeq \phi_c$ in allen untersuchten Systemen mehr ausgeprägt. Im Fall der HE mit $x_0 = 1.5$ nimmt, h_{bp} mit steigendem ϕ stetig ab. Dies war bei den DHS, bei $T^* = 0.04$, lediglich für $q > q_{max}$ der Fall.

Bei diesem System wurde ein Vergleich mit einer Computersimulation durchgeführt. Dabei fanden wir den bp in den Suszeptibilitätsspektren vor. Weiterhin

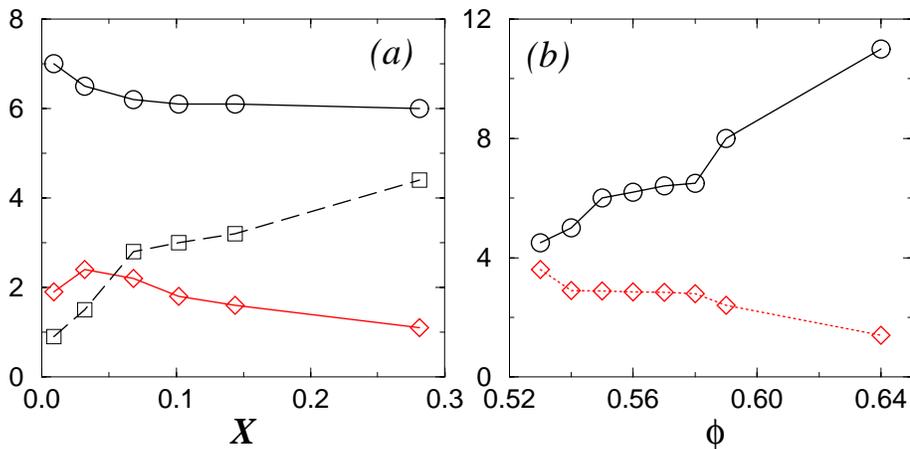


Abbildung 3.55: Abhängigkeit der Position ω_{bp} (schwarze Linie und Kreise) und der Intensität $h_{bp} \times 20$ (graue Linie und Diamanten) des bp von (a): dem symmetrisierten Aspektverhältnis $X = \left(\frac{x_0^2 - 1}{x_0^2 + 1}\right)^2$ (ϕ knapp unterhalb der Glasübergangslinie), vgl. Tabelle 3.1 und (b): der Packungsdichte ϕ ($x_0 = 1.5$). In (a) ist zusätzlich die Abhängigkeit der logarithmierten Halbwertsbreite $\Gamma_{bp}(x_0) \times 5$ angegeben (gestrichelte Linie und Quadrate), abgelesen aus $\chi''_{000}(q_D, \omega)$ (Abbildung 3.36)

konnten wir die Simulation dazu nutzen, den Isotopeneffekt zu testen. Es stellte sich heraus, dass es tatsächlich einen Prozess gibt, der sich proportional zu $I^{-1/2}$ verlangsamt. Lediglich im Kurzzeitverhalten sind auffällige Unterschiede zwischen den Ergebnissen der numerischen Lösung der MMCT-Gleichungen und der Simulation vorhanden. Allerdings sind diese Abweichungen erklärbar und schon bekannt [107]. Für die Wahl des Dämpfungstermes $\nu_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q)$, der das Kurzzeitverhalten der Korrelatoren mitbestimmt, ist uns keine Theorie bekannt. Wir setzten $\nu_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q) = 0$. Als Folge entstanden unnatürlich starke Oszillationen bei kurzen Zeiten.

Durch die Wahl von $\nu_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q) = 0$ haben wir, vermutlich wegen der Nichtdiagonalität von $S_{ll'm}(q)$ und $\Omega_{ll'm}(q)$, die Möglichkeit, das Auftreten zweier hf-Peaks zu beobachten. Wenn der Dämpfungsterm zu groß gewählt wird, verschmelzen die beiden mikroskopischen Peaks, die bei manchen q -Werten auftreten, zu einem Peak. Für die meisten Ergebnisse in der flüssigen Phase, sowie in der Simulation, ist das ohnehin der Fall.

Bezüglich weiterer Eigenschaften, vor allem des bp, werden die im DHS-System gefundenen Resultate durch die eben dargestellten Resultate bestätigt.

Kapitel 4

Schematische Modelle für molekulare Systeme

Im Folgenden werden wir zwei schematische Modelle für die im Abschnitt 3.3 behandelten molekularen Systeme darstellen und diskutieren. Das Modell für das DHS-System werden wir dazu verwenden, einige analytische Untersuchungen durchzuführen. Schematische Modelle sind solche, in denen die Modenkopplungsgleichungen karikiert werden, z.B. durch die Unterdrückung der q -Abhängigkeit der Korrelatoren. Im Abschnitt 2.2 wurde bereits das Leutheusermodell dazu verwendet, die Potenzgesetze im β -Regime relativ einfach herzuleiten.

Auch die Modenkopplungsgleichungen der molekularen Theorie lassen sich karikieren. Bereits in den Gleichungen (3.35) und (3.38) formulierten wir Schemata, nach denen sich die Modenkopplungskerne der jeweiligen molekularen Flüssigkeit zusammensetzen.

Im Folgenden werden systematisch Abhängigkeiten reduziert, um zu möglichst einfachen Gleichungen möglichst weniger Korrelatoren zu gelangen. Ausgehend von den molekularen MCT-Gleichungen (3.9) und (3.22), vernachlässigen wir als erstes die α, α' -Abhängigkeit. Weiterhin unterdrücken wir die q - und die m - Abhängigkeit der Gleichungen. Zudem sollen die Korrelatoren diagonal in l, l' sein, wie es bei den DHS ohnehin der Fall ist. Es entstehen folgende Gleichungen

$$\ddot{\phi}_l(t) + \Omega_l^2 \phi_l(t) + \nu_l \dot{\phi}_l(t) + \Omega_l^2 \int_0^t dt' m_l(t-t') \dot{\phi}_l(t') = 0, \quad l \in \{0, 1, 2, 3, \dots, l_{co}\} \quad (4.1)$$

und

$$m_l(t) = \begin{cases} \sum_{\substack{k, k'=0 \\ k+k' \text{ gerade}}}^{l_{co}} v_{k, k'}^{(l)} \phi_k \phi_{k'} & , \quad l \text{ gerade} \\ \sum_{k, k'=0}^{l_{co}/2} v_{2k+1, 2k'}^{(l)} \phi_{2k+1} \phi_{2k'} & , \quad l \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (4.2)$$

Als Anfangsbedingungen wählen wir $\phi_l(t) = 1$ und $\dot{\phi}_l(t) = 0$.

Um das DHS-System zu karikieren, setzen wir $l_{co} = 1$ und erhalten für die $m_l(t)$:

$$m_0(t) = v_{00}^{(0)} \phi_0^2(t) + v_{11}^{(0)} \phi_1^2(t) \quad (4.3a)$$

$$m_1(t) = v_{10}^{(1)} \phi_0(t) \phi_1(t). \quad (4.3b)$$

Das auf diese Art erhaltene Zweikomponentenmodell wird in Abschnitt 4.1 diskutiert.

Um das HE-System zu karikieren, setzen wir $l_{co} = 2$ und berücksichtigen, dass wegen der Kopf-Schwanz-Symmetrie der Ellipsoide die $l = 1$ Korrelatoren bei der Betrachtung des Glasübergangs dieses Systems überflüssig sind. Wir erhalten:

$$m_l = v_{00}^{(l)} \phi_0^2 + v_{20}^{(l)} \phi_0 \phi_2 + v_{22}^{(l)} \phi_2^2, \quad l \in \{0, 2\}. \quad (4.4)$$

Das auf diese Art erhaltene Zweikomponentenmodell wird in Abschnitt 4.2 diskutiert.

In beiden Fällen wollen wir uns die Schwerpunktsbewegung, karikiert durch $\phi(q_{max}, t) \rightarrow \phi_0(t)$, vorstellen, während $\phi_1(t)$ bzw. $\phi_2(t)$ die langsamen Orientierungsmoden $\phi_{11}(q_{min}, t)$ bzw. $\phi_{22m}(q_{min}, t)$ repräsentieren. Diese beiden Moden spielen unserer Vorstellung nach eine herausragende Rolle, sowohl für die statischen als auch für die dynamischen Eigenschaften molekularer Flüssigkeiten.

4.1 Das Bosse-Krieger-Modell

1986 führten Bosse und Krieger [82] das durch die Gleichungen (4.1) und (4.3) definierte schematische Modell ein. Wir wollen dieses im Folgenden „BK-Modell“ nennen. Die Form des BK-Modells war in [82] auf folgende Art und Weise motiviert: Der Korrelator $\phi_0(t)$ soll die Dichtefluktuationen, $\phi_1(t)$ die Ladungsfluktuationen eines symmetrisch geschmolzenen Salzes repräsentieren. Die Symmetrie impliziert, dass in $m_0(t)$ nur 0-0- und 1-1-Kopplungen, in $m_1(t)$ nur 1-0 Kopplungen auftreten.

Von Götze und Hausmann wurde das Phasendiagramm dieses Modells im gesamten, durch die Kontrollparameter $v_{00}^{(0)}$, $v_{11}^{(0)}$ und $v_{10}^{(1)}$ aufgespannten, Phasenraum dargestellt [53]. Um den Vergleich mit dem System der DHS durchzuführen, werden wir die Kontrollparameter umbenennen und diese derart einschränken, dass wir uns auf nur einer Fläche im Phasenraum bewegen. Wir

setzen

$$v_{00}^{(0)} := \phi, \quad (4.5a)$$

$$v_{11}^{(0)} := \frac{x}{T} \text{ und} \quad (4.5b)$$

$$v_{10}^{(1)} := \frac{1}{T} \quad (4.5c)$$

und legen uns auf $x = 0.15$ fest. Im Laplaceraum wird das BK-Modell beschrieben durch die Gleichung

$$\frac{z\phi_l(z)}{1+z\phi_l(z)} = \frac{z^2 + iz\nu_l}{\Omega_l^2} + zm_l(z), \quad l \in \{0, 1\} \quad (4.6)$$

mit $\phi_l(z) := LT(\phi_l(t))(z) = i \int_0^\infty dt e^{izt} \phi_l(t)$. Im Grenzwert $T \rightarrow \infty$ verschwinden die Kontrollparameter $v_{11}^{(0)}$ und $v_{10}^{(1)}$ und dieses BK-Modell geht in das Leutheusermodell über.

4.1.1 Resultate für die Statik

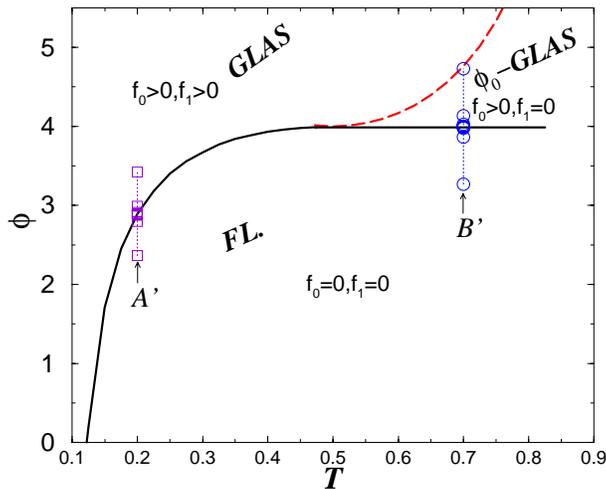


Abbildung 4.1: Phasendiagramm des BK-Modells. Die durchgezogene Linie $\phi_{\text{Typ B}}^c(T)$ und die gestrichelte Linie $\phi_{\text{Typ A}}^c(T)$ sind kritische Linien, an denen ein nicht kontinuierlicher (Typ B) und ein kontinuierlicher (Typ A) Glasübergang stattfindet. A' und B' markieren die Pfade, entlang derer wir die Kontrollparameterabhängigkeit der Dynamik untersucht haben

Das Phasendiagramm des beschriebenen BK-Modells erhalten wir, indem wir Gl. (4.6) im Limes $z \rightarrow 0$ lösen ($\lim_{z \rightarrow 0} z\phi_l(z) = -f_l$). Wir erhalten:

- Für den Nichtergodizitätsparameter f_1 gilt:

$$f_1 = \begin{cases} 0 & , \frac{T}{f_0} > 1 \\ 1 - \frac{T}{f_0} & , \text{sonst,} \end{cases} \quad (4.7)$$

- Es gibt einen Typ A-Übergang für $\phi_1(t)$ bei $\phi_{\text{Typ A}}^c(T) = \frac{1}{T-T^2}$, für $T \geq 0.5$.
- Es gibt einen Typ B-Übergang für $\phi_0(t)$ bei $\phi_B^c = 4$ für $T > 0.5$. Wie beim Leutheusermodell ist der kritische Nichtergodizitätsparameter $f_0^c = 0.5$.
- Es gibt für $T < 0.5$ einen Typ B-Übergang für beide Korrelatoren gleichzeitig. Der Verlauf der Übergangslinie $\phi_{\text{Typ B}}^c(T)$ und die Werte von $f_i(T)$ sind algebraisch bestimmbar.

Aus diesen Ergebnissen folgt das Phasendiagramm in Abbildung 4.1.

Dieses Phasendiagramm hat große Ähnlichkeit mit dem Phasendiagramm des DHS-Systems, Abbildung 3.3. Mit dem so definierten BK-Modell soll im Folgenden die Dynamik molekularer Flüssigkeiten analysiert werden.

4.1.2 Resultate für die Dynamik: numerisch

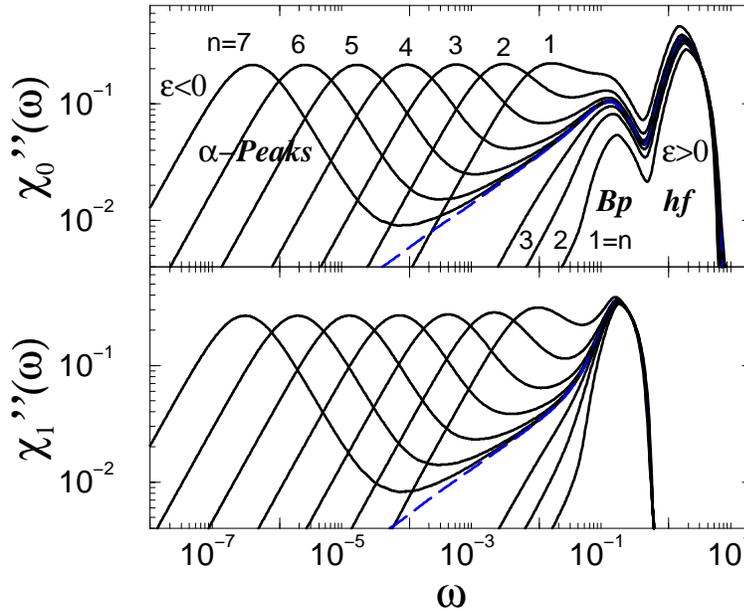


Abbildung 4.2: $\chi''_i(\omega)$ des BK-Modells für $\Omega_0 = 1$, $\Omega_1 = 1/10$, $\nu_0 = 2$, $\nu_1 = 0.5$, $x = 0.15$ und $T = 0.2$ entlang Pfad A' für $\phi = (1 + \varepsilon)\phi_c$, $\phi_c \simeq 2.8931318$, $\varepsilon = \pm e^{-n}$

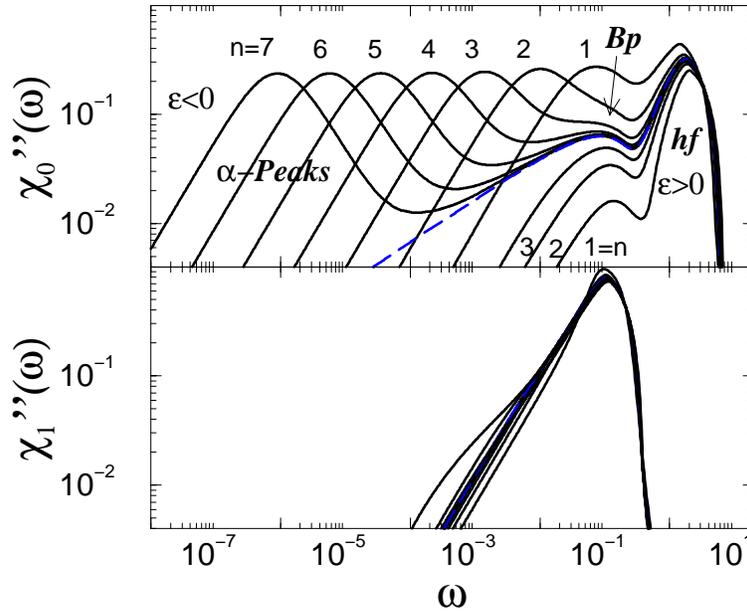


Abbildung 4.3: $\chi_i''(\omega)$ des BK-Modells für $\Omega_0 = 1$, $\Omega_1 = 1/10$, $\nu_0 = \nu_1 = 0$, $x = 0.15$ und $T = 0.7$ entlang Pfad B' für $\phi = (1 + \varepsilon)\phi_c$, $\phi_c = 4$, $\varepsilon = \pm e^{-n}$

Im Verlauf der vorliegenden Studie wurde hypothetisiert, dass der Buckel oder Peak (bp) in $\chi_{00}''(q, \omega)$ (DHS) oder $\chi_{il'm}''(q, \omega)$ (HE), der sich etwa eine Dekade unterhalb des hf-Peaks befindet, von einer langsamen Orientierungsmode verursacht wird. Um den Mechanismus, der für das Einkoppeln der Orientierungsmode in die Schwerpunktmode verantwortlich ist, im BK-Modell karikieren zu können, sollte z.B. $\Omega_1 \approx \frac{1}{10}\Omega_0$ gesetzt werden. Lösen wir das BK-Modell mit dem etablierten numerischen Verfahren (siehe [48] und Anhang A.2), erhalten wir für den 0-Korrelator erwartungsgemäß Kurvenverläufe, die denen des 00-Korrelators des DHS-Systems ähneln.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen $\chi_i''(\omega)$ für $\Omega_0 = 1$ und $\Omega_1 = 0.1$ entlang der Pfade A' und B' aus Abbildung 4.1. Aus der ergodischen Phase kommend, nicht zu nahe der Übergangslinie, sehen wir in $\chi_0''(\omega)$ lediglich den α -Peak und den mikroskopischen Peak. Nähern wir uns jedoch der Übergangslinie, sehen wir, dass sich der mikroskopische Peak zu höheren Frequenzen verschiebt, da die „Flüssigkeit“ steifer wird. Gleichzeitig wandert der α -Peak zu niedrigeren Frequenzen und bei $\omega \approx \Omega_1$ erscheint ein dritter Peak. Letzteren wollen wir „Bossepeak“ (Bp) nennen. Das schematische Modell demonstriert, dass ein zusätzlicher niederfrequenter Peak nur dann auftritt, wenn die mikroskopische Dynamik von $\phi_1(t)$ ausreichend „soft“ im Vergleich zu der von $\phi_0(t)$ ist.

Das BK-Modell lässt sich numerisch schnell lösen. Daher konnten wir die

Veränderung der Resultate bei Variation der Parameter Ω_l , ν_l , x , T und ϕ gründlich untersuchen. Wählen wir z.B. die Dämpfungen ν_l sehr groß und setzen uns auf einen festen Punkt im T - ϕ -Raum, $T = 0.7$, $\phi = 3.9995$, und variieren den Wert von Ω_1 , bildet sich in $\phi_0(t)$ bis $t \approx 2\pi/\Omega_1$ ein weiteres Plateau, zusätzlich zum Plateau der strukturellen Relaxation, aus (vgl. Abbildung 4.4). Außerdem erkennen wir, dass die Kurven nach dem Verlassen des zusätzlichen Plateaus wieder im Parallelschwingung auf Null relaxieren. Dieses Verhalten ist analog zu dem Verhalten des Schwerpunktkorrelators bei Variation des Trägheitsmoments im DHS- und im HE-System. Die Position des α -Peaks verschiebt sich, wie die Position des Bp's, proportional zu Ω_1 . Im Anhang B befindet sich eine Anleitung für die Verwendung des Programms zum Lösen der Gleichungen (4.1) und (4.3).

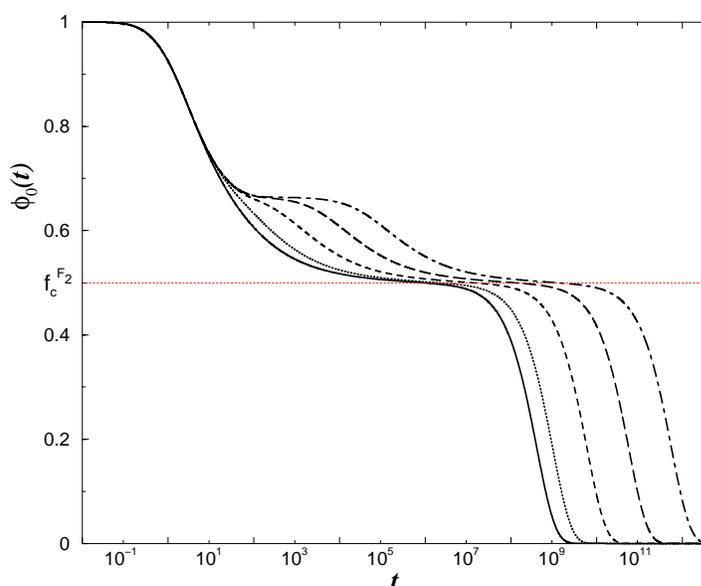


Abbildung 4.4: $\phi_0(t)$ Des Bosse-Krieger-Modells für $T = 0.7$, $\phi = 3.9995$, $x = 0.15$, $\Omega_0 = 1$, $\nu_0 = 10$, $\nu_1 = 1$, bei variierendem $\Omega_1^2 = 10^{-n}$, $n = 0, 1, 2, 3, 4$, von links nach rechts

Wir wollen im Folgenden möglichst weitgehende analytische Untersuchungen über den Einfluss der soften Mode $\phi_1(t)$ auf die Dynamik von $\phi_0(t)$ durchführen.

4.1.3 Resultate für die Dynamik: analytisch

Im Rahmen analytischer Untersuchungen des BK-Modells haben wir besonders zwei Fälle betrachtet:

- Ein reduziertes BK-Modell direkt am Glasübergang und

- das BK-Modell tief im Glas.

Für beide Untersuchungen ist es wichtig, dass durch die Wahl von $\Omega_1 \ll \Omega_0$ im BK-Modell eine zusätzliche Zeitskalentrennung im Vergleich zu Einkomponentenmodellen möglich ist.

Eine β -Skalengleichung mit „frequenzabhängigem“ Separationsparameter

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen, dass das Auftreten des Bp auf das Einkoppeln einer soften Mode in die Bewegungsgleichung für $\phi_0(t)$ zurückzuführen ist. Wir wollen im vorliegenden Abschnitt das BK-Modell dahingehend vereinfachen, dass diese soften Mode harmonisch wird. Dies kann dadurch erreicht werden, dass wir $m_1(t) = 0$ setzen. Um die folgenden Gleichungen zu vereinfachen, nehmen wir an, dass $\phi_1(t)$ durch ν_1 aperiodisch gedämpft wird, d.h., dass $\nu_1 = 2\Omega_1$ ist. Eine Verallgemeinerung auf beliebige Dämpfung ist einfach. $m_0(z)$ vereinfacht sich durch diese Veränderungen zu

$$m_0(z) = \phi LT\{\phi_0^2(t)\} + \frac{x}{T(z + i\nu_1)} - \frac{x\nu_1}{T(z + i\nu_1)^2}. \quad (4.8)$$

Im Abschnitt 2.2 haben wir gesehen, dass am Glasübergangspunkt die Dynamik eines Korrelators $\phi(t)$ für $t \rightarrow \infty$ bzw. $z \rightarrow 0$ durch ein einfaches Potenzgesetz beschrieben werden kann, $\phi(t) = f + G(t/t_0) = f + (t/t_0)^{-a}$. Wir wollen nun den Einfluss des zusätzlichen Terms $\frac{x}{T}\phi_1^2(t)$ für diesen analytisch besonders einfachen Fall untersuchen.

Die β -Skalengleichung (vergleiche Abschnitt 2.2.3 Gleichung (2.22) - (2.27)) für $\phi_0(t) = f_0 + G_0(t)$ lautet ($\nu_0 = 0$)

$$\frac{-f_0 + z\hat{G}_0(z)}{1 - f_0 + z\hat{G}_0(z)} = \frac{z^2}{\Omega_0^2} + zLT(\phi(f_0 + G_0(t))^2)(z) - \frac{zx}{T(z + i\nu_1)} + \frac{zx\nu_1}{T(z + i\nu_1)^2}. \quad (4.9)$$

Quadratisch in $G_0(t)$ erhalten wir exakt am Übergang, d.h. bei dem Wert des Separationsparameter $\sigma_0 = 0$:

$$\lambda zLT\{G_0^2(t)\}(z) + z^2G_0^2(z) + \underbrace{\frac{z^2}{\Omega_0^2} + \frac{zx}{T(z + i\nu_1)} - \frac{zx\nu_1}{T(z + i\nu_1)^2}}_{:=\sigma_1(z)} = 0 \quad (4.10)$$

Der zusätzliche Term $\sigma_1(z)$ ist ein *frequenzabhängiger Separationsparameter*, der für $z \rightarrow 0$ langsamer verschwindet, als der mikroskopische Term $\frac{z^2}{\Omega_0^2}$.

Wir wollen nun $\sigma_1(z)$ als kleine Störung betrachten, was z.B. durch die Wahl eines kleinen Wertes von x erreicht werden kann. In diesem Fall gilt in nullter

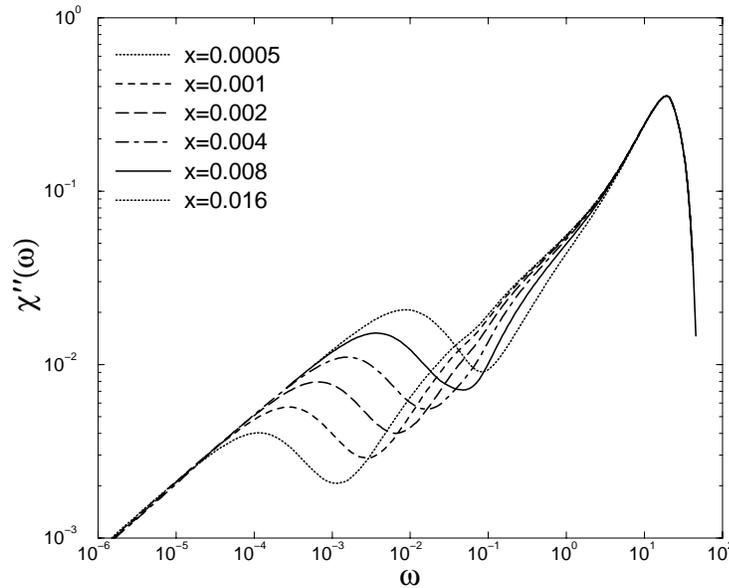


Abbildung 4.5: $\chi''_0(\omega)$ des reduzierten Bosse-Krieger-Modells, für verschiedene kleine Werte von x (siehe Abbildung). ν_1 bzw. Ω_1 sind entsprechend der Vorschrift (4.11) skaliert. $T = 0.7$, $\phi = 4$

Näherung $G_0^{(0)}(t) = (t/t_0)^{-a}$. Nach 4.10 erwarten wir in führender Ordnung die Gültigkeit des Skalengesetzes

$$z\hat{G}_0(\hat{x}/T, \hat{\nu}_1, \hat{z}) = \omega^{-a} z G_0(\omega^{-2a} x/T, \omega^{-1} \nu_1, \omega^{-1}/z). \quad (4.11)$$

Lösen wir das BK-Modell numerisch für unterschiedliche Werte von x/T und entsprechend skalierte Werte von ν_1 bzw. Ω_1 an $\phi = \phi_c = 4$, erhalten wir die in Abbildung 4.5 dargestellten Ergebnisse.

Zusätzliche Skalierung der x - und der y -Achse liefert in der Nähe der Störung erwartungsgemäß einen Datenkollaps (siehe Abbildung 4.6).

Erweiterungen am Ausdruck für $G_0(t)$ konnten nicht erhalten werden. Wir versuchten z.B., die β -Skalengleichung über die nullte Näherung hinausgehend zu untersuchen. Dazu muss das kritische Gesetz um Korrekturen proportional zu $t^{(2n+1)a}$, $n \in 0, 1, 2, \dots$ erweitert werden [51]. Diese Berechnungen gaben leider keinen Aufschluss, z.B. über die Form des Bp.

Das Bosse-Krieger-Modell tief im Glas

Im vorliegenden Unterabschnitt wird das BK-Modell tief im Glas untersucht. Dazu betrachten wir analog zu der Arbeit von Götze und Mayr [57] den Grenzwert $f_l \rightarrow 1$. Lösen wir die Bewegungsgleichungen des Modells bei $\phi = \phi_c(T =$

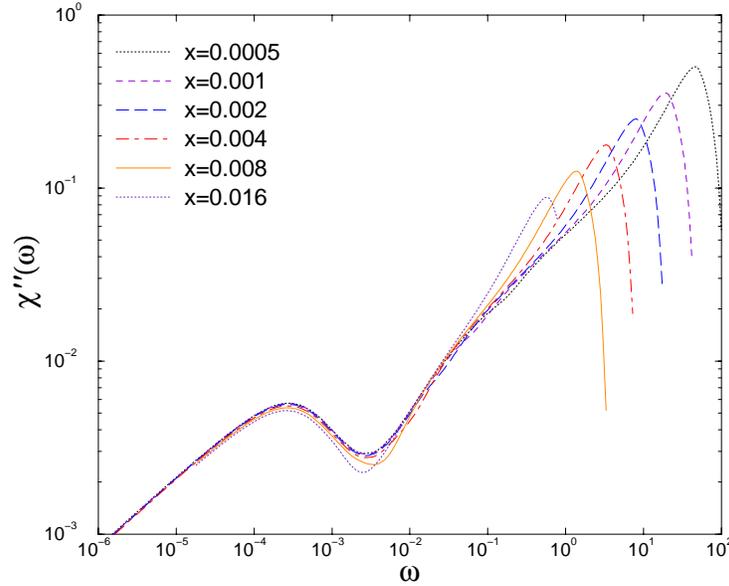


Abbildung 4.6: $\chi_0''(\omega)$ des reduzierten BK-Modells, für verschiedene kleine Werte von x , d.h. wie Abbildung 4.5, jedoch neben ν_1 und Ω_1 sind auch die x - und die y -Achse entsprechend der Vorschrift (4.11) skaliert. $T = 0.7$, $\phi = 4$

0.2) = 2.8931318, $T = 0.2$, $T = 0.2 \times (1 - e^{-0.5n})$ und $x = 0.15$, d.h. in der Glasphase, erhalten wir für $\chi_0''(\omega)$ und $\phi_0''(\omega)$ die in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellten Resultate. Wir werden den Peak an $\omega \approx \Omega_1$ sowohl in $\chi_0''(\omega)$ als auch in $\phi_0''(\omega)$ Bp nennen.

