

Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten in Filmen und Röhren

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik der
Johannes Gutenberg–Universität Mainz,
vorgelegt von

Peter Scheidler

geboren in Mainz

November 2001

Peter Scheidler

Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten in Filmen und Röhren

Glasbildende Flüssigkeiten sind dadurch gekennzeichnet, daß sich die Dynamik mit sinkender Temperatur stark verlangsamt, ohne daß die Flüssigkeit kristallisiert. Bei genügend tiefen Temperaturen findet ein *Glasübergang* statt, der durch das Einfrieren der strukturellen Freiheitsgrade gekennzeichnet ist. Der hierfür verantwortliche Mechanismus ist jedoch nach wie vor nicht genau verstanden. Hierbei spielt sicherlich die Ausbildung von Bereichen kooperativer Bewegung eine wichtige Rolle, in denen sich die Teilchen nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Größe solcher Bereiche wächst mit sinkender Temperatur wahrscheinlich an.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß einer geometrischen Beschränkung durch eine Wand (z.B. in Filmen und Röhren) auf die dynamischen Eigenschaften des Systems im Rahmen von Molekulardynamik-Computersimulationen zu untersuchen. Da durch die Anwesenheit der Wände die Ausbildung von Bereichen kooperativer Bewegung gestört wird, kann man aus den Untersuchungen von dünnen Filmen und Röhren auch Rückschlüsse auf die Charakteristik des Glasübergangs im Bulk ziehen.

In der Simulation betrachten wir einen einfachen Modellglasbildner, eine binäre Lennard-Jones-Flüssigkeit, für Systeme mit unterschiedlichen Geometrien und Wandarten. In Filmen mit glatten Wänden zeigt sich, daß die Flüssigkeit eine starke Tendenz zur Ausbildung von Flüssigkeitslagen besitzt. Hierdurch werden auch die dynamischen Eigenschaften stark verändert. Unterdrückt man die Dichteoszillationen durch die geschickte Einführung eines Vielteilchenpotentials, so kann man diesen (sekundären) Dichteeffekt unterdrücken. In diesem Fall läßt sich beobachten, daß die Dynamik der Flüssigkeit in der Nähe der Wand stark beschleunigt ist und sich diese veränderte Dynamik bis weit in den Film ausbreitet. Den umgekehrten Effekt erhält man, wenn man eine strukturierte, rauhe Wand verwendet, in deren Nähe die Dynamik stark verlangsamt ist.

Die kontinuierliche Verlangsamung bzw. Beschleunigung der Dynamik vom Verhalten an der Oberfläche zum Bulkverhalten in genügend großem Abstand zur Wand können wir phänomenologisch beschreiben. Die Zeit- und Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxation läßt sich durch ganz unterschiedliche Ansätze empirisch beschreiben, aus denen man charakteristische dynamische Längenskalen ablesen kann. Diese wachsen mit sinkender Temperatur kontinuierlich an, d.h. der Bereich, in dem die Existenz der Wand einen (indirekten) Einfluß auf die Dynamik eines Flüssigkeitsteilchens hat, breitet sich immer weiter aus. Man kann daher von Bereichen kooperativer Bewegung sprechen, die mit sinkender Temperatur anwachsen.

Unsere Untersuchungen von Röhren mit glatten und rauen Wänden zeigen, daß aufgrund des größeren Einflusses der Wände die beobachteten Effekte größer sind als in Filmgeometrie. Bei Reduzierung der Systemgröße zeigen sich immer größere Unterschiede zum Bulkverhalten.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs– und Symbolverzeichnis	vii
Einleitung	1
1 Der Glasübergang im Bulk	9
1.1 Phänomenologie des Glasübergangs	9
1.2 Dynamik von Flüssigkeiten	12
1.3 Der Glasübergang im Szenario der MCT	17
2 Modell und Simulationemethode	21
2.1 Binäre Lennard-Jones-Flüssigkeit	21
2.2 Wandpotentiale	22
2.2.1 Glatte Wände	22
2.2.2 Strukturierte, starre Wände	25
2.2.3 Strukturierte Wände als Einstein-Oszillatoren	26
2.2.4 Simulation einer flüssig-amorph Grenzschicht	29
2.3 Unterdrückung von Dichteoszillationen in Filmen mit glatten Wänden	32
2.4 Molekulardynamik-Simulationen	37
2.4.1 Implementierung von Nachbarlisten	38
2.4.2 Simulationsdetails	39
3 Röhren mit glatter Wand	43
3.1 Einfluß des Wandpotentials auf die Flüssigkeitsstruktur	43
3.2 Lokale Struktur der Flüssigkeit	47
3.3 Dynamische Eigenschaften	52
3.4 Entmischung und Kristallisation	57
4 Röhren mit rauher Wand	69
4.1 Struktur der Flüssigkeit	69
4.2 Gemittelte Relaxationsdynamik der Flüssigkeit	76
4.3 Lokale Dynamik in der Röhre	83
4.3.1 Mittlere Verschiebungsquadrate	84
4.3.2 Anisotropie der lokalen Dynamik	85
4.3.3 ρ -Abhängigkeit der strukturellen Relaxation	87
4.3.4 Temperaturabhängigkeit der lokalen Dynamik	97
4.3.5 Äquilibration und Aging	99

4.3.6	Faktorisierungseigenschaft im β -Relaxations-Regime	100
4.4	Einfluß des Röhrendurchmessers	104
4.5	Einfluß der Dynamik der Wandteilchen	114
5	Filme mit rauher Wand	121
5.1	Statische Eigenschaften von Röhren und Filmen	121
5.2	Dynamische Eigenschaften	127
6	Dynamik in der Nähe von Oberflächen	141
6.1	Realisierung von rauen Oberflächen	142
6.2	Realisierung von glatten Oberflächen	144
6.2.1	Filme mit rein repulsiven Wänden	145
6.2.2	Filme mit repulsiven Wänden und Vielteilchenpotential	148
6.3	Charakterisierung der Teilchendynamik	158
6.3.1	Qualitative Beschreibung der Einteilchendynamik	158
6.3.2	Ortsabhängigkeit und Anisotropie der Van-Hove-Korrelationsfunktion . .	169
6.4	Strukturelle Relaxation in der Nähe rauher Wände	178
6.4.1	Räumliche Heterogenität in der intermediärer Streufunktion	178
6.4.2	Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten	183
6.4.3	Empirischer Ansatz zur vollständigen Beschreibung dynamischer Korre- latoren	188
6.4.4	Finite-Size Effekte bei tiefen Temperaturen	198
6.4.5	Kollektive Teilchendynamik	200
6.4.6	Beschreibung der Teilchendynamik mit Überlappfunktionen	204
6.5	Strukturelle Relaxation in der Nähe glatter Wände	206
6.5.1	Räumliche Heterogenität in der intermediären Streufunktion	206
6.5.2	Ortsabhängigkeit struktureller Relaxationszeiten	210
6.6	Dynamische Längenskalen	216
6.7	Direkter Vergleich von Simulation und Experiment	220
	Zusammenfassung	227
	Literaturverzeichnis	235

Abkürzungs– und Symbolverzeichnis

Liste der im Text verwendeten **Abkürzungen**

CRR	Bereiche kooperativer Bewegung („cooperatively rearranging regions“)
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts (Gesetz bzw. Fitparameter)
LJ	Lennard-Jones
MCT	Modenkopplungstheorie
MD	Molekulardynamik
MC	Monte-Carlo

Liste der gebräuchlichsten im Text verwendeten **Symbole**, thematisch geordnet

Systemgröße, allgemeine mikroskopische und thermodynamische Variablen

$\alpha, \beta \in \{A, B\}$	Teilchensorte ($AB = A + B$)
N, N_α	Anzahl der Flüssigkeitsteilchen (einer Sorte)
D, L	Breite und Länge eines rechteckigen Bulksystems
D_F, L_F	Dicke und laterale Ausdehnung eines Films in der Simulation
ρ_T, L_T	Radius und Länge einer Röhre in der Simulation
V	Volumen
t	Zeit
$\mathbf{r}_j(t)$	Positionen der Flüssigkeitsteilchen
$\mathbf{r} = (\rho, \varphi, z)$	Positionen in Zylinderkoordinaten
$\mathbf{r} = (r, \varphi, \vartheta)$	Positionen in Kugelkoordinaten
$\mathbf{v}_j(t)$	Geschwindigkeiten der Flüssigkeitsteilchen
$\mathbf{q}$	Wellenvektor für die Berechnung von Korrelationsfunktionen im Impulsraum
m_j, m_W	Masse der Flüssigkeits- und Wandteilchen
$t_{\text{bath}}, t_{\text{eq}}$	Dauer der Ankopplung an ein stochastisches Wärmebad (äquilibrierte Konfigurationen $\rightarrow$ Äquilibrationdauer)
E_{kin}	kinetische Energie der Flüssigkeitsteilchen
T	Temperatur
T_K, T_C, T_{VF}	Kauzmannntemperatur, kritische Temperatur der MCT und Vogel-Fulcher-Temperatur
k_B	Boltzmannkonstante
$\langle \dots \rangle$	thermodynamische Mittelung über unabhängige Konfigurationen (Schar- oder Zeitmittel)

Wechselwirkungsenergien und -kräfte

$U(\mathbf{r}^N)$	Gesamtwechselwirkungspotential aller Flüssigkeitsteilchen
$U_{\text{LJ}}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)$	Lennard-Jones (LJ) Potential zwischen zwei Teilchen j und k
$\epsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta}$	Wechselwirkungsparameter (Energie und Radius) der LJ-Wechselwirkung
$r_{\text{c(ut)}}, r_{\text{cut}}^{\text{max}}, d_{\text{cut}}$	(maximale) Cut-off-Radien der reinen LJ-Wechselwirkung und der über ein Kontinuum von LJ-Teilchen integrierten Wechselwirkung (Wand)
$U_{\text{W}}(\rho), U_{\text{W}}(z)$	Wechselwirkungspotential der Wand mit einem Flüssigkeitsteilchen am Ort ρ (Röhre) bzw. z (Film)
$U_{\infty}(z)$	hartes Wandpotential, welches ein Flüssigkeitsteilchen j daran hindert, in die Wand einzudringen
$U_{\text{HO}}(r)$	harmonisches Potential zur Realisierung von Einstein-Oszillatoren für Wandteilchen
$U_{\text{WW}}(r)$	abgeschnittenes LJ-Potential zwischen den Wandteilchen bei beweglichen Wandteilchen
$\delta U(\mathbf{r}^N)$	zusätzliches Vielteilchenpotential zur Unterdrückung von Dichtefluktuationen
$\mathbf{F}_j(\mathbf{r}^N), \delta \mathbf{F}_j(\mathbf{r}^N)$	Kräfte auf ein Flüssigkeitsteilchen j
$\mathbf{F}_{\text{W}}(\mathbf{r})$	Kraft, die die Wand auf ein Flüssigkeitsteilchen am Ort $\mathbf{r}$ ausübt

Lokale Dichten

$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$	lokale Dichte der Flüssigkeit am Ort $\mathbf{r}$ zur Zeit t
$\bar{\rho}_{0,\alpha}$	mittlere partielle Dichte im Gesamtsystem für Teilchen der Sorte α
$\bar{\rho}_{\text{W}}$	mittlere Teilchendichte einer Wand, die ein Kontinuum von LJ-Teilchen darstellt
$\bar{\rho}_{\alpha}(\rho), \bar{\rho}_{\alpha}(z)$	Dichteprofil von Flüssigkeitsteilchen der Sorte α in der Röhre (als Funktion des Abstands zur Achse) bzw. im Film (als Funktion des Abstands zum Zentrum bzw. zur Wand)
$\bar{\rho}_k$	Teilchendichte in Bin k bei diskreter Unterteilung eines Flüssigkeitsfilms in dünne Scheiben
$\bar{\rho}_0, \Delta\rho$	Sollwert und zugelassene intrinsische Fluktuationen für die Dichte in einem Bin bei der Berechnung des Vielteilchenpotentials δU
$\pi_{\alpha}^{\text{max}}$	Peakhöhe in partiellen Dichteprofilen
π_{α}	mittlere Dichte in einem Peak (abgegrenzt durch die lokalen Minima zwischen den Peaks) bei Ausbildung von Dichteoszillationen
$\tilde{\pi}_{\alpha}$	mittlere Dichte im Peakmaximum, d.h. dem Teil des Dichtepicks, in dem $\bar{\rho}_{\alpha}(z) > \bar{\rho}_{\alpha}(z \rightarrow \infty)$

Statische Korrelationsfunktionen im Orts- und Impulsraum

$g_{\alpha\beta}(r)$	partielle radiale Verteilungsfunktion zwischen Flüssigkeitsteilchen der Sorten α und β (isotrope Mittelung)
$g_{\alpha\beta}^{x'z'}(r), g_{\alpha\beta}^p(r)$	partielle radiale Verteilungsfunktion, berechnet in quasi-2-dimensionalen dünnen Schichten
$g_{\alpha\beta}^{x'/z'}(r), g_{\alpha\beta}^z(r)$	partielle radiale Verteilungsfunktion, berechnet entlang einer bestimmten Raumrichtung

$S_{\alpha\beta}(q), S(q)$	partieller und totaler statischer Strukturfaktor zwischen Flüssigkeitsteilchen der Sorten α und β (isotrope Mittelung)
$S_{\alpha\beta}^{x'z'}(q), S_{\alpha\beta}^p(z)$	partieller statischer Strukturfaktor mit $\mathbf{q}$ -Vektoren in der xy -(Film-)Ebene
$S^p(d, q)$	zweidimensionaler statischer Strukturfaktor unter Berücksichtigung von Teilchen in Schichten mit Dicke d .
$S_{\alpha\beta}^{x/y/z}(q)$	partieller Strukturfaktor mit $\mathbf{q}$ -Vektor entlang einer der Achsen

Dynamische Korrelationsfunktionen im Ortsraum

$G(\mathbf{r}, t)$	Van-Hove-Korrelationsfunktion zur Beschreibung von Teilchenkorrelationen im Ortsraum
$G_s(\mathbf{r}, t)$	Selbstanteil der Van-Hove-Korrelationsfunktion
$G_s^{\text{bal}}(\mathbf{r}, t), G_s^{\text{dif}}(\mathbf{r}, t)$	analytische Form der Van-Hove-Korrelationsfunktion im Grenzfall ballistischer bzw. diffusiver Teilchendynamik
$\overline{G}_s(r, t)$	Selbstanteil der Van-Hove-Korrelationsfunktion, gemittelt über alle Teilchen und Orientierungen von $\mathbf{r}$
$\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t)$	ortsabhängige Verallgemeinerung des Selbstanteils der Van-Hove-Korrelationsfunktion in Filmgeometrie für Teilchen mit Position z_0 bei $t=0$. In Filmgeometrie sind alle Richtungen in der Filmebene äquivalent und somit gilt in Zylinderkoordinaten $\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) = \hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$
$\tilde{G}_s(z_0, r, t)$	$\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t)$, gemittelt über alle Orientierungen von $\mathbf{r}$
$\Delta^{2k}(t)$	$2k$ -tes Moment von $G_s(\mathbf{r}, t)$ ($k=1$: Mittleres Verschiebungssquadrat)
$\Delta_z^{2k}(t)$	$2k$ -tes Moment von $G_s(\mathbf{r}, t)$ für Bewegungen entlang der z -Achse
$\Delta_r^{2k}(t), \Delta_t^{2k}(t)$	$2k$ -tes Moment von $G_s(\mathbf{r}, t)$ in dünnen Röhren in radialer bzw. tangentialer Richtung
$\Delta_p^{2k}(t)$	$2k$ -tes Moment von $G_s(\mathbf{r}, t)$ in der Ebene senkrecht zur Röhrenachse bzw. in Filmebene
D, D_α	Selbstdiffusionskonstante für die Bewegung aller Teilchen bzw. Teilchen der Sorte α
$h_s(z, t)$	Selbstanteil der Überlappfunktion in Filmgeometrie für Teilchen mit Position z bei $t=0$

Dynamische Korrelationsfunktionen im Impulsraum

$F(\mathbf{q}, t)$	intermediäre Streufunktion zur Beschreibung von Teilchenkorrelationen im Impulsraum
$F_s(\mathbf{q}, t)$	Selbstanteil (inkohärent) der intermediären Streufunktion
$F_s^z(\mathbf{q}, t), \dots$	Selbstanteil der intermediären Streufunktion mit $\mathbf{q}$ -Vektor in bestimmten Raumrichtungen (vgl. $\Delta_z^{2k}, \dots$)
$F_s(\mathbf{q}, \rho, t)$	ortsabhängige Verallgemeinerung des Selbstanteils der intermediären Streufunktion in Röhrengometrie für Teilchen mit Abstand ρ zur Achse bei $t=0$
$F(\mathbf{q}, z, t)$	ortsabhängige Verallgemeinerung der intermediären Streufunktion in Filmgeometrie für Teilchen mit Position z zur Zeit $t=0$
$F_s(\mathbf{q}, z, t)$	Selbstanteil von $F(\mathbf{q}, z, t)$
$S(q, \omega)$	dynamischer Strukturfaktor
$\chi_s(q, \omega)$	dynamische Suszeptibilität

Relaxationszeiten, gewonnen aus unterschiedlichen Definitionen

τ_α	strukturelle α -Relaxationszeit, bestimmt aus dem Zerfall der über alle Teilchen gemittelten intermediären Streufunktion auf $1/e$
$\tau_q(\rho), \tau_q(z)$	strukturelle Relaxationszeit als Funktion des Abstands ρ vom Zentrum der Röhre bzw. z von der Wand bzw. Zentrum des Films
$\tau_q^y(\rho), \tau_q^y(z)$	allgemeinere Definition der Relaxationszeiten $\tau_q(\rho), \tau_q(z)$ über den Abfall von Streufunktionen auf den Wert y
$\tau_h(z)$	Relaxationszeit der Überlappfunktionen als Funktion des Abstands von der Wand
$\tau_1(z)$	ortsabhängig definierte Relaxationszeit aus einem KWW-Fit
$\tau_2(z)$	ortsabhängig definierte Relaxationszeit durch Integration über die gesamte Korrelationsfunktion
$\tau_{\alpha,1}, \tau_{\alpha,2}$	Relaxationszeit des schnellen und langsamen Prozesses in der Streufunktion für Filme mit rauhen Wänden (bestimmt aus KWW-Fits)
$\tau_0(z), \tau_1(z)$	unterschiedlich definierte Relaxationszeit für die kollektive Größe $F(\mathbf{q}, z, t)$

Funktionen und Parameter zur Beschreibung des Verlaufs von Streufunktionen

f_c	Nichtergodizitätsparameter in der MCT ($\equiv$ Plateauhöhe dynamischer Korrelatoren im Ortsraum)
$R_{\nu}'''(q, \rho, t)$	über Korrelationsfunktionen im Impulsraum definierte Funktion zum Test der Faktorisierungseigenschaft der MCT
ρ_p, z_p	Eindringtiefe von Teilchen in eine raue Wand
$f_q(T), g_q(z)$	Funktionen zur Beschreibung der Faktorisierung der ortsabhängigen Relaxationszeiten für Teilchen in der Nähe rauher Wände
Δ_q	Fitparameter zur empirischen Beschreibung von $g_q(z)$
$A(T), \tau_0$	Fitparameter zur empirischen Beschreibung des Logarithmus ortsabhängiger Relaxationszeiten mit einem exponentiellen Gesetz (raue und glatte Wände)
$a(t), \xi(t), \beta(t)$	zeitabhängige Fitparameter für die Beschreibung der Ortsabhängigkeit von Streufunktionen
$f_\infty(z)$	Plateauwert für den Zerfall von $F(\mathbf{q}, z, t)$ in der Nähe rauher Wände

Statische und dynamische Längenskalen in Flüssigkeiten

$\xi_\rho(T)$	statische Längenskala für den Abfall der Dichtepicks bei Flüssigkeiten zwischen glatten Wänden
$\tilde{z}(T)$	charakteristische Länge für den „Crossover“ von wanddominiertem zu bulkartigem Verhalten in Systemen mit rauhen Wänden
$\xi_0(T)$	dynamische Längenskala aus exponentiellen Fits für den Logarithmus lokaler Relaxationszeiten
$\xi_{\max}(T)$	lokales Maximum von $\xi(t)$
ξ_{cl}	mittlere Größe von Clustern beweglicher Teilchen

Einleitung

Trotz jahrzehntelanger intensiver Studien ist die Charakteristik des Glasübergangs noch immer eine grundlegende Fragestellung in der Physik der kondensierten Materie. Neben der technischen Anwendung von Gläsern aufgrund ihrer vielfältigen Materialeigenschaften (Transparenz, mechanische Stabilität, usw.) interessiert hierbei vor allem der Ursprung und der Mechanismus des Glasübergangs.