Nach [54] können die MCT-Gleichungen im Glas durch die Transformation

$$\phi_l(t) = f_l + (1 - f_l)\hat{\phi}_l(t) \quad (4.12)$$

auf die gewohnte Form

$$\ddot{\hat{\phi}}_l(t) + \hat{\Omega}_l^2 \hat{\phi}_l(t) + \hat{\Omega}_l^2 \int_0^t dt' \hat{m}_l(t-t') \dot{\hat{\phi}}_l(t') = 0, \quad l \in \{0, 1\} \quad (4.13)$$

in Variablen mit Hut gebracht werden, mit $\hat{\Omega}_l = \frac{\Omega_l}{\sqrt{1-f_l}}$ und $\hat{m}_l(t) = (1-f_l)m_l(t) - f_l$ ($\nu = \hat{\nu} = 0$). Es ergibt sich die Kurzzeitentwicklung $\hat{\phi}_l(t) = 1 - \frac{\hat{\Omega}_l^2}{2} t^2$.

Zur Untersuchung des Verhaltens von $\phi_0(t)$ bei längeren Zeiten verwenden wir die Gleichungen (4.6) und setzen (4.12) ein. Mit $\delta_l := 1 - f_l$ und $\nu_l = 0$

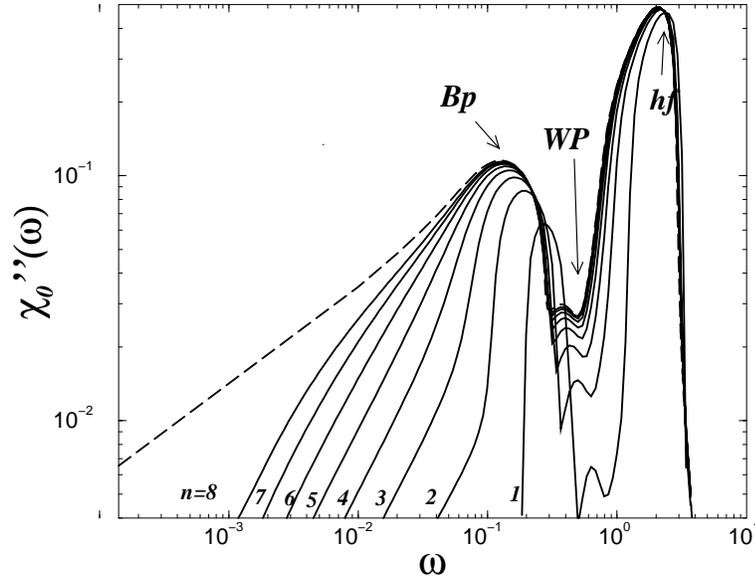


Abbildung 4.7: $\chi_0''(\omega)$ des Bosse-Krieger-Modells, für $\phi = \phi_c(T = 0.2) = 2.8931318$ und $T = 0.2 \times (1 - e^{-0.5n})$, $n = 1, 2, 3, \dots, 8$ ($\nu_0 = \nu_1 = 0$, $\Omega_0 = 1$, $\Omega_1 = 0.1$), die kritische Linie ist gestrichelt

erhalten wir, mit Gedächtniskernen $m_l(z)$ ohne Hut:

$$\frac{-f_l + z\delta_l\hat{\phi}_l(z)}{1 - f_l + z\delta_l\hat{\phi}_l(z)} = \frac{z^2}{\Omega_l^2} + zm_l(z), \quad (4.14a)$$

$$m_0(z) = -\phi f_0^2 \frac{1}{z} + 2\phi\delta_0 f_0 \hat{\phi}_0(z) + \phi\delta_0^2 LT\{\hat{\phi}_0^2(t)\}(z) + \quad (4.14b)$$

$$- \frac{x}{T} f_1^2 \frac{1}{z} + 2\frac{x}{T} \delta_1 f_1 \hat{\phi}_1(z) + \frac{x}{T} \delta_1^2 LT\{\hat{\phi}_1^2(t)\}(z),$$

$$m_1(z) = \frac{1}{T} \left[-\frac{f_1 f_0}{z} + f_1 \delta_0 \hat{\phi}_0(z) + f_0 \delta_1 \hat{\phi}_1(z) + \delta_0 \delta_1 LT\{\hat{\phi}_0(t) \hat{\phi}_1(t)\}(z) \right]. \quad (4.14c)$$

Da sich das System im Glas befindet, treten sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite von Gl. (4.14a) z -unabhängige Terme auf. Diese addieren sich zu Null und werden nicht weiter berücksichtigt.

Wir wenden uns zunächst der Gleichung für $l = 1$ zu. Diese beschreibt in nullter Ordnung in δ_0 ein F_1 -Modell [54] für $\hat{\phi}_1$ mit der durch den Wert von Ω_1 determinierten Kurzzeitdynamik. Falls $\hat{\Omega}_1 \ll \hat{\Omega}_0$ ist, beeinflusst die Kurzzeitdynamik von $\hat{\phi}_0(t)$ die Dynamik von $\hat{\phi}_1(t)$ nur unbedeutend.

Die Diskussion der Gleichung für $l = 0$ gestaltet sich wesentlich komplizierter, da hier eine weitere Zeitskala vorhanden ist. Die Gleichungen (4.13) und (4.14a,b) können Hinweise darauf geben, wie die Form der Spektren zustande

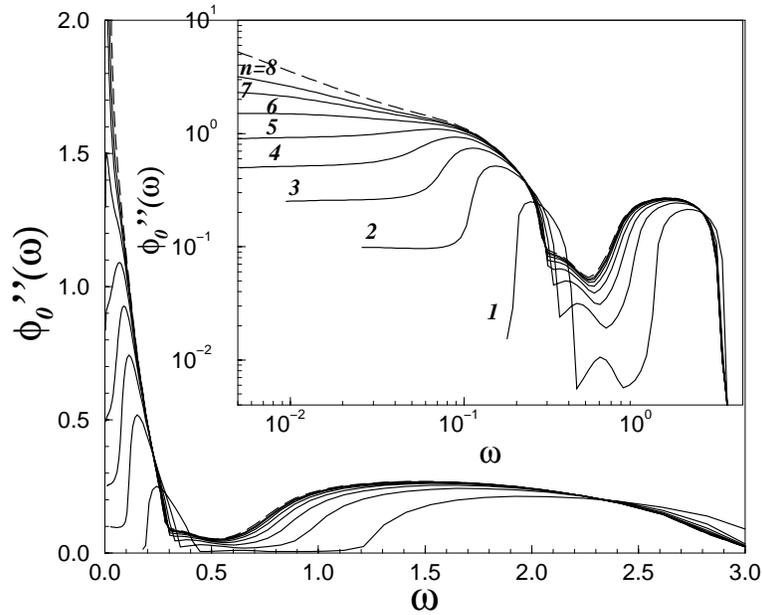


Abbildung 4.8: $\phi_0''(\omega)$ des Bosse-Krieger-Modells, für $\phi = \phi_c(T = 0.2) = 2.8931318$ und $T = 0.2 \times (1 - e^{-0.5n})$, $n = 1, 2, 3, \dots, 8$ ($\nu_0 = \nu_1 = 0$, $\Omega_0 = 1$, $\Omega_1 = 0.1$) (Inset: logarithmische Skalen), die kritische Linie ist jeweils gestrichelt

kommen kann. Um zu erkennen ob sich das Verhalten der $m_l(z)$ tatsächlich auf $\phi_l(z)$ überträgt, bedarf es allerdings weiterer Rechnungen. Wir erkennen an den Abbildungen 4.7 und 4.8 und den Gleichungen (4.13) und (4.14a,b) folgendes:

1. Die Kurzzeitdynamik führt zum Hochfrequenzpeak (hf-Peak) in $\chi_0''(\omega)$, tief im Glas bei $\omega \approx \hat{\Omega}_0$.
2. Da $\Omega_1 \ll \Omega_0$ ist, sind die Terme um $\hat{\phi}_1(t)$ für $t \ll 1/\hat{\Omega}_1$ nahezu konstant und auch die Dynamik von $\hat{\phi}_0(t)$ wird in führender Ordnung in δ_0 durch ein F_1 -Modell beschrieben (siehe (4.14b)).
3. Wie Gleichung (4.14b) weiter zeigt, koppelt $\hat{\phi}_1(z)$ zweimal in die Bewegungsgleichung von $\hat{\phi}_0(z)$. Das erste Mal in erster Ordnung von δ_1 linear und das zweite Mal in zweiter Ordnung von δ_1 quadratisch. Möglicherweise besitzen $\chi_0''(\omega)$ (Abbildung 4.7) und $\phi_0''(\omega)$ (Abbildung 4.8) daher einen Peak geringer Intensität (winziger Peak WP) bei $\omega \approx 2\hat{\Omega}_1$ und einen Peak höherer Intensität, den Bp, bei $\omega \approx \hat{\Omega}_1$. Dass die Position des WP mit dem Wert von Ω_1 verknüpft ist, zeigen auch numerische Untersuchungen vom BK-Modell tief im Glas mit unterschiedlichen Werten von Ω_1 . In den Spektren des reduzierten BK-Modells tritt kein WP auf.

4. Für die Niederfrequenzflanke des Bp gilt an kritischen Kontrollparametern $\chi_0''(\omega) \propto \omega^c$ mit $c \approx 0.5$ (vgl. die gestrichelte Linie in der Abbildung 4.7). Diese Beobachtung und Gl. (4.14b) lassen vermuten, dass die niederfrequente Flanke des Bp durch die Dynamik eines F_1 -Modells beschrieben werden kann.

Die Intensität des Bp und des Peaks bei $\omega \approx 2\hat{\Omega}_1$, in Abhängigkeit von der Temperatur, wollen wir weiter behandeln. Dazu berücksichtigen wir, dass sich die Nichtergodizitätsparameter realer Systeme für $T \rightarrow 0$ wie $f_q(T) \propto 1 - T$ verhalten¹. Folglich ist für kleine T $\delta_l \propto T$.

Den Abbildungen 4.7 und 4.8 können wir entnehmen, dass die Intensität von Bp und WP bei niedriger Temperatur etwa linear in T ansteigt. Würde sich die Abhängigkeit von $m_l(z)$ von δ_l (also T) direkt auf $\phi_l(z)$ übertragen, ergäbe sich aus Gl. (4.14) für die Intensitäten h_{XY} der Peaks für $T \rightarrow 0$ folgende Temperaturabhängigkeit:

$$h_{hf}(T) \propto T \quad (4.15a)$$

$$h_{WP}(T) \propto T^2 \quad (4.15b)$$

$$h_{Bp}(T) \propto T \quad (4.15c)$$

4.1.4 Zusammenfassung des BK-Modells

Das BK-Modell wird hergeleitet durch die Reduktion des Systems der dipolaren harten Kugeln auf wesentliche Beiträge. Am BK-Modell sind sowohl numerische als auch analytische Untersuchungen durchgeführt worden, die im DHS-System selbst, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, nicht möglich waren, da die MMCT-Gleichungen zu komplex sind. Unsere Untersuchungen führten zu folgenden Ergebnissen:

- Durch den Vergleich des DHS-Systems mit dem BK-Modell kann das Phasendiagramm des DHS-Systems gut verstanden werden.
- In den Spektren $\chi_0''(\omega)$ und $\phi_0''(\omega)$ tritt im Bereich der mikroskopischen Frequenz einer soften Mode ein zusätzlicher Peak auf, welchen wir Bossepeak (Bp) genannt haben.
- Die Position des Bp skaliert mit Ω_1 (siehe Abb. 4.5 und Gl. (4.11); dies wurde nur für das reduzierte BK-Modell gezeigt.).

¹Dies wird deutlich, wenn man $S(q, t) = \sum_{nm} \langle e^{iq(R_n(t) - R_m(0))} \rangle$ in harmonischer Näherung für die Teilchenorte $R_n(t) = R_n(0) + u_n(t)$ betrachtet.

- Die α -Relaxationszeit skaliert mit $1/\Omega_1$ (siehe Abb. 4.4 und 4.6 und Gl. (4.11)).
- Die Position des hf-Peaks in $\chi_0''(\omega)$ ist unabhängig vom Wert von Ω_1 (siehe Abb. 4.5).
- Das kritische Gesetz wird durch das Einkoppeln einer harmonischen soften Mode (d.h. im reduzierte BK-Modell), zumindest in führender Ordnung von x , nicht beeinflusst. Es kann eine Skalengleichung für $G_0(t)$ inklusive des Skalenverhaltens des „Bp’s“ formuliert werden (Gl. (4.11)).
- Tief im Glas werden die mikroskopischen Frequenzen durch die Steifheit des Glases renormiert, d.h. die hf-Peaks liegen etwa bei den Frequenzen $\hat{\Omega}_i = \frac{\Omega_i}{\sqrt{1-f_i}}$.
- Tief im Glas tritt in den Spektren des Korrelators ϕ_0 , zwischen dem hf- und dem Bp an der Position $\omega \approx 2\hat{\Omega}_1$, ein dritter Peak, der WP auf, der eine sehr geringe Intensität hat.
- Die Form des Bp ist in $\phi_0''(\omega)$ auf linearer Skala unsymmetrisch. Die linke Flanke ist steiler als die rechte. Seine Position ω_{Bp} verschiebt sich bei steigender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen, bis er knapp unterhalb der „Glasübergangstemperatur“ verschwindet (siehe Abbildung 4.8).
- Im Glas kann die Bewegungsgleichung des $\phi_1(t)$ Korrelators in führender Ordnung in δ_1 auf die eines F_1 -Modells transformiert werden.
- Für $T \rightarrow 0$ skaliert die Intensität des Bp vermutlich linear mit T .

4.2 Ein schematisches Modell für harte Ellipsoide

Ziel dieses Abschnittes ist es, solche Eigenschaften zu präsentieren, die im HE-System auftreten sollten. Aufgrund der Komplexität des HE-Systems konnten diese jedoch nicht am vollen System untersucht werden. Die Aufgabe besteht darin, die Vertizes $v_{kk'}^{(l)}$, $l, k, k' \in \{0, 2\}$ aus Gleichung (4.4) derart festzulegen, dass wir ein Modell erhalten, welches wesentliche Eigenschaften des HE-Systems

besitzt. Wir setzen:

$$v_{00}^{(0)} := \frac{\phi}{1 + 2X} \quad (4.16a)$$

$$v_{20}^{(0)} := 2\phi^{0.2} X^5 \quad (4.16b)$$

$$v_{22}^{(0)} := 0.001X(3.5 + \phi^{0.2}) \quad (4.16c)$$

$$v_{00}^{(2)} := \frac{0.1\phi}{1 + 2X} \quad (4.16d)$$

$$v_{20}^{(2)} := 0.1\phi^{0.2} X^5 \quad (4.16e)$$

$$v_{22}^{(2)} := X(3.5 + \phi^{0.2}) \quad (4.16f)$$

Der Kontrollparameter ϕ kann wieder mit der Packungsdichte, X mit $X := \left(\frac{x_0^2 - 1}{x_0^2 + 1}\right)^2$ identifiziert werden. Die Wahl der $v_{kk'}^{(l)}$ ist ziemlich willkürlich, es sollte aber zumindest ein Berührungspunkt zweier Typ B-Übergangslinien im Phasendiagramm auftreten.

4.2.1 Resultate für die Statik

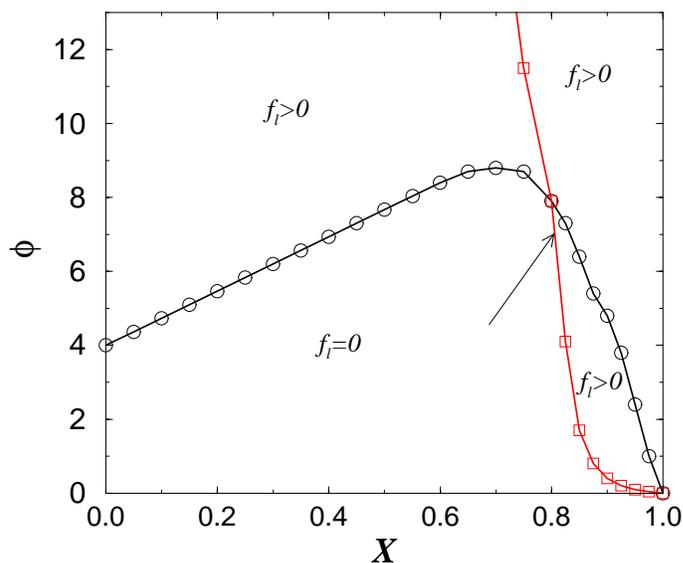


Abbildung 4.9: Phasendiagramm des durch die Gleichungen (4.1) (4.4) und (4.16) beschriebenen schematischen Modells. Darin sind zwei Typ B-Übergangslinien. Der Pfeil markiert den Punkt, an dem die Dynamik des Systems berechnet wurde (siehe Abbildung 4.10)

Mit der in (4.16) angegebenen Wahl der Vertizes erhalten wir ein schematisches Modell, welches dem HE-System bzgl. des Verlaufs der Typ B-Linien im

Phasendiagramm ähnelt (siehe Abbildung 4.9 im Vergleich mit Abbildung 3.7 oder das Phasendiagramm der HE in [89]).

4.2.2 Resultate für die Dynamik

In der Nähe des Berührungspunktes der beiden Typ B-Linien im Phasendiagramm des HE-Systems ist eine interessante Langzeitdynamik des Systems zu erwarten (vergleiche Abschnitt 3.3.2). Z.B. sollten in den Spektren aller Korrelatoren, in der flüssigen Phase, in der Nähe des Berührungspunktes zwei α -Peaks auftreten.

In Abbildung 4.10 ist das Ergebnis für das eben beschriebene schematische Modell dargestellt. Durch die Wahl von $\Omega_0 = 10$ und $\Omega_2 = 1$ tritt in $\chi_0''(\omega)$ wieder der Bp auf. Bei Festlegen der Kontrollparameter auf $\phi = 7$ und $X = 0.8032$ treten sowohl in $\chi_0''(\omega)$ als auch in $\chi_2''(\omega)$ zwei α -Peaks auf.

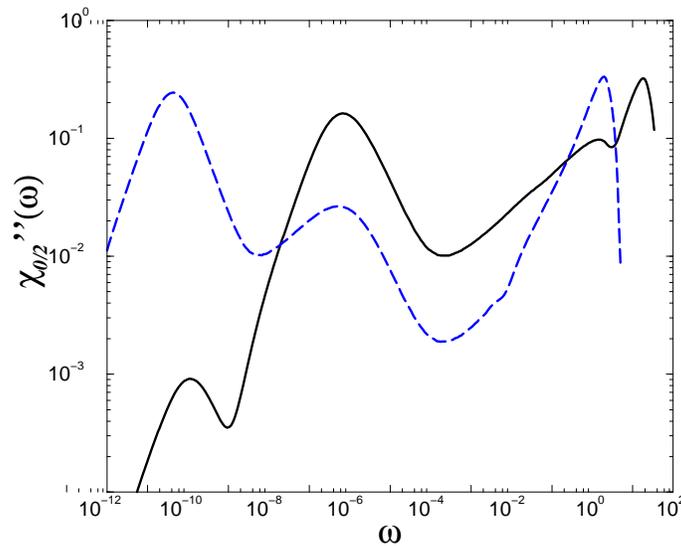


Abbildung 4.10: $\chi_0''(\omega)$ (durchgezogene Linie) und $\chi_2''(\omega)$ (gestrichelte Linie) des durch die Gleichungen (4.1) (4.4) und (4.16) beschriebenen schematischen Modells bei $X = 0.8032$, $\phi = 7$, $\Omega_0 = 10$, $\Omega_2 = 1$, $\nu_0 = 5$ und $\nu_2 = 0.2$

Auffällig ist, dass die relative Intensität der α -Peaks stark davon abhängt, welcher Korrelator betrachtet wird. Weiterhin wollen wir anmerken, dass dieses Phänomen nur dann deutlich auftritt, wenn der Punkt im Kontrollparameterraum sehr genau gewählt wurde. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei experimentellen Messungen nur selten zwei α -Peaks auftreten. Auch das Verhalten in der Orientierungsglasphase [89] kann im vorliegenden Modell beobachtet werden. In dieser Phase fallen die Korrelatoren nach einer α -Relaxation auf einen

endlichen Wert, f_i , ab.

Kapitel 5

Literaturrecherche zum Bosonenpeak

Bei der Betrachtung der Spektren $\phi''(\omega)$ und $\chi''(\omega)$, fiel uns ein Peak auf, (der bp im Kapitel 3.3 bzw. der Bp im Kapitel 4) der alle kontrollierten Eigenschaften mit dem sogenannten Bosonenpeak (BP) gemeinsam hat. In den abschließenden Bemerkungen eines Reviewartikels nannte S. A. Angell drei Punkte, die (aus seiner Sicht) bei der Forschung an Gläsern von zentralem Interesse sind:

The field of viscous liquids and the glass transition has certainly been enriched by recent developments and offers more challenges than ever before. Key problems include:

- 1) Determining the conditions under which polyamorphism is not manifested, and contrasting the physical properties of the two viscous liquid states.
- 2) Determining the general behavior of liquids near their T_g at high pressure, where attractive forces will be less important.
- 3) Understanding the structural origin of the boson peak, the nature of its damping, and the significance of anharmonicity in general.

S. A. Angell Science **267**, 1924, (1995)

Wir hoffen, mit der vorliegenden Arbeit einen wertvollen Beitrag zum dritten Punkt von Angells Ausführungen leisten zu können.

Da es bis heute keinen Reviewartikel zu dem vielseitig untersuchten Phänomen des BP gibt [136], werden die wesentlichen Ergebnisse der Forschungsarbeiten hier aufgeführt. Dabei werden wir besonders solche Ergebnisse darstellen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen.

Die Zustandsdichte von Gläsern zeigt im Vergleich zu der Debyezustandsdichte, wie man sie bei Kristallen hat, Eigenheiten auf. Eine Folge dieser

Eigenheiten sind Anomalien bei den thermischen Eigenschaften von Gläsern [154, 134]. Z.B. zeigt die skalierte spezifische Wärme $c_V(T)/T^3$ eine Erhöhung bei $T = 10\text{-}80$ K. Für die vorliegende Arbeit ist von Bedeutung, dass Vibrationspektren von Gläsern, wie z.B. Ramanspektren, $I(\omega)$ im Vergleich zu Phononenspektren $I_D(\omega) \propto \omega^2$ einen Exzess bei relativ niedrigen Frequenzen von ca. 1 THz aufweisen. Dieser Exzess wird Bosonenpeak genannt. Dass ein Zusammenhang zwischen den Anomalien der thermischen Eigenschaften von Gläsern und dem BP bestehen kann, wurde erstmals von Buchenau et al. [17, 18] gezeigt.

In den vergangenen 30 Jahren sind sowohl von experimenteller Seite, als auch durch Simulationen zahlreiche Erkenntnisse über den BP gewonnen worden. Die Ergebnisse lassen teilweise unterschiedliche Interpretationen zu, die aktuell kontrovers diskutiert werden. Auszüge aus diesen Ergebnissen und der Diskussion über sie wollen wir im Abschnitt 5.3 darstellen. Es wurden auch Modelle entwickelt, die Teile der Eigenschaften des BP erklären können. Inhalt des Abschnittes 5.4 ist die Beschreibung einiger dieser Modelle, sowie die Beschreibung des Grenzfalles, in dem ein BP auch durch die MCT einfacher Flüssigkeiten beschrieben werden kann. Zuvor, im Abschnitt 5.1, wollen wir, ohne konkrete Literaturhinweise, sieben eher unumstrittene Eigenschaften des BP präsentieren. Im Abschnitt 5.2 werden wir einen Vergleich vom BP in $\phi''(\omega)$ zu dem BP in $\chi''(\omega)$ anhand von Messergebnissen durchführen. Das vorliegende Kapitel wird im Abschnitt 5.5 zusammengefasst.

5.1 Sieben Charakteristika des Bosonenpeaks

Von Götze und Mayr [57] wurden sechs eher unumstrittene Eigenschaften des BP aufgeführt. Diese werden an dieser Stelle wiedergegeben, wir ändern dabei jedoch deren Reihenfolge. Zusätzlich fügen wir an erster Stelle eine weitere Eigenschaft hinzu.

1. Die Intensität des BP skaliert nach der Bose-Einstein Statistik. Dieses lässt vermuten, dass der Peak phononischen Ursprungs ist. Daher trägt er den Namen Bosonenpeak.
2. Der BP ist bei Frequenzen, ω_{BP} , lokalisiert, die um ein Vielfaches unterhalb der Debyefrequenz ω_D liegen. Im Spektrum typischer Glasbildner, wie Propylencarbonat (PC), Glycerol, Orthoterphenyl (OTP) B_2O_3 , Salol etc. liegt er daher bei $\omega_{BP} \approx 1$ THz. Der Ursprung des Peaks sind folglich weiche Anregungen.
3. Die Oszillationen, die den BP erzeugen, sind quasiharmonisch.

4. Die Position des BP ist, falls überhaupt, nur schwach q -abhängig.
5. Die Form des BP ist auf linearen Skalen unsymmetrisch, seine linke Flanke ist scharf abgegrenzt und steiler als seine rechte Flanke.
6. Mit steigender Temperatur wandert die Position des BP zu niedrigeren Frequenzen, bis er bei der Temperatur $T = T_{BP}$ verschwindet.
7. Bei Erhöhen der Temperatur erscheint ein quasi elastischer Relaxationspeak, der möglicherweise den BP verdeckt.

Die beiden letzten Eigenschaften anschaulich darzustellen, ist Inhalt des folgenden Abschnitts.

5.2 Der Bosonenpeak in $\phi''(\omega)$ und in $\chi''(\omega)$

In den meisten Fällen versteht man unter dem BP den Peak im dynamischen Strukturfaktor $\phi''(q, \omega)$ bzw. in Ramanspektren. Bei Verlustmessungen werden allerdings Suszeptibilitätsspektren $\chi''(q, \omega)$ erhalten. Die beiden Funktionen sind im Gleichgewicht über das Fluktuations-Dissipations-Theorem miteinander verknüpft, es gilt

$$\phi''(q, \omega) \propto \omega^{-1} \chi''(q, \omega). \quad (5.1)$$

Folglich ist in einem doppelt logarithmisch aufgetragenen Suszeptibilitätsspektrum $\chi''(q, \omega)$ im Prinzip nur dann ein BP zu sehen, wenn die Steigung der linken Flanke des Buckels oder Peaks an der Stelle $\omega \approx \omega_{BP}$ größer als eins ist. Im Lichtstreuungsspektrum von OTP ($\omega_{BP}(\text{OTP}) \approx 400$ GHz siehe Abbildung 5.1 aus [26]) erkennen wir, dass dies nur bei tiefen Temperaturen zutrifft¹.

In Abbildung 5.2 sind Ergebnisse von Ramanstreuexperimenten an unterschiedlichen Glasbildnern dargestellt (aus [127]). Der BP tritt in den Spektren aller vier Substanzen auf und verschwindet bei hoher Temperatur.

In der Abbildung 5.3 sind Ergebnisse dielektrischer Verlustmessungen an Glycerol und Propylencarbonat abgebildet (aus [96]). Ein Vergleich von Abbildung 5.3a mit 5.2b demonstriert, dass der BP auch im Suszeptibilitätsspektrum gut erkennbar ist. Der Vergleich zeigt auch, dass der BP, oder was von ihm übrig bleibt, in $\chi''(q, \omega)$ über einen größeren Temperaturbereich erkennbar ist als in $\phi''(\omega)$, vermutlich da die den BP hervorrufende Anregung lediglich

¹Diese Abbildung zeigt das erste experimentelle Resultat, in dem wir einen Peak sahen, der dem von uns gefundenem bp ähnlich sieht. Wir wurden von H. Cummins darauf aufmerksam gemacht, dass ein Zusammenhang zwischen dem Peak bei $\omega \approx 0.4$ THz im Suszeptibilitätsspektrum von OTP und unserem bp bestehen könnte. Er bezeichnete diesen Peak übrigens nicht als Bosonenpeak.