Viele Flüssigkeiten zeigen bei Abkühlung unterhalb der Schmelztemperatur keine Kristallisation, sondern einen Übergang in einen ungeordneten *Glaszustand*. In Abkühlexperimenten zeigt sich der *Glasübergang* durch einen Knick in den thermodynamischen Größen wie Volumen und Energie bzw. durch einen entsprechenden Sprung im Ausdehnungskoeffizienten oder in der spezifischen Wärme bei $T = T_g$. Die Glastemperatur T_g hängt hierbei von der Abkühlrate und somit von der Zeitskala des Experiments ab. Der Glaszustand ist charakterisiert durch das Einfrieren der Konfigurationsfreiheitsgrade, d.h. eine effektive Teilchenbewegung findet nur auf extrem großen Zeitskalen statt: das Glas „fließt“. Die Viskositäten steigen in der Nähe des Glasübergangs um viele Dekaden an, die statischen Eigenschaften ändern sich dagegen nur sehr wenig, insbesondere bildet sich im Unterschied zum Kristall keine langreichweitige Ordnung in strukturellen Gläsern aus. Der Glasübergang ist daher als kinetischer Effekt zu verstehen.

Nach wie vor werden unterschiedliche Modelle zur Beschreibung des Glasübergangs diskutiert. Zum einen existieren Modelle, die den Glasübergang als thermodynamischen Phasenübergang (z.B. *Freie Volumen Theorie* [1] oder *Entropietheorie* [2]) beschreiben. Hierbei handelt es sich jedoch um rein phänomenologische Modelle. Andere Modelle basieren auf der kinetischen Theorie von Flüssigkeiten. Prominentester Vertreter einer solchen Theorie ist die 1984 von Bengtzelius, Götze und Sjölander [3] sowie Leutheusser [4] vorgeschlagene *Modenkopplungstheorie*, deren Vorhersagen an vielen unterschiedlichen Glasbildnern experimentell recht gut verifiziert werden konnten [5].

Die Untersuchung der Dynamik einer Flüssigkeit und insbesondere des Glasübergangs in eingeschränkten Geometrien ist sowohl von fundamentalen als auch anwendungsbezogenen Gesichtspunkten her eine wichtige und interessante Aufgabenstellung. Zum einen sind in der Natur Flüssigkeiten (insbesondere Wasser) in Kapillaren und porösen Materialien mit kleinen Kanälen allgegenwärtig (z.B. Pflanzen, poröses Gestein), zum anderen ist die industrielle Bedeutung dünner Filme in Form von Beschichtungen immens [6]. Insbesondere die Verwendung dünner Polymerfilme, eines typischen Glasbildners, zur Isolierung elektronischer Bauteile ist hier zu nennen. Da diese immer dünner hergestellt werden müssen, stellt sich natürlich die Frage, inwieweit sich die Eigenschaften des Materials bei Verringerung der Filmdicke ändern werden.

Neben diesen technischen Fragestellungen besteht jedoch auch große Hoffnung, durch die Untersuchung des Glasübergangs in eingeschränkten Geometrien das grundlegende Verständnis des Glasübergangs im Bulk zu erhöhen. Insbesondere sollte sich die Frage beantworten lassen, in-

wieweit der Glasübergang mit wachsenden Längenskalen im System verknüpft ist. Während in strukturellen Gläsern im Unterschied zu Spingläsern [7] bisher keine Anzeichen für die Existenz einer langreichweitigen Ordnung gefunden wurden, gibt es deutliche Anzeichen für die Existenz wachsender dynamischer Längenskalen. Bereits 1965 haben Adam und Gibbs [8] die Phänomenologie des Glasübergangs mit einer kollektiven Umordnung der Flüssigkeit beschrieben. Die Bewegung einzelner Flüssigkeitsteilchen erfolgt demnach in der Nähe des Glasübergangs nicht mehr unabhängig, sondern eng miteinander verknüpft. Auf diese Weise entstehen Bereiche, innerhalb derer die Bewegung kooperativ erfolgt (*Cooperatively Rearranging Regions*, CRR's [8, 9]), d.h. auf der typischen Längenskala ξ der Ausdehnung der CRR's sind Teilchenbewegungen miteinander korreliert. Mit sinkender Temperatur und erhöhter Viskosität der Flüssigkeit kann man annehmen, daß diese Bereiche größer werden. Es existiert somit eine wachsende Längenskala $\xi(T)$, die einen rein dynamischen Ursprungs hat.

Ein Spezialfall solcher CRR's ist die Existenz von *dynamischen Heterogenitäten*, d.h. lokalisierten Bereichen innerhalb der Flüssigkeit, in denen die Bewegung deutlich schneller oder langsamer als in anderen ist. Sowohl in Experimenten an Kolloiden [10, 11] als auch in Computersimulationen [12, 13] konnten solche Bereiche nicht nur identifiziert, sondern auch deren Wachstum mit sinkender Temperatur gezeigt werden. Aus der Ausbildung solcher Cluster kann man schließen, daß die Bewegung dieser Teilchen in einem kollektiven Mechanismus (z.B. „stringlike motion“ [12]) erfolgt. Über die explizite Temperaturabhängigkeit der Größe der CRR's und insbesondere das Verhalten am Glasübergang konnten jedoch noch keine gesicherten Aussagen gemacht werden.

Ein ganz anderer Zugang zur Identifizierung kooperativer Längenskalen, sowohl im Experiment als auch in Simulationen, ist die Untersuchung geometrisch eingeschränkter Systeme. Existieren nämlich solche Längenskalen, so muß sich die Dynamik des Systems zwangsläufig ändern, sobald die Systemgröße kleiner wird als die der CRR's. Ob es hierbei zu einer kompletten Veränderung der Relaxationsdynamik in der Flüssigkeit kommen wird, oder ob es sich nur um eine „Reskalierung“ der typischen Zeitskalen handelt, ist eine zentrale Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit beantwortet werden soll.

Eine Vielzahl an Experimenten ist in den letzten Jahren durchgeführt worden, um eben diese Frage zu beantworten, begleitet von Computersimulationen und theoretischen Modellen (siehe z.B. Konferenz-Proceedings der MRS-Meetings *Dynamics in Small Confining Systems I - V* (1989-2001) [14–18] oder *International Workshop on Dynamics in Confinement* (Grenoble, 2000) [19]). Die untersuchten Systeme sind hierbei zum einen einfache organische Flüssigkeiten (z.B. Salol, Glycol, Ortho-terphenyl) in porösen Materialien wie Vycor-Glas, Sol-Gel-Gläsern oder Zeolithen. Die typischen Porengrößen reichen hierbei von 100nm bis hinunter zu wenigen Nanometern in kontrollierten porösen Gläsern oder sogar in den Ångström-Bereich für Zeolithe [20]. Andererseits existiert ein breites Spektrum an Experimenten an Polymerfilmen, sowohl zwischen zwei Wänden, als auch auf einem Substrat oder freistehend.

Die Variation der verwendeten experimentellen Methoden sind hierbei extrem vielfältig. Angefangen von der Messung thermodynamischer Größen wie der spezifischen Wärme mit kalorimetrischen „Dynamical Scanning Calorimetry“ (DSC) Messungen (z.B. [21–24]), der Bestimmung von Filmdicken bzw. thermischer Ausdehnungskoeffizienten mit Ellipsometrie [25], Brillouin-Lichtstreuung [26], Neutronen- [27] bzw. Röntgen-Reflektivität [28], über die Aufnahme von Relaxationsspektren durch insbesondere dielektrische Spektroskopie [29–32], aber auch durch Einbringen fluoreszierender Moleküle (*Solvation Dynamics*) [33], Neutronenstreuung [34, 35]

oder NMR [36], bis hin zur Messung der Diffusion durch Raleigh-Streuung [37] oder Massenspektroskopie [38]. Ein Grundproblem bei der Analyse der experimentellen Daten liegt darin, daß es sich um Mittelwerte über alle Flüssigkeitsteilchen im porösen Material handelt. Da die exakte Geometrie der beschränkten Poren jedoch meist nur unzureichend bekannt ist¹, erhält man so die Überlagerung verschiedener Relaxationsprozesse in Poren mit (zumindest leicht) unterschiedlichen Eigenschaften.

Dies ist sicherlich einer der Gründe, warum das Spektrum der direkten oder indirekten Ergebnisse aus den diversen Experimenten einen ähnlich großen Bereich überdeckt wie die Variation der verwendeten Meßmethoden (zur Übersicht, siehe z.B. [39]). Abhängig von der verwendeten Geometrie, Flüssigkeit und Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit oder auch nur von der experimentellen Methode finden die Autoren in den meisten Fällen eine Beschleunigung der Dynamik und somit eine Erniedrigung der experimentellen Glastemperatur T_g [21, 25, 26, 30–34, 40]. Andere Experimente dagegen geben keinerlei Hinweise auf eine Veränderung der Dynamik [41]. Wieder andere zeigen dagegen sogar eine Verlangsamung der Dynamik und somit ein Ansteigen von T_g [28, 29, 38, 42].

Die Verlangsamung der Dynamik wird in fast allen Fällen der starken attraktiven Wechselwirkung mit der Wand zugeschrieben [28, 29, 42], insbesondere in Fällen, in denen sich aus den Relaxationsspektren ein zweiter extrem verlangsamter Prozeß extrahieren läßt [31, 33, 34, 41, 43, 44]. In diesem Fall geht man davon aus, daß sich an den Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Porenoberfläche bzw. Substrat eine Schicht unbeweglicher Teilchen anlagert, die z.B. durch Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden sind.

Die Abhängigkeit der Glastemperatur T_g vom Grad des Confinements und der Wechselwirkung mit der Oberfläche wird häufig im Rahmen eines 2- oder 3-Schicht-Modells gedeutet, insbesondere bei Messungen an Polymerfilmen [45, 46]. Die Untersuchung von Polymeren auf Substraten und als freistehende Filme, bei unterschiedlichen Filmdicken, Oberflächen und Molekulargewichten M_w der Polymere durch Keddie, Forrest, Dutcher und Mitarbeiter stellt sicherlich die systematischste Untersuchung von Flüssigkeiten im Confinement dar [25, 26, 46–48]. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten in porösen Materialien besteht bei Polymerfilmen nicht das Problem einer nur bedingten Kenntnis der exakten Geometrie und insbesondere der Größenverteilung der Poren oder deren Füllungsgrad. Und auch die Fragen, ob bei Abkühlexperimenten durch mögliche Isolierung einzelner Kanäle nicht-negative Drücke auftauchen können [49] und ob man bei konstantem Druck oder Volumen arbeitet [43, 49], stellen sich dort nicht. Bei freistehenden Filmen treten zudem keine Oberflächeneffekte in Anwesenheit einer Wand auf, wodurch man sich eventuell auf „reine“ Confinement-Effekte konzentrieren kann. Im Unterschied zu einfachen Flüssigkeiten muß man im Falle von Polymerfilmen jedoch zusätzlich Ketten-Confinement-Effekte² in Betracht ziehen. Diese treten jedoch nur bei sehr kleinen Filmdicken bzw. großen Molekulargewichten auf und können von anderen Effekten aufgrund eines unterschiedlichen qualitativen Verhaltens gut getrennt werden [48].

Die in Abwesenheit von Ketten-Confinement-Effekten verbleibenden Confinementeffekte führen Forrest *et al.* [46] allein auf die Beschaffenheit der Grenzflächen des Films zurück, und sie sind so in der Lage, in einem 3-Lagen-Modell die Abhängigkeit der Glastemperatur von Filmdicke

¹In der Regel werden diese charakterisiert durch die Angabe einer Größenverteilung der Porendurchmesser.

²Ist die Ausdehnung des Films kleiner als der typische Gyrationradius einer Kette, so ändert sich die Form des Polymers, welches sich nicht mehr frei entfalten kann. Dieser Effekt wächst natürlich bei Erhöhung des Molekulargewichts M_w (und somit des Gyrationradius) an.

und Oberfläche aller von ihnen untersuchten Filme zufriedenstellend zu beschreiben, insbesondere eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Glasatemperatur. Hierbei wird ein Polymerfilm schematisch repräsentiert durch eine flüssigkeitsartige Schicht in der Nähe freier Oberflächen, in der die Beweglichkeit der Polymere deutlich erhöht ist, einer nahezu festen Schicht an der Grenzfläche zum Substrat, die nicht strukturell relaxiert, und einer Schicht mit Bulkeigenschaften im Zentrum des Films. Die Abhängigkeit der Glasatemperatur von der Filmdicke ergibt sich aus der Annahme unterschiedlicher „intrinsischer“ Glasatemperaturen in jeder Schicht und einem Anwachsen der Dicke der beweglichen Schicht mit sinkender Temperatur (wachsende dynamische Längenskala). Die erste Annahme von unterschiedlichen Glasatemperaturen dient hierbei jedoch eher einer Quantifizierung der Dynamik in der jeweiligen Schicht, und bedeutet nicht, daß in einem solchen Film drei gegeneinander abgegrenzte Glasübergänge existieren [46]. Sobald zwischen den Schichten ein Teilchenaustausch möglich ist (wovon auszugehen ist), kann dies nicht mehr der Fall sein, da im Grenzfall großer Zeiten alle Teilchen den gesamten Film durchwandern und somit das gleiche dynamische Verhalten zeigen sollten. Somit kann die Glasatemperatur nicht vom Abstand zur Grenzfläche abhängen, die Verlangsamung muß kollektiv erfolgen, was auch im Rahmen von Computersimulationen [50, 51] beobachtet wurde.

Die Situation ist weit weniger übersichtlich und nur unzureichend verstanden im Falle von einfachen Flüssigkeiten in porösen Materialien [52]. Häufig zeigt sich in experimentellen Daten die Überlagerung von zwei Prozessen mit stark unterschiedlichen Relaxationszeiten. Der langsame Prozeß wird in der Regel mit der Existenz einer unbeweglichen Schicht an der Oberfläche erklärt. Diese Annahme ist bei starken chemischen Bindungen zwischen Substrat und Flüssigkeit sicherlich gerechtfertigt. Unsere Simulationen werden jedoch zeigen, daß man mit einer solchen Interpretation grundsätzlich vorsichtig sein muß.

Der langsame Relaxationsprozeß kann eliminiert werden, indem man die Oberflächen modifiziert (z.B. silanisiert [36]). In diesem Fall wird bis auf wenige Ausnahmen [22, 41] ausschließlich eine Beschleunigung der Dynamik der Flüssigkeit in den Poren gefunden. Die Relaxationsspektren zeigen zudem systematisch eine Verbreiterung des α -Peaks der strukturellen Relaxation (z.B. [22, 30, 40]). Die Verbreiterung könnte durch eine veränderte Relaxationsdynamik im Confinement verursacht werden. Wahrscheinlicher ist jedoch eine breite Verteilung von Relaxationszeiten im System [22]. Ursache hierfür könnte eine starke Heterogenität in der lokalen Dynamik (als Funktion des Abstands zur Wand) sein.

Obwohl die Mehrheit der Messungen in porösen Materialien auf eine Beschleunigung der Dynamik und somit Erniedrigung der Glasatemperatur hindeutet, ist der zugrundeliegende Mechanismus dennoch unklar. Die Beschreibung mit einem 2- bzw. 3-Schicht-Modell, das konzeptionell ähnlich dem Modell ist, welches bei Polymerfilmen angewendet wird (siehe oben, [46]), ist auch in Poren möglich, allerdings finden zum Beispiel Gorbatschow *et al.* [53] kein Wachstum der Dicke der flüssigkeitsartigen Schicht in der Nähe der glatten Wand, im Gegensatz zu den Resultaten für Polymerfilme in Referenz [46]. Ein weiterer Effekt, den man bei der Interpretation der Daten nicht außer acht lassen sollte, ist die Frage der Teilchendichte der Flüssigkeit. Selbst wenn aufgrund sorgfältiger Präparation die Dichte in den Poren der im Bulk entspricht, kann die Ausbildung von lokalen Dichteprofilen eine entscheidende Rolle für die unterschiedliche Dynamik spielen, die sehr empfindlich auf Dichteänderungen reagiert.

Von theoretischer Seite ist es bisher noch nicht gelungen, das Verhalten von Flüssigkeiten in geometrischer Beschränkung zufriedenstellend zu beschreiben. Die vorgeschlagenen Modelle, die häufig eng einhergehen mit der Beschreibung von kooperativen Bewegungen, reichen dabei

von einfachen entropischen Betrachtungen [8] über Kopplungsmodelle [54–56] bis hin zu einem „Sliding Model“ für Polymere [57].

In der grundlegenden Frage, ob räumliches Confinement zu einer beschleunigten oder verlangsamten Bewegung innerhalb der Flüssigkeit führt, zeigen schon einfache, anschauliche Argumente, daß bei entsprechender Interpretation beide Fälle möglich sind. Unter der Annahme, daß der Glasübergang eine Konsequenz der Tatsache ist, daß sich mit sinkender Temperatur immer größere Bereiche (CRR's) kooperativ umordnen müssen, und daher die Relaxationszeiten divergieren, sollte eine räumliche Beschränkung eine obere Grenze für die kooperative Längenskala $\xi(T)$ setzen, die CRR's werden nicht mehr so groß und die Dynamik ist beschleunigt. Andererseits könnte man argumentieren, daß, sobald $\xi(T)$ die Systemgröße erreicht, das System komplett einfriert, und das bei höheren Temperaturen als im Bulk.

Im Rahmen von Experimenten sind solche konzeptionellen Fragen wenn überhaupt nur indirekt zu beantworten. Im Rahmen von Computersimulationen dagegen sind wir in der Lage, jede beliebige dynamische Größe im System zu berechnen, um so aufgrund der mikroskopischen Dynamik der Flüssigkeit Rückschlüsse auf den Einfluß des Confinements ziehen zu können. Im Gegensatz zu Bulksimulationen muß man in diesem Fall nicht einmal mögliche Finite-Size-Effekte beachten. Stattdessen will man genau diese untersuchen und betrachtet daher ohnehin sehr kleine Systeme.

Sowohl einfache Flüssigkeiten als auch Polymersysteme wurden in den letzten Jahren im Rahmen von Computersimulationen für beschränkte Systemgeometrien untersucht [50, 51, 58–82], wobei jedoch insbesondere die Fragestellungen im Fall einfacher Flüssigkeiten bei den vorliegenden Studien häufig andere waren, z.B. kapillare Kondensation [68] oder statische und dynamische Eigenschaften der Flüssigkeiten in Filmgeometrie bei Temperaturen weit oberhalb des Glasübergangs, die von Schoen *et al.* systematisch untersucht wurden [69–73].

Bis auf wenige Ausnahmen [67, 74] zeigt hierbei das lokale Dichteprofil der Flüssigkeit eine starke Veränderung im Vergleich zum konstanten Wert im Bulk. In der Nähe einer Grenzfläche bildet sich in jedem Fall ein Dichteprofil aus, welches je nach betrachteter Flüssigkeit und Wechselwirkung mit der Wand mehr oder weniger stark ausgeprägt ist. Insbesondere für isotrope Flüssigkeiten an glatten Wänden zeigen sich besonders bei niedrigen Temperaturen extreme Dichteoszillationen [51, 61, 78], deren Amplituden exponentiell abfallen. Hierbei taucht eine statische Korrelationslänge (des exponentiellen Abfalls) auf, die mit sinkender Temperatur ansteigt [78]. Für komplexere Flüssigkeiten, insbesondere Polymere [50, 66, 75, 80], und freie Oberflächen [82] sind diese Oszillationen zwar deutlich geringer, dürfen aber insbesondere in der Nähe des Glasübergangs nicht außer acht gelassen werden. Im Fall von Wänden mit einer Rauigkeit auf der atomistischen Skala sind sie ebenfalls weniger stark ausgeprägt [63, 64].