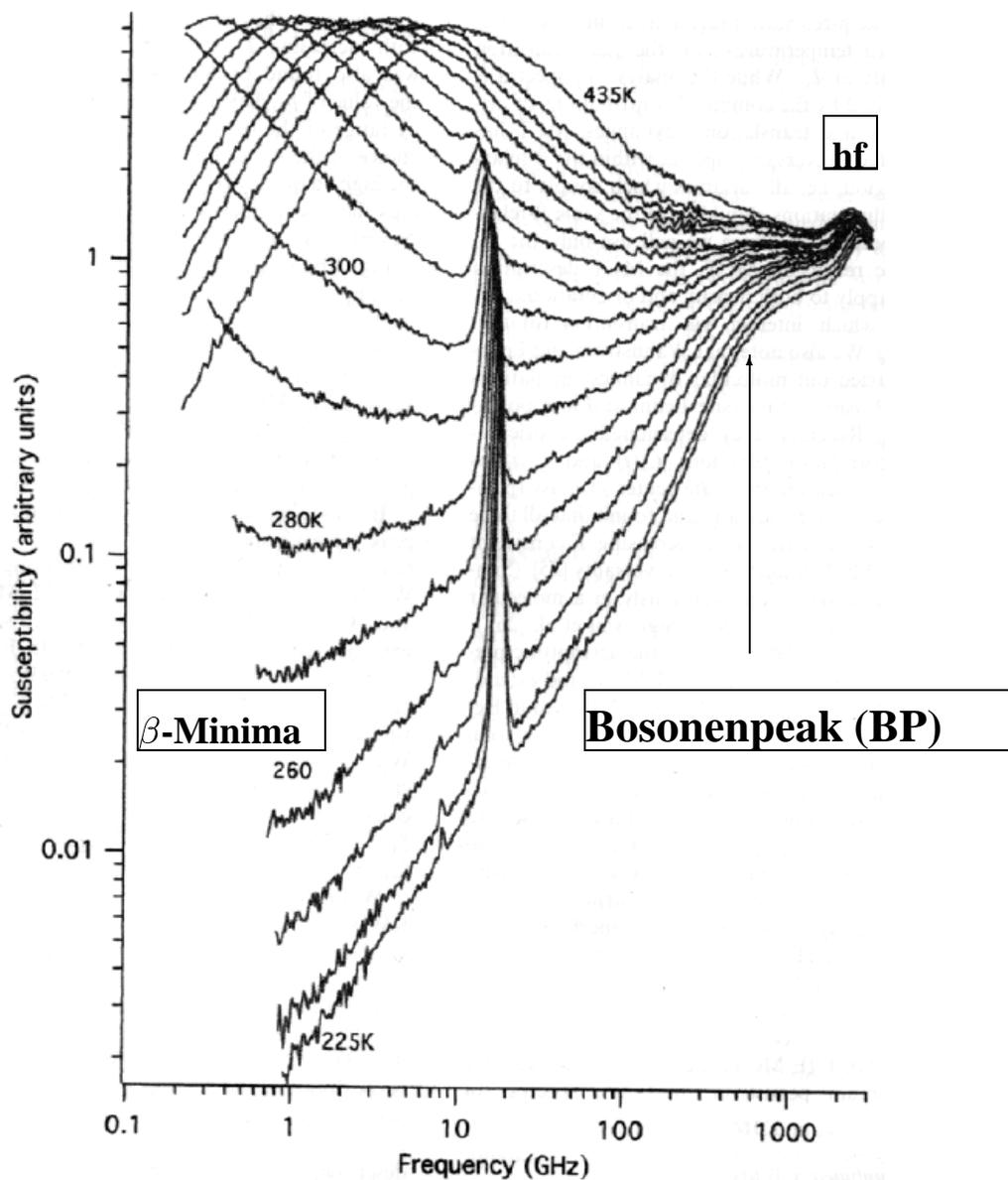


Abbildung 5.1: Suszeptibilitätsspektren aus Lichtstreuexperimenten an OTP. Der BP, hier bei $\omega \approx 0.4$ THz gelegen, ist streng genommen nur bei den tiefen Temperaturen zu sehen (siehe Text). Er findet aber bei höheren Temperaturen klar als Buckel oder als lokales Maximum seine Fortsetzung (aus [26])

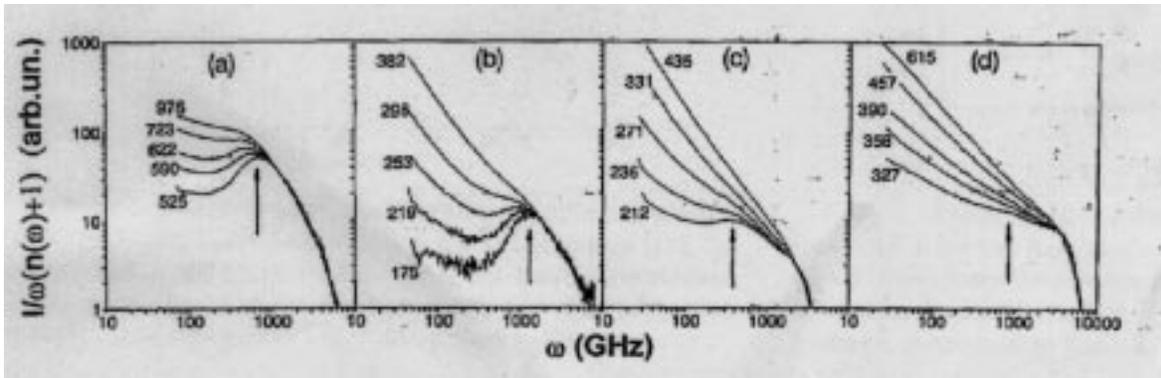


Abbildung 5.2: Normierte Ramanspektren von den unterkühlten Flüssigkeiten (a): B_2O_3 ($T_g = 526K$) (b): Glycerol ($T_g = 186K$) (c): m-TCP (m-Tricresylphosphat) ($T_g = 206K$) (d): CKN ($T_g = 333K$), bei verschiedenen, in den Abbildungen angegebenen Temperaturen. Die Pfeile markieren die Position des BP, ω_{BP} , bei $T = T_g$ (aus [127])

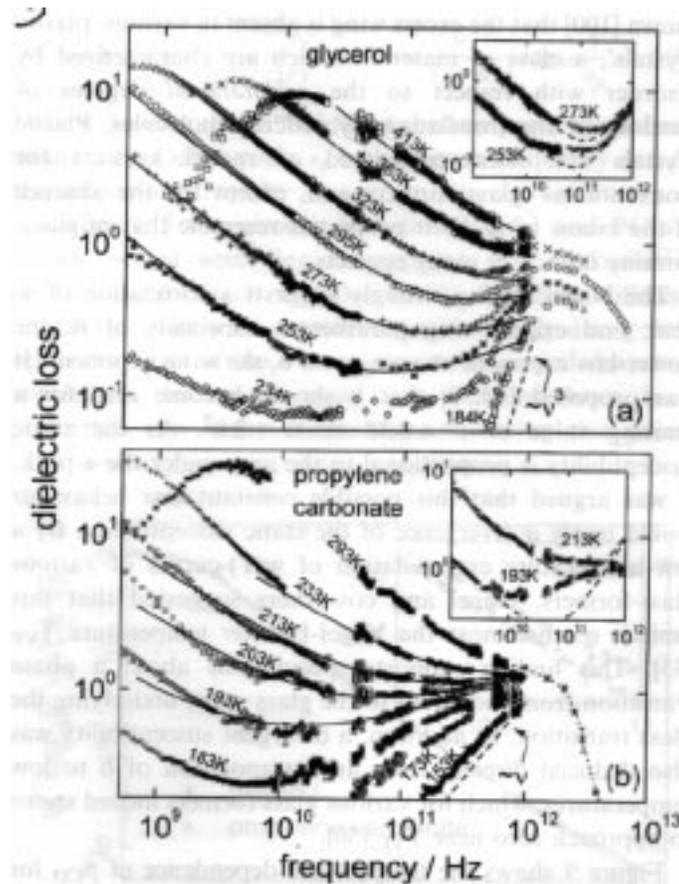


Abbildung 5.3: Ergebnisse dielektrischer Verlustmessungen an Glycerol und Propylencarbonat, bei verschiedenen angegebenen Temperaturen (aus [96])

ihren Charakter ändert. Im Spektrum der Suszeptibilität treten auch Anregungen mit überwiegend relaxatorischem Charakter als Peak auf. Obwohl der BP im Ramanspektrum (Abbildung 5.2b) bei $T > 300K$ nicht mehr zu sehen ist, kann im Suszeptibilitätsspektrum (Abbildung 5.3a) das lokale Maximum noch deutlich identifiziert werden. Offenbar ändern die Anregungen, die zum BP führen, in der Nähe von T_g ihren Charakter. Aus der Flüssigkeit kommend, wird aus rein relaxatorischem Charakter bei sinkender Temperatur gedämpft oszillatorischer Charakter. Bei einigen Glasbildnern geschieht dies weit vor dem Glasübergang (z.B. B_2O_3), bei anderen erst am Glasübergang (z.B. CKN). Im Übrigen sprechen viele Physiker generell vom BP, egal in welchem Spektrum dieser auftaucht. Auch wir wollen den Begriff BP in dieser allgemeineren Form verwenden. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich viele Aussagen, auch die von uns im Abschnitt 5.1 formulierten, auf den BP in $\phi''(q, \omega)$ beziehen.

Die drei Abbildungen dieses Abschnittes zeigen deutlich, dass Messungen unterschiedlicher Größen universelle Resultate liefern. Zu α -Peak und β -Minimum im extrem niederfrequenten Bereich, welche bereits im Rahmen der MCT verstanden wurden, kommt der BP als „relativ“ universelles Phänomen hinzu.

5.3 Forschungsergebnisse

Glasformer können bezüglich des Verhaltens ihrer Zähigkeit bei Annäherung an den Glasübergang bei $T = T_g$ in fragile und starke Glasbildner unterteilt werden. Die Zähigkeit, auf logarithmischer Skala gegen die skalierte inverse Temperatur $\frac{T_g}{T}$ aufgetragen, ist bei starken Glasbildnern linear, während fragile Glasbildner einen Verlauf mit stark zunehmender Steigung zeigen (siehe Abbildung 5.4, aus [7]). Die Abbildung 5.4 wird *Angellplot* genannt.

Netzwerkglasformer sind meist starke Glasbildner, molekulare Gläser dagegen fragile. Substanzen wie Glyzerol bilden lockere Netzwerke und können keiner der beiden Klassen zugeordnet werden. Sie liegen bei dieser Einteilung zwischen den starken und den fragilen Gläsern.

Um die Vielfalt der Untersuchungen am BP zu ordnen, haben wir uns für folgendes Vorgehen entschieden: Aufgeführt werden, von starken Glasbildnern startend, experimentelle und aus Simulationen erhaltene Resultate, geordnet nach der Fragilität F der untersuchten Substanzen. Die Fragilität kann, z.B. über die Aktivierungsenergie des viscosen Flusses $E_\eta(T)$ an der Glasübergangstemperatur T_g wie folgt definiert werden:

$$F := \frac{E_\eta(T_g)}{T_g} \quad (5.2)$$

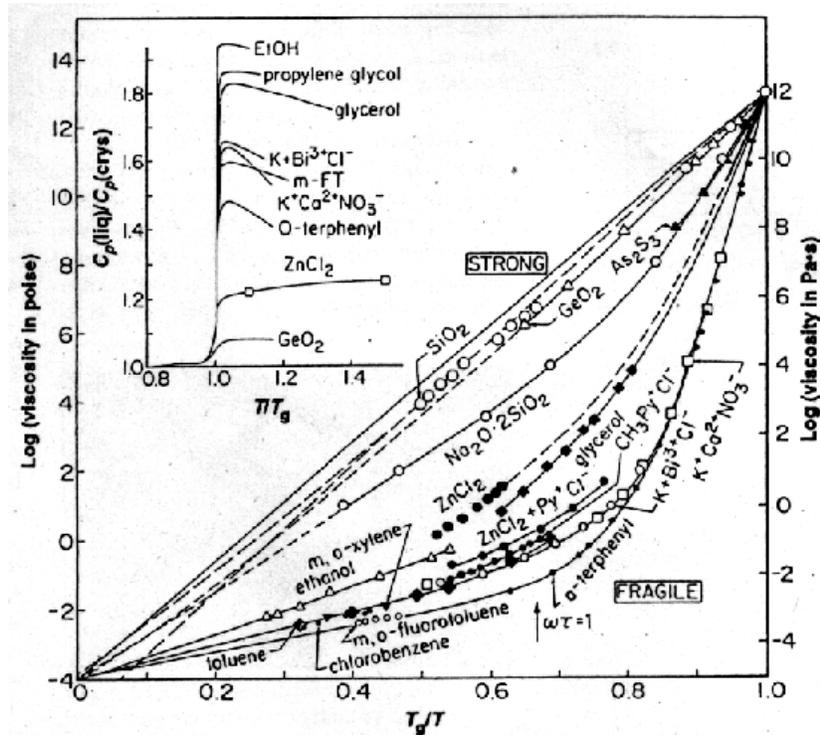


Abbildung 5.4: Arrhenius Auftragung von Viscositätsdaten über die mit T_g skalierte inverse Temperatur. Im Inset wird gezeigt, dass der Sprung in der spezifischen Wärme an T_g bei fragilen Glasbildnern generell groß ist, während er bei starken Glasbildnern („STRONG“) klein ist. Es gibt aber Ausnahmen (aus [7])

In Tabelle 5.1 sind die Werte der Fragilität einiger glasformender Substanzen aufgeführt. In der dritten Spalte befinden sich die Angaben der Veröffentlichungen, in denen Untersuchungen bzgl. des Bosonenpeaks an der jeweiligen Substanz zu finden sind.

Je universeller Phänomene auftreten, desto größer ist i.a. das Interesse der Wissenschaftler an diesen Phänomenen. Dass es sich bei dem BP um ein ziemlich allgemeines Phänomen handelt, können wir z.B. [97], [98], [127] und [129] entnehmen. Dort werden Ramanspektren, Spektren depolarisierter Lichtstreuung und Neutronenstreuungsspektren von den glasbildenden Substanzen As_2S_3 , $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, SiO_2 , Li_2O , GeS_2 , $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$, B_2O_3 , Glycerol, *m*-TCP, $\text{Ca}_{40}\text{K}_{60}(\text{NO}_3)_{140}$ (CKN) und Orthoterphenyl (OTP) gezeigt. In allen tritt der Bosonenpeak auf. Weiterhin wird demonstriert, dass Kurvenverläufe sehr nah beisammen liegen, wenn die Spektren derart skaliert werden, dass Position und Höhe der Maxima der BP's übereinander liegen. Die Autoren von [97] folgern, dass die spektrale Form des BP (qualitativ) unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Glasbildners ist. Die Autoren von [98] schließen ihre

Substanz	Fragilität	Literaturangaben
SiO ₂	0.44	[97, 98, 4, 30, 128, 138, 40, 9, 10, 39] [68, 109, 123, 140, 80, 100, 141, 70]
GeO ₂	0.64	[138]
As ₂ Se ₃	0.8	[98]
B ₂ O ₃	0.76	[97, 15, 129, 32, 33, 102, 103, 37]
ZnCl ₂	0.95	[113]
LiCl:H ₂ O	≈ 1	[139, 99]
Glyzerol	1.11	[127, 122, 101]
Toluol	1.18	[152]
Salol	1.2	[93]
Polybutadien (PB)	1.23	[128]
m-Tricresylphosphat (m-TCP)	1.45	[127]
Orthoterphenyl (OTP)	1.55	[133, 26, 147]
Ca ₄₀ K ₆₀ (NO ₃) ₁₄₀ (CKN)	1.8	[23, 130, 103]
Wasser		[13]
Mg ₇₀ Zn ₃₀		[137, 98]
Polypropylen (PP)		[128]
Propylencarbonat(PC)		[122, 96]
Ethanol		[36, 112, 38, 153]

Tabelle 5.1: Angaben zu Fragilität und Literaturangaben zu Untersuchungen bzgl. des Bosonenpeaks einiger glasbildender Substanzen

Veröffentlichung mit der Aussage, dass das Modell, welches den BP erklären soll, auf ziemlich generellen Prinzipien beruhen muss.

Beim Phänomen des BP gibt es allerdings quantitative Unterschiede. Erstens tritt der BP in $\phi''(\omega)$ von starken Glasbildnern bei höheren Temperaturen im Vergleich zu T_g auf, als in fragilen Glasbildnern (siehe Abbildung 5.2). Zweitens sind Details seiner Form, z.B. die Steigung seiner Flanken, nicht universell. Es wird beobachtet, dass die BP's in den Spektren starker Glasbildner eine größere Intensität haben, als diejenigen in Spektren fragiler Substanzen [127, 31]. Den Autoren von [127, 129] fiel auch auf, dass die Anregungen, die den BP hervorrufen, bei starken Gläsern vibratorischen Charakter haben, während sie in fragilen Gläsern überwiegend relaxatorischer Natur sind.

Die meisten Experimente und Computersimulationen werden, wegen der hohen technischen Bedeutung dieses Materials, an Silikatgläsern (SiO₂) durchgeführt. Da jedoch SiO₂ ein Netzwerkglasformer ist, sind aus unserer Sicht Resultate für diese Substanz nicht direkt von Bedeutung. Es ist jedoch unklar, ob ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Phänomen des BP in molekularen Glasformern und dem des BP in Netzwerkglasformern besteht. Wir werden

daher auch einige Kenntnisse darstellen, die durch Untersuchungen an Netzwerkglasformern gewonnen wurden.

Zur Untersuchung von SiO_2 wurde fast die gesamte Palette der zur Verfügung stehenden Methoden, inelastische Röntgenstreuung (IXS), Ramanstreuung, dielektrische Verlustmessung, depolarisierte Lichtstreuung (DLS), inelastische Neutronenstreuung (INS), Kerreffektexperimente und Molekulardynamik (MD) Simulation, verwendet. Als erstes Resultat stellen wir fest, dass das Auftreten des BP unabhängig von der verwendeten Messmethode ist [39, 100]. In den letzten zehn Jahren wurden von theoretischer und von experimenteller Seite Bemühungen unternommen, die Anregungen in ungeordneten Systemen zu charakterisieren. Dabei konnte selbst die zentrale Frage, ob die kollektiven Anregungen propagierend oder lokalisiert sind, nicht beantwortet werden. Die experimentellen Ergebnisse lassen zwei Sichtweisen über die Natur der Anregungen im mesoskopischen Frequenzbereich (dem des BP) zu. Die eine ist, dass die Unordnung im Glas eine starke elastische Streuung der Schallwellen bewirkt. Als Folge werden die Schwingungsmoden oberhalb einer Crossover Energie E_{Co} lokalisiert. Konkret wird spekuliert, dass die Energie des Bosonenpeaks $E_{BP} = \hbar\omega_{BP}$ mit diesem Crossoverbereich zusammenhängt [140, 141, 40] (MD und IXS). Andererseits gibt es experimentelle Hinweise dafür, dass auch oberhalb der Bosonenpeakenergie kollektive propagierende Schwingungen existieren [109, 100, 9] (IXS und RS). Auf der Konferenz „Eighth international workshop on disordered systems“ in Andalo 03/2001 wurde darüber diskutiert, ob der BP optischen oder akustischen Ursprungs ist. An der Diskussion waren hauptsächlich Experimentalphysiker, u.a. M. Foret, R. Vacher (beide Universität Montpellier II) und O. Pilla (Universität Trient) beteiligt. Über die Antwort auf diese Frage konnte keine Einigung erzielt werden. Eine Normalmodenanalyse von Tarashkin und Elliott [140] liefert Hinweise darauf, dass eine Hybridisierung der rein akustischen Wellen mit dem niedrigsten optischen Band stattfindet. Es zeichnet sich die Synthese ab, dass die Anregungen, die den BP erzeugen, aus (gekoppelten) Moden unterschiedlicher Art bestehen.

Schon 1986 wurde von Buchenau et al. [18] die Idee beschrieben, dass Schwingungen von SiO_4^{2+} Tetraedern für das Auftreten des BP's verantwortlich sind. Auch Molekulardynamiksimulationen [61, 140] liefern Indizien für einen derartigen Ursprung des BP's. Dieses Bild wird auch von den Beobachtungen von Dixon et al. und Allen et al. [30, 4] gestützt. Beide Autorengruppen erhielten Ramanspektren der „Silikatgläser“ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.15}(\text{NO})_{0.15}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ bzw. $(\text{M}_2\text{O})_{0.15}(\text{ZnO})_{0.05}(\text{BaO})_{0.05}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{SiO}_2)_{0.70}$, bei denen $M \in (\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$ ein Alkalimetall und $N \in (\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn})$ ein Erdalkalimetall ist. Sowohl bei der Veränderung von M [30] als auch bei der Veränderung von

N [4] änderten sich die Ramanspektren im Bereich des BP. Wir beobachteten folgenden quantitativen Zusammenhang: Je größer das Gewicht des jeweiligen Atoms (N oder M) ist, bei desto niedrigeren Frequenzen ω liegt die Position ω_{BP} des BP und desto schärfer ist der BP und desto größer ist seine Intensität h_{BP} . Im Rahmen einer Computersimulationen ist diesbezüglich eine anders gerichtete Untersuchung durchgeführt worden. Horbach et al. [65] variierten bei der MD Simulation von SiO_2 die Massen von Si und O derart, dass die Gesamtmasse von SiO_2 erhalten blieb. Sie fanden heraus, dass sich im Spektrum des dynamischen Strukturformfaktors hauptsächlich im Bereich der hochfrequenten Anregungen Veränderungen ergeben. Der Bereich des BP blieb nahezu unbeeinflusst. Weiterhin fanden die Autoren heraus, dass der BP besonders an seiner niederfrequenten Flanke an Intensität verliert, wenn die Simulationsbox verkleinert wird, d.h. wenn weniger Atome simuliert werden. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass in SiO_2 der Wert von ω_{BP} bei Erhöhung des Drucks zunimmt [138, 68, 70].

Mit INS an B_2O_3 wurde von Engberg et al. [32, 33] gezeigt, dass Schallwellen alleine nicht den BP erzeugen können. Außerdem konnte an Boratgläsern studiert werden, wie sich nur geringfügige Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung auf die Position und die Form des BP's auswirken. Es wurden von Börjesson et al. [15] Ramanspektren von lithiumhaltigem Borat $(\text{LiCl})_x(\text{Li}_2\text{O B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ und silberhaltigem Borat $(\text{AgI})_x(\text{Ag}_2\text{O B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ gemessen. Vor allem beim lithiumhaltigen Borat verschob sich die Position des BP zu höheren Frequenzen und der BP wurde, im Vergleich zu Spektren von reinem B_2O_3 , flacher. Die Autoren von [15] schlossen aus den Messergebnissen, dass Änderungen auf mittlerer Längenskala zu dramatischen Veränderungen bei der niederfrequenten Dynamik (BP-Bereich) führen. Die Untersuchungen wurden in [102] fortgeführt. Es wurde mit IXS die q -Abhängigkeit der Schallmoden betrachtet. Im Bereich der Bosonenpeakenergie findet ein Crossover vom propagierenden zu q -unabhängigem Charakter der Moden statt. Fernandez-Perea et al. [37] führten eine Normalmodenanalyse im Rahmen einer MD-Simulation des Boratglases durch. Die Autoren fanden Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen der Präsenz des BP's und mittelweitreichender Ordnung in Boratgläsern. Fernandez-Perea et al. [37] kamen zu dem Schluss, dass Anregungen, die zum BP führen, von kollektiver Natur sind.

Wir kommen nun zu Untersuchungen an Substanzen mittlerer Fragilität. Spektren von Glycerol sind schon im Abschnitt 5.2 beschrieben worden (siehe Abbildung 5.2b und 5.3a).

Bei Glycerol und $\text{LiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird der BP nach [99] von longitudinalen propagierenden Moden verursacht. Andere Beiträge können jedoch, so die gleiche

Arbeit, nicht ausgeschlossen werden. Bei der Variation der Konzentration der LiCl Lösung zwischen 15 und 30 mol % ändert sich zwar der Wert von T_g , kaum aber die Form und die Position des BP [139]. Die Form der Ramanspektren im niederfrequenten Bereich ist ähnlich der von Ramanspektren von reinem Wasser. In MD-Simulationen von ZnCl_2 widmeten sich Ribeiro et al. [113] der Frage, ob der BP durch lokale Vibrationen von ZnCl_4^{2+} Tetraedereinheiten oder ausge dehnte photonische Vibrationen hervorgerufen wird. Wieder zeigte sich, dass die Anregungen sehr wahrscheinlich ein Gemisch von Moden sind. Vermutlich koppeln akustische Wellen an lokalisierte Torsionsschwingungen. Jede idealisierte Normalmode sei eine Superposition vieler idealisierter Moden von unterschiedlichem Charakter. Auch die Simulation von Schober und Oligschleger eines Systems aus weichen Kugeln [123] lieferte Indizien für eine starke Wechselwirkung unterschiedlicher Moden (quasilokalisierte Vibrationsmoden mit ausgedehnten Phononenmoden) im Frequenzbereich des BP.

Molekulare oder metallische Gläser können mit den gleichen Methoden wie Netzwerkglasformer untersucht werden. Auch in den Spektren dieser Gläser tritt ein BP-artiges Phänomen auf [137, 13, 92, 26] ($\text{Mg}_{30}\text{Zn}_{70}$, CD_3OD : 6% D_2O , Salol und OTP). Die Anregungen, die diesen Peak hervorrufen, sind offensichtlich nicht rein akustischer Natur sondern vermutlich auf eine Kopplung der Schallmoden an lokalisierte Anregungen zurückzuführen. Die Kopplung führt zum Aufweichen der Schallmoden [13].

Wie schon erwähnt, verschiebt sich die Position des BP's im Spektrum $\phi''(\omega)$ bei steigender Temperatur zu niedrigeren Frequenzen, bis der BP bei einer Temperatur T_{BP} vollständig verschwindet. Im Vergleich zur Glasübergangstemperatur ist T_{BP} bei molekularen Glasformern niedriger als bei Netzwerkglasformern. Bei Temperaturen tief im Glas ist jedoch am Spektrum nicht zu erkennen, ob dieses von einem Netzwerkglasformer oder von einer molekularen unterkühlten Flüssigkeit stammt. Beispiele sind Salol (Abbildung 1 in [92]) oder OTP (Abbildung 3 in [133] und Abbildung 1 in [132]). In jeweils den folgenden Abbildungen, d.h. Abbildung 2 in [92] und Abbildung 4 in [133] sind die Suszeptibilitätsspektren $\chi''(\omega)$ der jeweiligen Substanz so dargestellt, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit in der Abbildung 5.1 aus [26] abgebildet sind. Das Bild ist in allen Fällen das folgende: In $\phi''(\omega)$ ist ein BP-artiger Peak zu sehen. Dieser taucht auch in $\chi''(\omega)$ auf und setzt sich dort bis in die Flüssigkeit als Buckel fort.

Auch bezüglich des BP's in Suszeptibilitätsspektren gibt es Aussagen. Beim Vergleich von $\epsilon''(\omega)$, der dielektrischen Funktionen, der Systeme PC und Glycerol fällt auf, dass die linke Flanke des BP in $\epsilon''(\omega)$ von Glycerol wesentlich steiler ist ($\epsilon''_{\text{Glycerol}}(\omega) \propto \omega^3, \omega \leq \omega_{BP}$) als von PC ($\epsilon''_{\text{PC}}(\omega) \propto \omega^1, \omega \leq \omega_{BP}$) [96]. Interes-

sant ist in diesem Zusammenhang die Abbildung 9 von [122] bzw. die Abbildung 5.3b der vorliegenden Arbeit. Da die linke Flanke des BP's in der dielektrischen Funktion von PC nicht steiler als eins ist, sollte im Spektrum $\phi''(\omega)$ kein BP zu sehen sein. In $\chi''(\omega)$ ist dennoch ein Peak zu sehen. Hier tritt die Frage auf, ob PC wirklich keinen BP hat. Selbst im Spektrum von CKN, dem fragilsten der untersuchten Gläser, tritt der BP auf (vergleiche Abbildung 5.2d). Dieser ist allerdings sehr flach und breit. Im Suszeptibilitätsspektrum kann man kaum einen Buckel finden (siehe [23]). Von CKN wurde auch der akustische Zweig der Dispersion bestimmt und mit dem von B_2O_3 verglichen [103]. Während in B_2O_3 die propagierende Natur der Phononen etwas oberhalb der Bosonenpeakenergie endete, sind bei CKN über einen wesentlich größeren Energie- und q -Bereich Schallmoden messbar. Von Tölle et al. [147] wurde für ein molekulares Glas (OTP) die Dispersionsrelation des BP gemessen. Die Position ω_{BP} ist offenbar auch bei molekularen Gläsern q -unabhängig. Beim Vergleich der INS-Ergebnisse an einem OTP-Kristall mit denen an einem OTP-Glas, fiel den Autoren von [147] auf, dass der BP aus dem niedrigsten Peak, des Kristallspektrums, bei $\omega \approx 0.6$ THz hervorgehen könnte. Allerdings ist ω_{BP} von OTP deutlich niedriger als 0.6 THz. Man kann die Überlegung analog zu Taraskin und Elliott [142] fortführen, dass der niederfrequenteste Peak im Spektrum des Kristalls durch die Unordnung verbreitert und zu niedrigeren Frequenzen geschoben wird (siehe Abschnitt 5.4.2). Auch für das metallische Glas $Mg_{70}Zn_{30}$ wurde die Dispersionskurve der akustischen Anregung gemessen [91]. In der Dispersionskurve von $Mg_{70}Zn_{30}$ ist das rotonenartige Minimum an $q \simeq q_{max}$ deutlich zu erkennen (so wie es auch bei unseren Systemen, siehe Abbildung 3.25 und 3.49 vorliegt, und wie es sich aus dem Konzept der renormierten Frequenzen $\hat{\Omega}(q)$, Gleichung (3.33), ergibt). Weiterhin wird in [91] bemerkt, dass die hf-Peaks für $q \simeq q_{max}$ sehr breit sind. Folglich sind die Schallwellen mit diesem Wellenvektor nur sehr kurzlebig. Daher stellten die Autoren von [91] das Konzept der kollektiven Moden für Gläser in Frage.

Ausführliche INS Untersuchungen an Alkoholen [153] zeigen systematische Relationen zwischen der BP Intensität bzw. von ω_{BP} und der Dichte der Wasserstoffbindungen (Anzahl der Hydroxylgruppen / Anzahl der C-Atome). Bei Zunahme der Dichte der Wasserstoffbindungen nimmt der Wert von ω_{BP} zu und die Intensität des BP's ab. Teilweise Deuterierung der Alkohole führte dagegen zu keinen signifikanten Änderungen. Obwohl Alkohole im gewissen Sinne Netzwerkglasformer sind, haben wir die Untersuchungen an Alkoholen ans Ende dieses Abschnittes gestellt. Der Grund dafür ist, dass Ethanol in unterschiedlichen Phasen vorliegen kann. Durch spezielles Vorgehen bei der Probenpräparation kann Ethanol als Kristall, als strukturelles Glas, als Kristall mit

ungeordneter Orientierung der Moleküle und auch in einer Rotatorphase existieren [36, 112, 38]. INS Experimente [112] an Ethanol in diesen vier Phasen bei thermodynamisch gleichen Bedingungen zeigten, dass sich die Form des BP des strukturellen Glases nur unwesentlich von derjenigen des BP im Spektrum des Orientierungsglases unterscheidet. Selbst das Spektrum der Rotatorphase zeigt einen BP, allerdings von geringerer Intensität als in den Glasphasen. Diese Erkenntnisse verdeutlichen, dass die Orientierungsfreiheitsgrade von zentraler Bedeutung für den BP sind. Nach [38] sind molekulare Librationen die plausibelste Erklärung für Relaxationen, die zum BP führen. Dies gilt sowohl für das Glas als auch für das Orientierungsglas.

5.4 Erklärungsansätze

5.4.1 Phänomenologische Modelle

Mittels phänomenologischer Modelle kann das Verhalten der Zustandsdichte bei tiefen Temperaturen reproduziert werden. Im „soft potential model“ [19, 123] wird die Wechselwirkung von Schallwellen mit lokalisierten soften Moden für das Erscheinen des BP verantwortlich gemacht. Die soften Moden existieren aufgrund von unharmonischen lokalisierten Potenzialmulden oder Doppelpotenzialmulden. Experimente zeigen, dass zur Beschreibung des BP in fragilen Gläsern das „soft potential model“ geeignet ist. Für die Beschreibung des BP's in starken oder mittelfragilen Glasformern sind jedoch Vibrationsmodelle besser geeignet [127, 130].