Diese strukturelle Veränderung führt zwangsläufig zu einer Anisotropie in der Dynamik [50], die nun vom Abstand zur Grenzfläche abhängt. Aufgrund der erhöhten lokalen Dichte sollte sich die Dynamik zunächst einmal verlangsamen. Während man in der Simulation diesen Effekt zumindest identifizieren und gegebenenfalls auch extrahieren kann, um reine Confinementeffekte zu studieren, die nicht aufgrund struktureller Veränderungen zustande kommen, sollte man sich bewußt sein, daß diese Dichteeffekte auch bei der Interpretation der experimentellen Resultate eine entscheidende Rolle spielen können, dort jedoch eine lokale Dichte nur schwer meßbar ist.

In den vorliegenden Untersuchungen der Dynamik von Flüssigkeiten bei Annäherung an den Glasübergang, wurden noch keine Versuche unternommen, diesen Effekt explizit herauszuarbeiten. Die Resultate deuten jedoch darauf hin, daß neben der Verlangsamung durch die erhöhte

Dichte ein zusätzlicher Effekt in geometrischen Einschränkungen durch glatte Wände existiert, der die Dynamik beschleunigt. Ähnlich der Interpretation der Experimente an Polymerfilmen [79] kann man auch hier die erhöhte Mobilität durch die leichtere Beweglichkeit der Teilchen in Anwesenheit einer glatten Wand aufgrund der verminderten Reibung und ähnlicher Effekte erklären. Aufgrund dieser beiden gegenläufigen Effekte kann es je nach Ausprägung des Dichteeffekts insgesamt sowohl zu einer Verlangsamung (bei einfachen Flüssigkeiten mit ausgeprägtem Dichteprofil) [51, 61] als auch zu einer Beschleunigung [58, 81] kommen. Bei freistehenden Filmen ohne ausgeprägtes Dichteprofil findet man dementsprechend immer eine schnellere Dynamik [67, 74]. Die Simulationen von Wasser [62] bzw. Polymeren [66] in Anwesenheit einer rauhen Wand bestätigen die experimentellen Befunde bezüglich einer unbeweglichen Schicht an der Wand, wobei die Dynamik im Innern bulkartig ist.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, etwas mehr Licht in das doch recht große Dunkel [52] der Theorie der Flüssigkeiten in eingeschränkten Geometrien zu bringen. Mit Ausnahme des ersten Kapitels sind wir vor allem daran interessiert, unsere Modellsysteme so zu wählen, daß die Effekte der Dichteoszillationen minimiert werden, um so den „reinen“ Einfluß des Confinements auf die Dynamik der Flüssigkeit untersuchen zu können. Um mögliche Unterschiede zwischen 1-dimensionaler (Filmgeometrie) und 2-dimensionaler (Zylindergeometrie) Einschränkung herauszuarbeiten, betrachten wir sowohl dünne Filme als auch Poren unterschiedlicher Größe. Da der Einfluß der Wechselwirkung mit der Oberfläche eine große Rolle spielt [58, 61, 70], wollen wir auch die Art der Wechselwirkung variieren. Natürlich sind die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Flüssigkeit sehr vielfältig, insbesondere bei realistischen Systemen.

Um möglichst fundamentale Eigenschaften studieren zu können, wählen wir eine Flüssigkeit aus isotropen Teilchen mit einer einfachen Lennard-Jones-Wechselwirkung. Die Wechselwirkung mit der Wand besitzt einen ähnlichen Charakter, wobei wir sowohl mikroskopische raue als auch glatte Oberflächen betrachten werden. Innerhalb dieses Modells sind natürlich wichtige Effekte wie die Relaxation rotatorischer Freiheitsgrade, wie sie z.B. die Dielektrik mißt, und starke Bindungen an die Oberfläche durch z.B. Wasserstoffbrücken in gewissen organischen Flüssigkeiten nicht enthalten. Die Vergleichbarkeit mit Polymersystemen ist ebenso nur bedingt möglich, da dort zusätzlich die Konnektivität von Teilchen innerhalb einer Kette eine Rolle spielt und die Dynamik von komplexerer Natur ist.

In der vorliegenden Arbeit werden wir zunächst kurz die Phänomenologie des Glasübergangs im Bulk, insbesondere im Kontext der Modenkopplungstheorie, diskutieren, um damit später die Dynamik im Confinement direkt vergleichen zu können. Als zentrale Größe taucht hierbei der Zerfall von Dichtefluktuationen, charakterisiert durch intermediäre Streufunktionen, auf.

Es folgt eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Simulationsmethode und der Modelle für Flüssigkeit und Wände. Bei den untersuchten Systemen beginnen wir mit einer Zylindergeometrie mit glatten Wänden. Hierbei wird sich ein extremer Dichteeffekt und somit eine starke Veränderung in der Struktur der Flüssigkeit zeigen, die schließlich auch maßgeblich die Dynamik beeinflusst.

In der Folge betrachten wir daher nur noch Systeme, die speziell so konstruiert wurden, daß Dichteoszillationen fast nicht auftreten. Im Fall rauher Wände geschieht dies dadurch, daß die Wand durch eine eingefrorene, amorphe Konfiguration derselben Flüssigkeit repräsentiert wird. Dadurch sind die statischen Eigenschaften von Wand und Flüssigkeit identisch, und es bilden sich keinerlei Dichteschwankungen aus. Für glatte Wände modifizieren wir das Gesamtpotential

für das System derart, daß Dichteoszillationen aktiv unterdrückt werden.

Bei der Untersuchung der beiden beschriebenen Modelle betrachten wir sowohl Filme als auch Röhren. Zunächst berechnen wir statische Größen, um zu kontrollieren, inwieweit die Struktur der Flüssigkeit tatsächlich derjenigen im Bulk entspricht. Daraufhin starten wir detaillierte Analysen der dynamischen Eigenschaften. Der zentrale Punkt wird hierbei die Abhängigkeit der Relaxationsdynamik vom Abstand zur Wand sein, die sehr stark ausgeprägt ist. In Ermangelung einer Theorie, die es in zufriedenstellendem Maße erlaubt, die Dynamik von Flüssigkeiten im Confinement zu beschreiben, sind wir daran interessiert, zunächst einmal die dynamischen Eigenschaften möglichst gut zu charakterisieren, wobei wir an verschiedenen Stellen eine Beschreibung mit empirisch gefundenen Gesetzen vorschlagen werden.

Die Untersuchung von Filmen und Röhren mit unterschiedlicher Dicke bzw. Durchmesser zeigt, daß die meisten lokalen Effekte nur vom Abstand eines Teilchens zur Wand abhängen. Daher werden wir im letzten Kapitel die Ortsabhängigkeit der Dynamik an Grenzflächen detailliert untersuchen, wobei wir den Einfluß rauher und glatter Wände direkt gegenüberstellen werden. Am Ende wird der Versuch stehen, die Simulationsergebnisse auf die Interpretation experimenteller Daten anzuwenden, um hierdurch eine Hilfestellung zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse zu geben.

Kapitel 1

Unterkühlte Flüssigkeiten und Glasübergang im Bulk

Bevor wir den Einfluß einer räumlichen Beschränkung auf den Glasübergang einer Flüssigkeit studieren, soll an dieser Stelle zunächst einmal ein kurzer Überblick über die Phänomenologie des Glasübergangs gegeben werden. Zum einen werden wir kurz den Glasübergang im thermodynamischen Sinn betrachten, wo sich abhängig von der Abkühlrate ein Sprung in thermodynamischen Antwortkoeffizienten wie der spezifischen Wärme zeigt. Der kinetische Aspekt des Glasübergangs wird betont wenn man sich dynamische Korrelationsfunktionen in der Flüssigkeit und daraus abgeleitete Transportgrößen wie Viskositäten und Diffusionskonstanten anschaut, deren typische Zeitskalen bei Annäherung an die Glastemperatur extrem ansteigen. Die *Modenkopplungstheorie* (MCT) liefert eine Beschreibung der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten jenseits der vibratorischen Bewegung, und viele ihrer Vorhersagen sind anhand von experimentellen Daten und Computersimulationen verifiziert worden.

1.1 Phänomenologie des Glasübergangs

Verantwortlich für den Übergang einer unterkühlten Flüssigkeit in den Glaszustand ist das Einfrieren der strukturellen Freiheitsgrade. Die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung wird hierbei verhindert, sei es durch die intrinsische Wechselwirkung, die z.B. aufgrund inkompatibler Bindungslängen keine Kristallisation zuläßt, oder aber durch das schnelle Abkühlen. Bei Annäherung an den Glasübergang steigen die Relaxationszeiten für strukturelle Änderungen im System dramatisch an. Dementsprechend vergrößert sich die *Scherviskosität* η einer Flüssigkeit um viele Dekaden. Definiert man *eine* Glastemperatur T_g^η als diejenige, bei der η den Wert 10^{13} Poise annimmt, so wird dieses Verhalten in einem sogenannten *Angell-Plot*, logarithmisch aufgetragen gegen die mit T_g^η normierte inverse Temperatur, sehr deutlich. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Kurven in Abbildung 1.1 oberhalb der Glastemperatur läßt sich zudem eine Klassifizierung glasbildender Materialien in fragile und starke Glasbildner vornehmen [83]. *Fragile Glasbildner* zeigen schon für $T > 2 \cdot T_g^\eta$ weitgehend das Verhalten einer normalen Flüssigkeit, erst im Bereich des Glasübergangs steigt die Viskosität enorm an. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich, zunächst einmal rein phänomenologisch, gut mit einem *Vogel-Fulcher-Tammann-*

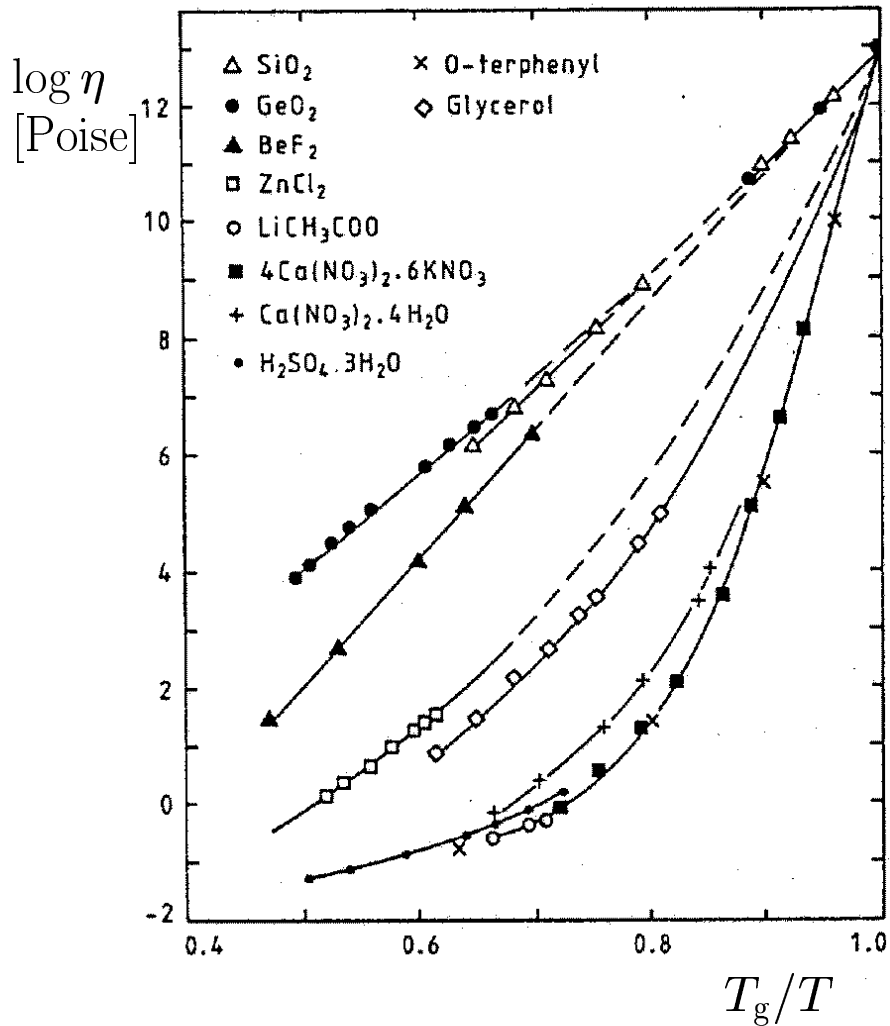


Abbildung 1.1: Scherviskosität η verschiedener Glasbildner.

Gesetz [84–86] der Form

$$\eta(T) = A \exp \left[\frac{B}{k_B(T - T_{VF})} \right], \quad B > 0, \quad (1.1)$$

beschreiben, welches sich z.B. aus auf Entropiebetrachtungen beruhenden Theorien [2] motivieren läßt.

Starke Glasbildner zeichnen sich dadurch aus, daß sie auch weit oberhalb der Glastemperatur durch große Viskositäten ausgezeichnet sind. In diesem Fall gehorcht die Viskosität über einen gewissen Bereich (typischerweise $0.5 < T_g^\eta/T < 1$) einem Arrheniusgesetz,

$$\eta(T) = \eta_0 \exp \left[\frac{E_A}{k_B T} \right], \quad E_A > 0, \quad (1.2)$$

das in halblogarithmischer Auftragung gegen $1/T$ (Arrheniusplot) eine Gerade liefert (obere Kurven in Abb. 1.1). Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß es sich bei den Prozessen, die für die Viskosität oder andere Transportgrößen relevant sind, um aktivierte Prozesse mit einer Aktivierungsenergie E_A handelt. Ein elementarer Prozeß wird dann durch einen sprunghaften

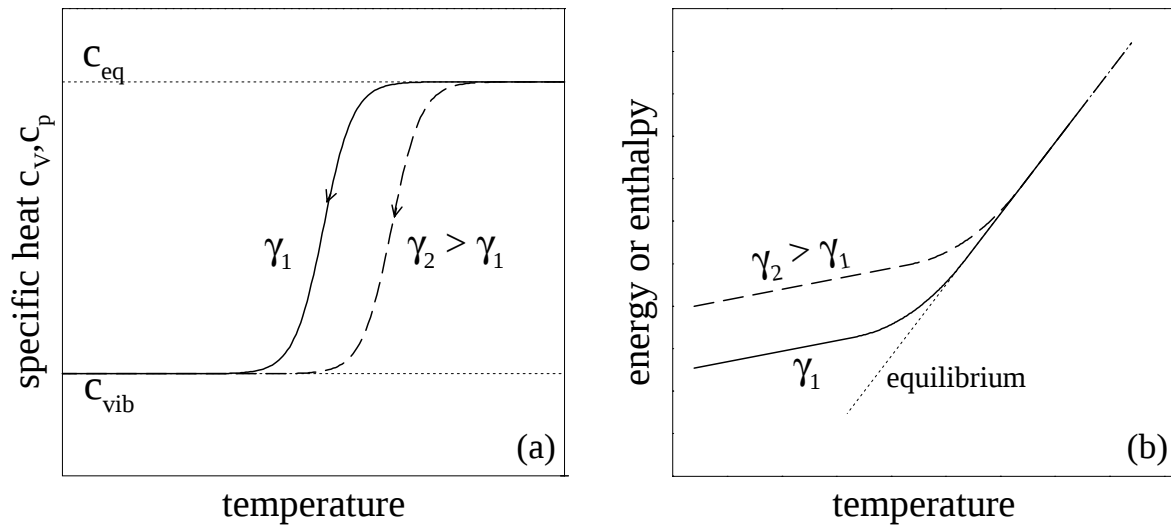


Abbildung 1.2: Schematische Temperaturabhängigkeit (a) der spezifischen Wärme und (b) der inneren Energie bzw. Enthalpie bei verschiedenen Abkühlraten γ ($T(t) = T_0 - \gamma t$).

Übergang von einem lokalen Minimum in der Potentiallandschaft in ein anderes („Hüpfprozeß“) erklärt, wobei eine Barriere von E_A überwunden werden muß.

Die Festlegung der Glas temperatur aufgrund eines festgesetzten Wertes für die Viskosität unterliegt natürlich einer gewissen Willkür und ist in keinsten Weise bedeutet nicht eine abrupte Änderung in der Dynamik des Systems bei T_g^η .

Definiert man den Glaszustand als einen festen Zustand ohne langreichweitige Ordnung, so ist die Glas temperatur gerade diejenige, bei der die Dynamik einfriert. Der Nachteil dieser Definition ist jedoch, daß ihr Wert entscheidend vom Herstellungsprozeß des Glases, d.h. typischerweise der Abkühlrate, bestimmt wird. Bei Temperaturen weit oberhalb des Glasübergangs erfolgt die strukturelle Relaxation so schnell, daß sich das System auch während eines Abkühl experiments immer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Mit sinkender Temperatur und somit ansteigenden Relaxationszeiten fällt das System bei einer gewissen Temperatur aus dem Gleichgewicht, da die strukturellen Freiheitsgrade nicht mehr schnell genug relaxieren. Ein komplettes Einfrieren der Dynamik bei weiterer Abkühlung führt schließlich zum Übergang in den Glaszustand, wobei das System auch dort in gewissem Maße eine strukturelle Relaxation zeigt, jedoch auf sehr großen Zeitskalen (Alterungseffekte). In kalorimetrischen Messungen zeigt sich das Einfrieren der strukturellen Freiheitsgrade in einem Sprung in der spezifischen Wärme bei der *kalorimetrischen Glas temperatur* (Abb.1.2a) von ihrem Gleichgewichtswert c_{eq} in der Flüssigkeit auf den vibratorischen Anteil c_{vib} . Die kalorimetrische Glas temperatur liegt natürlich umso höher je schneller abgekühlt wird, d.h. je kürzer die Zeitskala des Experiments ist. Der Abfall der spezifischen Wärme entspricht wegen

$$c_v(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad \text{bzw.} \quad c_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.3)$$

gerade einem Abknicken der Energie bzw. Enthalpie des Systems von der Gleichgewichtskurve (Abb.1.2b). Das gleiche Verhalten zeigt sich bei der Temperaturabhängigkeit des Volumens (Knick) bzw. des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Sprung).

Im Rahmen dieser Arbeit wollen wir uns jedoch nicht mit dem abkühlratenabhängigen Einfrieren der Dynamik befassen, sondern die explizite Dynamik einer Flüssigkeit im thermodynamischen

Gleichgewicht bei Annäherung an den Glasübergang betrachten. Im Rahmen von Computersimulationen ist es natürlich sehr leicht, jede Art von dynamischen Größen zu analysieren, während man im Experiment in der Regel auf einige wenige, wie dynamische Strukturfaktoren (siehe unten), beschränkt ist.

1.2 Dynamik von Flüssigkeiten

Viele dynamische Eigenschaften eines N -Teilchen-Systems können durch zeitabhängige Zweipunkt-Korrelationsfunktionen der Form

$$C_{XY}(t) = \langle X^*(t) \cdot Y(0) \rangle \quad (1.4)$$

charakterisiert werden. Hierbei bezeichnet $\langle \cdot \rangle$ die thermodynamische Mittelung über die Observablen $X(t)$ und $Y(t)$, die durch die Teilchenpositionen $\mathbf{r}^N(t)$ und Geschwindigkeiten $\mathbf{v}^N(t)$ gegeben sind. Bei komplexwertigen Variablen garantiert die Verwendung der komplexkonjugierten Größe $X^*(t)$, daß eine *Autokorrelationsfunktion* $C_{XX}(t)$ für $t=0$ reellwertig ist.

Damit dynamische Korrelationsfunktionen für große Zeiten auf Null zerfallen, wählt man in der Regel Observablen mit Mittelwert $\langle X \rangle = 0$ ¹. Für große Zeitabstände sind in einer Flüssigkeit nahezu alle Größen nicht mehr miteinander korreliert, für die Korrelationsfunktion gilt dann $C_{XY}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle X^*(t) \rangle \langle Y(0) \rangle = 0$. Ein typisches Beispiel hierfür ist die zeitliche Entwicklung der *Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion*

$$C_{\mathbf{v}\mathbf{v}}(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle. \quad (1.5)$$

Für $t=0$ nimmt diese den Wert der mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit an, für große Zeiten dagegen ist die Geschwindigkeit $\langle \mathbf{v}_j(t) \rangle$ vollkommen unkorreliert zur Anfangsgeschwindigkeit $\langle \mathbf{v}_j(0) \rangle$, und $C_{\mathbf{v}\mathbf{v}}(t)$ strebt gegen Null.

Im Folgenden wollen wir uns auf zeitabhängige Korrelationsfunktionen konzentrieren, die nur von den Teilchenkoordinaten $\mathbf{r}^N(t)$ abhängen, um anhand dieser die strukturelle Relaxation in der Flüssigkeit zu untersuchen. Ausgangspunkt ist die lokale Dichte $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$, die man unter Verwendung der Teilchenkoordinaten als

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)), \quad (1.6)$$

schreiben kann.

Die sogenannte *Van-Hove-Korrelationsfunktion* $G(\mathbf{r}, t)$ entspricht der Autokorrelationsfunktion von $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t)$ und somit

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{N} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) \hat{\rho}(0, 0) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(0)]) \right\rangle. \end{aligned} \quad (1.7)$$

¹Anderenfalls zieht man den Mittelwert ab und betrachtet die Observable $X - \langle X \rangle$.

Diese korreliert die lokale Teilchendichte am Ort $\mathbf{r}$ zur Zeit t mit ihrem Startwert, $\hat{\rho}(0, 0)$. Im Bulk liegt natürlich ein isotropes Verhalten vor und $G(\mathbf{r}, t)$ hängt daher nur vom Betrag r des Vektors ab. Da wir jedoch eine Erweiterung auf nicht-isotrope Systeme in geometrischem Confinement anstreben, wollen wir die Größe verallgemeinert als Funktion des Vektors $\mathbf{r}$ schreiben. Die kollektive Größe $G(\mathbf{r}, t)$ läßt sich trivial zerlegen in einen (1-Teilchen-)Selbstanteil

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]) \right\rangle \quad (1.8)$$

und die Differenz (Distinctanteil) $G_d(\mathbf{r}, t) = G(\mathbf{r}, t) - G_s(\mathbf{r}, t)$. Anschaulich beschreibt $G_s(\mathbf{r}, t)$ gerade die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen innerhalb der Zeit t um den Vektor $\mathbf{r}$ bewegt hat. Im (isotropen) Bulk ist somit $4\pi r^2 G_s(\mathbf{r}, t)$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eine Strecke r zurückgelegt hat. Aus dieser Verteilung berechnen sich die geraden Momente Δ^{2k} in Raumdimension d über

$$\Delta^{2k}(t) = \left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^{2k} \right\rangle \int [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^{2k} G_s(t) d^d \mathbf{r}, \quad (1.9)$$

für $k = 1$ erhalten wir gerade das mittlere Verschiebungsquadrat. Die ungeraden Momente $\Delta^{2k+1}(t)$ verschwinden natürlich aus Symmetriebetrachtungen.

Bevor wir weitere aus der Van-Hove-Korrelationsfunktion abgeleitete Größen untersuchen, wollen wir die Zeit- und Ortsabhängigkeit des Selbstanteils in zwei Grenzfällen genauer betrachten. Für extrem kurze Zeiten kann man annehmen, daß sich die Teilchen in einer Flüssigkeit unbeeinflusst voneinander bewegen. Die Wechselwirkung mit anderen Teilchen wird noch nicht „gespürt“, und die Teilchen „fliegen“ ballistisch gemäß

$$\mathbf{r}_j(t) = \mathbf{r}_j(0) + \mathbf{v}_j(0) \cdot t, \quad j = 1, \dots, N. \quad (1.10)$$

Die Anfangsgeschwindigkeiten $\mathbf{v}_j(0)$ sind hierbei jeweils maxwellverteilt [87] mit

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-\frac{d}{2}} \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} \mathbf{v}^2 \right], \quad (1.11)$$

wobei der Vorfaktor die Normierung $\int f(\mathbf{v}) d^d \mathbf{v} = 1$ garantiert und von der Raumdimension abhängt. Die thermodynamische Mittelung über viele Teilchen bzw. unabhängige Realisierungen in Gl.(1.8) entspricht somit einer Integration über die Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten, d.h.

$$\begin{aligned} G_s^{\text{bal}}(\mathbf{r}, t) &= \left\langle (\mathbf{r} - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]) \right\rangle_j \stackrel{(1.10)}{=} \left\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v} t) \right\rangle_{\mathbf{v}} \\ &= \int d^d \mathbf{v} f(\mathbf{v}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v} t) \\ &\stackrel{(1.11)}{=} t^d \left(\frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-\frac{d}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} \cdot \frac{\mathbf{r}^2}{t^2} \right]. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Mit Hilfe der Beziehung

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{d}{2} k_B T \quad (1.13)$$

zwischen kinetischer Energie der Flüssigkeitsteilchen und Temperatur und unter Verwendung des mittleren Verschiebungsquadrats

$$\Delta^2(t) \stackrel{(1.10)}{=} \langle \mathbf{v}^2(t) \rangle t^2 \stackrel{(1.13)}{=} d \frac{k_B T}{m} t^2 \quad (1.14)$$

können wir so die Van-Hove-Korrelationsfunktion im *ballistischen Regime* folgendermaßen schreiben:

$$G_s^{\text{bal}}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{2\pi \Delta^2(t)}{d} \right)^{-\frac{d}{2}} \exp \left[-\frac{d}{2} \frac{\mathbf{r}^2}{\Delta^2(t)} \right] \quad \text{mit } d = 1, 2, 3. \quad (1.15)$$

Betrachten wir nun die Teilchenbewegung im Langzeitlimes. Unabhängig vom tatsächlichen Mechanismus für eine effektive Teilchenbewegung (z.B. Entkommen aus einem Käfig, gebildet aus benachbarten Teilchen) kann man die Aneinanderreihung vieler solcher Prozesse in zeitdiskretisierter Form als Random-Walk mit zufälliger Verteilung der Orientierung einer elementaren Verschiebung auffassen. Die Lösung dieses Problems liefert im Limes kontinuierlicher Zeiten folgende allgemeine Lösung für den Random Walk in Raumdimension d [88]: Die Wahrscheinlichkeit einer Bewegung um den Vektor $\mathbf{r}$ innerhalb der Zeit t ist gegeben durch

$$G_s(\mathbf{r}, t) = (4\pi D t)^{-\frac{d}{2}} \exp \left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4D t} \right), \quad (1.16)$$

wobei die Bewegung der Diffusionsgleichung genügt und D die entsprechende Diffusionskonstante bezeichnet. Der Vergleich mit dem *mittleren Verschiebungsquadrat* (= 2.Moment, vgl. Gl.(1.9)) liefert im *diffusiven Limit* direkt

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta^2(t)}{2 d t} \quad (1.17)$$

für die *Selbstdiffusionskonstante* einer Flüssigkeit, und somit wie im ballistischen Regime

$$G_s^{\text{dif}}(\mathbf{r}, t) = G_s^{\text{bal}}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{2\pi \Delta^2(t)}{d} \right)^{-\frac{d}{2}} \exp \left[-\frac{d}{2} \frac{\mathbf{r}^2}{\Delta^2(t)} \right]. \quad (1.18)$$

Auf welchen Zeitskalen die Dynamik der Flüssigkeit durch ballistisches bzw. diffusives Verhalten gekennzeichnet ist, läßt sich leicht am Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrats $\Delta^2(t)$ verdeutlichen. In Abbildung 1.3a ist dieses für ein LJ-System im Bulk ($d=3$) für verschiedene Temperaturen doppelt-logarithmisch aufgetragen. Entsprechend den Gln.(1.14) bzw. (1.17) erwarten wir im ballistischen Regime $\Delta^2(t) \propto t^2$ bzw. im diffusiven Regime $\Delta^2(t) \propto t$. In der gewählten Auftragung erkennen wir daher für alle Temperaturen im Kurzzeitverhalten Geraden mit Steigung zwei (ballistisch), für sehr lange Zeiten eine Gerade mit Steigung eins (diffusiv). Besonders für tiefe Temperaturen (fette Kurve) erkennt man für mittlere Zeiten einen Übergangsbereich, der durch die Ausbildung eines Plateaus gekennzeichnet ist. Dessen Existenz können wir mit dem sogenannten *Käfigeffekt* erklären. Durch Stöße mit seinen Nachbarn ist ein Teilchen in einer Art Käfig gefangen. Es wird im Mittel eine gewisse Zeit dauern, bis es dem Teilchen gelingt, aus dem Käfig zu entkommen und längere Strecken zurückzulegen, auf denen die Bewegung schließlich diffusiver Natur ist. Mit steigender Temperatur sind die Teilchen für immer kürzere Zeit im Käfig gefangen, und bei hohen Temperaturen gibt es einen direkten Übergang vom ballistischen in das diffusive Regime.

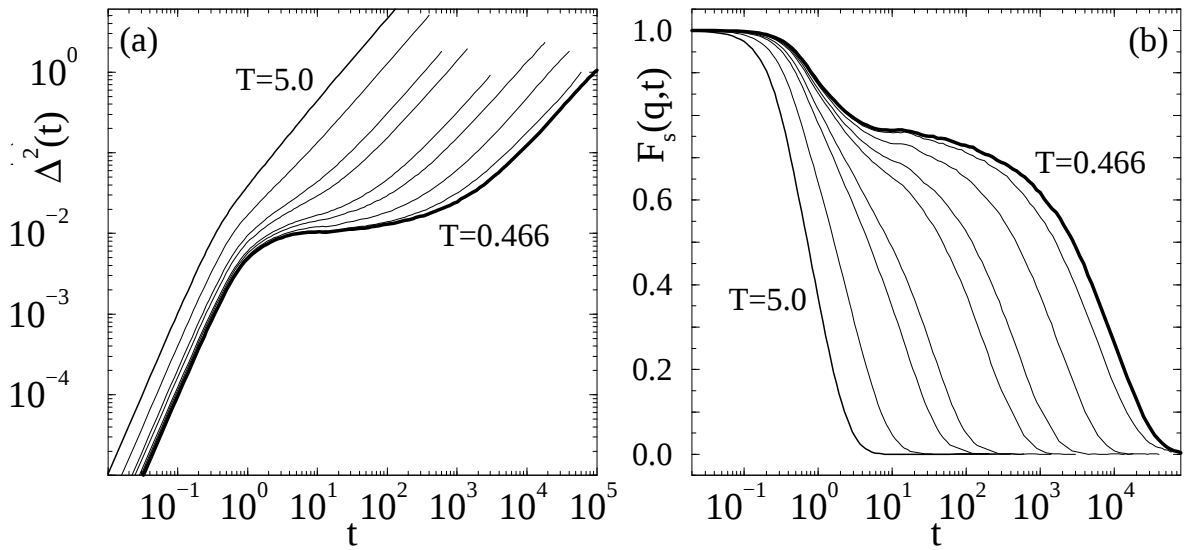


Abbildung 1.3: (a) Mittleres Verschiebungsquadrat $\Delta^2(t)$ und (b) Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s(q, t)$ für A-Teilchen im Bulk für $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.6, 0.55, 0.5, 0.475$ und 0.466 aus Referenz [89]

Das Bewegungsmuster der Flüssigkeitsdynamik läßt sich analog am Zerfall von Dichtefluktuationen im Wellenvektorraum aufzeigen. Hierzu betrachten wir die Zeitabhängigkeit der Fouriertransformierten der Van-Hove-Korrelationsfunktion,

$$F(\mathbf{q}, t) = \int d^d \mathbf{r} G(\mathbf{r}, t) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}] = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(0))] \right\rangle, \quad (1.19)$$

der sogenannten *intermediären Streufunktion*. Analog zur Ortsraumfunktion unterscheidet man auch hier einen Selbstanteil (*inkohärent*) und einen Distinctanteil (*kohärent*). Der Selbstanteil ist dementsprechend gegeben durch

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \right\rangle. \quad (1.20)$$

Für Bulkssysteme ist das Verhalten der Streufunktionen natürlich isotrop und nur der Betrag q des Wellenvektors spielt eine Rolle.

Eine weitere dynamische Größe, die im Rahmen von Streuexperimenten *direkt* gemessen wird, ist die *Fouriertransformierte* der intermediären Streufunktion bezüglich der Zeit, der *dynamische Strukturfaktor*

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt F(\mathbf{q}, t) \exp[i\omega t]. \quad (1.21)$$

Bei der Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ muß man sich die Korrelationsfunktion für negative Zeiten fortgesetzt denken. Wegen der Zeitumkehrinvarianz muß hierbei $F_s(q, -t) = F_s(q, t)$ gelten. Da $\sin x$ eine ungerade Funktion ist, d.h. $\sin(-x) = -\sin(x)$ verschwindet der Imaginärteil von $S(q, \omega)$, und man erhält eine reelle Größe. Für $\omega = 0$ ergibt sich der *statische Strukturfaktor*

$$S(q, 0) = S(q) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j] \right|^2 \right\rangle, \quad (1.22)$$

der gleichzeitig die Orts-Fouriertransformierte der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ ist (Definition, siehe Kapitel 3.2, Gl.(3.6)). Bei gegebenem q läßt sich für intermediäre Streufunktionen (sowohl $F_s(q, t)$ als auch $F(q, t)$) folgendes qualitative Verhalten beobachten (Abb.1.3b). Zunächst zerfällt ein Teil der Fluktuationen recht schnell, für mittlere Zeiten bildet sich wiederum ein Plateau aus (Käfigeffekt), bevor die Fluktuationen für große Zeiten aufgrund der Dekorrelierung der Teilchenpositionen im sogenannten α -Prozeß vollständig zerfallen.

Der Vergleich mit dem Verlauf von $\Delta^2(t)$ zeigt, daß der ballistische Bereich nur dem ersten Abfall von $F_s(q, t)$ (um wenige Prozent) entspricht. Im ballistischen wie auch im diffusiven Bereich wird der Selbstanteil der intermediären Streufunktion aufgrund des gaußschen Charakters von $G_s(\mathbf{r}, t)$ über Gln. (1.18) und (1.20) ebenfalls durch Gaußfunktionen der Form

$$F_s(\mathbf{q}, t) = \exp \left[-\frac{\Delta^2(t)}{2d} \mathbf{q}^2 \right] \quad (1.23)$$

beschrieben. Genauere Analysen (z.B. des Nicht-Gaußschen Parameters (1.27), siehe Kapitel 6.3.2) zeigen, daß der Verlauf von $F_s(q, t)$ erst für sehr große Zeiten als gaußförmig angesehen werden kann. Die Streufunktion ist dort bereits auf wenige Prozent zerfallen. Dies zeigt, daß man im mittleren Verschiebungsquadrat den Bereich, in dem dieses einen linearen Verlauf mit Steigung Eins zeigt, eigentlich nicht mit dem diffusiven Bereich gleichsetzen darf. Streufunktion erweisen sich in dieser Hinsicht als empfindlichere Größe.

Um die Abweichungen der Dynamik von einem gaußschen Verhalten für beliebige Zeiten zu testen, gibt es natürlich verschiedene Möglichkeiten. Nijboer und Rahman [90, 91] haben zu diesem Zweck die Streufunktion für 3-dim. isotrope Systeme durch Reihenentwicklungen mit Koeffizientenvergleich, mit einer Gaußfunktion als führenden Term entwickelt. In Dimension $d=3$ sind die Koeffizienten in

$$F_s(q, t) = \exp \left[-\frac{q^2}{6} \Delta^2(t) \right] \left\{ 1 + \frac{1}{2!} \alpha_2(t) \left[\frac{q^2}{6} \Delta^2(t) \right]^2 - \frac{1}{3!} [\alpha_3(t) - 3\alpha_2(t)] \left[\frac{q^2}{6} \Delta^2(t) \right]^3 + \dots \right\} \quad (1.24)$$

im wesentlichen durch Kumulanten der geraden Momente $\Delta^{2k}(t)$ gegeben. Die *Nicht-Gaußschen Parameter* $\alpha_k(t)$ sind definiert über

$$\alpha_n(t) = \frac{\Delta^{2n}(t)}{c_n [\Delta^2(t)]^n} - 1, \quad (1.25)$$

$$c_n = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n+1)}{3^n}. \quad (1.26)$$

Im Rahmen von Computersimulationen wird häufig nur der erste Nicht-Gaußschen Parameter, $\alpha_2(t)$, zur Charakterisierung der Dynamik herangezogen, der durch

$$\alpha_2(t) = \frac{3}{5} \frac{\Delta^4(t)}{[\Delta^2(t)]^2} - 1 \quad (1.27)$$

gegeben ist. Es läßt sich leicht nachrechnen, daß der Ausdruck (1.27) unter Verwendung von Gl.(1.18) gerade verschwindet.

Aufgrund der vorherigen Betrachtungen ist zu erwarten, daß der Nicht-Gaußsche Parameter für kleine und große Zeiten verschwindet. Für mittlere Zeiten findet man in Computersimulationen die Ausbildung eines lokalen Maximums (siehe z.B. [92, 93] oder auch Kapitel 6.3.2).

Um die Relaxationsdynamik einer Flüssigkeit charakterisieren zu können, ist es hilfreich, skalare Größen zu definieren, die es erlauben, den Relaxationsprozeß auf vereinfachte Weise zu quantifizieren. Die Diffusionskonstante (1.17) ist eine solche Größe, die sich aus den Kurven für das mittlere Verschiebungsquadrat (vgl. Abb.1.3a) ablesen läßt, und die aufgrund der Verlangsamung der Dynamik mit sinkender Temperatur immer kleiner wird. Aus dem Kurvenverlauf für die Streufunktionen lassen sich auf einfache Art und Weise α -Relaxationszeiten ablesen, z.B. aus dem Abfall auf

$$F_s(\mathbf{q}, \tau_\alpha) = \frac{1}{e}. \quad (1.28)$$

Unter der Annahme eines rein diffusiven Verhaltens in der Flüssigkeit gilt wegen Gln.(1.23) und (1.17).

$$D(T) \cdot \tau_\alpha(q, T) = q^2 \quad \text{bzw.} \quad \tau_\alpha(q, T) = q^2 \cdot D^{-1}(T). \quad (1.29)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $D(T)$ bzw. $\tau_\alpha(T)$ ist eng verknüpft mit derjenigen der Viskosität und wird daher phänomenologisch ebenso durch Vogel-Fulcher-Tammann- (1.1) bzw. Arrheniusgesetze (1.2) beschrieben.

1.3 Der Glasübergang im Szenario der Modenkopplungstheorie

Im Gegensatz zu vielen phänomenologischen Ansätzen zeichnet sich die *Modenkopplungstheorie*² (MCT) [3, 4] dadurch aus, daß als Ausgangspunkt die mikroskopische Dynamik eines Vielteilchensystems verwendet wird. Wir wollen an dieser Stelle auf eine Herleitung der Modenkopplungsgleichungen verzichten (siehe hierzu z.B. Review-Artikel [5, 95] und Referenzen darin). Stattdessen sollen die entscheidenden Annahmen und Vorhersagen kurz referiert werden, um die Simulationsergebnisse später auch unter diesem Gesichtspunkt analysieren zu können.

Die zentrale und bis zu diesem Punkt noch exakte Gleichung der MCT ist die sogenannte *Memory-Gleichung* für den Dichte-Dichte-Korrelator $\Phi_q(t) = F(q, t)$ (aus Gl.(1.19)),

$$\ddot{\Phi}_q(t) + \Omega_q^2 \Phi_q(t) + \int_0^t M_q(t-t') \dot{\Phi}_q(t') dt' = 0, \quad (1.30)$$

die man mit Hilfe des Mori-Zwanzig-Projektionsoperator-Formalismus [96] durch Separation schneller und langsamer Variablen im System erhält. Anschaulich kann Gl.(1.30) im Bild des Käfigeffekts folgendermaßen verstanden werden. Auf kurzen Zeitskalen wird die Dynamik in harmonischer Näherung durch mikroskopische Oszillationen innerhalb des Käfigs beschrieben. Die charakteristische Frequenz Ω_q der mikroskopischen Dynamik in Gl.(1.30) ist gegeben durch

$$\Omega_q^2 = \frac{3k_B T}{m} \frac{q^2}{S(q)}. \quad (1.31)$$

Die entscheidende Systemgröße, die die Dynamik des Systems bestimmt, ist demnach der statische Strukturfaktor $S(q)$ (Gl.(1.22)).