5.4.2 Modell zufällig verteilter Federkonstanten

Schirmacher et al. [121] betrachteten ein einfach kubisches Gitter aus gekoppelten harmonischen Oszillatoren, bei denen die Werte der Federkonstanten zwischen den Nächste-Nachbar-Massenpunkten zufällig verteilt sind. In der zitierten Arbeit sind die Werte der Federkonstanten K gemäß einer abgeschnittenen Gaußverteilung

$$P_{Gau\beta}(K) = P_0 e^{-\frac{(K-K_0)^2}{2\sigma}} \Theta(K - K_{min}) \quad (5.3)$$

verteilt. Dieses Modell ist das einzige mikroskopische Modell, welches Aussagen zum BP macht und wird daher im Folgenden näher erläutert. Das physikalische Bild, welches durch das Modell vermittelt wird, ist nicht überzeugend und es können nicht alle Eigenschaften des BP erklärt werden. In diesem Modell tritt

der BP als Precursor der Instabilität des Gitters auf. Die Werte der Federkonstanten sind dabei überwiegend negativ. Ein Peak mit den Eigenschaften 2., 3., 5. und 6. unserer Aufzählung in 5.1 tritt in der Zustandsdichte des „Kristalls mit kubischem Gitter“ auf. Allerdings ist die Position des BP ω_{BP} bei der Wahl von (5.3) als Verteilung für die Federkonstanten nur um den Faktor drei kleiner als die Debyefrequenz ω_D . Der Abstand zwischen ω_{BP} und ω_D lässt sich jedoch z.B. durch die Wahl der Verteilung

$$P_{potenz}(K) = \frac{1}{K} \quad (5.4)$$

für die Federkonstanten vergrößern [71].

Aus den Untersuchungen von Taraskin et al. [142] geht hervor, dass zumindest in diesem Modell, der BP bei Zunahme der Unordnung von K aus der niedrigsten van Hove Singularität des Spektrums des jeweiligen Kristalls (hier einfach kubisch) entstehen könnte. Die Unordnung in den Werten der Federkonstanten führt möglicherweise dazu, dass die van Hove Singularität verbreitert wird und ihre Position zu niedrigeren Frequenzen wandert. In [142] wird angeführt, dass dieses Verhalten generell vorliegt. Z.B. ist es qualitativ unabhängig von der Verteilung $P(K)$.

5.4.3 Schematische MCT-Modelle

In [23, 81, 45, 1, 115, 58] und vielen weiteren Arbeiten wurden mit Hilfe schematischer Modelle Suszeptibilitätsspektren von unterkühlten Flüssigkeiten gefittet. In [81, 45, 1, 115, 58] sollte die Rolle des BP nicht vernachlässigt werden. Daher wählten die Autoren zur Analyse der Daten Zweikomponentenmodelle, wie z.B. das Sjögrenmodell. Das Sjögrenmodell wurde ursprünglich als Karikatur der Bewegung eines markierten Teilchens in einer unterkühlten Flüssigkeit eingeführt [126]. Die Bewegungsgleichungen für die beiden Korrelatoren des Sjögrenmodells sind identisch mit Gleichung (4.1), der Bewegungsgleichung der von uns betrachteten schematischen Modelle, mit $l_{co} = 1$. Die Modenkopplungskerne des Sjögrenmodells lauten:

$$m_0(t) = v_1 \phi_0(t) + v_2 \phi_0^2(t), \quad m_1(t) = v_s \phi_0(t) \phi_1(t) \quad (5.5)$$

Um gute Fits zu erhalten, wurden die mikroskopischen Frequenzen $3 \text{ THz} < \Omega_0 < 100 \text{ THz}$ und $\Omega_1 \approx 1 \text{ THz}$ gesetzt. Der Wert von Ω_1 entspricht also ω_{BP} , der Frequenz, an welcher der BP liegt und ist daher in allen Fällen etwa gleich groß. Der Wert von Ω_0 variiert dagegen stark, da auch die Position der hf-Peaks in den zu fittenden Spektren stark variiert. Bemerkenswert ist, dass im Sjögrenmodell,

im Unterschied zu den von uns in Kapitel 4 betrachteten Modellen, keine Rückkopplung der soften Mode $\phi_1(t)$ in die Bewegungsgleichung von $\phi_0(t)$ stattfindet. Es wundert uns daher nicht, dass in den Referenzen [23, 81, 45, 1, 115, 58] nicht der gesamte mikroskopische Bereich der Spektren gleichzeitig gefittet werden konnte. Es war nicht das Ziel der Arbeiten [23, 81, 45, 1, 115, 58], den Ursprung des BP zu erklären. Wir lernen dennoch aus diesen Arbeiten, dass der BP im Rahmen einer MCT-Beschreibung zwar gefittet werden kann, dazu jedoch eine quasi mikroskopische Mode mit der Frequenz ω_{BP} in das Modell eingeschlossen werden muss. Unsere Betrachtungen am BK-Modell (siehe Kapitel 4) bestätigen dies.

Von S. Das [29] wurde im Prinzip ein einkomponentiges Modell für die Beschreibung der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen verwendet. Um jedoch die Kopplung der Schallmoden an langsam abfallenden Dichtefluktuationen zu berücksichtigen, fügte der Autor in die Bewegungsgleichung des schematischen Modells einen langsam relaxierenden Term ein. Zusätzlich gab der Autor einen mikroskopischen Ursprung für eine soften Mode an, um nicht „ad hoc“ die zweite Frequenz ins Spiel zu bringen. Mit einem derartig veränderten Modell können Spektren, inklusive BP, gefittet werden.

5.4.4 Der Anomalous Oscillation Peak (AOP) [57]

Im Rahmen einer MCT-Betrachtung des Hart-Kugel-Systems wurde von Götze und Mayr [57] gezeigt, dass tief im Glas ein sogenannter „Anomalous Oscillation Peak“ (AOP) im Korrelationsspektrum vorliegt. Dieser entsteht durch die starke Wechselwirkung zwischen Dichtefluktuationen mit mikroskopischer Wellenlänge und der eingefrorenen Glasstruktur. Der AOP hat die letzten sechs im Abschnitt 5.1 genannten Eigenschaften mit dem BP gemeinsam. In [57] werden die Gleichungen (2.7) und (2.13) im Grenzfall tief im Glas betrachtet (vergleiche Abschnitt 4.1.3 und Gl. (3.33)). Das heißt, es wurde die Transformation $\phi_q(t) = f_q + (1 - f_q)\hat{\phi}_q(t)$ durchgeführt und dadurch die renormierten Frequenzen $\hat{\Omega}_q = \sqrt{\frac{q^2 k_B T}{M}(S_q(1 - f_q))^{-1}}$ erhalten. Diese Frequenzen sind für die hochfrequenten Anregungen tief im Glas von Bedeutung (zur Notation vergleiche Kapitel 2).

Weiterhin, wird vom Grenzfall tief im Glas ausgehend, ein schematisches zwei Komponentenmodell formuliert. Es wurden Spektren dieses Modells berechnet, die den AOP aufwiesen. Im Unterschied zu den von uns erhaltenen Modellen (Kapitel 4) beinhaltet auch dieses Modell keine Rückkopplung der soften Mode in die „harte“ Mode.

Neben dem analytischen Vorgehen werden in [57] viele numerische Ergeb-

nisse für $\phi_q(t)$ und $\phi_q''(\omega)$ des Hart-Kugel-Systems gezeigt. Hier wird deutlich, dass tief im Glas im Spektrum $\phi_{q \neq q_{max}}''(\omega)$ neben dem Hochfrequenzpeak ein weiterer Peak, der AOP, existiert. Die Position ω_{AOP} dieses Peaks entspricht derjenigen des einzigen Peaks im Spektrum $\phi_{q=q_{max}}''(\omega)$. Stark vereinfacht dargestellt, liegt im HS-System tief im Glas eine ähnliche Situation vor, wie sie in den von uns betrachteten Systemen HE und DHS allgemeiner vorliegt. Allerdings spielt im HS-System tief im Glas $\phi_{q_{max}}(t)$ die Rolle der soften Mode und nicht $\phi_{l_m}(q_{min}, t)$, $l > 0$, wie bei den molekularen Flüssigkeiten. In [57] wird das physikalische Bild vermittelt, dass sich durch das Rütteln der Kugeln in ihren Käfigen eine Verteilung von Frequenzen $\omega \approx \hat{\Omega}_{q_{max}}$ auf die anderen Moden überträgt. Dieses physikalische Bild und das Modell von Schirmacher et al. [121] (Abschnitt 5.4.2) haben große Ähnlichkeit. Sie unterscheiden sich jedoch darin, dass der Ursprung für den BP bei Schirmacher et al. bei Moden mit $q < q_D$ liegt, bei Götze und Mayr dagegen bei Moden mit $q > q_D$.

5.5 Zusammenfassung der Literaturrecherche

Wir haben zunächst sieben Charakteristika des BP angegeben. Trotz dieser präzisen Definition ist unklar, ob der BP in Netzwerkglasformern den gleichen Ursprung hat, wie in molekularen Gläsern (dort wird er von einigen Autoren auch Librationspeak genannt). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist es umstritten, welcher Art die Moden sind, die zum BP (in beiden Arten von Gläsern) beitragen. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich um unterschiedliche Moden, optische sowie akustische, lokalisierte und delokalisierte, propagierende und nicht propagierende, handelt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Moden aneinander gekoppelt sind. Für den BP sind wahrscheinlich Orientierungsfreiheitsgrade in Form von Tetraederschwingungen bei den Netzwerkgläsern und in Form von Librationen bei den molekularen Gläsern von großer Bedeutung. In molekularen Gläsern sind die Anregungen, die zum BP führen, eher relaxatorischer- und nur tief im Glas vibratorischer Natur. In Netzwerkgläsern haben die Anregungen überwiegend vibratorischen Charakter.

Bei den Erklärungsversuchen für den BP fallen zwei Erkenntnisse besonders auf. Erstens wurde hypothetisiert, dass der BP aus der niedersten van-Hove Singularität hervorgeht, wenn man, vom Kristall startend, Unordnung in die Wechselwirkung der Atome bringt. Zweitens fiel uns auf, dass bei Betrachtungen im Rahmen der MCT eine zusätzliche niederfrequente mikroskopische Anregung vorhanden sein muss, damit ein BP im Spektrum auftritt. Das gilt sowohl für schematische Modelle als auch für einfache Flüssigkeiten.

Kapitel 6

Diskussion

Wie wir versprochen haben, werden im folgenden Kapitel die Erkenntnisse aus den Kapiteln 3-5 zusammengeführt. In den drei Kapiteln wurden hauptsächlich Ergebnisse für die Spektren $\phi''(\omega)$ und $\chi''(\omega)$ unterkühlter Flüssigkeiten und Gläser präsentiert und besprochen. Die Spektren aus Abschnitt 3.3 wurden durch das Lösen der molekularen MCT-Gleichungen erhalten. Es wurden die MMCT-Gleichungen für die Systeme dipolarer harter Kugeln und harter Ellipsoide gelöst. Dazu war erheblicher numerischer Aufwand notwendig. Die Spektren, die wir in Kapitel 4 erhalten haben, sind ebenfalls Ergebnisse im Rahmen der MCT, jedoch für ein schematisches Modell molekularer Systeme. Der numerische Aufwand zur Berechnung der Spektren dieses Modells ist gering. Im Unterschied zu den MMCT-Gleichungen, sind analytische Diskussionen der Bewegungsgleichungen des Modells möglich. Im Kapitel 5 schließlich haben wir eine Literaturrecherche des bestehenden Wissens bezüglich derartiger Spektren durchgeführt.

In den Suszeptibilitätsspektren $\chi''(q, \omega)$ unterkühlter Flüssigkeiten treten bei niedrigen Frequenzen der α -Peak und das β -Minimum auf. Für das universelle Verhalten dieser beiden Phänomene macht die ideale MCT einfacher Flüssigkeiten Vorhersagen. Diese Vorhersagen werden durch die meisten Experimente und Computersimulationen bestätigt [56].

Die Vorhersagen der MCT bezüglich des extrem niederfrequenten Verhaltens bleiben nach der Erweiterung der Theorie auf molekulare Systeme unverändert.

Für den Bereich höherer Frequenzen macht die MCT einfacher Flüssigkeiten dagegen keine umfangreichen Aussagen. In molekularen Systemen, wie OTP oder Salol, und auch in Netzwerkglasformern, wie SiO_2 , unterscheiden sich die Spektren oberhalb der Frequenz von $\omega \approx 0.1$ THZ erheblich voneinander. In den von uns gewählten reduzierten Einheiten ist diese Frequenz im DHS-System $\omega \approx 0.1$, im HE-System $\omega \approx 1$ (sowohl bei den Simulationsergebnissen als auch bei denen der MMCT) und im BK-Modell $\omega \approx 0.01$. Wir haben in den Kapi-

teln 3-5 besonders diejenigen Phänomene betrachtet, die knapp oberhalb dieser Frequenzen lokalisiert sind. Dieser Frequenzbereich ist in gewissem Sinne mesoskopisch, da diese Frequenzen für mikroskopische Anregungen extrem niedrig sind.

Unterhalb der mikroskopischen Anregungen tritt in den Spektren der Buckel-Peak (bp in Kapitel 3), der Bossepeak (Bp in Kapitel 4) und der Bosonenpeak (BP in Kapitel 5) auf. Die gemeinsamen Eigenschaften dieser drei Peaks werden wir im Abschnitt 6.1 diskutieren. Im Abschnitt 6.2 werden weitere Resultate der vorliegenden Arbeit hinzugefügt. Anschließend, im Abschnitt 6.3, werden Anregungen zu weiteren Untersuchungen formuliert.

6.1 Buckel-Peak und Bossepeak versus Bosonenpeak

Das Auftreten des bp in den Spektren molekularer Flüssigkeiten, berechnet nach der MMCT, ist auf folgenden *Mechanismus* zurückzuführen: Wegen der Tendenz molekularer Flüssigkeiten zur Orientierungsordnung existiert in mindestens einem statischen Strukturfaktor der Orientierung ($S_{lm}(q)$) ein Peak bei $q \rightarrow 0$. Diese Tatsache besagt, dass auf mesoskopischer Längenskala Orientierungsordnung vorliegt. Als Folge erhalten diese $q \rightarrow 0$ -Orientierungsmoden eine große Amplitude. Zusätzlich wird die entsprechende mikroskopische Frequenz, $\Omega_{lm}(q \rightarrow 0)$, dieser Moden soft. In der unterkühlten Flüssigkeit koppeln durch Modenkopplungseffekte diese Moden an alle übrigen Moden. Die Ursache für den bp in molekularen Flüssigkeiten ist folglich die Streuung nichtlokalisierter longitudinaler akustischer Moden an lokalisierten (nicht propagierenden) Orientierungsmoden. Modenkopplungseffekte spielen schon bei vergleichsweise kurzen Zeiten eine bedeutende Rolle für die Dynamik einer unterkühlten, molekularen Flüssigkeit. Für das Auftreten des bp sind nach diesem Mechanismus *quasiharmonischen Schwingungen* verantwortlich¹. Das gilt auch für den BP [18, 141].

Die Anregungen, die den bp hervorrufen, haben in der unterkühlten Flüssigkeit überwiegend relaxatorischen Charakter. *Am Glasübergang* verschwindet der bp in $\phi''_{000}(q, \omega)$ des HE-Systems, im DHS-System ist er nur relativ tief im Glas in $\phi''_{00}(q, \omega)$ präsent. In $\chi''_{000}(q, \omega)$ bzw. $\chi''_{00}(q, \omega)$ dagegen, bleibt der bp in beiden Systemen weit über den Glasübergang hinaus bestehen. Das Verhalten von Intensität und Position der Peaks in $\phi''(\omega)$ der unterschiedlichen Systeme bei

¹In der ersten Theorievorlesung, die der Autor der vorliegenden Arbeit hörte, behauptete H. Wagner, dass man die Hälfte der Theoretischen Physik verstanden hat, wenn man den harmonischen Oszillator verstanden hat (vorausgesetzt der Autor erinnert sich richtig). Der Mechanismus für den bp gehört also quasi zu dieser Hälfte der Theoretischen Physik.

Variation der Kontrollparameter ähnelt sich stark. (vgl. die Abbildungen 3.44, 4.8 und 5.2). Tief im Glas sind BP, Bp und bp in $\phi''(\omega)$ gut zu erkennen. Bei Annäherung an den Glasübergang nimmt ihre Intensität zu und ihre Position verschiebt sich so lange zu niedrigeren Frequenzen, bis sie oberhalb einer kritischen Temperatur oder unterhalb einer kritischen Packungsdichte nicht mehr auftauchen. Die Recherche bzgl. des BP ergab, dass die Anregungen, die zum BP in molekularen Systemen führen, eher relaxatorischer Natur sind. In Netzwerkgläsern überwiegt dagegen der oszillatorische Charakter.

Die Position der drei Peaks (bp, Bp und BP) befindet sich etwa *eine Dekade unterhalb der hf-Peaks*. In Kompressibilitätsspektren realer Systeme oder den entsprechenden Korrelationsspektren können mikroskopische Peaks an vielen Frequenzen auftreten. Im Regelfall ist der BP deutlich von den hf-Peaks getrennt, seltener ist der Übergang fließend. In den Spektren des HE-Systems kann es ebenfalls mehr als nur einen hf-Peak geben. Im Fall $x_0 = 1.8$ und $q = q_D$ kommt es bei großer Packungsdichte vermutlich zu einer Überlagerung einer relativ niederfrequenten mikroskopischen Mode mit dem bp (siehe Abbildung 3.53).

Die Form aller dreier Peaks in $\phi''(\omega)$ ist auf linearen Skalen unsymmetrisch. Im Normalfall ist die linke Flanke deutlich steiler, als die rechte (vgl. Abb. 3.24, bp in $\phi''_{00}(q, \omega)$ des DHS-Systems; Abb. 3.47, bp in $\phi''_{000}(q, \omega)$ des HE-Systems; Abb. 4.8, Bp in $\phi''_0(\omega)$ des BK-Modells und Abb. 5.2, der BP). Über die Form des Bp haben wir die meisten Erkenntnisse erlangt. Es gibt Hinweise darauf, dass der Bp die niederfrequente Flanke eines F_1 -Modells besitzt. Zum Beispiel bei den kritischen Kontrollparametern ist im F_1 -Modell $\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi''(\omega) \propto \sqrt{|\omega|}$ (Gl. (2.22b) und (2.45a) in [54]). Diesem Gesetz folgt auch der Niederfrequenzbereich der gestrichelten, d.h. kritischen Linie in Abb. 4.7 bis $\omega \approx 10^{-2}$. Der Verlauf von $\chi''_0(\omega)$ geht daraufhin in das kritische Gesetz mit etwas kleinerem Exponenten $a \approx 0.38$ über. Vom BP ist bekannt, dass Details seiner Form stark von der untersuchten Substanz abhängen. Z.B. ist er, auf doppelt logarithmischer Skala, bei einigen Substanzen scharf, bei anderen breit (vgl. Abb. 5.3 und z.B. [96]). Von unseren Untersuchungen am HE-System wissen wir, dass auch der bp vergleichbare Eigenschaften hat. Je kleiner das Aspektverhältnis ist, desto steiler sind die Flanken des bp (vgl. Abb. 3.36). Es lässt sich eine vage Beziehung zwischen dem „Aspektverhältnis“ $X = \left(\frac{x_0^2 - 1}{x_0^2 + 1}\right)^2$ und der logarithmierten Halbwertsbreite des bp Γ_{bp} aufstellen (vergleiche die Tabelle 3.1 und die Abbildungen 3.36 und 3.55a):

$$\boxed{\log(\Gamma_{bp}(x_0)) \propto X}. \quad (6.1)$$

Je größer das Aspektverhältnis ist, desto breiter ist der bp in $\chi''_{000}(q, \omega)$.

Weder im DHS-System (Abbildung 3.25) noch im HE-System (Abbildung 3.49) ist eine *q-Abhängigkeit* der Position ω_{bp} des bp vorhanden

$$\boxed{\omega_{bp}(q) \propto \text{konst.}}. \quad (6.2)$$

Das Gleiche gilt für den BP.

Sowohl über den bp als auch über den BP sind Aussagen bezüglich derer *ll'm-Abhängigkeit* möglich. Im DHS-System ist der bp von den hf-Peaks besser in den $l = 0$ Spektren unterscheidbar. In den meisten $l = 1$ Spektren kann nicht entschieden werden, ob der hf-Peak den bp verdeckt, ob der bp den hf-Peak verdeckt oder ob beide Peaks miteinander verschmelzen. Anders verhält es sich im HE-System. Hier tritt der bp in allen Spektren auf. Besonders bei den $m \neq 0$ Spektren sind die hf-Peaks jedoch nur bei doppelt logarithmischer Darstellung zu erkennen. Auch hier ist die Position ω_{bp} des bp unabhängig vom Korrelator

$$\boxed{\omega_{bp}(ll'm) \propto \text{konst.}}. \quad (6.3)$$

Das Auftreten des Bosonenpeaks ist unabhängig von der verwendeten Messmethode. Obwohl man die einzelnen *ll'm* Anteile experimentell kaum trennen kann ist daher ein Auftreten des BP in allen *ll'm* Spektren wahrscheinlich.

Als ein thermisches System standen uns die DHS zur Verfügung und wir konnten bei tiefen Temperaturen einen linearen Anstieg der Intensität des bp mit der Temperatur feststellen (Abbildung 3.33a). Dieser Anstieg entspricht in führender Ordnung in T der Besetzung eines Zustands nach der Bose-Statistik. Die Frage der *Temperaturabhängigkeit* konnte besonders durch die Untersuchungen beim Grenzwert tief im Glas des BK-Modells beantwortet werden (Abschnitt 4.1.3). Nach diesen Untersuchungen nimmt die Intensität des Bp's vermutlich ebenfalls linear mit der Temperatur zu:

$$\boxed{h_{Bp}(T) \propto T}. \quad (6.4)$$

Dieses Resultat basierte unter anderem auf der Annahme, dass sich der Vertex, der die weiche Mode in die Bewegungsgleichung von $\phi_0(t)$ einkoppelt (hier x/T), indirekt proportional zur Temperatur verhält. Ob das generell der Fall ist, entzieht sich unserer Kenntnis. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität des BP wird ebenfalls mit der Bose-Statistik erklärt.

Die Druckabhängigkeit einer Größe ist in den von uns untersuchten Systemen durch die Abhängigkeit von der Packungsdichte gegeben. Die Position des bp verschiebt sich sowohl im DHS-System (vgl. Abb. 3.33b) als auch im HE-System (vgl. Abb. 3.55b) linear mit steigender Packungsdichte

$$\boxed{\omega_{bp}(\phi) \propto \phi} \quad \boxed{\omega_{hf}(\phi) \propto \phi}. \quad (6.5)$$

In der Glasphase ist dieses Verhalten ausgeprägter. Diese Verschiebungen werden im Experiment und in Computersimulationen auch für den BP beobachtet [138, 68, 70].

Kommen wir zurück zum dargestellten Mechanismus. Nach diesem Mechanismus sollte der bp verschwinden, wenn keine kleinen q -Werte (etwa $q < 1.5$) erhältlich sind. Nach Horbach et al. [66] spielen für den BP ebenfalls kleine q -Werte eine wichtige Rolle. Die Autoren stellten fest, dass bei der Simulation zu kleiner Systeme dem BP bei niedrigen Frequenzen Gewicht fehlt.

Im Verlauf der mikroskopischen Frequenzen der ODOF $\Omega_{11}(q)$ (DHS) bzw. $\Omega_{22m}(q)$ (HE) ist bei $q \rightarrow 0$ eine Energielücke vorhanden (vgl. Abb. 3.26). Das gilt auch für die Eigenwerte der renormierten Frequenzmatrix $(\hat{\Omega}_m^2(q))^{\alpha\alpha'}$ (vergleiche z.B. (3.39) und die Abbildungen 3.25 und 3.49). Folglich handelt es sich bei der Orientierungsmode sozusagen um eine optische Mode. *Optische Moden* haben nach [17, 140, 61, 112, 38, 42, 102] eine große Bedeutung für das Auftreten des BP's.

Bei unserem Mechanismus für das Entstehen des bp ist wichtig, dass ein statischer Strukturfaktor der Orientierung $S_{lm}(q)$, $l \neq 0$ einen Peak bei $q \approx 0$ aufweist. Die inverse Halbwertsbreite $1/\Delta q$ dieser Peaks ist ein Maß für die mittlere Größe *orientierungsgeordneter Domänen*. Langsam schwingende, orientierungsgeordnete Domänen liefern ein anschauliches Bild davon, wie der bp erzeugt werden kann. Für das tatsächliche Auftreten des bp ist die Existenz dieser Domänen nur marginal notwendig, wie wir am HE-System sehen konnten. Selbst im Spektrum des Systems mit $x_0 = 1.1$ tritt der bp auf. Die Form des bp verändert sich allerdings stark bei Veränderung des Aspektverhältnisses und damit auch bei Veränderung der Größe dieser mesoskopischen Domänen. Besonders stark war die Veränderung bei der Betrachtung des Systems mit $x_0 = 1.8$ gegenüber den übrigen Systemen. Für dieses System verwendeten wir als Input statische Strukturfaktoren, die wir aus Resultaten der MD-Simulation berechnet haben. Diese unterscheiden sich von denen der Perkus-Yevick-Theorie hauptsächlich im Bereich kleiner q , da die PY-Theorie die Tendenz eines Systems zur Orientierungsordnung unterschätzt. Auch diese Beobachtung lässt vermuten, dass zwischen der Größe der orientierungsgeordneten Domänen und der Form des bp ein Zusammenhang besteht. Auch als Ursache für den BP wird Ordnung auf mesoskopischer Skala angegeben [15, 30, 4].

In Netzwerkglasformern werden *Tetraederschwingungen* für das Auftreten des BP verantwortlich gemacht [18, 113, 140]. Komplexe Gebilde, wie Tetraeder, können zum heutigen Zeitpunkt nicht in die MMCT eingebettet werden. Dennoch erscheint es plausibel, dass solche Anregungen mit großer Wellenlänge durch die hohe Dichte der unterkühlten Flüssigkeit über Modenkopplungseffek-

te auf alle übrigen Moden übertragen werden. Dies geschieht möglicherweise analog zu unserem Mechanismus. Das Eintreten eines Falls, bei dem unser Mechanismus eine Rolle spielt, beschränkt sich nicht nur auf DHS und HE, sondern er greift bei allen molekularen Flüssigkeiten mit *Tendenz zur Orientierungsordnung*, wie z.B. bei einer Flüssigkeit aus diatomaren Molekülen.

Für das System der HE mit $x_0 = 1.8$ ist eine MD-Simulation durchgeführt worden. Es wurden dabei die verallgemeinerten Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$ für viele Werte von q und für $ll' \in \{0, 2\}$ und $m \in \{0, 1, 2\}$ berechnet. (siehe Abbildung 3.50). Im Spektrum $\chi''_{000}(q, \omega)$, das aus diesen Ergebnissen berechnet wurde, war der bp deutlich zu sehen (siehe Abbildung 3.51).

Für den bp ist von uns ein *Isotopeneffekt* prognostiziert worden. Nach unseren Prognosen verhält sich die Position des bp ω_{bp} bei Variation des Trägheitsmoments I der Moleküle wie

$$\boxed{\omega_{bp}(I) \propto I^{-\frac{1}{2}}}. \quad (6.6)$$

Die Gültigkeit dieser Relation wurde von uns im Rahmen der MMCT für die beiden Systeme, DHS (Abbildungen 3.28 bis 3.31) und HE (Abbildungen 3.52 und 3.53), gefunden. Auch in der MD-Simulation des HE-Systems finden wir für ω_{bp} den Isotopeneffekt. Im BK-Modell gilt konsequenter Weise

$$\boxed{\omega_{Bp}(\Omega_1) \propto \Omega_1}, \quad (6.7)$$

mit der Frequenz Ω_1 der karikierten Orientierungsmode.

In den Spektren sind uns *weitere Peaks* aufgefallen. Wenn sich die Position des bp durch Erhöhen vom Wert des Trägheitsmoments zu niedrigeren Frequenzen verschob, tauchten zwischen dem bp und den hf-Peaks manchmal mehrere Peaks von geringer Intensität auf (siehe Abbildung 3.28 bis 3.31). Die Ursache für diese Peaks war nicht zweifelsfrei zu klären. Sie können entweder durch Ankopplung an Korrelatoren, wie $\phi_{10}(q, t)$, im DHS-System entstehen oder durch den Mechanismus, der selbst im BK-Modell zum Erscheinen von drei „mikroskopischen“ Peaks in den Spektren führt (siehe Abschnitt 4.1.3). Bei der Berechnung der Spektren des BK-Modells wurde neben dem Bp bei $\omega_{Bp} \approx \Omega_1$ dieser weitere, winzige Peak (WP) bei

$$\boxed{\omega_{WP}(\Omega_1) \propto 2 \times \Omega_1} \quad (6.8)$$

entdeckt. An dieser Stelle wollen wir die Diskussion der schematischen Modelle abschließen. Wir haben festgestellt, dass Spektren unterkühlter Flüssigkeiten, einschließlich BP, mit einem schematischen Modell gefittet werden können,

das eine Rückkopplung der „soften“ Mode $\phi_1(t)$ in die Bewegungsgleichung der „harten“ Mode $\phi_0(t)$ beinhaltet. Die einfachste Form für ein solches Modell ist das BK-Modell. Wir wissen auch, dass die mikroskopische Frequenz der soften Mode bei etwa 1 THZ liegen muss.