²Im Rahmen dieser Arbeit beschränken wir uns auf die idealisierte Version der MCT, die eine Divergenz der Zeitskalen bei der kritischen Modenkopplungstemperatur vorhersagt. Die Theorie kann zur Beschreibung realistischer Systeme erweitert werden, z.B. durch Miteinbeziehung von Hüpfprozessen [94]

Das Entkommen aus dem Käfig wird durch den *Memory-Kern* $M_q(t)$ charakterisiert. Das Integral $\int_0^t M_q(t-t')\dot{\Phi}_q(t')dt'$ beschreibt einen Rückkopplungsmechanismus derart, daß das Entkommen eines Teilchens aus seinem Käfig die Öffnung desselben voraussetzt, insbesondere, daß sich vorher bereits andere Teilchen bewegt haben.

Der entscheidende Schritt bei der Formulierung der MCT besteht nun darin, eine geeignete Näherung für den Memory-Kern aufzustellen. Dieser wird in eine „schnelle“ Komponente $\gamma_q\delta(t)$ und einen langsamen Anteil zerlegt, wobei letzterer als quadratische Funktion der Korrelatoren Φ_q angesetzt wird,

$$M_q(t) = \gamma_q\delta(t) + \Omega_q^2 \cdot \frac{1}{2} \int \int \frac{d^3\mathbf{q}_1 d^3\mathbf{q}_2}{(2\pi)^6} V(q, q_1, q_2) \Phi_{q_1}(t) \Phi_{q_2}(t) \delta(q + q_1 + q_2). \quad (1.32)$$

Die Vertizes $V(q, q_1, q_2)$ sind ebenfalls durch den statischen Strukturfaktor bestimmt.

Mit diesen Näherungen lassen sich die Modenkopplungsgleichungen asymptotisch lösen, und bei Annäherung an den Glasübergang ergeben sich so einige charakteristische Vorhersagen für das Verhalten von Dichtekorrelatoren und daraus abgeleiteten Größen.

An erster Stelle steht hierbei die Existenz einer *kritischen Modenkopplungstemperatur* T_C , bei der sich die Dynamik grundlegend ändert. Das System wird bei T_C nicht-ergodisch, d.h. die Korrelatoren zerfallen nicht mehr vollständig auf Null. Der Abstand zu T_C , der sogenannte *Separationsparameter*

$$\sigma = \frac{T - T_C}{T_C}, \quad (1.33)$$

spielt für die Dynamik leicht oberhalb von T_C eine zentrale Rolle.

Für beliebige Dichtekorrelatoren $\Phi_q(t)$ im Impulsraum (z.B. $\Phi_q(t) = F_s(q, t)$) können folgende allgemeingültige Aussagen getroffen werden.

Wie bereits in Abbildung 1.3b gesehen ist der Zerfall von Dichtefluktuationen in unterkühlten Flüssigkeiten charakterisiert durch einen Zweistufenprozeß, wobei die Zeitfenster des Abfalls auf das Plateau und der Zerfall am Ende des Plateaus bei tiefen Temperaturen deutlich voneinander separiert sind.

Im Bereich des Plateaus, dem sogenannten *β -Relaxationsregime* liegt eine *Faktorisierung* von Impuls- und Zeitabhängigkeit vor, und es gilt

$$\Phi(q, t) = f_c(q, t) + h(q)G(t). \quad (1.34)$$

Der *Nichtergodizitätsparameter* f_c entspricht hierbei gerade der Höhe des Plateaus und wird auch als *Debye-Waller-Faktor* (für $F(q, t)$) und *Lamb-Mößbauer-Faktor* (für $F_s(q, t)$) bezeichnet. $G(t)$ ist die einzige temperaturabhängige Größe und zudem systemuniversell d.h. unabhängig vom betrachteten Korrelator. Zusätzlich skaliert $G(t)$ mit einer charakteristischen *β -Relaxationszeit* t_σ , d.h.

$$G(t) = \sqrt{|\sigma|} \cdot g(t/t_\sigma), \quad (1.35)$$

wobei $g(t)$ nun temperaturunabhängig ist. Die MCT macht weitere Aussagen über die Temperaturabhängigkeit von t_σ und die funktionale Form von $g(t)$ auf unterschiedlichen Zeitskalen. Der sogenannte *kritische Zerfall* (auf das Plateau) im frühen *β -Regime* wird in erster Näherung durch

$$g(t) = \left(\frac{t_\sigma}{t}\right)^a \quad (1.36)$$

beschrieben. Im späten β -Regime ($t_\sigma \leq t \ll \tau_\alpha$), d.h. bei Streufunktionen dem Abfall unter das Plateau, wird in erster Näherung ein *von-Schweidler-Gesetz* der Form

$$g(t) = -B \left(\frac{t}{t_\beta} \right)^b \quad (1.37)$$

mit *von-Schweidler-Exponenten* b vorhergesagt. Im LJ-Bulksystem [97] hat sich gezeigt, daß man bei der Beschreibung des späten β -Relaxationsregimes in einer Erweiterung der Theorie einen Term höherer Ordnung (d.h. $\propto t^{2b}$) für die Beschreibung von Korrelatoren $\Phi(q, t)$ mitnehmen sollte. In diesem Fall ist die Übereinstimmung deutlich besser, andererseits geht jedoch auch die Faktorisierungseigenschaft (1.34) verloren.

Betrachten wir nun die α -Relaxation, d.h. den Zerfall vom Plateau. Hierbei ist hervorzuheben, daß auch hier die Form der Korrelatoren unabhängig von der Temperatur sind. Diese hat nur den Einfluß einer Verschiebung der Zeitskala, und es gilt das *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip*,

$$\Phi_q(t, T) = \hat{\Phi}_q \left(\frac{t}{\tau_\alpha(q, T)} \right). \quad (1.38)$$

τ_α ist hierbei die charakteristische Relaxationszeit für die α -Relaxation und kann zum Beispiel wie in Gl.(1.28) definiert werden. Die Kurvenformen ist in guter Näherung ein gestrecktes Exponentialgesetz (*Kohlrausch- bzw. Kohlrausch-Williams-Watts Gesetz* [98]),

$$\Phi_q(t) \propto \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_\alpha(q, T)} \right)^{\beta(q)} \right]. \quad (1.39)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten zeigt eine Divergenz bei $T = T_C$, der kritischen Modenkopplungstemperatur, unterhalb derer die Korrelatoren nicht mehr auf Null zerfallen. Die Divergenz erfolgt gemäß einem Potenzgesetz,

$$\tau_\alpha(T) \propto \sigma^{-\gamma} \propto (T - T_C)^{-\gamma}. \quad (1.40)$$

Ebenso wie die bisher aufgetretenen Exponenten a und b ist auch γ systemuniversell, d.h. unabhängig vom betrachteten Korrelator. Zudem sind a , b und γ so miteinander verknüpft, daß nur *ein* unabhängiger Parameter existiert, der entweder durch numerische MCT-Rechnungen, oder aber aus Fits an experimentelle Daten bestimmt werden kann. Durch unabhängige Fits an das asymptotische Verhalten im β - und α -Regime zeigt sich durch den Vergleich der erhaltenen Exponenten direkt, ob eine Beschreibung im Rahmen der idealisierten MCT möglich ist. Sowohl im Rahmen von Experimenten (siehe z.B. [5]) als auch Computersimulationen (siehe z.B. [99, 100]) konnten so viele Vorhersagen der MCT verifiziert werden. Hierbei ist anzumerken, daß eine Beschreibung im Rahmen der MCT nur für einen bestimmten Temperaturbereich möglich ist. Für extrem hohe Temperaturen spielt der Käfigeffekts noch keine allzu große Rolle, bei Temperaturen zu dicht an T_C oder sogar darunter kommen zusätzliche Effekte zum Tragen, insbesondere aktivierte Relaxationsdynamik durch Hüpfprozesse. Aus diesem Grund sind die meisten glasbildenden Flüssigkeiten auch unterhalb von T_C noch ergodisch. Durch Miteinbeziehen solcher Hüpfprozesse konnte die MCT auch auf solche Systeme erweitert werden [94], allerdings erhält man hierdurch zusätzliche Parameter und kompliziertere Skaleneigenschaften.

Im Rahmen unserer Simulationen wollen wir testen, inwieweit die Vorhersagen der MCT für Bulksysteme auf solche in geometrischem Confinement übertragbar sind, wobei wir uns auf die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeiten (1.39) und die Faktorisierungseigenschaft (1.34) beschränken wollen.

Kapitel 2

Modell und Simulationemethode

Will man den Einfluß einer räumlichen Einschränkung auf die Eigenschaften eines Glasbildners studieren, so stößt man auf folgende prinzipiellen Fragestellungen: Zunächst muß man sich für einen im Rahmen einer Computersimulation modellierbaren Glasbildner entscheiden. Aufgrund der kontroversen Ausgangslage bezüglich experimenteller Befunde (siehe Einleitung) haben wir versucht, an einem möglichst einfachen Modellsystem die auftretenden Effekte zunächst einmal qualitativ zu analysieren. Ein System mit einer einfach zu berechnenden Teilchenwechselwirkung ermöglicht zudem die Simulation großer Systeme und Zeitskalen. Als entscheidender Input für die Simulationsergebnisse hat sich die Wechselwirkung der Wand mit der im Innern befindlichen Flüssigkeit und ihre Struktur herausgestellt, insbesondere ob sie glatt oder rauh ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist natürlich der Grad der räumlichen Beschränkung, der von einer Dimension (= *Filmgeometrie*) über zwei (= *Röhrengometrie*) bis hin zu drei Dimensionen (= *Kugelgeometrie*) reichen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einfache Flüssigkeiten in Röhren und Filme mit glatten als auch rauhen Wänden untersucht. Zudem modifizieren wir die Simulationen mit glatten Wänden um einen zusätzlichen Potentialterm, der ein Layering der Flüssigkeit aktiv verhindert.

2.1 Binäre Lennard-Jones-Flüssigkeit

Der Prototyp einer einfachen Flüssigkeit ist neben Hart- und Weichkugelsystemen ein *Lennard-Jones*-(LJ)-System, in dem die Teilchen über ein einfaches LJ-Potential

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

mit Potentialtiefe ε und Radius σ wechselwirken. Dieses setzt sich zusammen aus einem anziehenden *Van-der-Waals* Term ($\propto r^{-6}$) für die induzierte Dipol-Dipol Wechselwirkung zweier Atome und einem abstoßenden Term ($\propto r^{-12}$), der die Überlappung der Atome verhindert. Mit diesem einfachen Ansatz wird besonders die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen gut beschrieben, bei denen keine zusätzlichen Effekte (wie z.B. bei ionischen, kovalenten oder metallischen Bindungen) berücksichtigt werden müssen.

Um eine Kristallisation des Systems bei niedrigen Temperaturen zu vermeiden, ist es notwendig, eine binäre Mischung von Teilchen zu verwenden, deren Wechselwirkungsradien nicht kompatibel mit einer Kristallstruktur sind. Um einen Vergleich zwischen unserer Simulation in einge-

schränkten Geometrien mit Simulationen im Bulk zu ermöglichen, haben wir das von Kob und Andersen eingeführte binäre System gewählt [89, 101], welches durch Teilchensorten A und B gleicher Masse m , aber unterschiedlicher Wechselwirkungsradien $\sigma_{\alpha\beta}$ und -energien $\varepsilon_{\alpha\beta}$ für die verschiedenen Wechselwirkungen $U_{LJ}^{\alpha\beta}$ mit $\alpha, \beta \in \{A, B\}$ charakterisiert ist (Potentialverlauf, siehe Abb.2.2):

$$\begin{aligned} \sigma_{AB} &= 0.8\sigma_{AA} & \varepsilon_{AB} &= 1.5\varepsilon_{AA} \\ \sigma_{BB} &= 0.88\sigma_{AA} & \varepsilon_{BB} &= 0.5\varepsilon_{AA} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die mittlere Gesamtteilchendichte beträgt in den Bulksimulationen [89, 101] $\bar{\rho}_{0,AB} = 1.205$. Bei der Berechnung der Kräfte und Potentiale zwischen den Teilchen wird ein *Cut-off-Radius* r_{cut} vom jeweils 2.5-fachen der jeweiligen Wechselwirkungslänge $\sigma_{\alpha\beta}$ verwendet und das Potential auf $V(r=r_{\text{cut}}) = 0$ verschoben. Die resultierenden Kräfte besitzen hierdurch eine Unstetigkeit bei $r = r_{\text{cut}}$, die einzigen Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse liegen jedoch in einer leichten Drift der Gesamtenergie für lange Zeiten (vgl. Abschnitt 2.4.2).

Im Folgenden werden wir der Einfachheit halber nur noch reduzierte LJ-Einheiten verwenden. Diese nehmen die AA-Wechselwirkung als Bezugspunkt, so daß Längen in Vielfachen des Wechselwirkungsradius σ_{AA} , Energien und Temperaturen in ε_{AA} bzw. ε_{AA}/k_B und Zeiten in Einheiten von $(m\sigma_{AA}^2/48\varepsilon_{AA})^{1/2}$ gemessen werden. Bei identischen Teilchenmassen spielt deren Absolutwert nur eine Rolle für die Skalierung der Zeiteinheiten. Im Fall eines Argongases entsprechen die oben genannten Einheiten einer Länge von $3.4\text{\AA}$, einer Energie von 120Kk_B und einer Zeit von $3 \cdot 10^{-13}\text{s}$.

2.2 Wandpotentiale

2.2.1 Glatte Wände

Die am leichtesten zu realisierende Implementierung einer Wand in das System ist die Einführung einer strukturlosen, glatten Wand, deren Wechselwirkung mit der Flüssigkeit nur vom Abstand abhängt. Das verwendete Potential soll einen abstoßenden und einen anziehenden Term derart enthalten, daß die Wand ein Kontinuum von LJ-Teilchen repräsentiert, ausgedrückt durch den Ansatz

$$U_W(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{i=1 \\ \mathbf{r}'_i \in \text{Wand}}}^M U_{LJ}(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}|) \xrightarrow{M \rightarrow \infty} \bar{\rho}_W \int_{\text{Wand}} d\mathbf{r}' U_{LJ}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \quad , \quad (2.3)$$

wobei $\bar{\rho}_W$ die mittleren Teilchenzahldichte der Wand bezeichnet.

Im Fall einer *Filmgeometrie* mit so großer Dicke, daß jedes Teilchen mit höchstens einer der beiden Wände in direkter Wechselwirkung steht, erhält man durch Integration in Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z) mit $\rho^2 = x^2 + y^2$ über das gesamte Wandvolumen $V = [0, \infty] \times [0, 2\pi] \times [z, \infty]$ (vgl. Abb.2.1a) mit der elementaren LJ-Wechselwirkung zwischen Wand- und Flüssigkeitsteilchen wie in Gl.(2.1) den Ausdruck

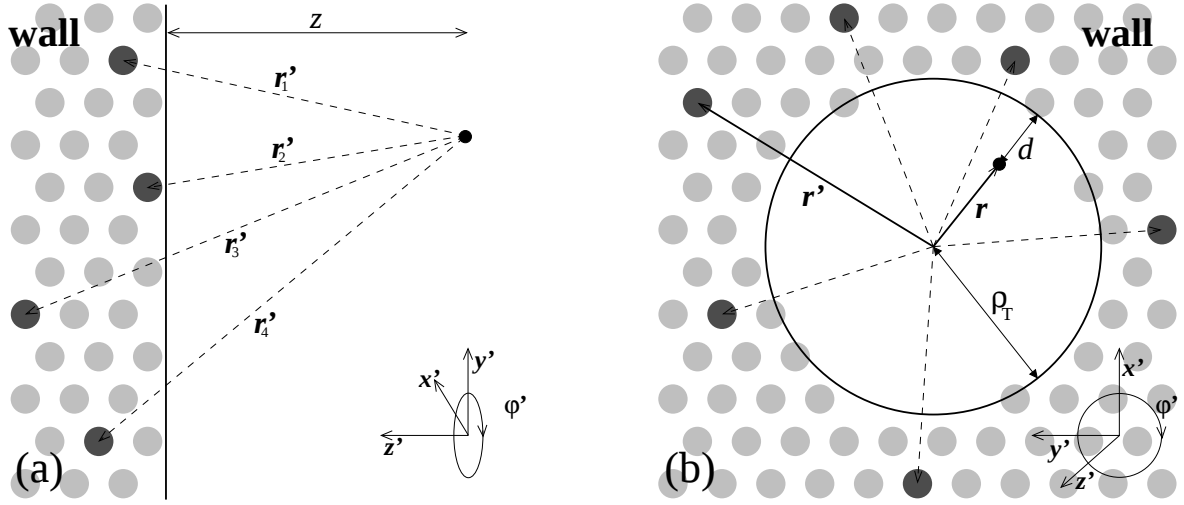


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Wechselwirkung eines Flüssigkeitsteilchens (schwarze Scheibe) mit einer kontinuierlichen Wand, hier repräsentiert durch eine endliche Anzahl gleichmäßig angeordneter Teilchen (graue Scheiben). (a) Filmgeometrie. (b) Röhrengometrie

$$\begin{aligned}
 U_W(\mathbf{r}) = U_W(z) &= \bar{\rho}_W \cdot 4\epsilon \int_0^\infty \rho' d\rho' \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_z^\infty dz' \left[\frac{\sigma^{12}}{(\rho'^2 + z'^2)^6} - \frac{\sigma^6}{(\rho'^2 + z'^2)^3} \right] \\
 &= \frac{\pi \bar{\rho}_W \sigma^3}{3} \cdot 4\epsilon \left[\frac{1}{15} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^9 - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{z} \right)^3 \right] \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

für die Wechselwirkung eines Teilchens im Punkt $\mathbf{r} = (x, y, z)$ mit Abstand z zur Wand. Hierbei erfolgt die Integration der LJ-Wechselwirkung über die komplette Wechselwirkung ohne Cut-off Radius.

In Computersimulationen werden ganz unterschiedliche Ansätze bei der Realisierung glatter Oberflächen verwendet, wobei als Ausgangspunkt entweder nur der abstoßende Term ($\propto r^{-12}$) [51, 70, 78, 81] oder aber die komplette LJ-Wechselwirkung (6–12–Potential) [75, 76] dient. Die Wechselwirkung mit der Wand ist dann entweder direkt durch das entsprechende Potential gegeben [75, 78], oder aber durch die Integration über ein Kontinuum an Teilchen in einer Lage (4–10–Potential) [70] bzw. in einem Halbraum (3–9–Potential wie in unserem Fall) [51, 81].

Im Fall einer *Röhrengometrie* mit $\hat{z}$ -Achse entlang der Röhre und somit einem anderen Wandvolumen V , über das integriert wird, erhält man keinen einfachen analytischen Ausdruck mehr für das Wandpotential. Für eine Röhre mit Radius ρ_T kann dieses jedoch für ein Teilchen in beliebigem Abstand d von der Wand und somit radialer Position $\rho = \sqrt{x^2 + y^2} = \rho_T - d$ numerisch berechnet werden, wobei im Programmcode, nach analytischer Integration über z' , folgender Ausdruck,

$$\begin{aligned}
U_W(\mathbf{r}) = U_W(\rho) &= \bar{\rho}_W \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{\rho_T}^{\infty} d\rho' \int_{-\infty}^{\infty} dz' U_{LJ}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \\
&= \bar{\rho} \cdot 4\varepsilon \left[\frac{63\pi}{256} \sigma^{12} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{\rho_T}^{\infty} d\rho' \frac{\rho'}{(\rho'^2 + \rho^2 - 2\rho'\rho \cos \varphi')^{11/2}} \right. \\
&\quad \left. - \frac{3\pi}{8} \sigma^6 \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_{\rho_T}^{\infty} d\rho' \frac{\rho'}{(\rho'^2 + \rho^2 - 2\rho'\rho \cos \varphi')^{5/2}} \right], \quad (2.5)
\end{aligned}$$

berechnet wird ¹ (bezüglich der Wahl der Integrationsgrenzen, siehe Abb.2.1b).