Der AOP [57] ist ein vom bp unabhängiges Phänomen. Der Mechanismus, welcher dem Auftreten des AOP zugrunde liegt, ist jedoch dem von uns skizzierten Mechanismus ähnlich. In beiden Fällen spielt eine Mode mit vergleichsweise niedrig liegender Frequenz, bzw. Verteilung von Frequenzen $\omega \approx \Omega_{000}(q_{max})$, bzw. $\omega \approx \Omega_{l'm}(q_{min})$, $l' \neq 0$, mit großer Amplitude, gegeben durch den statischen Strukturfaktor $S_{l'm}(q)$, die zentrale Rolle. Allerdings ist die Frequenz, an welcher der AOP zu liegen kommt, i.a. höher als ω_{bp} . Dies könnte durch den direkten Vergleich in Abb. 3.22 verdeutlicht werden. Aufgrund der von uns gewählten Diskretisierung des q -Raumes auf nur 30 Stützstellen liegen allerdings nicht genügend Daten von dem zusätzlichen Peak im DHS-System vor, um ihn eindeutig mit dem AOP identifizieren zu können. Daher wollen wir den direkten Vergleich nicht zu sehr hervorheben. Im HS-System ist offenbar die Kopplung an die „AOP-Frequenzen“ derart schwach, dass der AOP erst tief im Glas auftritt. Der bp dagegen ist robuster, er ist im HE-System in $\phi''_{000}(\omega)$ bis zum Glasübergang vorhanden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen AOP und bp ist, dass der AOP durch akustische Anregungen entsteht, während der Ursprung des bp optische Anregungen sind. Dass beide Peaks, bp und AOP, im DHS-System bei $T = 0.04$, $\phi = 0.6$ auftreten ist möglicherweise ein Artefakt der sphärischen Molekularfeldnäherung, welcher wir die analytischen Ausdrücke für $S_{lm}(q)$ dieses Systems verdanken. Wir vermuten dies, da der statische Strukturfaktor $S_{00}(q)$ in dieser Näherung unabhängig von Temperatur und Dipolmoment ist, was schon aus anschaulichen Gründen nicht richtig sein kann². Im HE-System können wir beobachten, dass bei Zunahme der Bedeutung der ODOF, durch Erhöhen von x_0 bei gleicher Dichte, das Maximum von $S_{000}(q)$ an Intensität verliert. Bei den DHS dagegen ist $S_{00}(q)$ immer der statische Strukturfaktor des Hart-Kugel-Systems, bei der entsprechenden Packungsdichte. Dieses ist insbesondere auch bei tiefen Temperaturen $T = 0.04$ der Fall, obwohl hier der Beitrag der ODOF zu den statischen und den dynamischen Eigenschaften des Systems erheblich ist. Wir wollen mit diesen Überlegungen zum Ausdruck bringen, dass das Auftreten eines AOP sogar von den ODOF verhindert werden kann. Es wird daher wahrscheinlich sehr schwierig sein, den AOP experimentell nachzuweisen. An dieser Stelle sei auch angemerkt, dass nach den Ausführungen von Götze und Mayr [57] das Verhalten der Intensität des AOP in Abhängigkeit

² $S_{00}(q \rightarrow 0)$ gibt die Kompressibilität des Systems an. Bei einem thermischen System sollte diese selbstverständlich von der Temperatur abhängen.

von der Temperatur vermutlich nicht mit der des BP vergleichbar wäre. Der Fehler ließe sich möglicherweise korrigieren, wenn man ebenfalls ein BK-Modell als schematisches Modell für dieses System formulieren würde. In der von uns verwendeten Notation entspräche $\phi_{q_D}(t) \rightarrow \phi_0(t)$ und $\phi_{q_{max}}(t) \rightarrow \phi_1(t)$. Als weitere Schwächen des AOP führten Götze und Mayr auf, dass die Position des AOP leicht q -abhängig ist und dass der AOP nur dann auftaucht, wenn der Betrag des Dämpfungsterms ν_q klein oder gleich Null ist. Der bp dagegen tritt auch bei vergleichsweise großen Werten vom $\nu_{W_m}(q)$ auf. Er wird dabei breiter.

Die Übereinstimmung der Charakteristika von bp, bzw. Bp mit den Eigenschaften vom BP lässt den Schluß zu, dass der am Anfang des vorliegenden Abschnitts dargestellte Mechanismus in molekularen Systemen zu dem Peak führt, der meistens Bosonenpeak genannt wird. Die These wird dadurch unterstützt, dass bei den Untersuchungen am bp kein Widerspruch zu einer Eigenschaft des BP gefunden wurde.

6.2 Weitere Erkenntnisse

Zum Lösen der MMCT-Gleichungen wurde als numerisches Verfahren die *Dezimierungstechnik* verwendet. Um jedoch die Anwendung des Verfahrens auf die MMCT-Gleichungen zu ermöglichen, waren erhebliche Veränderungen an der Iterationsprozedur nötig. An die Stelle einer einfachen Iteration tritt eine Nullstellensuche mit justierbarer *Sensibilität* (siehe Anhang A). Weiterhin mussten die MMCT-Gleichungen anders formuliert werden, als sie in der Originalarbeit [119] formuliert waren. Wir wollen weiterhin hervorheben, dass zum Lösen der MMCT-Gleichungen nicht das in der Münchner Gruppe um W. Götze verwendete Verfahren benutzt wurde³.

Bei kurzer Betrachtung der Resultate für das DHS- und das HE-System wurden im Bereich des β -*Minimums* keine Abweichungen zu den universellen Gesetzen der MCT gefunden und auch die α -*Peaks* zeigten kein ungewöhnliches Verhalten. Eine sorgfältige Analyse der Langzeitdynamik fand jedoch nicht statt.

Die akustische Schallgeschwindigkeit erhöht sich unseren Beobachtungen nach, wenn die Bedeutung der ODOF zunimmt. In beiden untersuchten Systemen fällt auf, dass durch die Zunahme der Bedeutung der q -Werte $q < q_{max}$ mit steigendem Aspektverhältniss oder sinkender Temperatur, alle $f_{W_m}(q < q_{max})$ einen größeren Wert annehmen. Die größte Bedeutung kommt dabei dem Anwachsen von $f_{00}(q)$ zu. Die Zunahme der Tendenz zur Orientierungsordnung

³Um Gleichungen wie in der MCT einfacher Flüssigkeiten zu erhalten, wurde ein effektiver Gedächtnissterm eingeführt (siehe Anhang E in [125]).

führt also dazu, dass das System bezüglich aller Observablen im Bereich kleiner q steifer erscheint als eine einfache Flüssigkeit. Wir folgern daraus, dass die lineare Dispersion für die Ausbreitung des Schalls für kleine q in molekularen Systemen nur für einen kleineren q -Bereich gilt und/oder die Schallgeschwindigkeit in unterkühlten molekularen Flüssigkeiten mit zunehmender Tendenz zur Orientierungsordnung zunimmt (siehe die Abbildungen 3.25 und 3.49). Wegen der stark eingeschränkten Verfügbarkeit der q -Abhängigkeit der Korrelationsfunktionen, konnten wir diesen Aspekt im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur relativ ungenau untersuchen.

Im DHS-System tritt für die Orientierungskorrelationsfunktionen bei $0.15 < T < 0.32$ ein *Typ A-Übergang* auf. Der Typ A-Übergang hat nur geringe Auswirkungen auf die Dynamik des Schwerpunktkorrelators. Erwartungsgemäß kann die linke Flanke der $l = 1$ Suszeptibilitätsspektren an der kritischen Linie durch das Potenzgesetz $\chi''_{1m}(q, \omega \rightarrow 0) \propto \sqrt{\omega}$ beschrieben werden (vgl. Abb. 3.12, 3.13 und 4.3 für das BK-Modell). Der Precursor vom Typ A-Übergang wird dadurch angezeigt, dass der α -Peak in den Spektren der Orientierungskorrelatoren bei höheren Frequenzen liegt als der α -Peak in den Spektren der translatorischen Korrelationsfunktionen (siehe Abbildungen 3.16 und 3.17).

Im System der HE sollten *zwei α -Relaxationen* in unmittelbarer Nähe zu einem bestimmten Punkt im Kontrollparameterraum auftreten. Dieses Phänomen konnte aufgrund der Komplexität der statischen Struktur des HE-Systems und der Komplexität der MMCT-Gleichungen nur an einem schematischen Modell dargestellt werden (Abb. 4.10). Da das Phänomen nur dann erkennbar wird, wenn der besagte Punkt sehr genau getroffen wird, gehen wir davon aus, dass in realen Systemen äußerst selten zwei α -Relaxationen auftreten.

6.3 Ausblick

Viele der aufgeführten Punkte liefern Anregungen zu weiteren Untersuchungen: Einige dieser Untersuchungen werden derzeit in der Arbeitsgruppe von Schilling (Universität Mainz) durchgeführt. Die Anregungen, die den BP erzeugen, sollen auch transversale Anteile besitzen. Dies geht aus MD-Simulationen von Horbach et al. [66, 67] von SiO_2 hervor. Ob die Anregungen, die zum bp führen, *transversale Anteile* haben, konnte in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht werden, da nur skalare Projektoren zum Herleiten der Bewegungsgleichungen verwendet wurden (vgl. Kapitel 3.1). Wir vermuten, dass sich die Intensität des bp bei Berücksichtigung transversaler Ströme im Rahmen der MMCT verstärkt. Es sollen von Jingbo Li allgemeinere MMCT-Gleichungen für das DHS-System gelöst werden. Diese allgemeineren MMCT-Gleichungen wurden von A. Latz

und M. Letz [85] hergeleitet und berücksichtigen transversale Ströme. Diese Untersuchung soll besonders über die Bedeutung transversaler Ströme für den bp Aufschluss geben. Vom Autor der vorliegenden Arbeit soll das HE-System noch detaillierter untersucht werden, um einige Lücken zu schließen, die zu Beginn des Abschnittes 3.3.2 angeführt wurden. Auch die sorgfältige Diskussion des BK-Modells tief im Glas sollte nachgeholt werden. Eine weitere kleine Aufgabe bestünde darin, herauszufinden, wie sich die Variation von $\nu_{l'm}^{\alpha\alpha'}$ (q) auf den bp in $\phi_{l'm}''(q, \omega)$ auswirkt.

Wir wollen im Folgenden weitere Untersuchungen anregen. Es wäre sinnvoll, die MMCT-Gleichungen auf mehr als 30 Stützstellen im q -Raum zu lösen. Dadurch könnte u.a. die Dispersionsrelation der hf-Peaks und des bp genauer angegeben werden und es könnte geklärt werden, ob im System der DHS tatsächlich bei sehr hoher Packungsdichte der AOP auftritt.

Antworten auf viele offene Fragen ließen sich mittels Computersimulationen finden. Es wäre z.B. interessant zu erfahren, ob der bp im HE-System verschwindet, wenn die Simulationsbox klein ist. Ebenfalls am HE-System wäre zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen Aspektverhältnis und Fragilität oder zwischen Orientierungsdomänengröße und Position des bp etc. besteht. Es wäre gut herauszufinden, ab welchem Aspektverhältnis der bp auftritt. Weiterhin ist es interessant herauszufinden, ob der Isotopeneffekt auch in anderen Substanzen, wie z.B. OTP, auftritt. Dem Autor ist keine Computersimulation einer molekularen Flüssigkeit in Hinblick auf den BP bekannt. Es wäre sicherlich auch aufschlussreich, die nach Kugelfunktionen entwickelten Strukturformfaktoren $S_{l'm}(q)$ dieser Substanz als Eingabe für das MMCT-Programm zu verwenden. Zu diesem Punkt war bereits ein EU-Forschungsprojekt in Planung.

Auch experimentelle Arbeiten hinsichtlich der in diesem Kapitel aufgestellten Thesen sind sinnvoll. Die Arbeitsgruppe von Schilling regte bereits an, zu untersuchen, ob bei stäbchenförmigen Polymeren in Lösung ein bp im Spektrum auftaucht [116] und ob in Spektren von stark magnetisierten Ferrofluiden ein bp erscheint [62]. Uns würde weiter interessieren, ob es bei tiefen Temperaturen bei $\omega \approx 2\omega_{BP}$ möglicherweise einen Peak gibt, der eine geringe Intensität aufweist. Dies wäre der WP. Zusätzlich zu der Suche nach einem Zusammenhang zwischen Fragilität und Form des BP regen wir an, auch experimentell einen Zusammenhang zwischen der Molekülform und der Form des BP zu suchen, bzw. die Suche fortzusetzen [94].

Im Idealfall stünden wir am Ende dieser Untersuchungen vor der Situation, dass z.B. bei bekannten $S_{22m}(q)$ oder gar nur bekannter Form des Moleküls die Position und die Form des BP angegeben werden können.

In Abschnitt 2.2 wurde als Problem der MCT hervorgehoben, dass durch die

Modenkopplungsapproximation eine unkontrollierbare Näherung durchgeführt wird. Als eine Folge dieser Näherung sind einige Ergebnisse der MCT quantitativ falsch. Bemerkenswert ist, dass die qualitativen Vorhersagen der MCT sehr gut bestätigt werden. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Erweiterung der MCT auf molekulare Systeme qualitativ richtige Vorhersagen erlaubt. Jede sinnvolle Erweiterung der MCT scheint also zu weiteren Erkenntnissen bzgl. der Phänomene in Gläsern zu führen. Da es sich bei der MCT um eine klar formulierte Theorie handelt, können die Ursachen für die Phänomene angegeben werden. Was die vorliegende Arbeit betrifft, ist geradezu erstaunlich, dass auch im mesoskopischen Frequenz- bzw. Zeitbereich Modenkopplung eine Rolle spielt und Vorhersagen durch die MCT möglich sind. Im mesoskopischen Frequenzbereich befindet sich in Spektren unterkühlter Flüssigkeiten im Normalfall der Bosonenpeak. Durch das Lösen der MMCT-Gleichungen für zwei Beispielsysteme wurde in der vorliegenden Arbeit wahrscheinlich der Ursprung des Bosonenpeaks für molekulare Gläser gefunden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die von Schilling et al. [119] aufgestellten molekularen Modenkopplungsgleichungen sind für zwei Systeme, dipolare harte Kugeln und harte Rotationsellipsoide, numerisch gelöst worden. In den Kompressibilitätsspektren, $\chi''(q, \omega)$, und den entsprechenden Korrelationsspektren, $\phi''(q, \omega)$, der beiden Systeme fiel im Vergleich mit den Spektren einfacher Flüssigkeiten ein zusätzlicher Peak (bp) auf. Die Position des zusätzlichen Peaks ω_{bp} ist etwa eine Dekade unterhalb der Position der Hochfrequenzpeaks, also im mesoskopischen Frequenzbereich. In molekularen Flüssigkeiten sind Phasenübergänge der Orientierung der „Moleküle“ möglich. Bei dipolaren harten Kugeln kann ferroelektrische Ordnung, bei harten Ellipsoiden nematische Ordnung auftreten. Als Vorläuferphänomen der Orientierungsordnung bilden sich in den molekularen Flüssigkeiten orientierungsgeordnete Domänen. Die „Kurzzeitdynamik“ dieser Domänen findet auf mesoskopischer Zeitskala statt. In der unterkühlten Flüssigkeit ist die Dynamik aller Moden an die Dynamik dieser Orientierungsmoden gekoppelt. Unsere Untersuchungen zeigen starke Hinweise darauf, dass diese Kopplung den bp erzeugt. Demnach ist die Streuung nichtlokalisierter longitudinaler akustischer Moden an lokalisierten Orientierungsmoden die Ursache für den bp. ω_{bp} hat nahezu keine q -Abhängigkeit und zeigt einen Isotopeneffekt $\omega_{bp} \propto I^{-\frac{1}{2}}$, mit dem Trägheitsmoment I . Weiterhin verglichen wir die Eigenschaften des bp mit den Eigenschaften des Bosonenpeaks (BP). Der BP befindet sich in Spektren realer Systeme ebenfalls eine Dekade unterhalb der Hochfrequenzpeaks. Dieser Vergleich und der Vergleich mit den Ergebnissen einer MD-Simulation des HE-Systems ließ uns vermuten, dass es sich bei dem bp und bei dem BP in Spektren molekularer Systeme um dasselbe Phänomen handelt. In einem schematischen Modenkopplungsmodell konnte das Verhalten des bp zusätzlich untersucht werden.

Anhang A

Die numerische Methode

A.1 Einleitung

Das Ziel dieses Anhangs ist, die zentrale numerische Methode, die im Rahmen dieser Arbeit häufig verwendet wurde, näher zu erläutern.

Das numerische Verfahren zum Lösen der MCT-Gleichungen kann auf etwa 10 Jahre Geschichte zurückschauen. Im wesentlichen wird es auch heute noch in der bereits 1991 in [48] dargestellten Form zum Lösen von den MCT einfacher Flüssigkeiten, z.B. [44] und [57], bzw. schematischer Modelle, z.B. [23, 1, 81, 45, 115, 58], verwendet. Bei vorgegebenen Kontrollparametern, wie etwa der Packungsdichte, und gegebenen Anfangsbedingungen, wie etwa dem statischen Strukturfaktor, liefert der Algorithmus als Lösung die zeitabhängigen Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion $\phi_q(t)$ für alle Zeiten $t > 0$. Dieses Verfahren lässt sich unserer Meinung nach relativ einfach darstellen (siehe A.2). Besondere Aufmerksamkeit erhält dabei das Konvergenzverhalten des Algorithmus'. Ein Leser, der wenigstens eine Programmiersprache beherrscht, sollte nach der Lektüre dieses Abschnitts in der Lage sein, innerhalb weniger Stunden die MCT-Gleichungen, etwa des schematischen Modells, welches in Kapitel 2 besprochen wurde, zu lösen und die in Abschnitt 2.1 dargestellten analytischen Resultate numerisch zu reproduzieren. Bemühungen, die bisher unternommen wurden, die MCT-Gleichungen auf andere Art und Weise zu lösen, sind gescheitert. Weder im Frequenzraum, noch auf Stützstellen, die im Zeitraum z.B. exponentiell verteilt sind, lassen sich die MCT-Gleichungen numerisch lösen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Lösung der MMCT-Gleichungen (3.9) und (3.22). Das Lösen dieser Aufgabe stellt folgende Ansprüche an die Rechner und das Programm:

- Zur effizienten Berechnung der Gedächtniskerne müssen sich die Werte der Vertizes im Arbeitsspeicher befinden. Abhängig vom konkreten System ist

hierfür ein Bedarf von 30 MB bis zu mehreren GB Arbeitsspeicher (RAM) notwendig.

- In der Nähe des Glasübergangs müssen die Korrelationsfunktionen über viele Dekaden berechnet werden. Dafür sind selbst im einfachsten System mehrere Tage Rechenzeit nötig
- Die Zahlen müssen sehr genau behandelt werden. Es ist notwendig, mit „doppelter“ Präzision zu rechnen.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Erstellung des Programms ist, dass viele Fehler erst nach etlichen Stunden Rechnung zum Vorschein kommen. Auch sind keine mathematisch exakten Aussagen bezüglich des Konvergenzverhaltens einer auftretenden Iteration bekannt. Zur Bewältigung des im Folgenden dargestellten numerischen Problems war es also notwendig, die beim derzeitigen technischen Stand zur Verfügung stehenden Möglichkeiten voll auszuschöpfen.

Um die MMCT-Gleichungen lösen zu können, mussten Veränderungen am bewährten Algorithmus durchgeführt werden. Diese Veränderungen sind im Abschnitt A.3 dargestellt. Ein Auszug aus dem kommentierten Quelltext wird schließlich in Abschnitt A.4 den analogen „analytischen“ Gleichungen gegenübergestellt.

A.2 Das Verfahren zum Lösen der MCT-Gleichungen

In diesem Abschnitt wird der für das Lösen der MCT-Gleichungen einfacher Flüssigkeiten verwendete Algorithmus beschrieben. Die Diskretisierung der MCT-Gleichungen, wie sie im Teilabschnitt A.2.1 besprochen wird, lässt sich, bis auf Feinheiten, auf MMCT-Gleichungen übertragen. Auch der im Unterabschnitt A.2.2 besprochene Rahmen des Algorithmus' wird zur Lösung der MMCT-Gleichungen übernommen, lediglich die Iteration wird verändert. Im Abschnitt A.2.3 werden wir die uns bekannten Erfahrungen mit Fokus auf dem Konvergenzverhalten des Algorithmus zusammenfassen. Nebenbei wird auf die unterschiedlichen Anwendungen und deren Besonderheiten bzgl. der numerischen Anforderungen eingegangen.

A.2.1 Diskretisierung der MCT-Gleichungen

Für eine einfache Flüssigkeit lautet die Bewegungsgleichung für die normierten Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen $\phi_q(t)$ in Modenkopplungsapproximation

$$\ddot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \phi_q(t) + \nu_q \dot{\phi}_q(t) + \Omega_q^2 \int_0^t dt' m_q(t-t') \dot{\phi}_q(t') = 0 \quad (\text{A.1})$$

Die Anfangsbedingungen sind

$$\phi_q(t=0) = 1, \text{ und } \dot{\phi}_q(t=0) = 0. \quad (\text{A.2})$$

Der Modenkopplungskern $m_q(t)$ eines Systems harter Kugeln der Packungsdichte ϕ , dem Kugeldurchmesser $d = 1$ ist gegeben durch Gleichung (2.13).

Die Gleichungen A.1 und 2.13 bilden ein geschlossenes Gleichungssystem mit kontinuierlichen Laufindex q (siehe Abschnitt 2.1).

Diskretisierung des q -Raums

Durch Diskretisierung des q -Raums in N_q Abschnitte und Einführung eines Cut-offs $q_{co} \approx 40$ entstehen diskretisierte Modelle. Der Cut-off ist dadurch motiviert, dass in allen relevanten Fällen die direkte Korrelationsfunktion $c_{q>q_{co}} \approx 0$ gilt. Je größer N_q ist, desto besser kann das Verhalten der einfachen Flüssigkeit wiedergegeben werden. Da jedoch der Aufwand zur Berechnung von $m_q(t)$ nach Gl. (2.13) an jedem diskretisierten q -Wert quadratisch mit N_q , insgesamt also kubisch mit N_q anwächst, ist eine Reduzierung von N_q anzustreben. Wir wollen einige Fälle näher beleuchten:

- Bei der Reduzierung auf nur einen oder zwei Korrelatoren ($N_q = 1$ oder 2) entstehen die sogenannten schematischen Modelle. Wir haben schon gesehen (Abschnitt 2.1), dass einige wesentlichen Vorhersagen schon im Rahmen solcher Modelle gefunden werden können. Noch weitere Vorhersagen können mit Hilfe dieser Modelle numerisch getroffen werden (siehe Abschnitt 4.1). Weiterhin kann anhand dieser Modelle die Güte des Algorithmus' getestet werden, da sowohl für die statischen (Limes $t \rightarrow \infty$) als auch für die dynamischen Eigenschaften analytische Aussagen existieren. Die im einfachsten Fall durchgeführte Reduktion auf nur einen q -Wert ist dadurch gerechtfertigt, dass nach der MCT der Glasübergang durch den Käfigeffekt getrieben wird. Die Stärke dieses Effektes kann durch die Höhe des Hauptpeaks des statischen Strukturfaktors quantifiziert werden. Da die Berechnung der Korrelationsfunktion $\forall t$ nur wenig Zeit benötigt, eignen sich schematische Modelle zum Anpassen (fitten) experimentell gewonnener Kurven ([23, 1, 81, 45, 115, 58]).

- Als Modell für das HS-System hat sich die Gruppe um Prof. W. Götze für den Wert von $N_q = 100$ mit $q_{co} = 40$ entschieden [44]. Bei dieser Wahl wird insbesondere die Langzeitdynamik des Systems in MCT-Approximation so berechnet, dass Änderungen von N_q und q_{co} keinen qualitativen Einfluss auf den Verlauf der Funktionen haben. Die Summe in (2.13) wird wie folgt diskretisiert: $\Delta q = 0.4$, $q_i = i\Delta q$, $i = 1/2, 3/2, \dots, N_q - 1/2$, k_j und p_l analog. Gleichung (2.13) geht über in:

$$m_i(t) \approx \frac{6\varphi\Delta q^3}{32\pi^3 d^6} \sum_{j=1/2}^{N_q-1/2} \sum_{l=|i-j|+1/2}^{i+j-1/2} \frac{jl}{i^5} [(j^2 + i^2 - l^2)c_{k_j} + (l^2 + i^2 - j^2)c_{p_l}] \times S_{q_i} S_{p_l} S_{k_j} \phi_{k_j}(t) \phi_{p_l}(t). \quad (\text{A.3})$$

Die Stützstellenverteilung der Summen von (A.3) können bei gegebenem q_i durch die Abbildung A.1 veranschaulicht werden. Bei der numerischen Umsetzung wird von der Symmetrie des Integrationsgebietes bezüglich der Winkelhalbierenden Gebrauch gemacht. Es müssen folglich lediglich die in Abbildung A.1 dargestellten Punkte ausgewertet werden. Summiert

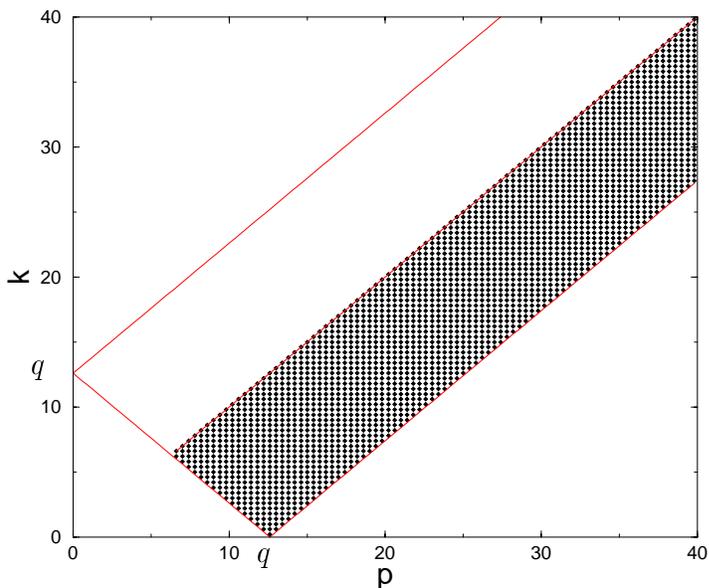


Abbildung A.1: Stützstellen zur Berechnung von $m_{q=12.6}(t)$ nach Gleichung (A.3)

wird also über alle Produkte von $\phi_{k_j}(t)$ und $\phi_{p_l}(t)$, die mit dem jeweiligen Vertex gewichtet werden. Bemerkenswert ist, dass keiner der Punkte am

Rand liegt¹. Der Grund dafür ist die Einschränkung der zweiten Summe. Als Folge wird die Impulserhaltung, $\vec{k} + \vec{p} = \vec{q}$ nicht verletzt.

- Um sicher zu gehen, dass auch die Kurzzeitdynamik, die durch die MCT beschrieben wird, richtig berechnet wird, wählten Götze und Mayr [57] sogar $N_q = 300$. Dies war nötig, weil besonders zur Berechnung der Funktionen bei kleinem q eine große Anzahl von Stützstellen verwendet werden muss. Der Grund dafür ist, dass das Integrationsgebiet klein wird und damit Diskretisierungseffekte an Bedeutung gewinnen (vergleiche Abbildung A.1).
- Bei der Betrachtung eines einzelnen Hantelmoleküls, gelöst in einer Flüssigkeit aus harten Kugeln, wählten Singh et al. [58] $N_q = 50$. Eine Reduktion auf einen derart niedrigen Wert war notwendig, da die Autoren die Dynamik eines Moleküls, gelöst in einer unterkühlten Flüssigkeit harter Kugeln, untersuchten. Zur Beschreibung eines derartigen Systems sind molekulare MCT-Gleichungen verwendet worden. Die Autoren wählten mit $l_{co} = 7$ einen sehr hohen Wert für den Cut-off zur Entwicklung in den Kugelfunktionen (Gleichung 2.1). Daher standen sie bezüglich des in der Einleitung erwähnten Bedarfs an Arbeitsspeicherplatz (RAM) zum Speichern der Vertizes vor ähnlichen Problemen wie wir (Um einen Bedarf von 2GB nicht zu übersteigen, mussten sie sich auf $N_q = 50$ beschränken).
- Für unsere Berechnung soll $N_q = 30$ gewählt werden. Der Abstand der Stützstellen im q -Raum wird jedoch *nicht*, wie in den oberen Fällen, äquidistant sein. Dadurch wird sich z.B. die Form des Integrationsgebietes aus Abbildung A.1 ändern (vgl. Abbildung A.5).

Als Folge der Diskretisierung im q -Raum erhält man Modelle, die das Verhalten des wirklichen Systems unterschiedlich präzise wiedergeben. Die Vorhersagen der MCT sind sehr allgemein. Zur Untersuchung unterkühlter Flüssigkeiten in Modenkopplungsapproximation sollte es ausreichend sein, diese Modelle zu studieren.

Diskretisierung des Zeitraums

Das Verfahren im Zeitraum ist für alle q gleich. Der Index q kann daher in vielen der folgenden Formeln unterdrückt werden. Es sei

$$\phi_i := \phi(t = i \times h_j), \quad i = 0, 1, 2, \dots, N_t - 1, \quad (\text{A.4})$$

¹Veränderungen bei der Behandlung des Randes haben gravierende Auswirkungen auf den Verlauf des Nichtergodizitätsparameters f_q bei kleinen Werten von q [106].

mit der Schrittweite h_j (h_j wird im Unterabschnitt A.2.2 näher spezifiziert). Die Ableitungen werden wie üblich (vgl. z.B. [16, S.768]) diskretisiert. Bei der ersten Ableitung wurde ein Dreipunkt- und bei der zweiten Ableitung ein Vierpunktschema gewählt:

$$\dot{\phi}(t) \approx \frac{1}{h_j} \left(\frac{3}{2} \phi_i - 2\phi_{i-1} + \frac{1}{2} \phi_{i-2} \right) \quad (\text{A.5})$$

und

$$\ddot{\phi}(t) \approx \frac{1}{h_j^2} (2\phi_i - 5\phi_{i-1} + 4\phi_{i-2} - \phi_{i-3}) \quad (\text{A.6})$$

Es ist wichtig, ein Schema zu wählen, bei dem die späteste vorkommende Zeit durch i gekennzeichnet ist. Die Faltung wird im Wesentlichen in zwei Anteile aufgespalten. Die einzelnen Teile werden durch partielle Integration derart umgeschrieben, dass ein Ausdruck entsteht, der numerisch besser kontrolliert werden kann [48]:

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' m(t-t') \dot{\phi}(t') = & \\ & - \int_0^{t/2} dt' \dot{m}(t-t') \phi(t') - \int_0^{t/2} dt' m(t) \dot{\phi}(t-t') + \\ & - m(t/2) \phi(t/2) + m(t) \phi(0). \quad (\text{A.7}) \end{aligned}$$

Die Umformung gewährleistet, dass sowohl $\dot{m}(t)$ als auch $\dot{\phi}(t)$ bei längeren Zeiten weniger variieren als bei kürzeren Zeiten. Diskretisiert werden die Integrale durch einfache Riemannsummen, d.h.

$$\int_0^t dt' m(t-t') \dot{\phi}(t') \approx -h_j \sum_{l=0}^{i/2} \dot{m}_{i-l} \phi_l - h_j \sum_{l=0}^{i-i/2} m_i \dot{\phi}_{i-l} - m_{i/2} \phi_{i-i/2} + m_i \phi_0. \quad (\text{A.8})$$

Wichtig ist hierbei, dass **durch Einsetzen der diskretisierten Form der Ableitung die Schrittweite h_j herausfällt**². Im Programm wird an dieser Stelle die einfache Form der diskretisierten Ableitung $\dot{\phi}_i \approx \frac{1}{h_j} (\phi_i - \phi_{i-1})$ verwendet³. Die Diskretisierung der Zeitachse ist damit abgeschlossen.

Ein Vorgehen zum Lösen der MCT-Gleichungen nach Standardverfahren würde folgendermaßen aussehen: Man startet mit den Anfangsbedingungen nach Gleichung (A.2) und arbeitet sich mit ausreichend kleiner Schrittweite h zum nächsten Zeitpunkt i vor. „Ausreichend klein“ heißt in diesem Fall

²Numerisch ist $i - i/2 \neq i/2$.

³An dieser Stelle führten sowohl Fuchs et al. [48] als auch Singh [58] und Nauroth [107] sogenannte „Momente“ ein. Die hier gewählte Darstellung verzichtet auf diesen möglicherweise verwirrenden Schritt.