Da die numerische Integration sehr aufwendig ist, erfolgt sie nicht in jedem Zeitschritt der Simulation. Stattdessen berechnen wir die Kurve $U_W(\rho)$ numerisch für alle ρ -Werte und approximieren sie als Polynom m -ten Grades in $v = (\rho_T^2 - \rho^2)^{-1}$, d.h.

$$U_W(\rho) = P(v(\rho)) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i v^i \approx \sum_{i=0}^m a_i v^i, \quad v(\rho) = \frac{1}{\rho_T^2 - \rho^2}. \quad (2.6)$$

Durch diese Wahl von v konnte eine möglichst schnelle Konvergenz der Potenzreihe erreicht werden, schneller als z.B. bei einer Entwicklung nach ρ^2 oder ρ^{-2} . Zudem sind keine Wurzelberechnungen der Form $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ nötig und die Kraft zwischen einem Teilchen in $\mathbf{r}$ und der Wand, die immer in radialer Richtung (senkrecht zur z -Achse) zeigt, läßt sich mit dieser Wahl effizient berechnen. Es gilt

$$\mathbf{F}_W(\mathbf{r}) = -\nabla U_W(\mathbf{r}) = -P'(v) \cdot \nabla v = -P'(v) \cdot \frac{1}{v^2} \begin{pmatrix} 2x \\ 2y \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

wobei $P'(v) = \sum_{i=1}^m i \cdot a_i v^{i-1}$ dieselben Koeffizienten a_i wie $P(v)$ enthält. Entsprechend dem verwendeten Cut-off-Radius für die Wechselwirkung innerhalb der Flüssigkeit wurde ein Cut-off für den Abstand $d = \rho_T - \rho$ so gewählt, daß die Kraft $\mathbf{F}_W(\mathbf{r})$ für die Wechselwirkung mit Teilchen im Abstand $d > d_C$ kleiner als 10^{-2} und somit vernachlässigbar klein ist.

Im Programmcode ist die Polynomapproximation derart realisiert, daß der Wertebereich für $\rho^2 \in [0, \rho_T^2]$ in 5 Intervalle unterteilt wurde, und die Funktionen $U_W(v(\rho^2))$ bzw. $\mathbf{F}_W(\rho^2)$ in jedem Intervall durch ein Polynom 6. bzw. 5. Grades approximiert werden.

Die berechneten Potentiale für die Wechselwirkung zwischen einer kontinuierlichen Wand aus A-Teilchen und einem Flüssigkeitsteilchen der Sorte A im Innern mit den entsprechenden Parametern einer AA-Wechselwirkung, $\sigma = 1.0$ und $\varepsilon = 1.0$, sind in Abbildung 2.2 in Abhängigkeit vom Abstand z bzw. d zur Wand für Film- und Röhrengometrie dargestellt. Hierbei fällt auf, daß die Positionen der Minima der Wandpotentiale aufgrund der kumulierenden Wirkung der Teilchen in der Wand bei deutlich niedrigeren Abständen liegen als bei der elementaren LJ-Wechselwirkung (Pfeil). Zudem sind die Potentialmulden für die kontinuierlichen Wände erheblich tiefer als beim Zwei-Teilchen-Wechselwirkungspotential mit Potentialtiefe $\varepsilon = 1.0$. Für dünne Röhren verstärkt sich dieser Effekt, da die Teilchen die Röhrenwand von allen Seiten spüren. Die Kurve für die

¹Eine weitere analytische Integration über ρ' durch partielle Integration ist möglich und liefert eine endliche Summe gebrochen rationaler Funktionen in $\cos \varphi'$, über die in jedem Fall numerisch integriert werden muß.

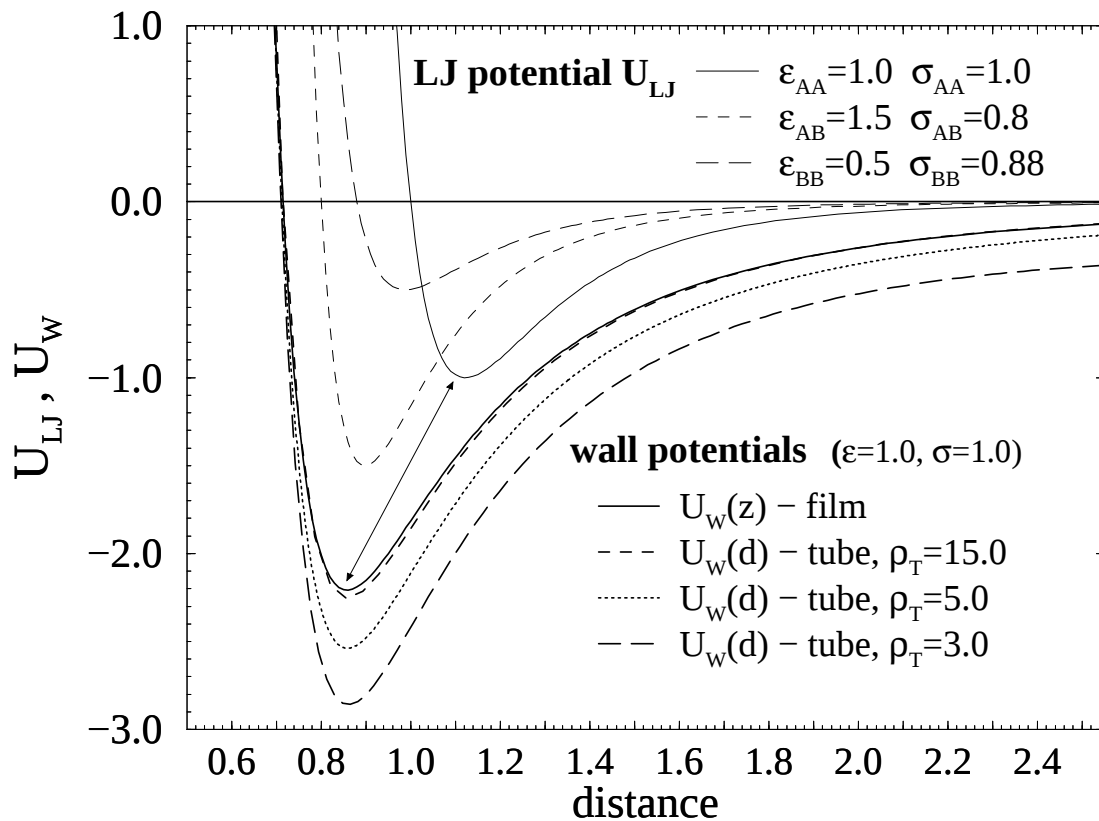


Abbildung 2.2: LJ-Potentiale U_{LJ} zwischen AA-, AB-, und BB-Teilchen mit den Wechselwirkungsparametern (2.2) (dünne Kurven). Wechselwirkungspotential zwischen einem A-Flüssigkeitsteilchen und einer kontinuierlichen Wand aus denselben Teilchen (dicke Kurven): Filmgeometrie und Röhrengometrie für unterschiedliche Radien ρ_T .

Filmgeometrie gilt hier natürlich nur, solange der Film so dick ist, daß kein Teilchen die Wechselwirkung mit beiden Wänden spürt, d.h. $d_{\text{film}} > 2 \cdot r_{\text{cut}} = 5.0$. Im Grenzfall großer Radien ρ_T und somit kleiner Krümmung geht das Wandpotential einer Röhre in das einer flachen Wand (=Film) über.

LJ-Wände unterschiedlicher chemischer Natur können mit dem vorhandenen Programmcode modelliert werden, indem man die Wechselwirkungsparameter zwischen Wand-, „Teilchen“ und Flüssigkeitsteilchen variiert. Die Implementierung sowohl binärer Flüssigkeiten als auch binärer Wände (d.h. ein Kontinuum aus $x\%$ C-Teilchen und $(100-x)\%$ D-Teilchen) ist somit problemlos durchführbar.

2.2.2 Strukturierte, starre Wände

Im Gegensatz zu einer glatten Wand, an der die Flüssigkeitsteilchen im wesentlichen reibungsfrei vorbeigleiten können, ergibt sich eine komplett andere Situation, wenn die Wand von einzelnen Teilchen gebildet wird und somit eine Struktur erhält. Die Eigenschaften des Systems werden hierbei maßgeblich von der Anordnung der Wandteilchen als auch deren Wechselwirkung mit der Flüssigkeit bestimmt.

Die Konsequenz aus den Resultaten für Systeme mit glatten Wänden (siehe Kapitel 3), war die Zielsetzung, eine Wand derart zu implementieren, daß die Struktur der Flüssigkeit im Innern

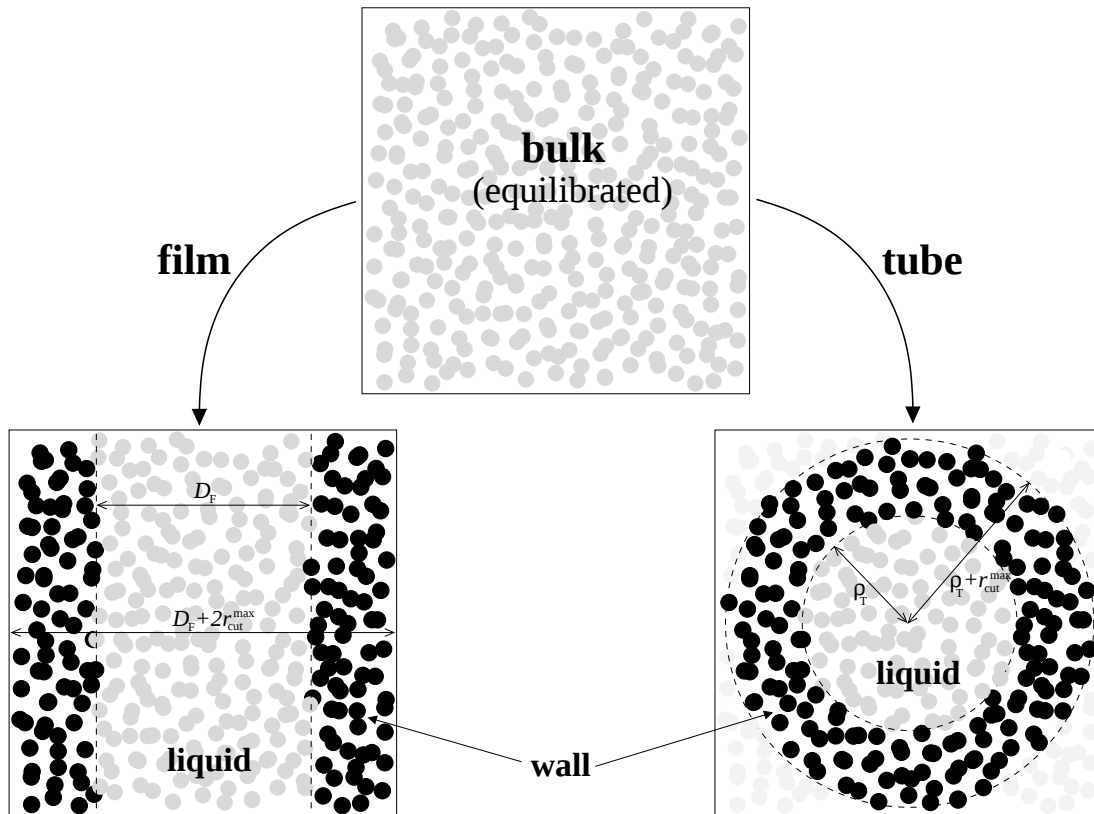


Abbildung 2.3: Erzeugung von Startkonfigurationen für Wand- und Flüssigkeitsteilchen aus einer äquilibrierten Bulkconfiguration

möglichst unverändert bleibt. Dies wird am besten dadurch erreicht, indem man die amorphe Struktur der Flüssigkeit im Bulk übernimmt, d.h. die Struktur der Wand entspricht der Gleichgewichtsstruktur der im Innern befindlichen Flüssigkeit. Dies geschieht in unserem Fall dadurch, daß wir ein großes Bulksystem bei einer bestimmten Temperatur äquilibrieren und aus diesem eine Wand der gewünschten Geometrie extrahieren (Abb.2.3). Im Verlauf der MD-Simulation werden die Positionen der Wandteilchen fixiert, Flüssigkeitsteilchen zwischen die Wände „eingefüllt“ und deren Bewegung untersucht.

In der Praxis erzeugen wir die Startkonfiguration für Wand- und Flüssigkeitsteilchen in einem Schritt aus der äquilibrierten Bulkconfiguration, in dem wir die äußeren Teilchen mit der Wand, die Inneren mit der Flüssigkeit identifizieren. Die Wand muß hierbei die Dicke des größten Cut-off-Radius der Teilchen-Wechselwirkungen besitzen.

Die so aus einer Bulkconfiguration bei Temperatur T_w erzeugte Wand kann nun für die Simulation einer räumlich beschränkten Flüssigkeit bei beliebiger Temperatur T beibehalten werden, indem die Flüssigkeit an ein Wärmebad angekoppelt und somit äquilibriert wird.

2.2.3 Strukturierte Wände als Einstein-Oszillatoren

Aufgrund der Analyse der Dynamik der Flüssigkeit (siehe Kapitel 4.3), die in der Nähe der Wände extrem verlangsamt ist, stellt sich die Frage, inwieweit die Tatsache, daß die Wandteilchen absolut unbeweglich sind, eine Rolle spielt. Wir tragen dieser Problematik im Rahmen einer

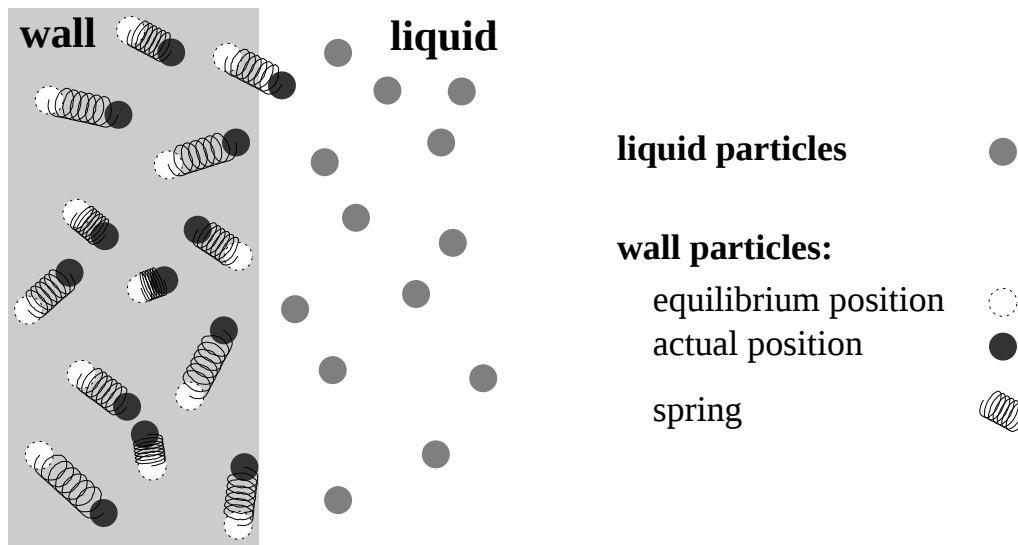


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Realisierung einer strukturierten Wand, bei der die Wandteilchen durch Einstein-Oszillatoren repräsentiert werden.

weiteren Simulation Rechnung, in der wir auch die Wandteilchen mit einer gewissen Beweglichkeit ausstatten.

Zwar wird in der Realität die Bewegung von Wandatomen maßgeblich von *kollektiven* Moden eines Kristalls oder ähnlichem bestimmt sein, dennoch ist das Ankoppeln jedes Wandteilchens an eine harmonische Feder (=Einstein-Oszillator) mit Potential

$$U_{\text{HO}}(r) = \frac{1}{2}kr^2 \quad (2.8)$$

in erster Näherung ein Modell für eine bewegliche Wand (Abb.2.4).

Die Struktur der Wand wird ähnlich wie in Abschnitt 2.2.2 erzeugt. Da die Wandteilchen harmonische Bewegungen um eine Gleichgewichtslage ausführen sollen, verwenden wir als Startkonfiguration nicht eine zufällig ausgewählte Bulkkonfiguration, sondern deren inhärente Struktur [102], die man normalerweise durch Minimierung des Potentials (*steepest decent*) [102] bzw. schnelles Abkühlen auf $T = 0$ erhält. In erster Näherung reicht es für unsere Zwecke jedoch aus, die Teilchenkonfigurationen über einige Simulationsschritte, die wenigen Schwingungsdauern der Käfigbewegung entsprechen, zu mitteln und die erhaltenen Positionen als Gleichgewichtslage der Wandteilchen anzunehmen. Innerhalb dieser Zeit führen die Teilchen bei nicht allzu hohen Temperaturen im wesentlichen Vibrationsbewegungen aus, so daß ein Zeitmittel hier gerade die Position des Potentialminimums in der harmonischen Näherung liefert.

Die Federkonstante k für die Kopplung der Teilchen an ihre Ruhelage wird nun so eingestellt, daß die mittlere quadratische Auslenkung $\overline{\Delta^2(t)}$ eines Einstein-Oszillators der Masse eins und mit dieser Federkonstante bei gegebener Temperatur gerade dem Plateauwert des mittleren Verschiebungsquadrates in der Flüssigkeit entspricht. $\overline{\Delta^2(t)}$ berechnet sich wegen Energieerhaltung über

$$\frac{1}{2}k\overline{\Delta^2(t)} = \langle E_{\text{pot}} \rangle = \langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m \langle \mathbf{v}^2 \rangle \quad , \quad (2.9)$$

und mit Gl.(1.13) also

$$\overline{\Delta^2(t)} = \frac{3k_B T}{k}. \quad (2.10)$$

Um die Beweglichkeit der Wandteilchen zu regulieren, kann man nun die Kopplungskonstante k variieren. Auf diese Weise erhält man Oszillationen mit unterschiedlicher Amplitude. Bei einer Wahl von k entsprechend der Käfiggröße im Bulk stimmt die Resonanzfrequenz

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m} \quad (2.11)$$

in etwa mit dem mikroskopischen Peak in der vibratorischen Zustandsdichte überein, da die Teilchenbewegung im Käfig in erster Näherung harmonisch ist. Erhöht man jedoch den Wert der Federkonstante und erniedrigt hierdurch die Beweglichkeit der Wandteilchen, so steigt natürlich auch die Resonanzfrequenz an. Hierdurch finden die vibratorischen Bewegungen in Flüssigkeit und Wand nicht mehr auf derselben Zeitskala statt. Dadurch ist zumindest die mikroskopische Dynamik in der Wand eine andere als in der Flüssigkeit, wodurch auch die Relaxationsdynamik, an der wir primär interessiert sind, beeinflusst werden könnte. Bei einer höheren Frequenz für die Bewegung der Wandteilchen würde zudem eine Anpassung des Zeitschritts in der Simulation erforderlich.

Diese Probleme kann man umgehen, wenn man gleichzeitig die Masse der Wandteilchen verändert, um ω_0 entsprechend Gl.(2.11) konstant zu erhalten. Natürlich sind durch diese Wahl Wand- und Flüssigkeitsteilchen nicht mehr äquivalent. Dennoch hat man hierdurch die Situation einer beweglichen Wand variabler Mobilität erzeugt, deren Struktur einer Bulkflüssigkeit sehr ähnlich ist und deren mikroskopische Dynamik auf der gleichen Zeitskala abläuft.

Im Rahmen der Simulationen hat sich herausgestellt, daß bei Federkonstanten, die eine Käfiggröße wie im Bulk erzeugen, die Flüssigkeitsteilchen von der Wand nicht in ausreichendem Maße daran gehindert werden, durch diese hindurchzudiffundieren. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, daß sich bei unabhängigen Einstein-Oszillatoren die Wandteilchen erheblich näher kommen können als dies in einer Flüssigkeit der Fall wäre (vgl. Abschnitt 4.5); die Fluktuationen im Konfigurationsraum sind also größer als in der Flüssigkeit. Hierdurch können sich in der Wand „Kanäle“ öffnen, in die ein Flüssigkeitsteilchen eindringen kann, indem Wandteilchen verdrängen werden. Die harmonische Feder allein reicht als rücktreibende Kraft nicht aus, um dieses „Öffnen“ der Wand zu verhindern und so die Diffusivität zu verringern. In der Flüssigkeit dagegen ist die Bewegung der Teilchen von kollektiver Natur, d.h. das „Ausweichen“ eines Teilchens dort ist immer verknüpft mit einer Veränderung der gesamten Umgebung. Aus diesem Grunde haben wir zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen den Wandteilchen eingeschaltet. Um den harmonischen Charakter zu bewahren, geschieht dies allerdings erst, sobald sich die Wandteilchen zu nahe kommen. Diese Entfernung d_{cut} entspricht gerade dem Teilchenabstand, der entsprechend der radialen Verteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ ($\alpha, \beta \in \{A, B\}$, siehe Gl.(3.6) und Abb.3.5) nahezu ausgeschlossen ist. Zusätzlich haben wir das Potential verschoben und im Intervall $[d_{\text{cut}}, d_{\text{cut}} + \Delta_{\text{cut}}]$ geglättet, um so eine stetige Kraft zu erhalten. Das Paarpotential zwischen zwei Wandteilchen im Abstand r ist dann gegeben durch

$$U_{\text{WW}}(r) = \begin{cases} 0 & r > d_{\text{cut}} + \Delta_{\text{cut}} \\ [U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(d_{\text{cut}} + \Delta_{\text{cut}})] \cdot s(r) & d_{\text{cut}} \leq r \leq d_{\text{cut}} + \Delta_{\text{cut}} \\ U_{\text{LJ}}(r) - U_{\text{LJ}}(d_{\text{cut}} + \Delta_{\text{cut}}) & r < d_{\text{cut}} \end{cases}, \quad (2.12)$$

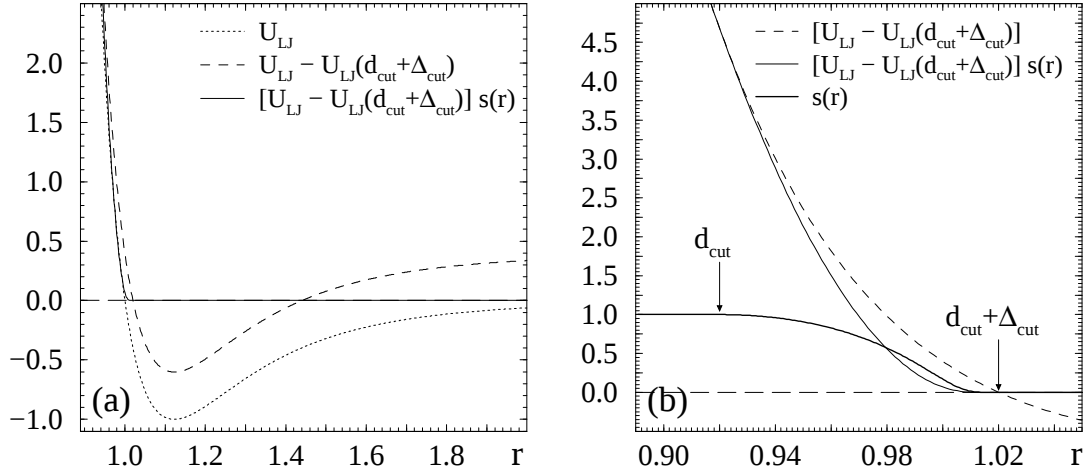


Abbildung 2.5: (a) Konstruktion des Wechselwirkungspotentials U_{WW} zwischen den Wandteilchen, zusätzlich zum harmonischen Potential, für AA-Teilchenpaare (Details, siehe Text). (b) Vergrößerung des Bereichs, in dem U_{WW} stetig von Null ansteigt.

(siehe Abb.2.5), wobei die Glättungsfunktion $s(r)$ über

$$s(r) = \exp \left[\left(1 - \frac{\Delta_{cut}^2}{(r - d_{cut})^2} \right)^{-1} \right], \quad (2.13)$$

mit $g(d_{cut}) = 1$, $g(d_{cut} + \Delta_{cut}) = 0$ und $g'(d_{cut}) = g'(d_{cut} + \Delta_{cut}) = 0$, definiert ist. In der Simulation einer Wand bei $T = 0.6$ wurden die Parameter für die einzelnen Wechselwirkungen zwischen den Wandteilchen auf $d_{cut}^{AA} = 0.92$, $d_{cut}^{AB} = 0.763$ und $d_{cut}^{BB} = 0.802$ und die Breite des Glättungsbereichs auf $\Delta_{cut} = 0.1$ festgelegt. Durch diese Wahl einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen den Wandteilchen konnte erreicht werden, daß der harmonische Charakter erhalten bleibt, aber dennoch eine Diffusion von Flüssigkeitsteilchen durch die Wand verhindert wird (vgl. Abschnitt 4.5).

2.2.4 Simulation einer flüssig-amorph Grenzschicht

In den bisherigen Simulationen von Systemen mit starren, amorphen Wänden stand im Vordergrund, Wände zu modellieren, die bezüglich ihrer Struktur dem Bulk sehr ähnlich sind und deren Konfiguration sich mit der Temperatur nicht ändert. Ein unangenehmer Nebeneffekt ist hierbei jedoch die Tatsache, daß die strukturellen Relaxationsprozesse in Wandnähe derart langsam sind, daß eine Äquilibration auf solchen Zeitskalen überhaupt nicht mehr möglich ist. Hierdurch kann man im Rahmen von Simulationen tiefe Temperaturen nicht mehr untersuchen. Durch eine leichte Modifikation ist es jedoch möglich, auch im Confinement den gleichen Temperaturbereich abzudecken wie im Bulk, wo die Dynamik erheblich schneller ist. Allerdings ist die Struktur der Wand in diesem Fall temperaturabhängig. Addiert man ein zusätzliches hartes Wandpotential, welches das Eindringen von Flüssigkeitsteilchen in die Wand verhindert, so befinden sich im Bulk äquilibrierte und dann ähnlich wie in Abschnitt 2.2.2 präparierte Systeme bereits im thermodynamischen Gleichgewicht. Man muß daher nicht nachäquilbrieren und kann direkt Produktionsläufe starten.

Solche Systeme entsprechen wegen der Temperaturabhängigkeit der Wandkonfiguration streng genommen nicht mehr der Situation einer Flüssigkeit, die durch eine starre Wand beschränkt wird. Man sollte in diesem Fall eher von der Realisierung einer Grenzschicht zwischen flüssiger und (eingefrorener) amorpher Phase reden. Die dort auftretenden Effekte entsprechen jedoch qualitativ weitgehend denen bei Filmen und Röhren mit rauen Wänden (vergleiche Kapitel 4.3 und 5.2 mit Kapitel 6.4).

Bei der Untersuchung solcher Grenzschichten wollen wir vermeiden, daß Teilchen den Einfluß beider (gegenüberliegender) Wände spüren. Daher verwenden wir möglichst große Bulksysteme mit Dicke $D = 15.0$. Mit der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Methode würde man hieraus einen Film mit $D_F = 10.0$ und zwei gegenüberliegenden Wänden der Dicke $r_{\text{cut}}^{\text{max}} = 2.5$ erzeugen. Identifiziert man jedoch das gesamte Bulksystem mit der Flüssigkeit und die sich in z -Richtung anschließenden periodischen Spiegelbilder mit den Wänden, so erhält man einen Film größerer Dicke ($D_F = 15.0$).

Daß sich die Startkonfiguration für die Grenzschicht direkt im Gleichgewicht befindet kann man zeigen, indem man eine beliebige *statische* Größe $X(\mathbf{r}_N)$, in einem System mit N Teilchen, sowohl im Bulk als auch für eine solche Grenzfläche bestimmt und zeigt, daß die erhaltenen Ausdrücke im thermodynamischen Limes identisch sind.

Hierzu betrachten wir ein äquilibriertes, quadratisches Bulksystem der Länge L und Dicke D . Hieraus erzeugen wir die Startkonfiguration für einen Film der Dicke D_F : die Teilchen mit $|z| > D_F/2$ identifizieren wir als Wandteilchen und frieren sie ein, die andere Hälfte bleibt während der Simulation beweglich². Zusätzlich verändern wir die Wechselwirkungen derart, daß die Flüssigkeitsteilchen nicht mehr in die Wand eindringen können, d.h. wir addieren ein hartes Wandpotential U_∞ mit

$$U_\infty(z) = \begin{cases} 0 & \text{falls } |z| < D_F/2, \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.14)$$

Den Erwartungswert einer statischen Systemvariablen berechnen wir nun durch Mittelung über die kanonische Verteilung³:

$$\langle X(\mathbf{r}_N) \rangle = \frac{1}{Z_N} \int d^{3N} \mathbf{r}_N X(\mathbf{r}_N) e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)},$$

mit Zustandssumme $Z_N = \int d^{3N} \mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)}.$ (2.15)

Hierbei entspricht $\beta = (k_B T)^{-1}$ dem Boltzmannfaktor und U der potentieller Energie des gesamten Systems. Um den Integrationsbereich in $|z| > D_W$ und $|z| < D_W$ aufteilen zu können, führen wir folgende Nomenklatur für Indexmengen ein:

$$\begin{aligned} \hat{N} &= \{1, 2, \dots, N\}, & |\hat{N}| &= N \\ \hat{\alpha} &= \{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k\}, & \text{mit } 1 \leq \alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \dots \leq \alpha_k, & |\hat{\alpha}| = k \\ \hat{\varepsilon} &= \hat{N} \setminus \hat{\alpha} = \{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{N-k}\}, & \text{mit } 1 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_{N-k}, & |\hat{\varepsilon}| = N - k. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Teilchen mit Index $i \in \hat{\alpha}$ entsprechen später den Wandteilchen, die restliche ($i \in \hat{\varepsilon}$) den Flüssigkeitsteilchen (Abb.2.6).

²Die Herleitung gilt natürlich ebenso, wenn man einen kleineren Teil der Teilchen einfriert.

³In den folgenden Betrachtungen vernachlässigen wir den kinetischen Faktor $e^{-\beta E_{\text{kin}}(\mathbf{r}^N)}$ in der Zustandssumme und der Berechnung von Erwartungswerten, der bei statischen Größen keine Rolle spielt.

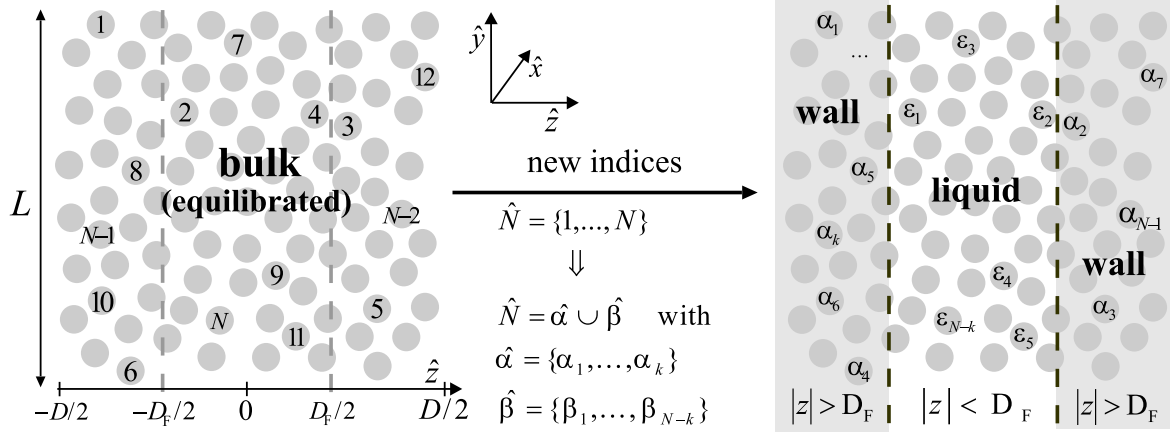


Abbildung 2.6: Indizierung der Teilchen beim Übergang von einem Bulksystem zu einem System mit Filmgeometrie.

Im Zähler von Gl.(2.15) teilen wir den Integrationsbereich auf in Koordinaten mit $|z| > D_F/2$ ($\equiv W$) und solche $|z| < D_F/2$ ($\equiv F$) und erhalten so für den Erwartungswert im Bulk

$$\begin{aligned} \langle X(\mathbf{r}_N) \rangle_{\text{bulk}} &= \frac{1}{Z_N} \left(\int_W d^3\mathbf{r}_1 + \int_F d^3\mathbf{r}_1 \right) \cdots \left(\int_W d^3\mathbf{r}_N + \int_F d^3\mathbf{r}_N \right) X(\mathbf{r}_N) e^{-\beta U(\mathbf{r}_N)} \\ &= \frac{1}{Z_N} \sum_{k=0}^N \sum_{\hat{\alpha}, |\hat{\alpha}|=k} \int_W d^{3k}\mathbf{r}_\alpha \int_F d^{3(N-k)}\mathbf{r}_\varepsilon X(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\varepsilon) e^{-\beta U(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Die Summe repräsentiert hier die Terme, die durch Ausmultiplizieren der Klammern entstehen, die Schreibweise erfolgt mit Hilfe der oben eingeführten Nomenklatur für die Indexmengen. Hierbei steht der Index k für die Anzahl von Wandteilchen in einer gegebenen Konfiguration, die Indexmenge $\hat{\alpha}$ für alle möglichen Kombinationen von k nummerierten Flüssigkeitsteilchen. Der $3k$ -dimensionale Vektoren $\mathbf{r}_\alpha$ und und $3(N-k)$ -dimensionale Vektor $\mathbf{r}_\varepsilon$ stehen für $(\mathbf{r}_{\alpha_1}, \dots, \mathbf{r}_{\alpha_k})$ bzw. $(\mathbf{r}_{\varepsilon_1}, \dots, \mathbf{r}_{\varepsilon_{N-k}})$.

Nehmen wir nun an, wir hätten aus *einer* Bulkkonfiguration eine Startkonfiguration für einen Film erzeugt. Dann bezeichnet nach obiger Nomenklatur die Indexmenge $\hat{\alpha}$ die fixierten Wandteilchen, und der Erwartungswert der statischen Variable in *diesem* Film ergibt sich durch Bildung eines Ensemblemittels über mögliche Flüssigkeitskonfigurationen als

$$\begin{aligned} \langle X(\mathbf{r}_N) \rangle \Big|_{\substack{\text{Wand} \\ \mathbf{r}_\alpha}} &= \frac{1}{Z_\alpha} \int_F d^{3(N-k)}\mathbf{r}_\varepsilon X(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\varepsilon) e^{-\beta U(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\varepsilon)}, \\ \text{mit Zustandssumme } Z_\alpha &= \int_F d^{3(N-k)}\mathbf{r}_\varepsilon e^{-\beta U(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ohne Einführen des harten Wandpotentials würde die Integration an dieser Stelle über das gesamte Volumen $V = F + W$ erfolgen und die Argumentation zusammenbrechen.

Durch Ergänzung von Z_α/Z_α in Gl.(2.17) läßt sich diese nun folgendermaßen schreiben:

$$\langle X(\mathbf{r}_N) \rangle_{\text{bulk}} = \sum_{k=0}^N \sum_{\hat{\alpha}, |\hat{\alpha}|=k} \frac{Z_\alpha}{Z_N} \langle X(\mathbf{r}_N) \rangle \Big|_{\substack{\text{Wand} \\ \mathbf{r}_\alpha}}. \quad (2.19)$$

Der Ausdruck

$$P(\mathbf{r}_\alpha) = \frac{Z_\alpha}{Z_N} = \frac{\int_F d^{3(N-k)} \mathbf{r}_\epsilon e^{-\beta U(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\epsilon)}}{\int_W d^{3k} \mathbf{r}_\alpha \int_F d^{3(N-k)} \mathbf{r}_\epsilon e^{-\beta U(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{r}_\epsilon)}} \quad (2.20)$$

entspricht nun aber genau der Wahrscheinlichkeit, im N -Teilchen-Bulkssystem exakt die Wandkonfiguration $\mathbf{r}_\alpha$ (inklusive richtiger Numerierung der Teilchen) zu erhalten. Erzeugt man also auf die beschriebene Art und Weise viele unabhängige Bulkkonfigurationen und daraus jeweils einen Film oder, äquivalent dazu, nimmt ein System mit sehr großer Ausdehnung in der xy -Ebene, so erhält man dieselben Erwartungswerte bei allen statischen Größen. Somit sind neben der lokalen Struktur auch kollektive Größen wie der über das Virial berechnete Druck [103] identisch zum Bulkwert. Insbesondere befindet sich die Konfiguration im thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei ist die Einführung des harten Wandpotentials, das ein Eindringen der Flüssigkeitsteilchen in die Wand verhindert, unerlässlich. Die Dynamik von Bulk- und Filmsystem ist dagegen vollkommen unterschiedlich.

2.3 Unterdrückung von Dichteschwankungen in Filmen mit glatten Wänden

In Kapitel 3 werden wir sehen, daß bei der Einführung von glatten Wänden die Flüssigkeit im Innern eine extreme Tendenz zum Layering zeigt. Dies führt bereits bei mittleren Temperaturen weit oberhalb der Glasstemperatur zu einer Separation zwischen beiden Teilchensorten und schließlich zu einer Kristallisation an der Wand (vgl. Abschnitt 3.4).

Diesen Effekt könnte man eventuell vermindern, in dem man eine Flüssigkeit mit hoher Polydispersität wählt, so daß sich nicht mehr typische Lagen von der Dicke des Teilchendurchmessers ausbilden können, oder aber, in dem man komplexere Flüssigkeiten (anisotrop, polar) oder Polymere untersucht. So zeigt sich z.B. in Molekulardynamik-Simulationen von Polymeren zwischen zwei glatten, repulsiven Wänden ein wesentlich geringer ausgeprägtes Dichteprofil [65, 76, 80]. Da jedoch auch bei solchen Modifikationen des simulierten Systems eine ausreichende Verminderung der Dichteschwankungen *a priori* nicht vorherzusagen ist und wir ohnehin daran interessiert sind, die Ergebnisse direkt mit der Dynamik der binären LJ-Flüssigkeit im Bulk vergleichen zu können, wählen wir einen anderen Weg. Durch Hinzufügen eines Vielteilchen-Wechselwirkungsterms $\delta U(\mathbf{r}^N)$, der von allen Teilchenkoordinaten abhängt, zur Gesamtenergie des Systems,

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_{\text{LJ}}(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) + \delta U(\mathbf{r}^N) \quad (2.21)$$

sind wir prinzipiell in der Lage, dem System jede gewünschte statische Eigenschaft „aufzuzwingen“. Leonardo *et al.* [104] konnten so durch die Ankopplung an den Strukturfaktor,

$$\delta U(\mathbf{r}^N) = \delta U(S_q(\mathbf{r}^N)) = \alpha \sum_{\mathbf{q}} \Theta(S_q(\mathbf{r}^N) - S_0) \cdot [S_q(\mathbf{r}^N) - S_0]^2, \quad (2.22)$$

mit Kopplungskonstante α , die Kristallisation einer einkomponentigen LJ-Flüssigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen verhindern, da mit Gl.(2.22) zu große Amplituden im Strukturfaktor

ein starkes Anwachsen der potentiellen Energie des Systems bewirken und somit unterdrückt werden.