$h \ll \frac{1}{\Omega_q} \quad \forall q$. Ein derartiges Verfahren ist jedoch nicht anwendbar, da wir zum einen unter Umständen sehr lange Zeiten erreichen wollen. Zum anderen benötigen wir, zur Berechnung des Faltungsintegrals, alle Daten der Zeiten $j < i$. Wir stoßen also gleich an zwei Grenzen der Technik. Um ϕ über z.B. 20 Dekaden zu berechnen, müssten am Ende $O(> 10^{20})$ Daten gespeichert werden. Zudem würde die Dauer der Berechnung des Faltungsintegrals ins Unermessliche ansteigen. Einen Ausweg bietet die Dezimierungstechnik, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

A.2.2 Initialisierung, Iteration und Dezimierung

Die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen ändern sich in der Nähe eines Glasübergangs nach der mikroskopischen Relaxation nur noch sehr langsam. Diese Eigenschaft wird durch das Dezimierungsverfahren ausgenutzt. Dieses Verfahren wurde an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben [48, 58, 107] und soll daher hier nur skizziert werden. Es besteht aus drei Schritten.

1. Im ersten Schritt wird mit einer Schrittweite h_0 , die kleiner ist als nach einem Standartverfahren nötig, $\phi_i = 1$ für $i = 0, 1, 2, \dots, (N_t - 1)/2$ **initialisiert**. Um die mikroskopische Relaxation richtig zu erhalten, muss demnach gelten

$$\frac{N_t - 1}{2} h_0 \ll \frac{1}{\Omega_q} \quad \forall q.$$

2. Im zweiten Schritt werden aus den Gleichungen (A.1) und (A.3) ϕ_i und m_i **iterativ** für $i = N_t/2, N_t/2 + 1, \dots, N_t - 1$ der Reihe nach bestimmt.
3. Im dritten Schritt wird die Schrittweite $h_j = 2^j \times h_0$ verdoppelt, d.h. $j \rightarrow j+1$ (Hierin liegt die Bedeutung des Index' $j \in \{1, 2, \dots, N_{end}\}$). Die Daten werden **dezimiert**, d.h.

$$\phi_{2i} \rightarrow \phi_i, m_{2i} \rightarrow m_i \quad \text{für } i = 0, 1, 2, \dots, N_t/2 - 1. \quad (\text{A.9})$$

Die Schritte 2 und 3 werden so oft wiederholt, bis ϕ_i konstant ist. Konkret: Im Glas nimmt $\phi(t)$ den Wert des Nichtergodizitätsparameters f an, während $\phi(t)$ in der Flüssigkeit auf Null abfällt. Der Wert von N_{end} hängt davon ab, an welcher Stelle des Phasendiagramms die Kontrollparameter liegen. Tief im Glas sowie tief in der Flüssigkeit genügt $N_{end} = 20$. An kritischen Punkten sollte $N_{end} > 40$ gewählt werden.

Zum Schluss folgt die Beschreibung der Iteration von Schritt 2. In dem hierfür gewählten Verfahren unterscheiden sich die bewährte Methode und die

für die MMCT-Gleichungen verwendete Methode besonders stark voneinander. Folgendes Verfahren hat sich bewährt (q wird unterdrückt):

- Der Anfangswert $\phi_i^{(0)}$ für ϕ_i wird mit ϕ_{i-1} initialisiert (für alle q)⁴,
- Nach Gleichung (A.3) werden aus allen $\phi_i^{(n-1)}$ die Modenkopplungskerne $m_i^{(n)}$ berechnet.
- Die in t diskretisierte Gleichung (A.1) wird *für alle q gleichzeitig* nach $\phi_i^{(n)}$ aufgelöst:

$$\phi_i^{(n)} = \left[\kappa + \tau - \mu + \left(\phi_0 - \frac{\phi_0 + \phi_1}{2} \right) m_i^{(n)} \right] / a, \quad (\text{A.10})$$

mit

$$a := \frac{2}{h_j^2 \Omega^2} + \frac{3\nu}{2h_j \Omega^2} + \frac{m_0 + m_1}{2}, \quad (\text{A.11a})$$

$$\kappa := \frac{1}{h_j^2 \Omega^2} (-5\phi_{i-1} + 4\phi_{i-2} - \phi_{i-3}), \quad (\text{A.11b})$$

$$\tau := \frac{\nu}{h_j \Omega^2} (-2\phi_{i-1} + \frac{1}{2}\phi_{i-2}) \text{ und} \quad (\text{A.11c})$$

$$\begin{aligned} \mu := & m_{i/2} \phi_{i-i/2} - \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_0) m_{i-1} - \frac{1}{2}(m_1 + m_0) \phi_{i-1} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{l=2}^{i/2} (m_l + m_{l-1})(\phi_{i-l+1} - \phi_{i-l}) + \frac{1}{2} \sum_{l=2}^{i-i/2} (\phi_l + \phi_{l-1})(m_{i-l+1} - m_{i-l}). \end{aligned} \quad (\text{A.11d})$$

- Die letzten beiden Schritte werden so oft wiederholt ($n \rightarrow n+1$), bis sich $\phi_i^{(n)}$ nicht mehr ändert, d.h. numerisch bis $|\phi_i^{(n)} - \phi_i^{(n-1)}| = |\phi_i^{(n_{max})} - \phi_i^{(n_{max}-1)}| < \epsilon$ gilt.⁵

Dabei bezeichnet (n) den Laufindex *dieser* Iteration. n_{max} ist die Anzahl der Iterationen, die nötig ist, um ϕ_i zu berechnen. *Diese* Iteration wird, wie in Schritt 2. oben erklärt wurde, bei jeder Verdopplung des Zeitschrittes h_j für $i = N_t/2, N_t/2+1, N_t/2+2, \dots, N_t-1$, genau $N_t/2$ mal ausgeführt, d.h. Insgesamt $N_{end} \times N_t/2$ mal. Die Bedeutung des Parameters N_{end} ist einfach und wurde bereits erklärt. Aber bei der Beschreibung der Dezimierungstechnik traten zusätzlich

⁴Es ist verwirrend, dass der Begriff Initialisierung an zwei unterschiedlichen Stellen verwendet wird. Diese Initialisierung hat jedoch nichts mit der Dezimierungstechnik zu tun.

⁵Um bei $N_q > 1$ den Fehler der Iteration zu bestimmen, wählt man z.B. die Summe aller auftretenden Fehler: $\left[\sum_{i=1}^{N_q-1/2} \left(|\phi_i^{(n)}(qi) - \phi_i^{(n-1)}(qi)| \right) \right] < \epsilon$.

die Kontrollparameter N_t , h_0 und ϵ auf. Im nächsten Abschnitt wird diskutiert, was bei Variation dieser Variablen geschieht, bzw. welches die optimalen Werte für diese Parameter sind.

A.2.3 Wahl der Kontrollparameter

Die im zweiten Schritt der Dezimierungstechnik durchgeführte Iteration muss, wie schon hervorgehoben wurde, für alle q gleichzeitig durchgeführt werden. Bei $N_q = 1$ liegt ein eindimensionales Iterationsproblem vor. Der Banach'sche Fixpunktsatz sichert die **globale** Konvergenz einer derartigen Iteration. D.h. egal, wie wir ϕ_i initialisieren, wird immer eine richtige Lösung gefunden werden und die Iteration wird nicht divergieren ($\phi_i = 0$ ist auch eine Lösung jedoch im Normalfall nicht die gesuchte. Bei richtiger Initialisierung wird durch die Iteration immer der dem Betrag nach größte Lösungswert gefunden.).

Ist $N_q > 1$, liegt ein mehrdimensionales Problem vor. Für derartige Probleme ist lediglich **lokale** Konvergenz der Iteration gewährleistet⁶. Glücklicherweise sind wir jedoch beim gegebenen Problem durch die Kenntnis von $\phi_i \simeq \phi_{i-1}$ immer in der Lage ϕ_i , in der Nähe des gesuchten Fixpunktes zu initialisieren. Erfahrungsgemäß wird der Attraktionsbereich mit der bewährten Initialisierung, z.B. im Falle des Systems harter Kugeln, nicht verlassen. Das, dies z.B. auch bei den Gleichungen der MMCT der Fall sein wird, konnte bisher nicht sicher angenommen werden. Im Fall der MCT einfacher Flüssigkeiten konvergiert die beschriebene Iteration, jedoch werden, insbesondere im Bereich der kritischen Relaxation, bei diesem Verfahren sehr viele Iterationen benötigt, um ϕ_i mit hoher Genauigkeit ϵ zu bestimmen. Der Laufindex (n) kann dabei bis zu einer fünfstelligen Zahl anwachsen. Als Folge ist ein erheblicher Computerzeitaufwand zur Fixpunktsuche notwendig. Schon in Taschenbüchern der Mathematik (z.B. [16]) werden für die Iteration schneller konvergierende Verfahren empfohlen. Das Verfahren wird dadurch unübersichtlicher und schwieriger zu programmieren. Zum Lösen eines schematischen Modells ist, aufgrund des geringen Rechenzeitaufwandes, auch keine Abhilfe notwendig. Für die realitätsnahen Modelle ist dagegen eine Verbesserung des Konvergenzverhaltens anzustreben.

Da wir am Glasübergang nach der MCT ein Bifurkationsszenario untersuchen, muss ϕ_i mit sehr großer Genauigkeit $\epsilon \approx 10^{-10}$ berechnet werden. Dies gewährleistet, dass z.B. der kritische Zerfall ($\phi(t) \propto t^{-a}$) korrekt berechnet wird. Weiterhin bestimmt der Wert von ϵ im Vergleich zu h_0 die Genauigkeit, mit der

⁶Diese Probleme sind oft Gegenstand von Numerik I Vorlesungen, siehe [111]. Lokale Konvergenz bedeutet, dass Konvergenz der Iteration nur bei Initialisierung innerhalb einer n -dimensionalen Kugel um den zu bestimmenden Fixpunkt möglich ist.

die mikroskopische Relaxation berechnet werden kann. Da h_j in der diskretisierten zweiten Ableitung (vgl. Gleichung A.5) quadratisch auftritt, sollte gelten $\epsilon \ll h_0^2$. Wir erkennen hier, dass die Parameter h_0 , ϵ und N_t (vgl. Gleichung A.9) nicht nur äußeren Zwängen unterworfen sind, sondern auch untereinander wechselwirken. Die äußeren Zwänge für N_t sind im wesentlichen dadurch gegeben, dass einerseits die Faltung nach Gl. A.3 um so besser approximiert wird, je größer N_t ist. Das hat zur Folge, dass die Unterschiede des Integralwertes nach einer Verdopplung von h gering sind. Andererseits erhöht sich der Computerzeitaufwand stark mit Zunahme des Parameters N_t . Dieser Zusammenhang ist zunächst annähernd linear, da ϕ_i im 2. Schritt bis $i = N_t$ bestimmt werden muss. Zusätzlich wirkt sich der Wert von N_t jedoch quadratisch auf die Berechnung der Riemannsumme nach Gleichung A.8 aus.

An dieser Stelle wollen wir hervorheben, dass bei relativ kleinen Werten von N_t , $40 < N_t < 400$ die Kurven im Zeitraum zwar relativ glatt verlaufen, allerdings weisen deren Fouriertransformierte, vor allem im Bereich des β -Minimums, Unstetigkeiten auf. Diese Unstetigkeiten treten auf logarithmischer Skala in konstanten Abständen auf. In Abbildung A.2 sind Spektren der Suszeptibilität des Bosse-Krieger-Modells $\chi_0''(\omega)$ bei gleichen Parametern dargestellt. Verändert wurde lediglich die Schrittzahl N_t bei der Berechnung von $\phi_0(t)$ ⁷.

Wie sind ϵ , N_t und h_0 nun zu wählen? Wir betrachten zwei Extremfälle:

- Beim schematischen Modell spielt heutzutage der Bedarf an CPU Zeit keine Rolle. Bei $N_t = 2000$ sollte, wenn $\Omega = 1$ ist, $1000 \times h_0 \ll 1$ sein. Eine gute Wahl ist in diesem Fall z.B. $h_0 = 10^{-5}$ und $\epsilon = 10^{-12}$. Selbst $\chi''(\omega)$ wird unter diesen Bedingungen glatt (siehe Abbildung A.2).
- Wenn, wie im Fall molekularer Flüssigkeiten oder eines sehr genau beschriebenen Systems harter Kugeln ($N_q = 300$), die Berechnung der Kerne sehr viel Zeit beansprucht, kann mit $N_t = 200$ gerechnet werden, um weniger Rechenzeit zu benötigen. Die Rechenzeit wird zusätzlich dadurch verkürzt, dass z.B. $h_0 = 10^{-4} \frac{1}{\Omega_q} \quad \forall q$ größer gewählt werden kann, als bei größeren Werten von N_t . $\epsilon = 10^{-10}$ ist damit, wenn $\Omega_q = O(1)$ ist, eine gute Wahl, um die mikroskopische Relaxation richtig zu erhalten. Um $\chi''(q, \omega)$ auch z.B. bei $N_t = 200$ glatt zu erhalten, können die Kurven im Zeitraum geglättet werden. Bei doppelt logarithmischen Darstellungen, zogen wir es vor, die Spektren selbst zu glätten.

⁷Die Spektren wurden aus der numerischen Ableitung von $\phi(t)$ bestimmt. $\chi''(\omega) = -\sum_{i=0}^{N_t/2 \times \# \text{Iterationen}} \dot{\phi}(t_i) \sin(\omega t_i) \cdot \dot{\phi}(t_i)$ bestimmten wir über das Dreipunktschema (A.5).

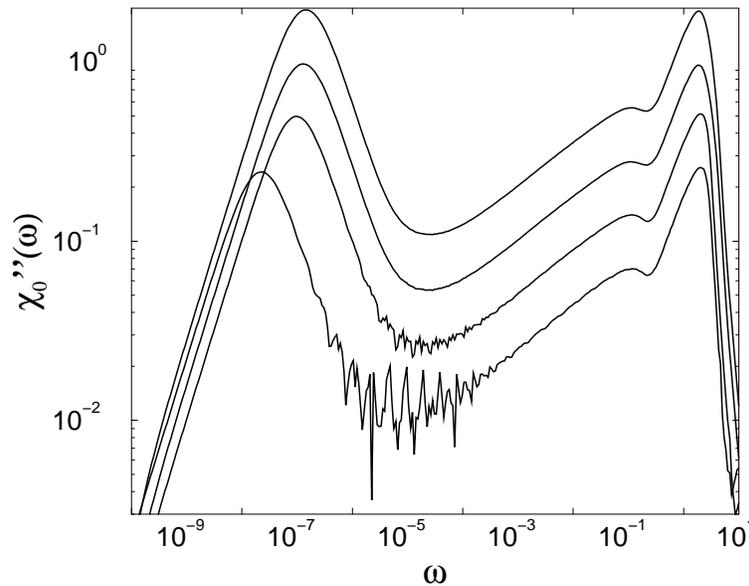


Abbildung A.2: Auswirkungen der Variation von $N_t = 50, 200, 500$ und 2000 auf $\chi_0''(\omega)$ am Beispiel des Bosse-Krieger-Modells, vgl. Kapitel 4.1 ($T = 0.5$, $x = 0.15$ und $\phi = 3.9995$). Je größer N_t , desto glatter das Spektrum (Die Spektren zu $N_t = 200, 500$ und 2000 wurden mit den Faktoren 2, 4 und 8 multipliziert)

In beiden Fällen muss die Präzision der Berechnung hoch sein. Auch die Daten sollten in derartig hoher Genauigkeit verwaltet werden (double bei „C“ bzw. real*8 bei „FORTRAN“).

Diese Anleitung sollte einen Leser mit Programmiererfahrung in die Lage versetzen, die Gleichungen (A.1) und (A.3) zu lösen. Zur Lösung der MCT-Gleichungen eines schematischen Modells sind dazu nur etwa 100 Zeilen Sourcecode notwendig. Wesentlich umfangreicher ist ein Programm zur Lösung der tensoriellen Gleichungen (3.9) und (3.22) der MMCT. Der Grund dafür ist, dass die Gleichungen wesentlich komplexer sind und grundlegende Änderungen, z.B. am Iterationsverfahren, notwendig sind. Das Resultat dieser Bemühungen ist aber ein Programm, mit dem die Dynamik vieler physikalisch interessanter Systeme in der Modenkopplungsapproximation untersucht werden kann.

A.3 Das Verfahren zum Lösen der MMCT-Gleichungen

Der folgende Abschnitt beschreibt die Veränderungen, die am etablierten Verfahren vorgenommen wurden, um die MMCT-Gleichungen mit Hilfe der Dezimierungstechnik numerisch zu lösen. Bei der ersten Betrachtung der Problemstellung erscheint dieses nicht schwierig, denn die Dezimierungstechnik ist

vorhanden und es existieren bereits Verfahren, mit denen die Fixpunktsuche an einigen molekularen Systemen durchgeführt werden kann. Mit dieser Fixpunktsuche wurden, aus den gegebenen verallgemeinerten statischen Struktur-faktoren $S_{l'm}(q)$, die Nichtergodizitätsparameter $f_{l'm}(q)$, z.B. für dipolare, harte Kugeln [119] für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit [150] und für harte Ellipsoide [87] berechnet. Im Prinzip ist zur Berechnung der dynamischen verallgemeinerten Struktur-faktoren $\phi_{l'm}(q, t)$ zu jedem diskreten Zeitschritt die äquivalente Fixpunktsuche durchzuführen, wie bei der Berechnung von $f_{l'm}(q)$. Jedoch dauert eine derartige Fixpunktsuche zu lang. Daher musste die Iteration als eine Nullstellensuche umformuliert (Abschnitt A.3.2) und die Diskretisierung im q -Raum verändert werden (Abschnitt A.3.3). Damit der Sourcecode transparenter wird, haben wir im letzten Abschnitt einem Ausschnitt vom Sourcecode dieselben Zeilen in der schriftlich üblichen Form gegenübergestellt (Abschnitt A.4). Zuerst werden wir aber darstellen, wie die MMCT-Gleichungen umgeschrieben werden müssen, um das Verfahren überhaupt anwenden zu können.

A.3.1 Zur numerischen Behandlung geeignete Formulierung der MMCT-Gleichungen

Zu Lösen sind die Gleichungen (3.9) und (3.22) unter den Anfangsbedingungen

$$\phi_{l'm}^{\rho\rho}(q, t=0) = S_{l'm}(q) \quad (\text{A.12})$$

und

$$\dot{\phi}_{l'm}^{\rho\rho}(q, t)|_{t=0} = 0. \quad (\text{A.13})$$

Um das oben beschriebene Verfahren anwenden zu können, werden folgende Transformationen der MMCT-Gleichungen durchgeführt:

$$\dot{\Phi}_{l'm}^{\alpha}(q, t) := -iq_l^{\alpha}(q)\phi_{l'm}^{j\alpha\rho}(q, t), \quad \alpha = R, T. \quad (\text{A.14})$$

Die molekularen MCT-Gleichungen lauten in diesen Variablen

$$\dot{\phi}_{l'm}^{\rho\rho}(q, t) = \sum_{\alpha=R,T} \dot{\Phi}_{l'm}^{\alpha}(q, t). \quad (\text{A.15})$$

und

$$\begin{aligned} \ddot{\Phi}_{l'm}^{\alpha}(q, t) &= - \sum_{l_2=m}^{l_{co}} (\Omega_{ll_2m}^{\alpha}(q))^2 \phi_{l_2l'm}^{\rho\rho}(q, t) \\ &- \sum_{l_2=m}^{l_{co}} \sum_{\alpha'=R,T} \frac{k_B T}{I^{\alpha}} \frac{q_l^{\alpha}(q)}{q_{l_2}^{\alpha'}(q)} \int_0^t dt' M_{ll_2m}^{\alpha\alpha'}(q, t-t') \dot{\Phi}_{l_2l'm}^{\alpha'}(q, t') \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

mit

$$(\Omega_{ll'm}^\alpha(q))^2 = \left\{ \begin{array}{ll} q^2 \frac{k_{BT}}{m} (\underline{S}(q)^{-1})_{ll'm} & ; \quad \alpha = T \\ l(l+1) \frac{k_{BT}}{T} (\underline{S}(q)^{-1})_{ll'm} & ; \quad \alpha = R, \quad l > 0 \end{array} \right\}. \quad (\text{A.17})$$

den bereits gegebenen Definitionen von $S_{ll'm}(q)$ (Gleichung (A.12)) und

$$q_l^\alpha(q) := \left\{ \begin{array}{ll} q & ; \quad \alpha = T \\ \sqrt{l(l+1)} & ; \quad \alpha = R \end{array} \right. \quad (\text{A.18})$$

Statt **einer** Integrodifferentialgleichung der MCT einfacher Flüssigkeiten, liegen uns im Fall der MMCT **zwei** (R und T) mal $l_{co} + 1$, **matrixwertige (konkret** $(l_{co} - m) \times (l_{co} - m)$ **Matritzen)** Integrodifferentialgleichungen der gleichen Art mit je zwei Faltungen vor. Die Integrodifferentialgleichungen sind über die Gleichung (A.15) verknüpft. Überprüft werden sollte nun, ob sich die erhebliche Zunahme an Komplexität negativ auf die Anwendungsmöglichkeit der bewährten Prozedur oder zumindest deren Konvergenzverhalten auswirkt. Da eine Berechnung der Modenkopplungskerne wesentlich länger dauert, als im Fall der einfachen Flüssigkeiten, sollte eine Verschlechterung des Konvergenzverhaltens vermieden werden. Bevor wir uns den Änderungen widmen, die zum Überwinden dieser Probleme vorgenommen wurden, wollen wir diejenigen Schritte aufführen, die weitgehend unverändert blieben.

Wir stellen uns vor, dass die tensoriellen Gleichungen A.16 ($\alpha = R, T$; $m = 0 \dots l_{co}$) nach dem bewährten Verfahren gelöst werden sollen. Die Diskretisierung der Ableitungen wird gemäß den Gleichungen (A.5) und (A.6) übernommen. Bei der Initialisierung des Dezimierungsverfahrens stehen wir vor dem ersten Problem. Mit den Randbedingungen (Gleichungen (A.12) und (A.13)) sind nach Gleichung (A.15) lediglich Informationen über die Summe von $\Phi_{ll'm}^T(q, t = 0) + \Phi_{ll'm}^R(q, t = 0)$, bzw. deren Ableitung, vorhanden. Anders ausgedrückt, fast jede Initialisierung der Art

$$\Phi_{ll'm}^T(q, t = 0) = \xi_{ll'm}(q) \times S_{ll'm}(q) + \text{konst}_{ll'm}^T(q) \quad (\text{A.19})$$

$$\Phi_{ll'm}^R(q, t = 0) = (1 - \xi_{ll'm}(q)) \times S_{ll'm}(q) - \text{konst}_{ll'm}^R(q) \quad (\text{A.20})$$

ist möglich. (Die $\xi_{ll'm}(q)$ sind frei wählbar. Eine Ausnahme bildet der Fall $l = l' = 0$. Hier muss $\xi_{000}(q) = 1$ sein, da $\Phi_{00m}^R(q, t) = 0$ ist. Auch die Werte von $\text{konst}_{ll'm}^\alpha(q)$ sind stark variierbar.) Man kann sich aber sowohl numerisch, als auch analytisch davon überzeugen, dass bei sinnvoller Wahl der Konstanten diese keinen Einfluss auf das Ergebnis von $\phi_{ll'm}^{\rho\rho}(q, t)$ hat. Wir wählten $\xi_{000}(q) = 1$, $\xi_{ll'm}(q) = 0.5$ sonst und $\text{konst}_{ll'm}^\alpha(q) = 0 \quad \forall ll'm, q, \alpha$. Davon abgesehen lässt sich die Initialisierungsprozedur aus Abschnitt A.2.2 übernehmen. Initialisiert werden

- $\phi_{ll'm}^{\rho\rho}(q, t)$ nach Gleichung (A.13),
- $\Phi_{ll'm}^T(q, t)$ und $\Phi_{ll'm}^T(q, t)$ nach (A.19) und A.20
- $M_{ll'm}^{TT}(q, t)$, $M_{ll'm}^{RR}(q, t)$ und $M_{ll'm}^{RT}(q, t) = M_{ll'm}^{TR}(q, t)$ nach den Gleichungen (3.24), jedoch in diskretisierter Form etwa entsprechend Gl. (A.3).

Auch die Dezimierung wird unverändert an den Funktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$, $\Phi_{ll'm}^\alpha(q, t)$ und $M_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t)$ durchgeführt. Die Iteration musste jedoch wesentlich verändert werden, um Konvergenz zu erhalten⁸. Im folgenden Unterabschnitt wird eine Nullstellensuche beschrieben, die an Stelle der Iteration tritt. Im übernächsten Abschnitt werden weitere Schritte beschrieben, mit denen der Aufwand an CPU-Zeit verringert wurde.

A.3.2 Die Nullstellensuche

Im Folgenden soll die Nullstellensuche am Beispiel der MCT-Gleichungen einfacher Flüssigkeiten (A.1) dargestellt werden. Die Verallgemeinerung auf die MMCT-Gleichungen stellt kein Problem dar und kann direkt aus dem Programmcode (siehe auch Abschnitt A.4) entnommen werden.

Das Problem, das im Iterationsschritt des bewährten Algorithmus' vorliegt, lässt sich auch wie folgt formulieren:

„Gesucht sind solche Funktionen $\phi_q(t)$, die die Gleichungen (A.1) erfüllen. Um diese zu finden, definiere die Funktionale

$$F_q(\phi_q^{(n)}(t)) := \ddot{\phi}_q^{(n)}(t) + \Omega_q^2 \phi_q^{(n)}(t) + \nu_q \dot{\phi}_q^{(n)}(t) + \Omega_q^2 \int_0^t dt' m_q^{(n)}(t-t') \dot{\phi}_q^{(n)}(t') \quad (\text{A.21})$$

und variiere $\phi_q^{(n)}(t)$ so lange, bis alle $F_q(\phi_q^{(n)}(t)) < \epsilon$ sind. Setze $\phi_q(t) = \phi_q^{(n)}(t)$ “

(Da die Dezimierungstechnik verwendet wird, sind $\phi_q(t' < t)$ und $m_q(t' < t)$ bekannt.). Der Index (n) gibt an, wie oft $\phi_q^{(n)}(t)$ variiert wurde. Eine Antwort auf die Frage, wie man $\phi_q^{(n)}(t)$ variieren soll, findet man in vielen Büchern über Numerik. Hier wurde das in [108, Kapitel 9]) dargestellte Sekantenverfahren übernommen und auf den vorliegenden „mehrdimensionalen“ Fall verallgemeinert. Im eindimensionalen, skalaren Fall, der z.B. bei einem schematischen Modell vorliegt, funktioniert das Verfahren wie folgt:

⁸Genau genommen hatten wir, nachdem uns die Notwendigkeit der Umformulierung des Iterationsverfahrens klar wurde und wir merkten, dass diese Veränderung die Anzahl der Iterationen um bis zu drei Größenordnungen verringerte, den Versuch beendet, einen Algorithmus mit herkömmlicher Iterationsprozedur zum Laufen zu bringen.

1. Im Unterschied zur einfachen Iteration wird beim Sekantenverfahren die zu variierende Funktion mit **zwei** Werten initialisiert⁹. Z.B.

$$\phi^{A(0)} = (1 + \varepsilon_A)\phi_{i-1} \quad (\text{A.22})$$

$$\phi^{B(0)} = (1 - \varepsilon_B)\phi_{i-1}$$

2. Der nun folgende Schritt verleiht dem Verfahren den Namen „Sekantenverfahren“. Die $\phi^{A(n)/B(n)}$ nehmen neue Werte an.

$$\phi^{A(n)} \rightarrow \phi^{B(n-1)} \quad (\text{A.23})$$

$$\phi^{B(n)} \rightarrow \phi^{B(n-1)} - \Delta\phi^{(n-1)}$$

mit

$$\Delta\phi^{(n-1)} = \frac{\phi^{A(n-1)} - \phi^{B(n-1)}}{F(\phi^{A(n-1)}) - F(\phi^{B(n-1)})} F(\phi^{A(n-1)}) / \Xi, \quad (\text{A.24})$$

vergleiche Abbildung A.3. Auf die Bedeutung von der *Sensibilität* $\Xi \geq 1$ wird noch eingegangen werden.

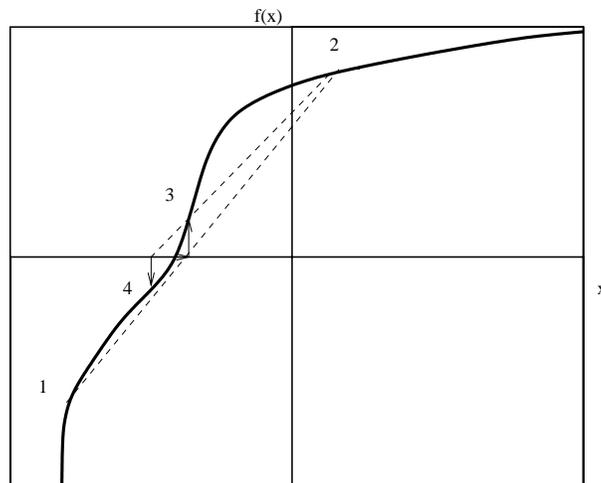


Abbildung A.3: Sekantenverfahren zur Nullstellensuche nach den Gleichungen (A.23) und (A.24), mit $\Xi = 1$. Die Zahlen bezeichnen den Iterationsindex n (siehe Text). Es entspricht $x \rightarrow \phi^{B(n)}$ bzw. $x \rightarrow \phi^{A(n-1)}$ und $f(x) \rightarrow F(\phi^{(n)})$, $n \in \{2, 3, 4\}$

3. Der zweite Schritt wird so oft wiederholt ($n \rightarrow n + 1$) bis

$$|\Delta\phi^{(n-1)}| = |\Delta\phi^{(n_{max}-1)}| < \epsilon \quad (\text{A.25})$$

gilt.

⁹Wieder soll diese Initialisierung nicht mit derjenigen der Dezimierungstechnik verwechselt werden.

$\phi_i = \phi^{B(n_{max})}$ wird als Wert (Nullstelle von F) angenommen. Die Nullstellensuche wird im Rahmen der Dezimierungstechnik anstelle der einfachen Iteration durchgeführt, d.h. bei jedem Dezimierungsschritt für $i = N_t/2, N_t/2 + 1, \dots, N_t - 1$. Solange die $\phi^{A/B}$ innerhalb eines Attraktionsbereiches der tatsächlichen Lösung initialisiert werden können, funktioniert dieses Verfahren auch dann, wenn viele Funktionen gleichzeitig variiert werden müssen. Dies trifft sowohl auf die MMCT-Gleichungen als auch auf die MCT-Gleichungen zu. Eine gleichzeitige Variation ist zwingend notwendig, da die Moden untereinander, wie der Name der Theorie schon sagt, gekoppelt sind.

Die Iteration kann aber auch divergieren. Angenommen, wir haben zwei Variablen ϕ_1 und ϕ_2 derart initialisiert, dass sie nahe an der wirklichen Lösung liegen. Es ist nun möglich, dass bei einer unglücklichen Veränderung von ϕ_1 und der daraus resultierenden Veränderung von $F(\phi_1, \phi_2)$ für ϕ_2 ein neuer Wert außerhalb des Attraktionsgebietes gefunden wird, so dass als Folge die Iteration mit großer Wahrscheinlichkeit nicht mehr konvergiert.

Ein Problem ist in unserem Fall, dass der Konvergenzbereich nicht bekannt ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass der Konvergenzbereich bei zunehmender Komplexität des Problems kleiner wird. Da jedoch bei der dargestellten Sekantenmethode die drei Kontrollparameter $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ und Ξ zur Verfügung stehen, können wir die Nullstellensuche der Komplexität des Problems anpassen. Zur Berechnung der mikroskopischen Relaxation z.B. kann die Nullstelle mit einem Wert von $\Xi = 3$ schnell gefunden werden. Im DHS-System sind im Bereich der mikroskopischen Dynamik nur etwa $n_{max} = 20$ Iterationen notwendig, um die $\phi_{lm}(q, t)$ mit der Genauigkeit $\epsilon = 10^{-10}$ zu bestimmen. Im Bereich des kritischen Zerfalls oder der β Relaxation ist eine vorsichtigere Suche nach der Nullstelle notwendig. Der Wert von der Sensibilität muss z.B. durch die Wahl von $\Xi = 30$ erhöht werden. Dadurch steigert sich die Anzahl der Iterationen auf $n_{max} \approx 300$. Zum Vergleich sei hier wiederholt, dass im Unterschied dazu bei Verwendung der einfachen Iteration im Bereich des kritischen Zerfalls mehrere tausend Iterationen notwendig waren. Bei der Initialisierung der Nullstellensuche wurden mit der Wahl von $\varepsilon_A = \varepsilon_B = 0.001 \phi^A$ und ϕ^B in unmittelbarer Nähe des letzten Wertes gewählt.

Ein weiterer Vorteil der Formulierung des Problems als Nullstellensuche ist, dass Terme gleicher Ordnung in h_j immer gemeinsam auftreten. Im Gegensatz dazu standen bisher durch das Auflösen der Gleichung (A.1) nach ϕ_i auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens Terme der Ordnungen h_j^{-2}, h_j^{-1} und h_j^0 . Das Potenzial für Probleme bei besonders großen und besonders kleinen Werten von h_j wird durch die neue Formulierung verringert.

Eine Verallgemeinerung der Gleichungen (A.22) bis (A.25) auf den mehr-

dimensionalen Fall ist einfach. Die implementierte, mehrdimensionale Nullstellensuche zum Lösen der MMCT-Gleichungen wird in Abschnitt A.4 präsentiert.

A.3.3 Cut-Offs und nicht äquidistante Stützstellenverteilung im q -Raum

An dieser Stelle werden weitere *Tricks* dargestellt, mit denen die Computerzeit verringert wurde. Dieses Ziel verfolgten wir nicht, um die armen Computer zu schonen, sondern weil die MMCT-Gleichungen innerhalb der Zeitdauer einer Promotion gelöst werden sollten. Als erstes wenden wir uns dem zeitaufwändigsten Schritt, der Berechnung der Kerne nach Gleichung (3.24), zu. Während der Nullstellensuche muss diese Berechnung n_{max} -mal durchgeführt werden.

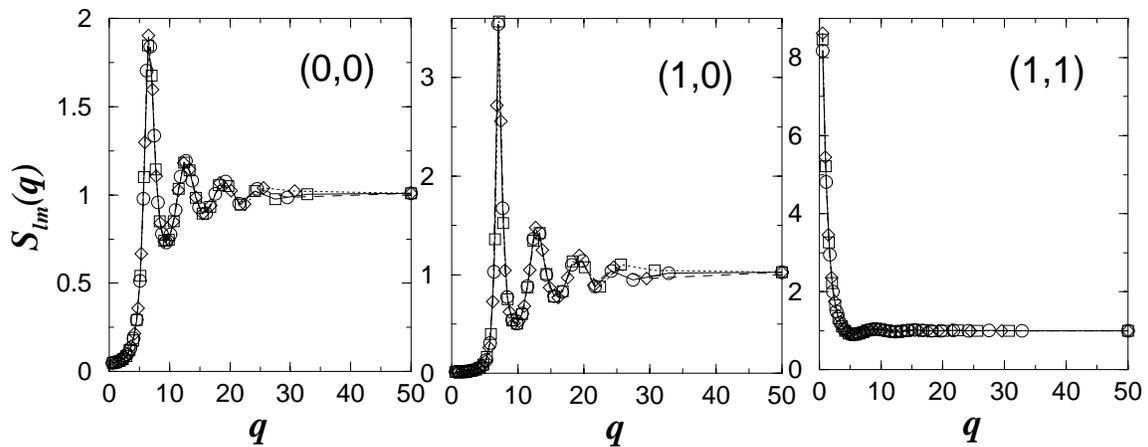


Abbildung A.4: Die statischen Strukturfaktoren des DHS-Systems bei $T^* = 0.04$, $\phi = 0.381$ auf nicht äquidistanten Stützstellen. Transformation nach Gleichung A.26 mit $\alpha = 0.06$ (Quadrate), 0.065 (Diamanten) und 0.068 (Kreise). Von links nach rechts ist $lm = 00, 10$ und 11 .

Aufgrund seiner großen Bedeutung soll folgender Gedankengang nochmals wiederholt werden. Wegen der zur numerischen Umsetzung zwingend notwendigen Diskretisierung im q -Raum können sowohl im Fall der MCT als auch im Fall der MMCT lediglich Modelle der zu beschreibenden physikalischen Systeme gelöst werden. Die Modelle sollten derart formuliert werden, dass die physikalisch wichtigen Komponenten des Systems vom Modell übernommen werden. Daher ist es sinnvoll, die Diskretisierung im q -Raum derart zu wählen, dass die Form der statischen Strukturfaktoren möglichst genau wiedergegeben wird. Zusätzlich ist darauf zu achten, dass das Doppelintegral zur Kernberechnung, Gleichung (A.3), an allen Stützstellen vernünftig durchgeführt werden kann. Weiter unten wird ein Fall vorgestellt, bei dem ein derartiger Fehler zu einer

Pathologie geführt hat. Bei der Diskretisierung des statischen Strukturfaktors des Schwerpunktes muss der Bereich des Hauptpeaks mit relativ hoher Stützstellendichte wiedergegeben werden, denn nur dann wird der Käfigeffekt korrekt berücksichtigt. Mit der Transformation

$$x = \tanh(\alpha q) \quad y = \tanh(\alpha k) \quad z = \tanh(\alpha p) \quad (\text{A.26})$$

mit $\alpha \simeq 0.065$ lässt sich dieses erreichen. Bis etwa $q \approx 1/\alpha$ sind dadurch die Stützstellen annähernd äquidistant. Für größere q werden sie jedoch erheblich ausgedünnt. Für die Darstellung der Orientierungskorrelationsfunktionen ist die gewählte Transformation sogar noch besser geeignet, da hier den kleinen q Werten erhöhte Bedeutung zukommt. In Abbildung A.4 sind die statischen Strukturfaktoren des DHS-Systems dargestellt. Die unterschiedlichen Symbole markieren die Stützstellen bei unterschiedlichen Werten von $\alpha \simeq 0.065$. Die Transformation wurde so gewählt, dass die Stützstelle mit dem größten q -Wert immer auf $q = 50$ zu liegen kommt.

Diese Transformation hat den weiteren Vorteil, dass sich bei der Berechnung der Kerne die Integrale im q -Raum (Gleichung A.3) sich zu einfachen Integralen im x -Raum

$$\int_0^\infty dk \int_{|q-k|}^{q+k} dp = \int_0^1 dy \int_{\tanh(\alpha|q-k|)}^{\tanh(\alpha(q+k))} dz \frac{1}{\alpha^2} \frac{1}{1-x^2} \frac{1}{1-y^2} \quad (\text{A.27})$$

transformieren. Das Integrationsgebiet auf den neuen Stützstellen ist in Abb. A.5 abgebildet. Bei der Auswertung des Integrales werden wieder die am Rand liegenden Stützstellen nicht berücksichtigt.

Obwohl die dargestellte Transformation für unsere Zwecke hervorragend geeignet scheint, trat ein, unserer Meinung nach, unvorhersehbares Problem auf, welches wir nun als eine Art Anekdote berichten wollen.

Die artifizielle, weiche Mode

Als Lösung der MMCT-Gleichungen für das DHS-System erhielten wir bei hoher effektiver Temperatur $T^* = 0.3$ das in Abbildung A.6 gezeigte Spektrum. Dieses zeigt einen deutlich erkennbaren breiten Peak 1-3 Dekaden unterhalb des mikroskopischen Peaks. Ein derartiger Peak sollte im DHS-System nur bei tiefen effektiven Temperaturen zu sehen sein.

Was ist das für ein Peak?

Bei der ausführlichen Suche nach einer Antwort auf diese Frage kamen wir unter anderem auf die tatsächliche Erklärung für den bp, mit dem sich die vorliegende Arbeit stark auseinandersetzt. Da T^* groß ist, kann der Peak um $\omega \approx 0.1$ in $\chi_{00}(q_{max}, \omega)$ aus Abbildung A.6 jedoch nicht der bp sein. Z.B. zeigt er auch nicht den Isotopeneffekt (3.36). Nach langer Recherche fanden wir folgende Eigenschaften heraus:

- Die Position des Peaks ist bei Variation von T und ϕ ungewöhnlich stabil.

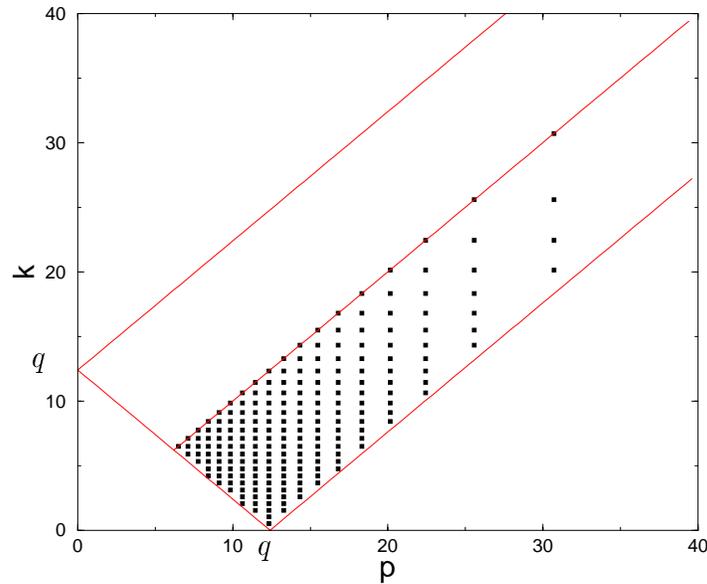


Abbildung A.5: Nicht äquidistante Stützstellen zur Berechnung von $m_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q = 12.3, t)$ im Doppelintegral im q -Raum nach Gleichung (3.24) mit der Transformation (A.26) mit $\alpha = 0.065$

- Die Position ist nahezu unabhängig von q .
- Der Peak tritt sogar beim HS-System auf, wenn wir die Transformation (A.26) verwenden.
- Die Peakposition sowie die Peakhöhe werden stark vom Wert von α beeinflusst.
- Wenn der größte q -Wert ($q = 50$) bei der Berechnung der Kerne weggelassen wird, verschwindet der Peak (bei hoher Temperatur bzw. beim HS-System).

Hier wird klar, dass die Mode von $q = 50$ für das Auftreten des Peaks verantwortlich ist. Unsere Erklärung dafür ist folgende:

Bei der Berechnung der Kerne zu jedem q -Wert erhält der $q = 50$ Korrelator durch die Transformation zu viel Gewicht, da für $q = 50$ $y \simeq 1$ bzw. $z \simeq 1$ gilt (siehe Gleichung (A.27)). Ein „effektiver“ q -Cut-off ist damit jenseits von $q = \infty$. Als Folge wird, wie wir in Abbildungen von $\phi_{lm}(q = 50, t)$ gesehen haben, die Dynamik des $q = 50$ Korrelators extrem überdämpft und fällt etwa nach einem Potenzgesetz langsam auf $\phi_{lm}(q = 50, t \rightarrow \infty) = 0$ ab. Dadurch entsteht eine künstliche weiche Mode. Diese weiche Mode wird, wiederum durch die Transformation bedingt, mit sehr großem Gewicht in alle anderen Moden eingekoppelt. Wie auch bei dem Prozess, der zum bp führt, entsteht dadurch ein zusätzlicher Peak im Suszeptibilitätsspektrum. Eine Betrachtung des Integrationsgebietes gemäß Abbildung A.5 veranschaulicht diese Argumentation.

Der Ausweg aus diesem Problem ist sehr einfach. Wenn die Stützstelle bei $q = 50$ herausgenommen wird, kann das Integral an allen q -Werten auf vielen

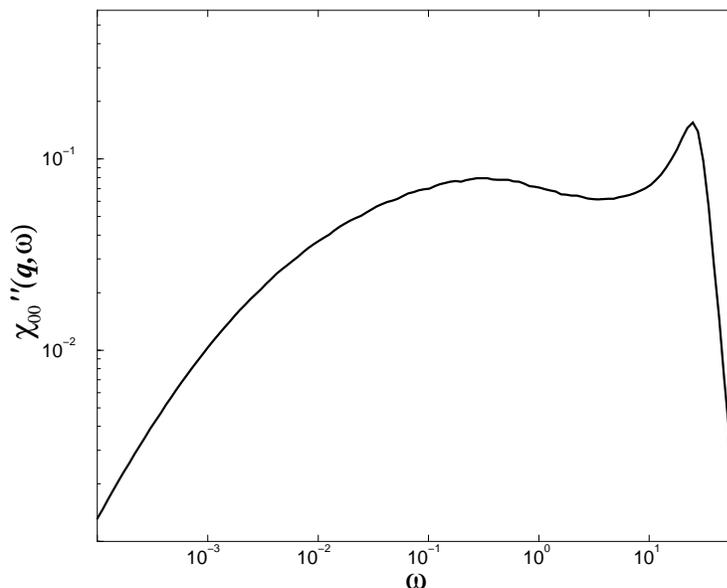


Abbildung A.6: Ein falsches Spektrum der Suszeptibilität des DHS-Systems ($T^*.3, \phi = 0.5 > \phi_c = 0.4965$), welches aufgrund der Einkopplung einer artifiziiellen, soften Mode bei $q = 50$ in alle Korrelatoren durch die im Text beschriebene Transformation entsteht.

Stützstellen berechnet werden. Die Resultate, die das Programm liefert, sind dadurch qualitativ unabhängig von der Wahl des Wertes von α . Eine quantitative Übereinstimmung ist schon aufgrund der Tatsache, dass der effektive Cut-off im q -Raum von α abhängt, nicht zu erwarten.

Um die qualitative Übereinstimmung an einem Beispiel zu demonstrieren, sind in Abbildung A.7 Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{00}(q_{max}, \omega)$ des DHS-Systems bei $T^* = 0.04$, ϕ knapp im Glas dargestellt. Die Kontrollparameter wurden wie bei den statischen Strukturaktoren von Abbildung A.4 gewählt. Auch die Werte der Kontrollparameter identisch zu wählen, ist nicht sinnvoll, da sich die Lage der Glasübergangslinie bei Variation der Stützstellen verschiebt. Die Parameter wurden derart gewählt, dass sich alle Systeme knapp in der Glasphase befinden.

Zur Berechnung aller übrigen in der Arbeit dargestellten Korrelationsfunktionen des DHS-Systems sowie des HE-Systems und derer Spektren wurde $\alpha = 0.065$ gewählt. Die Stützstelle bei $q = 50$ wurde weggelassen.

Der Schritt innerhalb des Programms, der sich theoretisch parallelisieren ließe, ist die Berechnung der Integrale im q -Raum. Durch das Parallelisieren ist, selbst bei lediglich 30 Stützstellen, eine deutliche Verkürzung der Rechenzeit zu erwarten. Da wir aber am Verlauf der Korrelationsfunktionen bei vielen unterschiedlichen Kontrollparametern (ϕ und T^* im Falle der DHS bzw. ϕ und x_0 im Falle der HE) interessiert sind, müssen ohnehin mehrere Computer mit

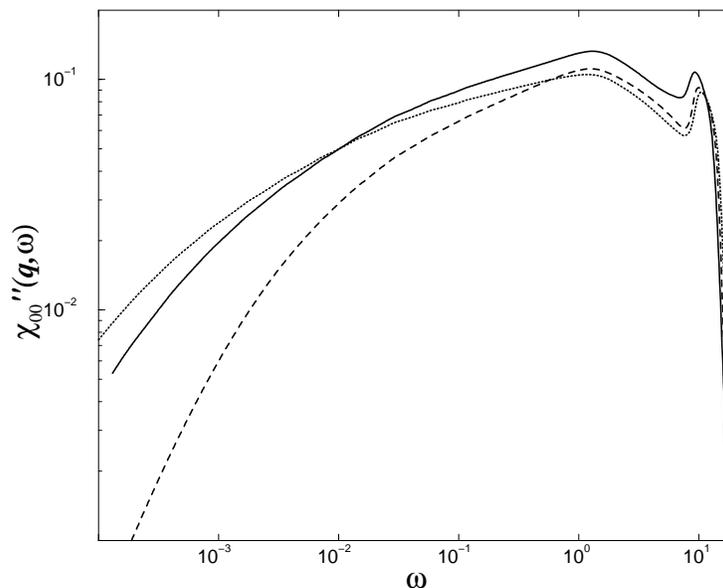


Abbildung A.7: Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{00}(q_{max}, \omega)$ des DHS-Systems knapp im Glas, bei unterschiedlichen Werten von $\alpha = 0.06$ (gepunktete Linie), 0.065 (durchgezogene Linie) und 0.068 (gestrichelte Linie), wie in Abbildung A.4.

der Berechnung von $\phi_{ll'm}^{\rho\rho}(q, t)$ beauftragt werden. Diese triviale Parallelisierung macht unserer Meinung nach eine programmierte Parallelisierung überflüssig.

Zusätzlich zum q -Raum spielt im Fall der MMCT die Orientierung der Moleküle eine wichtige Rolle. Durch die Projektion auf die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\Omega)$ wurde der Winkelraum bereits diskretisiert. Der Genauigkeit der Beschreibung sind jedoch auch in diesem Fall Grenzen gesetzt, da nur bis zu einer endlichen Ordnung in $l = l_{co}$ nach den $Y_{lm}(\Omega)$ entwickelt wird. Für die Berechnung der statischen Strukturfaktoren benutzen wir im Fall der DHS ein analytisch erhaltenes approximatives Verfahren (Percus-Yevick Theorie in sphärischer Molekularfeldapproximation [149]). In dieser Approximation ist für $l > 1$ keine Struktur mehr vorhanden. Als Folge ist für die Statik der Cut-off bei $l_{co} = 1$ bei der Entwicklung nach $Y_{lm}(\Omega)$ exakt. Wir setzen für die dynamischen Rechnungen $M_{ll'm}^{\alpha\alpha'}(q, t) = 0, \forall l > 1$. Im HE-System brechen wir die Summen bei $l_{co} = 2$ ab. Wir wissen, dass damit die Systeme nicht vollständig beschrieben werden können (siehe hierzu Abschnitt 3.2).

Der nächste Abschnitt ist an denjenigen Leser adressiert, der sich praktisch mit dem Programm auseinandersetzen will. Er dient auch der Vollständigkeit der Darstellung.

A.4 Ausschnitte des Sourcecodes

Es wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei Beispielsysteme behandelt. Die Computerprogramme zum Lösen der Dynamik des jeweiligen Systems unterscheiden sich nur unwesentlich. Das Programm kann problemlos auch zum Lösen der Dynamik anderer linearer Moleküle, z.B. mit $l_{co} = 3$ und $N_q = 20$, umgeschrieben werden. Der im Folgenden dargestellte Ausschnitt aus dem Programmcode kann unverändert verwendet werden. Der Programmcode ist in der Programmiersprache „C“ geschrieben und besteht aus den Dateien *dynamic.c*, *insifaop.c*, *hilfsroutinen.c*, *getopt.c* und *getopt1.c*. Zusätzlich findet man die sogenannten header *dynamic.h*, *options.h* und *getopt.h*, die für „C“ typisch sind. Mit Hilfe des „make“ Befehls, welcher das *Makefile* aufruft, wird der Sourcecode in Maschinensprache übersetzt (compiliert). Die Dateien, deren Name mit „getopt“ beginnt, stammen nicht von uns und steuern die standardisierte Optionsübergabe. Weitere Deklarierungen, die ebenfalls die Optionsübergabe steuern, sind im header *options.h* zu finden. Die Variablen und Funktionen, die die eigentlichen Berechnung betreffen, sind in *dynamic.h* deklariert. Variablen, die sich in Gruppen zusammenfassen ließen, sind als Strukturen definiert, z.B. die Struktur „stati“, in welcher die Definition für statische Größen, wie z.B. der direkten Korrelationsfunktion und des statischen Strukturfaktors, untergebracht sind. Relativ unbedeutende Programmteile, wie die Speicherfreigaberoutinen für die Tensoren v^α , die Wiegnermatritzen, die statischen und dynamischen Strukturfaktoren sowie der Kerne etc. oder die Funktionen zur Berechnung bzw. zum Einlesen dieser Größen aus Dateien sind in der Datei *hilfsroutinen.c* zu finden. Die Initialisierung der Dezimierungstechnik, die Sicherung der Daten, die Faltungen im Zeitraum und das Einlesen der Optionen befinden sich in der Datei *insifaop.c*. Weiterhin findet sich dort der Dezimierungsschritt. Der Inhalt der bedeutendsten Datei, *dynamic.c*, ist neben dem Hauptprogramm auch die Nullstellensuche. Da die Größe allein dieser Datei mehrere hundert Zeilen umfasst, wird nur ein Ausschnitt des Programms dargestellt. Der Sourcecode ist über viele Wege erhältlich. Er befindet sich z.B. auf den in Anhang B besprochenen CD's.

Im Folgenden wird ein besonders wichtiger Schritt der Sekantenmethode in den in diesem Text bisher verwendeten Variablen wiedergeben. Diesem wird anschließend der Sourcecode der gleichen Stelle aus der Datei *dynamic.c* gegenübergestellt (vorher ist das kurze Hauptprogramm abgebildet). Wir schauen an der Stelle in das Programm, an der analog zu Gleichung A.24 $\phi_{ll'm}^B(q)$ initialisiert wird, d.h. $\phi_{ll'm}^A(q)$ ist bereits initialisiert worden.

...

```
/** 4. Initialisierung der zweiten dynamischen Variablen *****/
```

$$\forall_{qi=1}^{QMAX} \forall_{m=0}^{l_{co}} \forall_{l=m}^{l_{co}} \forall_{l'=m}^{l_{co}} \phi_{ll'm}(q, t) = (1 - \varepsilon_B) \phi_{ll'm}(q, t - h_j) \quad (\text{A.28a})$$

$$m_{ll'm}^{TT}(q, t) = (1 - 2\varepsilon_B) m_{ll'm}^{TT}(q, t - h_j), \quad (\text{A.28b})$$

$$m_{ll'm}^{TR}(q, t) = (1 - 2\varepsilon_B) m_{ll'm}^{TR}(q, t - h_j), \quad (\text{A.28c})$$

$$m_{ll'm}^{RR}(q, t) = (1 - 2\varepsilon_B) m_{ll'm}^{RR}(q, t - h_j), \quad (\text{A.28d})$$

$$\Phi_{ll'm}^{RB}(q) = (1 - \varepsilon_B) \Phi_{ll'm}^R(q, t - h_j) \text{ und} \quad (\text{A.28e})$$

$$\Phi_{ll'm}^{TB}(q) = (1 - \varepsilon_B) \Phi_{ll'm}^T(q, t - h_j) \quad (\text{A.28f})$$

$$\forall_{qi=1}^{QMAX} \forall_{m=0}^{l_{co}} \forall_{l=m}^{l_{co}} \forall_{l'=m}^{l_{co}} d\Phi_{ll'm}^{TB}(q) = F_{ll'm}^T(\phi_{ll'm}(q, t)) \text{ und} \quad (\text{A.28g})$$

$$d\Phi_{ll'm}^{RB}(q) = F_{ll'm}^R(\phi_{ll'm}(q, t)) \text{ analog Gl. A.21} \quad (\text{A.28h})$$

/** 5. Iteration *****/

$\delta = 100$, $n = 0$ so lange $|\delta| > \epsilon$ berechne Folgendes:

$\delta = 0$

$$\forall_{qi=1}^{QMAX} \forall_{m=0}^{l_{co}} \forall_{l=m}^{l_{co}} \forall_{l'=m}^{l_{co}} \Delta \phi_{ll'm}^T(q) = \frac{d\Phi_{ll'm}^{TA}(q) - d\Phi_{ll'm}^{TB}(q)}{\Phi_{ll'm}^{TA}(q) - \Phi_{ll'm}^{TB}(q)} d\Phi_{ll'm}^{TA}(q) / \Xi \quad (\text{A.29a})$$

$$\Delta \phi_{ll'm}^R(q) = \frac{d\Phi_{ll'm}^{RA}(q) - d\Phi_{ll'm}^{RB}(q)}{\Phi_{ll'm}^{RA}(q) - \Phi_{ll'm}^{RB}(q)} d\Phi_{ll'm}^{RA}(q) / \Xi \quad (\text{A.29b})$$

$$\Phi_{ll'm}^{RA}(q) = \Phi_{ll'm}^{RB}(q), \quad (\text{A.29c})$$

$$\Phi_{ll'm}^{TA}(q) = \Phi_{ll'm}^{TB}(q), \quad (\text{A.29d})$$

$$d\Phi_{ll'm}^{RA}(q) = d\Phi_{ll'm}^{RB}(q), \quad (\text{A.29e})$$

$$d\Phi_{ll'm}^{TA}(q) = d\Phi_{ll'm}^{TB}(q) \quad (\text{A.29f})$$

$$\Phi_{ll'm}^{RB}(q) = \Phi_{ll'm}^R(q) - \Delta \phi_{ll'm}^R(q), \quad (\text{A.29g})$$

$$\Phi_{ll'm}^{TB}(q) = \Phi_{ll'm}^T(q) - \Delta \phi_{ll'm}^T(q), \quad (\text{A.29h})$$

$$\delta = \sum_{qi=1}^{QMAX} \sum_{m=0}^{l_{co}} \sum_{l=m}^{l_{co}} \sum_{l'=m}^{l_{co}} (\Delta \phi_{ll'm}^R(q) + \Delta \phi_{ll'm}^T(q)) \quad (\text{A.29i})$$

$$d\Phi_{ll'm}^{RB}(q) = \dots, \quad d\Phi_{ll'm}^{TB}(q) = \dots \quad (\text{A.29j})$$

...

Im Programmtext entspricht die Sensibilität der Nullstellensuche $\Xi \rightarrow$ opt.reg, der l Cut-off $l_{co} \rightarrow$ LM, die Genauigkeit der Iteration $\delta \rightarrow$ rel, die Anzahl der Stützstellen im q -Raum $N_q \rightarrow$ QMAX, das Funktional $\Delta \phi_{ll'm}^\alpha(q) \rightarrow$ dphia[qi][m][LM-l][LM-ls] etc. Alle zeitabhängigen Variablen beginnen mit dyn \rightarrow . Die Variablen u3 α , $\alpha \in R, T$ beinhalten die Faltungsintegrale.

HAUPTPROGRAMM:

```

/** dynamics of molecular liquids by t.theenhaus, started
12.10.98          **/
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include "dynamic.h"
int main(int argc, char **argv)
{
    int i;                /* no command
mand                */
    struct dyn dyn;      /* Struktur fuer dynamische
sche Variablen      */
    Leseoptionen(argc,argv);

    dyn.phi=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);
    dyn.phT=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);
    dyn.phR=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);
    dyn.mTT=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);
    dyn.mTR=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);
    dyn.mRR=def5plustensor(QMAX,opt.size,LM+1,LM+1,LM+1);

    Einlesen();
    Wiegnerinit();
    vTvRinit();
    Initialisiere(&dyn);
    for(i=0;i<opt.end;i++)
    {
        Berechne(&dyn);
        Sichere(&dyn);
        Dezimiere(&dyn);
        opt.ii=opt.size/2-1;
    }
    return 0;
}

```

ENDE DES HAUPTPROGRAMMS

AUSSCHNITT AUS DEM UNTERPROGRAMM „Berechne(& dyn)“:

```

/** 4. Initialisierung der zweiten dynamischen Variablen
***** */

```

```

for(qi=1;qi<QMAX;qi++){
  for(m=0;m<LM+1;m++){
for(l=m;l<LM+1;l++){
  for(ls=m;ls<LM+1;ls++)
  {
dyn->phi[qi][i][m][LM-1][LM-ls]=
  0.999*dyn->phi[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
dyn->mTT[qi][i][m][LM-1][LM-ls]=
  0.998*dyn->mTT[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
dyn->mRR[qi][i][m][LM-1][LM-ls]=
  0.998*dyn->mRR[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
dyn->mTR[qi][i][m][LM-1][LM-ls]=
  0.998*dyn->mTR[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
phiRB[qi][m][LM-1][LM-ls]      =
  0.999*dyn->phR[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
phiTB[qi][m][LM-1][LM-ls]      =
  0.999*dyn->phT[qi][init][m][LM-1][LM-ls];
}}}}/****          qi,m,l,ls  5. ENDE          ****/

```

```

for(qi=1;qi<QMAX;qi++){
  for(m=0;m<LM+1;m++){
for(l=m;l<LM+1;l++){
  for(ls=m;ls<LM+1;ls++)
  {
dphTB[qi][m][LM-1][LM-ls] = -u3T[qi][m][l][ls];
dphRB[qi][m][LM-1][LM-ls] = -u3R[qi][m][l][ls];
dphTB[qi][m][LM-1][LM-ls] += 1/h/h*(-2*phiTB[qi][m][LM-
l][LM-ls]+
  5*dyn->phT[qi][i-1][m][LM-1][LM-ls]-
  4*dyn->phT[qi][i-2][m][LM-1][LM-ls]+
  dyn->phT[qi][i-3][m][LM-1][LM-ls]);
dphRB[qi][m][LM-1][LM-ls] += 1/h/h*(-2*phiRB[qi][m][LM-
l][LM-ls]+
  5*dyn->phR[qi][i-1][m][LM-1][LM-ls]-
  4*dyn->phR[qi][i-2][m][LM-1][LM-ls]+
  dyn->phR[qi][i-3][m][LM-1][LM-ls]);
if(l==ls)
{

```

```

dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
  -.5*opt.nu/h*(3*dyn->phi[qi][i][m][LM-1][LM-1s]
-4*dyn->phi[qi][i-1][m][LM-1][LM-1s]+
dyn->phi[qi][i-2][m][LM-1][LM-1s]);
dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
  -.5*opt.nu/h*(3*dyn->phi[qi][i][m][LM-1][LM-1s]
-4*dyn->phi[qi][i-1][m][LM-1][LM-1s]+
dyn->phi[qi][i-2][m][LM-1][LM-1s]);
}
for(k=m;k<LM+1;k++)
{
  dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
    -oT[qi][m][l][k]*dyn->phi[qi][i][m][LM-k][LM-1s];
  dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
    -oR[qi][m][l][k]*dyn->phi[qi][i][m][LM-k][LM-1s];

  dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+= tT*dyn->mTT[qi][i][m][LM-
1][LM-k]*
0.5*(dyn->phT[qi][0][m][LM-k][LM-1s]-
  dyn->phT[qi][1][m][LM-k][LM-1s]);
  dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=-tT*.5*phiTB[qi][m][LM-k][LM-
1s]
  *(dyn->mTT[qi][1][m][LM-1][LM-k]+
dyn->mTT[qi][0][m][LM-1][LM-k]);
  if(k!=0)
  {
    dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
      tT*stati.q[qi]/stati.qR[k]*dyn->mTR[qi][i][m][LM-
1][LM-k]*
0.5*(dyn->phR[qi][0][m][LM-k][LM-1s]-
  dyn->phR[qi][1][m][LM-k][LM-1s]);
    dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
      -.5*tT*stati.q[qi]/stati.qR[k]*phiRB[qi][m][LM-k][LM-
1s]
  *(dyn->mTR[qi][1][m][LM-1][LM-k]
+dyn->mTR[qi][0][m][LM-1][LM-k]);
  }
  if(l!=0&&l1s!=0)
  {

```

```

if(k!=0)
{
  dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
    tR*dyn->mRR[qi][i][m][LM-1][LM-k]*
    0.5*(dyn->phR[qi][0][m][LM-k][LM-1s]
    -dyn->phR[qi][1][m][LM-k][LM-1s]);
  dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=-.5*tR*phiRB[qi][m][LM-k][LM-
1s]
    *(dyn->mRR[qi][1][m][LM-1][LM-k]
+dyn->mRR[qi][0][m][LM-1][LM-k]);
}
dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
  tR*stati.qR[1]/stati.q[qi]*dyn->mTR[qi][i][m][LM-1][LM-k]*
  0.5*(dyn->phT[qi][0][m][LM-k][LM-1s]
  -dyn->phT[qi][1][m][LM-k][LM-1s]);
dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]+=
  -.5*tR*stati.qR[1]/stati.q[qi]*phiTB[qi][m][LM-k][LM-1s]
  *(dyn->mTR[qi][1][m][LM-1][LM-k]+
  dyn->mTR[qi][0][m][LM-1][LM-k]);
}
else
{
  dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s]=0;
}
}
}}}}/****          qi,m,l,ls  6. ENDE          ****/

```

```

/**** 5. Iteration

```

```

*****

```

```

    rel=100,j=0,max=20;
while((rel>eps && rel>0) || (-rel>eps && rel<0))
{
  rel=0;
  /* Regula falsi bzw. Sekantenverfahren zur Nullstellensu-
che **/
  for(qi=1;qi<QMAX;qi++){
    for(m=0;m<LM+1;m++){
      for(l=m;l<LM+1;l++){
        for(ls=m;ls<LM+1;ls++)

```

```

    {
    if (fabs(dyn->phi[qi][i-1][m][LM-1][LM-1s]) < 1e-7)
    {
        phiTA[qi][m][LM-1][LM-1s] = phiTB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        phiRA[qi][m][LM-1][LM-1s] = phiRB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        dphTA[qi][m][LM-1][LM-1s] = dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        dphRA[qi][m][LM-1][LM-1s] = dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        phiTB[qi][m][LM-1][LM-1s] = 0, phiRB[qi][m][LM-1][LM-
1s] = 0;
    }
    else
    {
        dphiR[qi][m][LM-1][LM-1s] =
phiRA[qi][m][LM-1][LM-1s] - phiRB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        dphiT[qi][m][LM-1][LM-1s] =
phiTA[qi][m][LM-1][LM-1s] - phiTB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        tempTA = dphTA[qi][m][LM-1][LM-1s];
        tempRA = dphRA[qi][m][LM-1][LM-1s];
        tempTB = dphTB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        tempRB = dphRB[qi][m][LM-1][LM-1s];
        dphiT[qi][m][LM-1][LM-1s] *= tempTA;
        dphiR[qi][m][LM-1][LM-1s] *= tempRA;
        if ((fabs(tempTA - tempTB) < eps) || fabs(tempTA) < eps)
dphiT[qi][m][LM-1][LM-1s] = 0, dphiR[qi][m][LM-1][LM-1s] = 0;
        else
        {
            dphiT[qi][m][LM-1][LM-1s] /= opt.reg * (tempTA - tempTB);
            if (1 != 0 && 1s != 0)
                dphiR[qi][m][LM-1][LM-1s] /= opt.reg * (tempRA - tempRB);
            else dphiR[qi][m][LM-1][LM-1s] = 0;
        }

        phiRA[qi][m][LM-1][LM-1s] = phiRB[qi][m][LM-1][LM-
1s];
        phiTA[qi][m][LM-1][LM-1s] = phiTB[qi][m][LM-1][LM-
1s];
        dphTA[qi][m][LM-1][LM-1s] = dphTB[qi][m][LM-1][LM-
1s];
        dphRA[qi][m][LM-1][LM-1s] = dphRB[qi][m][LM-1][LM-

```

```

ls];
    phiTB[qi][m][LM-1][LM-ls]-= dphiT[qi][m][LM-1][LM-
ls];
    phiRB[qi][m][LM-1][LM-ls]-= dphiR[qi][m][LM-1][LM-
ls];
}
dyn->phi[qi][i][m][LM-1][LM-ls] =
    phiTB[qi][m][LM-1][LM-ls]+phiRB[qi][m][LM-1][LM-ls];
    }}}} /****          qi,m,l,ls  7. EN-
DE          ****/
...

```

Weiteren Kommentare befinden sich im Programmtext.

Anhang B

Die Programme und die Resultate auf CD-ROM

Wie bei den meisten teilweise nur numerisch lösbaren Problemen fiel auch beim Lösen der Bewegungsgleichungen der MMCT-Gleichungen eine Flut von Daten an. Um diese Daten zu konservieren, wurden sowohl die Resultate, als auch die Programme, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstanden, auf zwei CD-ROMs gebrannt. Der größte Vorteil der beiden CD's ist vermutlich, dass man auf Ihnen alle Korrelationsfunktionen $\phi_{ll'm}(q, t)$ und deren Suszeptibilitätsspektren $\chi''_{ll'm}(q, \omega)$ der beiden untersuchten Systeme findet (insgesamt je ca. 1200 Kurven) und diese sehr einfach betrachten kann. Weiterhin findet der Leser/die Leserin in diesem Anhang auch eine Anleitung für den Umgang mit dem Programm zum Lösen des BK-Modells. Zur Verwendung des Programms zum Lösen der MMCT-Gleichungen wird empfohlen, sachkundliches Fachpersonal zu kontaktieren¹. Inhalt dieses Anhangs sind folglich keine bedeutenden Erkenntnisse, sondern lediglich einige hoffentlich hilfreiche Bemerkungen.

B.1 Die DHS-CD

Auf dieser CD befinden sich die Verzeichnisse `T0.04`, `T0.3`, `ETA3786` und `ETA525` in denen sich die Ergebnisse für Kontrollparameter befinden, deren Werte durch die Pfade A,B,C und D (vgl. Abb. 3.3) angegeben sind. Für die Dynamik im DHS-System sind weiterhin in den Verzeichnissen `ISOTOP` Resultate bzgl. des Isotopeneffekts, in `ALPHAVAR` Resultate bei Variation von α aus Gl. (A.26), in `DIFFEFS` Resultate bei Variation von ϵ aus Kapitel A.2.3, in `REDUZIERT` Resultate zum reduzierten DHS-System und in `NUCHECK` Resultate bei Variation des Dämpfungsterms ν . In den meisten dieser Verzeichnisse

¹der Autor der vorliegenden Arbeit bekundet hiermit seine Bereitschaft zur Hilfe für die kommenden Jahre.

befinden sich Unterverzeichnisse, deren Inhalt anhand ihres Namens erklärt wird. Wichtig ist, dass, sofern man an einem Rechner mit dem Betriebssystem Linux und der Software „gnuplot“ arbeitet, nach dem Wechsel ins gewünschte Unterverzeichnis die Eingabe von

gnuplot gnupl

eine Auswahl von Abbildungen der Korrelationsfunktionen $\phi_{lm}(q, t)$ des DHS-Systems auf den Bildschirm bringt. Durch drücken der Eingabetaste gelangt man zum nächsten Bild. Analog bewirkt man die Ausgabe von Abbildungen von $\chi''_{lm}(q, \omega)$ dieses Systems durch die Eingabe von

gnuplot gnuchi

Wir kommen nun zum zweiten wichtigen Punkt. Im Verzeichnis BOSSE-KRIEGER befindet sich das Programm *bosse* und in den auf *.c* und auf *.h* endenden Dateien der Sourcecode von diesem. Durch die Eingabe von

bosse -h 1e-5 -n 1 -e 40 -s 2000 -v 4 -w 0.7

werden $\phi_0(t)$ und $\phi_1(t)$ des Bosse-Krieger-Modells aus Kapitel 4 mit:

Variable	Wert	„Flag“
h_0	10^{-5}	-h
ν	1	-n
Anzahl der Iterationen	40	-e
N_t	2000	-s
ϕ	4	-v
T	0.7	-w

und mit $\Omega_0 = 1$ und $\Omega_1 = 0.1$ berechnet und in die Datei *out.4* ausgegeben. D.h. hinter *out.* steht der nach *-v* eingegebene Wert von ϕ .

Es ist also einfach, die meisten Kontrollparameter zu ändern. Änderungen weiterer Parameterwerte, wie der Wert von Ω_1 , müssen im Sourcecode, d.h. vor allem in der Datei *dhsmody.c*, vorgenommen werden. Bei der Precompileranweisung *#define Om1 0.01*, $l \in 0, 1$ entspricht die Angabe der Zahl Ω_1^2 bzw. Ω_0^2 .

Im Verzeichnis STATIK befindet sich ein Programm zur Berechnung der NEP des DHS-Systems. Darin in AEQUIDISTANT ein Programm zur Berechnung der NEP auf äquidistanten Stützstellen im q -Raum. In CODE befindet sich das eigentliche Programm zum Lösen der MMCT-Gleichungen dieses Systems. Wie es gestartet wird, steht in einer README-Datei. Im Verzeichnis HS ist das Programm zum Lösen des HS-Systems auf nichtäquidistanten Stützstellen im q -Raum zu finden. In DATA befinden sich die numerischen Werkzeuge zum Glätten der Kurven (Splines unter Zug). Schließlich finden wir in TEX eine Version der ersten Veröffentlichung [143] und eine frühe Version der vorliegenden

Arbeit. In `POSTER` finden sich Daten für Folien eines Vortrags und Daten für ein Poster mit diesen Folien als Inhalt.

B.2 Die HE-CD

Auf dieser CD befinden sich wieder Unterverzeichnisse mit ähnlich memnotischen Namen wie bei der DHS-CD, in welchen über *gnuplot* die Ergebnisse visualisiert werden können. Ungewöhnlich ist der Name `Allen`. In diesem Verzeichnis befinden sich im Unterverzeichnis `SIMUL` und dortigen Unterverzeichnissen die Ergebnisse der Simulation von M. Allen und im Verzeichnis `neu` die Resultate der MMCT auf Basis der statischen Strukturfaktoren der Simulation des HE Systems mit $x_0 = 1.8$. Die weitere Struktur ist ebenfalls analog zur DHS-CD.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Alba-Simionesco und M. Krauzman, *J. Chem. Phys.* **102**, 6574 (1995).
- [2] M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1990).
- [3] M. P. Allen, *Journal of Chemical Physics* **112**, 5447 (2000).
- [4] W. P. Allen, D. Bromwell, T. Doyle, L. Devlin, R. Snider, P. Watson und R. Dixon, *Phys. Rev. B* **49**, 265 (1994).
- [5] P. W. Anderson, B. I. Halperlin und C. M. Varma, *Philosophical Magazine* **25**, 1 (1972).
- [6] L. Andreozzi, D. Shino, M. Giordano und D. Leporini, *Europhys. Lett.* **38**, 669 (1997).
- [7] S. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [8] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [9] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette und R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3835 (1996).
- [10] P. Benassi, M. Krisch, C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette und R. Verbeni, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4770 (1997).
- [11] U. Bengtzelius, W. Götze und A. Sjölander, *J. Phys. C* **17**, 5915 (1984).
- [12] C. Bennemann, W. Paul, K. Binder und B. Dünweg, *Phys. Rev. E* **57**, 843 (1998).
- [13] F. J. Bermejo, J. L. Martinez, M. Grazia-Hernandez, D. Martin, F. J. Mompean, J. Alonso und W. S. Howells, *Europhys. Lett.* **15**, 509 (1991).
- [14] K. Binder und A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).

- [15] L. Börjesson, A. K. Hassan, J. Swenson und L. M. Torell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1275 (1992).
- [16] I. Bronstein und K. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (Teubner, 1991).
- [17] U. Buchenau, N. Nücker und A. J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2316 (1984).
- [18] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A. J. Dianoux, N. Ahmad und W. A. Phillips, *Phys. Rev. B* **34**, 5665 (1986).
- [19] U. Buchenau, Yu. M. Galperin, V. L. Gurevich, D. A. Parshin, M. A. Ramos und H. R. Schober, *Phys. Rev. B* **46**, 2798 (1992).
- [20] P. J. Camp, C. P. Mason, M. P. Allen, A. A. Khare und D. A. Kofke, *Journal of Chemical Physics* **105**, 2837 (1996).
- [21] S.-H. Chong und F. Hirata, *Phys. Rev. E* **58**, 6188 (1998).
- [22] S. H. Chong, W. Götze und A. P. Singh, *Phys. Rev. E* **63**, 011206 (2001).
- [23] H. Z. Cummins, W. M. Du, M. Fuchs, W. Götze, S. Hildebrand, A. Latz, G. Li und N. J. Tao, *Phys. Rev. E* **47**(6), 4223 (1993).
- [24] H. Z. Cummins, Gen Li, Weimin Du, R. M. Pick und C. Dreyfus, *Phys. Rev. E* **53**, 896 (1996).
- [25] H. Z. Cummins, G. Li, W. Du, Y. H. Hwang und G. Q. Shen, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **No. 26**, 21 (1997).
- [26] H. Z. Cummins, Y. H. Hwang, Gen Li, W. M. Du, W. Losert und G. Q. Shen, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 254 (1998).
- [27] H. Z. Cummins, *J. Phys. Cond. Mat.* **11**, A95 (1999).
- [28] S. P. Das und G. F. Mazenko, *Phys. Rev. A* **34**, 2265 (1986).
- [29] S. P. Das, *Phys. Rev. E* **59**, 3870 (1999).
- [30] G. S. Dixon, B. D. Gault, S. Shi, P. A. Watson und J. P. Wicksted *Phys. Rev. B* **49**, 257 (1994).
- [31] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 13200 (1996).

- [32] D. Engberg, A. Wischnewski, U. Buchenau, L. Börjeson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov und L. M. Torell, Phys. Rev. B **58**, 9087 (1998).
- [33] D. Engberg, A. Wischnevski, U. Buchenau, L. Börjesson, A. J. Dianoux, A. P. Sokolov und L. M. Torell, Phys. Rev. B **59**, 4053 (1999).
- [34] L. Fabbian, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia und F. Thiery, Phys. Rev. E **59**(2), R1347 (1999).
- [35] L. Fabbian, A. Latz, R. Schilling, F. Sciortino, P. Tartaglia und C. Theis, Phys. Rev. E **60**, 5768 (1999).
- [36] R. Fayos, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer und M. A. Gonzales, Phys. Rev. Lett. **77**, 3823 (1996).
- [37] R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo und E. Enciso, Phys. Rev. B **53**, 6215 (1996).
- [38] H. E. Fischer, E. J. Bermejo, G. J. Cuello, M. T. Fernandez-Diaz, J. Davidowski, M. A. Gonzalez, H. Schober, H. Jimenez-Ruiz, Phys. Rev. Lett. **82**, 1193 (1999).
- [39] A. Fontana, R. Dell Anna, M. Montagna, F. Rossi, G. Viliani, G. Ruocco, M. Sampoli, U. Buchenau und A. Wischnewski, Europhysics Letter **47**, 56 (1999).
- [40] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher und J. -B. Suck, Phys. Rev. Lett. **77**, 3831 (1996).
- [41] M. Foret, E. Courtens, R. Vacher und J. -B. Suck, Phys. Rev. Lett. **78**, 4669 (1997).
- [42] M. Foret, Vortrag bei der Konferenz *Eight international workshop on disordered systems* in Andalo (2001).
- [43] O. Forster, *Hydrodynamic, Fluctuations, Broken Symmetry, und Correlation Functions* (Perseus Books, 1975).
- [44] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze M. R. Mayr und A. P. Singh, Phys. Rev. E **55**, 7153 (1997).
- [45] T. Franosch, W. Götze M. R. Mayr und A. P. Singh, Phys. Rev. E **55**, 3183 (1997).

- [46] T. Franosch, M. Fuchs, W. Götze M. R. Mayr und A. P. Singh, Phys. Rev. E **56**, 5659 (1997).
- [47] T. Franosch, W. Götze M. R. Mayr und A. P. Singh, J. Non-Cryst. Solids **235-237**, 71 (1998).
- [48] M. Fuchs, W. Götze, I. Hofacker und A. Latz, J. Phys. Condens. Matter **3**, 5047 (1991).
- [49] T. Gleim, W. Kob und K. Binder, Phys. Rev. Lett. **81**, 4404 (1998).
- [50] T. Gleim und W. Kob, Eur. Phys. J. B **13**, 83 (2000).
- [51] W. Götze, Z. Phys. B **60**, 195 (1985).
- [52] W. Götze und L. Sjögren, Z. Phys. B **65**, 415 (1987).
- [53] W. Götze und R. Haussmann, Z. Phys. B **72**, 403 (1988).
- [54] W. Götze, *in Liquids, freezing und the glass transition* (Eds. J. P. Hansen, D. Levesque und J. Zinn-Justin North-Holland, Amsterdam, 1991).
- [55] W. Götze und L. Sjögren, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [56] W. Götze, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A1 (1999).
- [57] W. Götze und M. Mayr, Phys. Rev. E **61**, 587 (2000).
- [58] W. Götze, A. P. Singh und T. Voigtmann, Phys. Rev. E **61**, 6934 (2000).
- [59] W. Götze und T. Voigtmann, Physikalische Blätter **4**, 41 (2001).
- [60] C. G. Gray und K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Liquids* (Clarendon, Oxford, 1984).
- [61] B. Guillot, Y. Guissani, Phys. Rev. Lett. **78**, 2401 (1997).
- [62] W. Härtl (Universität der Saarlands), führt Experimente an Ferrofluiden durch.
- [63] J. P. Hansen und I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 2nd Edition, 1986).
- [64] G. Hinze, D. S. Brace, S. D. Gottke und M. D. Fayer, Phys. Rev. Lett. **84**, 2437 (2000).

- [65] J. Horbach, W. Kob und K. Binder, *J. Non Cryst. Solids* **235-237** 320 (1998).
- [66] J. Horbach, W. Kob und K. Binder, edited by M. R. Johnson et al. (AIP conference proceedings **479**, 136 (1999)).
- [67] J. Horbach, W. Kob und K. Binder, *Eur. Phys. J. B* **19**, 531 (2001).
- [68] Y. Inamura, M. Arai, O. Yamamuro, A. Inaba, N. Kitamura, T. Otomo, T. Matsua, S. M. Bennington und A. C. Hannon, *Physica B* **263**, 299 (1999).
- [69] J. Jäckle, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171 (1986).
- [70] P. Jund und R. Julien, cond-mat/0005169 (2000).
- [71] J. W. Kantelhardt, S. Russ und A. Bunde, cond-mat/0012392 (2000).
- [72] S. Kämmerer, W. Kob und R. Schilling, *Phys. Rev. E* **56**, 5397 (1997).
- [73] S. Kämmerer, W. Kob und R. Schilling, *Phys. Rev. E* **58**, 2131 (1998).
- [74] S. Kämmerer, W. Kob und R. Schilling, *Phys. Rev. E* **58**, 2141 (1998).
- [75] S. Klapp und F. Forstmann, *J. Chem. Phys.* **106**, 9742 (1997).
- [76] S. Klapp und F. Forstmann, *Phys. Rev. E* **60**, 3183 (1999).
- [77] W. Kob. und H. C. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1376 (1994).
- [78] W. Kob. und H. C. Andersen, *Phys. Rev. E* **51**, 4626 (1995).
- [79] W. Kob. und H. C. Andersen, *Phys. Rev. E* **52**, 4134 (1995).
- [80] W. Kob, *J. Phys. Cond. Mat* **11**, R85 (1999).
- [81] V. Krakoviack, C. Alba-Simionesco und M. Krauzman, *J. Chem. Phys.* **107**(9), 3417 (1997).
- [82] U. Krieger und J. Bosse, *J. Phys. C* **19** L609 (1986).
- [83] A. Latz, *J. Non Crystalline Solids* **235-237** 128 (1998).
- [84] A. Latz, cond-mat/9911025 (1999).
- [85] A. Latz und M. Letz, *European Journal of Physics* **19**, 323 (2001).

- [86] A. Latz, M. Allen, T. Theenhaus, M. Letz und R. Schilling, to be published , (2001).
- [87] M. Letz, R. Schilling und A. Latz, Phys. Rev. E **62**, 5173 (2000).
- [88] M. Letz und R. Schilling, Phil. Mag. B **79**, 1815 (1999).
- [89] M. Letz und A. Latz, Phys. Rev. E **60** (5), 5865 (1999).
- [90] E. Leutheuser, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [91] L. J. Lewis und N. W. Ashcroft, Phys. Rev. B **34**, 8477 (1986).
- [92] G. Li, W. M. Du, X. K. Chen, H. Z. Cummins und N. J. Tao, Phys. Rev. A **46**, 3867 (1992).
- [93] G. Li, W. M. Du, A. Sakai und H. Z. Cummins, Phys. Rev. A **45**, 3343 (1992).
- [94] A. Loidl und P. Lunkenheimer, Private Mitteilung, bzw. Präsentation unveröffentlichter Messergebnisse (2001).
- [95] P. Lunkenheimer, R. Brand, U. Schneider und A. Loidl, Physikalische Blätter **6**, 35 (2000).
- [96] P. Lunkenheimer, R. Brand, U. Schneider und A. Loidl, Contemporary Physics **41**, 15 (2000).
- [97] V. K. Malinovski, A. P. Sokolov, Solid State Commun. **57**, 757 (1986).
- [98] V. K. Malinovsky, V. N. Novikov, P. P. Parshin, A. P. Sokolov und G. Zemlyanov, Europhys. Lett. **11**, 43 (1990).
- [99] C. Masciovecchio, G. Ruocco , F. Sette, M. Krisch, R. Verbeni, U. Bergmann und M. Soltwisch, Phys. Rev. Lett. **85**, 1266 (2000).
- [100] C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, T. Scopigno, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, A. Fontana, M. Krisch, A. Mermet, M. Montagna, F. Rossi, M. Sampoli, G. Signorelli und R. Verbeni, cond-mat/9911022 , (1999).
- [101] C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Ruocco und F. Sette, Phys. Rev. Lett. **85**, 1266 (2000).
- [102] A. Matic, D. Engberg, C. Masciovecchio und L. Börjesson, Phys. Rev. Lett. **54**, 77 (2001).

- [103] A. Matic, L. Börjesson, G. Roucco, C. Masciovecchio, A. Mermet, F. Sette und R. Verbeni, *Euro. Phys. Lett.* , accepted (2001).
- [104] W. van Meegen und S. M. Underwood, *Phys. Rev. Lett.* **70** 2776 (1993); *Phys. Rev. E* **49** 4206, (1994).
- [105] H. Mori, *Progr. Theoret. Phys.* **34**, 423 (1965).
- [106] M. Nauroth und W. Kob, *Phys. Rev. E*, **55** 675 (1997).
- [107] M. Nauroth, Doktorarbeit Technische Universität München (1999).
- [108] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling und B. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge 1994).
- [109] O. Pilla, A. Cunsolo, A. Fontana, C. Masciovecchio, G. Monaco, M. Montagna, G. Ruocco, T. Scopigno und F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2136 (2000).
- [110] W. A. Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [111] R. Rannacher, Vorlesungsscript Numerik I, Universität Heidelberg (2000) oder Prof. Hanke-Bourgeois, Vorlesungsscript Numerik I, Universität Mainz (1999) oder, besonders schön das Sekantenverfahren, in B. Schmitt, Vorlesungsscript Numerik I, Universität Marburg (1999) etc.
- [112] M. A. Ramos, S. Viera, E. J. Bernejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. Gonzalez, C. K. Loong und D. L. Price, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 82 (1997).
- [113] M. C. C. Ribeiro, M. Wilson und P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **109**, 9859 (1998); **110**, 4803 (1999).
- [114] E. Rössler, A.P. Sokolov, A. Kisliuk und D. Quitmann, *Phys. Rev. E* **49**, 14967 (1994).
- [115] B. Ruffle, C. Ecolivet und B. Toudic, *Europhys. Lett.* **45**, 591 (1999).
- [116] W. Schärtl (Universität Mainz), führt Experimente mit zylinderförmigen Polymeren durch deren Länge relativ leicht variiert werden kann. Eine Emulsion dieser Polymere zeigt precursor-Phänomene des Glasübergangs.
- [117] T. Schiel, Diplomarbeit Universität Göttingen (1997).
- [118] R. Schilling in, *Disorder Effects on Relaxation Processes*, (edited by R. Richter und A. Blumen, Springer, Berlin 1994).

- [119] R. Schilling und T. Scheidsteger, Phys. Rev. E **56**, 2932 (1997).
- [120] R. Schilling, T. Theenhaus und A. Latz, Proceedings der Konferenz „Relaxations in Complex Systems“, Kreta (2001).
- [121] W. Schirmacher, G. Diezemann, C. Ganter, Phys. Rev. Lett. **81**, 136 (1998).
- [122] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl, Phys. Rev. E **59**, 6924 (1999).
- [123] H. R. Schober und C. Oligschleger, Phys. Rev. B **53** 11469, (1996).
- [124] H. Sillescu, E. Bartsch in, *Disorder Effects on Relaxation Processes*, (edited by R. Richter und A. Blumen, Springer, Berlin 1994).
- [125] A. P. Singh, Doktorarbeit Technische Universität München (1999).
- [126] L. Sjögren, Phys. Rev. A **33**, 1254 (1986).
- [127] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk und D. Quitmann, Phys. Rev. Lett. **71**, 2062 (1993).
- [128] A. P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick und A. Wischnevski, Phys. Rev. B **52**, R9815 (1995).
- [129] A. P. Sokolov, W. Steffen und E. Rössler, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9587 (1996).
- [130] A. P. Sokolov, V. N. Novikov und B. Strube, Phys. Rev. B **56**, 5042 (1997).
- [131] H. W. Spiess, K. Schmidt-Rohr in *Disorder Effects on Relaxation Processes*, (edited by R. Richter und A. Blumen, Springer, Berlin 1994).
- [132] W. Steffen, B. Zimmer, A. Patkowski, G. Meier und E. W. Fischer, J. Non Cryst. Solids **172-174**, 52 (1994).
- [133] W. Steffen, A. Patkowski, H. Gläser, G. Meier und E. W. Fischer, Phys. Rev. E **49**, 2992 (1994).
- [134] R. Stephens, Phys. Rev. B **13**, 852 (1976).
- [135] L. C. E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymeres und Other Materials*, (Elsevier: Amsterdam 1978).

- [136] J. -B. Suck, J. -B. Suck arbeitet entsprechend einer „geheimen Information“ an einem Reviewartikel zum Bosonenpeak (2001).
- [137] J. -B. Suck, Phys. Rev. Lett. **50**, 49 (1983).
- [138] S. Sugai und A. Onodera, Phys. Rev. Lett. **77**, 4210 (1996).
- [139] N. Tao, G. Li, X. Chen, W. Du und H. Cummins, Phys. Rev. A **44**, 6665 (1991).
- [140] S. N. Taraskin und S. R. Elliott, Phys. Rev. B **56**; 8605, Europhys. Lett. **39**, 37 (1997).
- [141] S. N. Taraskin und S. R. Elliott, Phys. Rev. B **59**; 8572, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A219 (1999).
- [142] S. N. Tarashkin, Y. L. Loh, G. Natarajan und S. R. Elliott, preprint, (2001).
- [143] T. Theenhaus, R. Schilling, A. Latz und M. Letz, cond-mat/0105393 (2001).
- [144] C. Theis, Diplomarbeit Universität Mainz (1997).
- [145] C. Theis und R. Schilling, Phys. Rev. E **60**, 740 (1998).
- [146] C. Theis, F. Sciortino, A. Latz, R. Schilling und P. Tartaglia, Phys. Rev. E **62**, 1856 (2000).
- [147] A. Tölle, H. Zimmermann, F. Fujara, W. Petry, W. Schmidt, H. Schober und J. Wuttke, Euro. Phys. Journal B **16**, 73 (2000).
- [148] R. Torre, P. Bartolini und R. Pick, Phys. Rev. E **57**, 1912 (1998).
- [149] M. S. Wertheim, J. Chem. Phys. **55**, 4291 (1971).
- [150] A. Winkler, Diplomarbeit Universität Mainz (1998).
- [151] A. Winkler, A. Latz, R. Schilling und C. Theis, Phys. Rev. E **62** 8004 (2000).
- [152] J. Wuttke, M. Seidl, G. Hinze, A. Tölle, W. Petry, und G. Coddens, Eur. Phys. J. B. **1**, 169 (1998).
- [153] O. Yamamuro, K. Harabe, T. Matsuo, K. Takeda, I. Tsukushi und T. Kamaya, J. Phys. Condens. Matter **12**, 5143 (2000).

- [154] R. Zeller und R. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).
- [155] R. Zwanzig, in Lectures in Theoretical Physics, vol. 3 (Interscience, New York) (1961).