In unserem Fall zeigen sich Änderungen in der Struktur zunächst einmal in der Ausbildung eines ausgeprägten Dichteprofiles und erst bei sehr viel tieferen Temperaturen auch im Strukturfaktor (Kristallisation an der Wand). Da wir bereits das Layering verhindern wollen, konstruieren wir den zusätzlichen Potentialterm derart, daß er an das Dichteprofil koppelt. Dieses berechnet sich in Filmgeometrie (Dicke D_F , Grundfläche L_F^2) als Funktion des Abstands z vom Zentrum über

$$\bar{\rho}(z) = \frac{1}{L_F^2} \cdot \left\langle \int_{\text{Film}} dV' \sum_{j=1}^N \delta(z' - z_j) \right\rangle. \quad (2.23)$$

Im Rahmen der Simulation findet die Berechnung des Dichteprofiles üblicherweise diskretisiert statt, durch Unterteilung des Films in m parallele „Bins“ der Breite $\Delta = D_F/m$, d.h.

$$\left[-\frac{D_F}{2}, \frac{D_F}{2}\right] = \bigcup_{k=1}^m I_k \quad \text{mit} \quad I_k = \left[z_k - \frac{\Delta}{2}, z_k + \frac{\Delta}{2}\right] \quad \text{und} \quad \begin{aligned} z_1 &= -\frac{D_F}{2} + \frac{\Delta}{2} \\ z_{k+1} &= z_k + \Delta \end{aligned}. \quad (2.24)$$

Hiermit schreibt sich die mittlere Teilchenzahldichte in Bin k mit Volumen $V_m = \Delta \cdot L_F^2$ (bei Unterteilung in m Bins) als

$$\bar{\rho}_k = \underbrace{\frac{1}{m L_F^2}}_{\gamma} \left\langle \sum_{i=1}^N \Psi_k(z_i) \right\rangle \quad \text{mit} \quad \Psi_k(z) = \Theta\left(z - \left[z_k - \frac{\Delta}{2}\right]\right) \cdot \Theta\left(\left[z_k + \frac{\Delta}{2}\right] - z\right). \quad (2.25)$$

Der Vorfaktor γ setzt sich zusammen aus der Grundfläche L_F^2 aus Gl.(2.23) und der Anzahl an Bins, da die mittlere Teilchenzahl in einem Bin durch $\langle n_k \rangle = n = N/m$ gegeben ist, solange das System homogen ist.

Durch die Einführung eines zusätzlichen Potentialterms wollen wir nun verhindern, daß sich im Dichteprofil ausgeprägte Peaks ausbilden. Aufgrund der Existenz von intrinsischen Dichtefluktuationen in der Flüssigkeit kann es natürlich nicht das Ziel sein, jegliche Fluktuationen in $\bar{\rho}(z)$ bzw $\bar{\rho}_k$ zu unterdrücken, da hierdurch die komplette Teilchendynamik eingefroren würde. Stattdessen wollen wir Fluktuationen in einem gewissen Maße zulassen. Die intrinsischen Fluktuationen für die Teilchenzahl in Bin k liegt in der Größenordnung von $\sigma(\langle n_k \rangle) = \sigma(n) = \sqrt{n}$, und die für die Dichte somit bei $\Delta\rho = \sigma(\bar{\rho}_k) = \gamma \cdot \sqrt{n}$. (siehe hierzu die Ausführungen in Kapitel 6.2.2). Wir lassen daher solche Fluktuationen zu und wählen als Ansatz für den Potentialterm δU

$$\delta U = \alpha \sum_{k=1}^m \underbrace{\Theta(|\bar{\rho}_0 - \bar{\rho}_k| - \Delta\rho) \cdot [|\bar{\rho}_0 - \bar{\rho}_k| - \Delta\rho]^p}_{\delta U_k}. \quad (2.26)$$

α bezeichnet hierbei die Kopplungsparameter, $\bar{\rho}_0 = \gamma n$ den Mittelwert der Dichte in einem Bin, und p ist ein zunächst einmal beliebiger positiver Exponenten.

Die wesentlichen Eigenschaften der Summanden δU_k lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Weicht die momentane Dichte $\bar{\rho}_k$ um weniger als $\Delta\rho$ vom statistischen Mittelwert $\bar{\rho}_0 = \langle \bar{\rho}_k \rangle = \gamma \cdot n$ ab, so liefert die Θ -Funktion und somit δU_k keinen Beitrag. Für Abweichungen $|\bar{\rho}_0 - \bar{\rho}_k| > \Delta\rho$ wächst δU_k mit dem Exponenten p an.

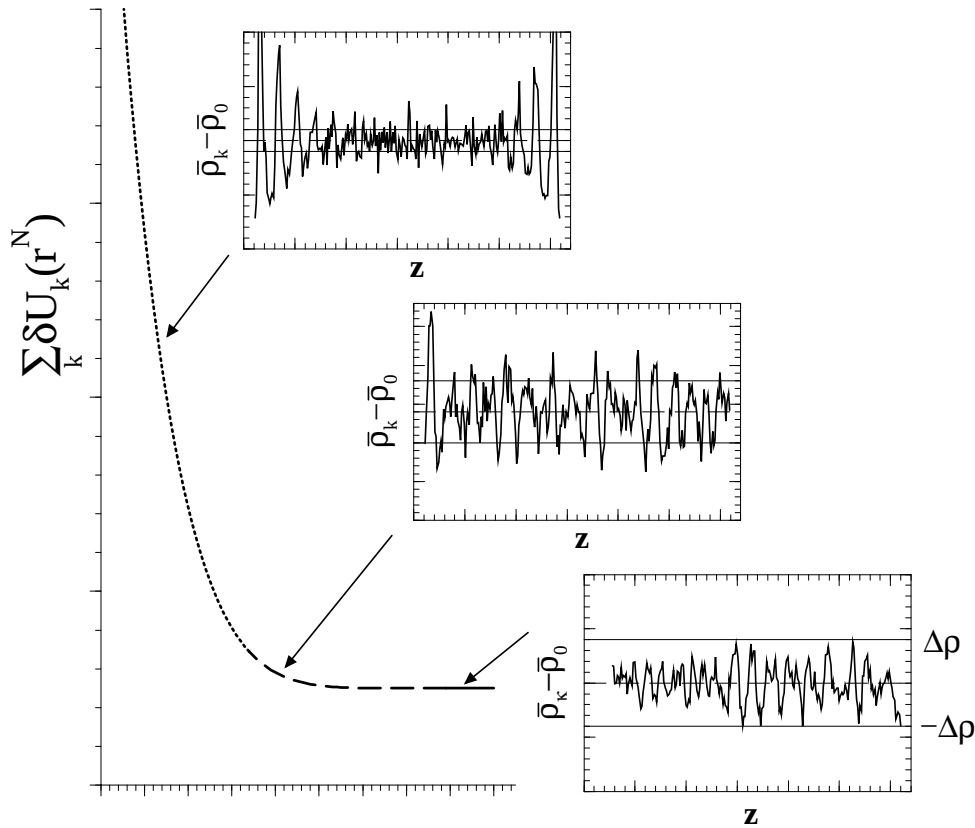


Abbildung 2.7: Veranschaulichung der Wirkung des zusätzlichen Vielteilchenpotentials bei unterschiedlichen Dichteprofilen (siehe Text für Details).

In Abbildung 2.7 ist die Wirkung des Vielteilchen-Potentialterms noch einmal veranschaulicht. Dort sind drei mögliche Dichteprofile eines Flüssigkeitsfilms angedeutet. In jedem Bin wird nun die lokale Dichte $\bar{\rho}_k$ bestimmt. Im untersten Profil bewegen sich die Dichtefluktuationen im zugelassenen Rahmen (durchgezogene Geraden), das zusätzliche Potential verschwindet daher. Im mittleren Bild ist die lokale Dichte vereinzelt zu groß bzw. zu klein, wodurch das Potential ansteigt und dieser Tendenz entgegenwirkt. Eine Situation mit extremen Dichteoszillationen, wie im oberen Bild ist energetisch derart ungünstig, daß dieser Bereich des Konfigurationsraums (anders als bei Systemen ohne Zusatzpotential) nicht mehr zur Verfügung steht. Es entsteht ein „verbotener Bereich“ (gepunktete Kurve in der linken Figur).

Zur Berechnung der zusätzlichen Kräfte $\delta \mathbf{F}_i$ auf Teilchen i müssen wir den Gradienten $\delta \mathbf{F}_i = \nabla_i \delta U$ betrachten und stoßen mit der Definition (2.25) auf folgendes Problem: δU ist zwar eine stetig differenzierbare Funktion in $\bar{\rho}_k$, die innere Ableitung $\nabla_i \bar{\rho}_k$ liefert jedoch eine Deltafunktion, sobald ein Teilchen von einem Bin in den nächsten überwechselt ($z = z_k \pm \Delta/2$). Es ist daher notwendig, das Dichteprofil derart zu konstruieren, daß $\bar{\rho}_k(\mathbf{r}^N)$ bezüglich der Teilchenkoordinaten differenzierbar ist.

Ein geeigneter Ansatz muß folgenden Anforderungen genügen: Zum einen muß jedes Teilchen zu (mindestens) einem Bin (und somit $\bar{\rho}_k$) einen positiven Beitrag liefern, zum anderen muß bei einer Gleichverteilung der Teilchenpositionen $\bar{\rho}_k \equiv \bar{\rho}_0$ erfüllt sein. Übersetzt in unsere Nomen-

klatur heißt das, wir suchen einen Satz von Funktionen $\Psi_k(z)$ mit

$$\Psi_k(z) \geq 0 \quad \text{und} \quad \sum_{k=1}^m \Psi_k(z) \equiv 1 \quad (2.27)$$

im gesamten Film ($-D_F/2 \leq z \leq D_F/2$). Die Funktionen $\{\Psi_k\}_{k=1,m}$ aus Gl.(2.25) sind genau ein solcher Satz in Form von kastenförmigen Funktionen, die an den Kanten nicht differenzierbar sind (vgl. Abb.2.8a). Läßt man eine Überlappung der Ψ_k und somit den Beitrag eines Teilchens zu mehreren Bins zu, so ist es leicht, eine Schar differenzierbarer Kurven $\{\Psi_k\}_{k=1,m}$ zu finden. Durch eine einfache Konstruktion [105] kann man diese sogar unendlich oft differenzierbar gestalten. So liefert z.B.

$$\Psi_k(x) = 1 - \int_0^x g(|x' - \xi_k|) dx' \quad \text{mit} \quad g(y) = -K \cdot e^{-\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-\Delta}\right)} \cdot \Theta(\Delta)$$

$$\text{und} \quad K = \int_0^\infty e^{-\left(\frac{1}{y} + \frac{1}{y-\Delta}\right)} \cdot \Theta(\Delta) dy \quad (2.28)$$

eine solche „Zerlegung der Eins“. Da die Berechnung einer Vielzahl an Exponentialfunktionen den Rechenaufwand in jedem Simulationsschritt deutlich erhöhen würde und wir ohnehin nur einfache Differenzierbarkeit fordern, wählen wir hier einen einfachen Polynomansatz vom Grad $2q$. Vergleichsrechnung mit den C^∞ -Funktionen aus Gl.(2.28) haben zudem keinerlei qualitative Unterschiede gezeigt. Wir konstruieren die Funktionen $\{\Psi_k\}_{k=1,m}$ wie folgt:

$$\Psi_k(z) = \tilde{\Psi}(|z - z_k|) \quad \text{mit} \quad \tilde{\Psi}(x) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\Delta}\right)^{2q} x^{2q} & x \leq \frac{\Delta}{2} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\Delta}\right)^{2q} (\Delta - x)^{2q} & \frac{\Delta}{2} \leq x \leq \Delta \\ 0 & x \geq \Delta \end{cases}, \quad (2.29)$$

wobei $\Delta = z_{k+1} - z_k$ der (ursprünglichen) Binbreite entspricht. Hierbei überlagern sich je zwei Glockenkurven auf einem Bereich der Breite Δ . Die Funktion $\tilde{\Psi}(x)$ ergibt sich aus einem Polynomansatz mit den Randbedingungen $\tilde{\Psi}(0) = 1$, $\tilde{\Psi}(\Delta) = 0$, $\tilde{\Psi}'(0) = \tilde{\Psi}'(\Delta) = 0$ und stetig differenzierbarer Fortsetzung in $x = \Delta/2$. Diese Glockenkurven (siehe Abb.2.8c) nähern sich mit wachsender Potenz q mehr und mehr der ursprünglichen Kastenfunktion an. Die Abbildungen 2.8a und b verdeutlichen noch einmal die Überdeckung des Wertebereichs für z durch die Funktionen $\Psi_k(z)$ mit den Eigenschaften (2.27).

Im Rahmen von Testsimulationen hat sich gezeigt, daß man den Exponenten möglichst klein wählen sollte ($q = 1$), um die Ableitung der Glockenkurven möglichst klein zu halten (Vergleich der Glockenkurven für verschiedene Werte von q , siehe Abb.2.8c). Anderenfalls treten beim Übertritt eines Teilchens von einem in den nächsten Bin zu große Kräfte auf.

Während bei der herkömmlichen Definition des Dichteprofiles (Kastenfunktionen) kein Überlapp vorliegt, überlagern sich die Glockenkurven auf der Breite eines Bins. Eine weitere Verbreiterung der Glockenkurven auf die mehrfache Binbreite wurde ebenfalls getestet, um die entstehenden Kräfte weiter zu vermindern, führte jedoch höchstens dazu, daß zwar die mittlere Dichte in einem Bin kontrolliert wurde, es jedoch innerhalb eines Bins zu Oszillationen kommt. Mit diesem Problem ist man auch bei der expliziten Wahl der Binbreite konfrontiert. Aufgrund der Anwesenheit der glatten Wand besitzen die Teilchen in ihrer Nähe ein starkes Bestreben, sich in Schichten anzulagern, und das zusätzliche Potential δU hat einen großen Einfluß. Wählt man nun die

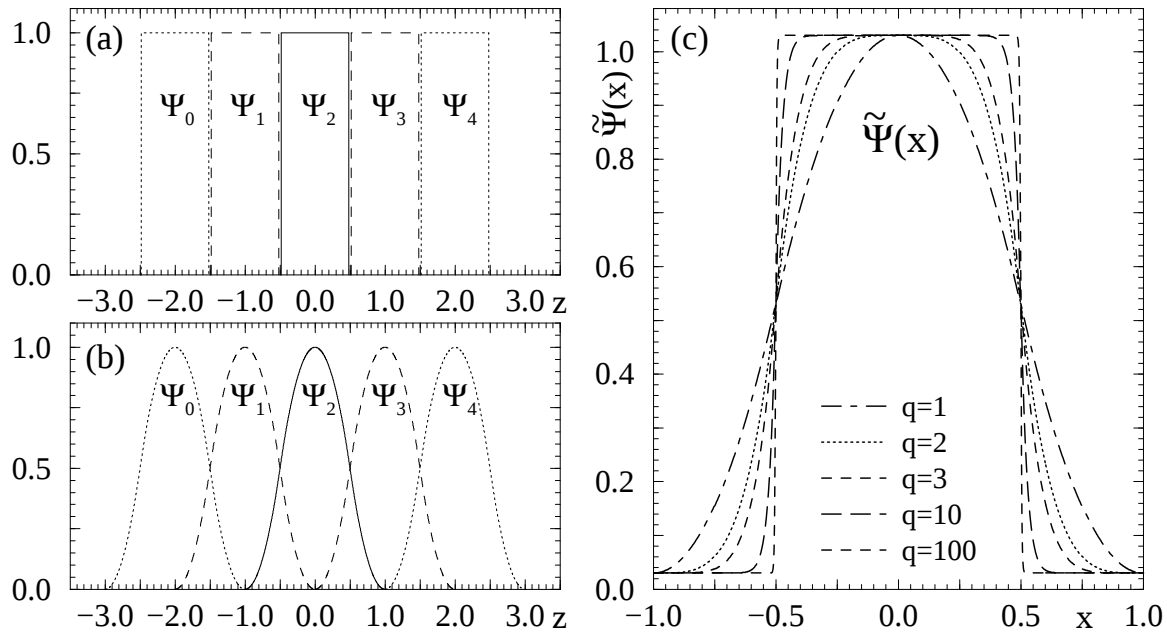


Abbildung 2.8: (a) Überdeckung der z -Achse durch Rechtecksfunktionen, (b) Überdeckung der z -Achse durch Glockenfunktionen $\tilde{\Psi}(|z - z_i|)$ mit $q = 1$, (c) Gewichtungsfunktion $\tilde{\Psi}(x)$ gemäß Gl.(2.29) in Abhängigkeit der Potenz q ,

Binbreite zu groß, unterscheiden sich zwar die Teilchendichten $\bar{\rho}_k$ nur wenig vom Sollwert $\bar{\rho}_0$, allerdings bilden sich innerhalb eines Bins scharfe Dichteoszillationen aus (vgl. Kapitel 6.2.2). Andererseits darf man die Bins auch nicht zu klein wählen, da mit sinkendem Binvolumen die Anzahl der Teilchen abnimmt und somit die relative Amplitude der intrinsischen Fluktuationen $\Delta\rho/\bar{\rho}_0 \propto 1/\sqrt{n}$ ansteigt. Da wir intrinsische Fluktuationen von $\Delta\rho$ zulassen, um die Bulkeigenschaften der Flüssigkeit möglichst wenig zu verändern, werden im Dichteprofil natürlich Dichteoszillationen an der Wand im Rahmen dieser Schwankungen auftreten. Diese verschwinden im Unterschied zum Bulk auch nicht im thermodynamische Mittelung über viele unabhängige Samples.

Im Rahmen von Testsimulationen haben wir daher versucht, bei einem möglichst großen System (mit kleinen intrinsischen Fluktuationen) einen optimalen Wertebereich für die Binbreite zu finden. Der simulierte Film mit 12000 Teilchen besitzt eine Grundfläche von $L_F^2 = (25.76)^2$. Um eine Dicke der Flüssigkeitsschicht in der gleichen Größenordnung wie bei den Filmen mit rauen Wänden ($D_F^{\text{rough}} = 15.0$) zu realisieren, wurden die Wände im Abstand von $D_F = 16.3$ gewählt, da die Teilchen aufgrund des stark ansteigenden Wandpotentials einen Mindestabstand zur Wand einnehmen. Bei einer Unterteilung in 200 äquidistante Bins konnte ein guter Kompromiß zwischen den oben besprochenen Effekten erzielt werden.

Um im Film die gewünschten statischen Eigenschaften (konstantes Dichteprofil im Rahmen der natürlichen Fluktuationen) noch besser zu realisieren, haben wir eine weitere Modifikationen bei der Berechnung des zusätzlichen Potentials vorgenommen. Da sich zeigt, daß eine Ankopplung allein an die Gesamtteilchendichte dazu führt, daß sich relativ starke Oszillationen von A- und B-Teilchendichte ergeben, die sich gegenseitig auslöschen, koppelt wir stattdessen sowohl an die Summe als auch die Differenz der partiellen Teilchendichten an (siehe auch Kapitel 6.2.2) Die Kopplungsstärke α des zusätzlichen Potentials (2.26) und der Exponent p wurden so gewählt

($\alpha = 10^{-4}$, $p = 6$), daß zu große Fluktuationen ausreichend unterdrückt wurden und gleichzeitig keine allzu großen Kräfte auftreten. Dennoch sind letztere so groß, daß zur Stabilisierung der Simulation der Zeitschritt um einen Faktor 5 verkleinert werden mußte, um zu große Teilchenbewegungen zwischen zwei Simulationsschritten, begleitet von einer Energiedrift, zu verhindern. Im Unterschied zu den Simulationen von Röhren mit glatten Wänden haben wir für das Wandpotential nur den abstoßenden r^{-9} -Term aus Gl.(2.4) betrachtet. Dadurch wird die Tendenz der Flüssigkeit, von der Wand absorbiert zu werden, abgeschwächt, wenn auch nur in geringem Maße.

Durch die „künstliche“ Einführung des beschriebenen Potentialterms wird das simulierte System natürlich in gewisser Weise „unphysikalisch“ und das Modell kann nicht mehr die Beschreibung eines realistischen Systems (z.B. flüssiger Edelgase) für sich beanspruchen. Andererseits ist bemerkenswert, daß der Einfluß des zusätzlichen Potentialterms in einer Bulksimulation vernachlässigbar klein ist, da natürliche Fluktuationen zugelassen werden (siehe hierzu Vergleichssimulationen in Kapitel 6.2).

Der entscheidende Vorteil der verwendeten Methode liegt darin, daß wir hiermit in der Lage sind, Dichteoszillationen weitestgehend zu unterdrücken, um so den Einfluß der glatten Wand auf die Dynamik der Flüssigkeit vom sekundären Effekt einer stark veränderten Struktur abzuspalten.

2.4 Molekulardynamik-Simulationen

Da wir hauptsächlich an den dynamischen Eigenschaften der unterkühlten Flüssigkeit interessiert sind, bietet sich eine klassische Molekulardynamik(MD)-Simulation an, in der die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}^N) \equiv \mathbf{F}_i \quad (2.30)$$

für ein Vielteilchensystem aus N Atomen mit kartesischen Koordinaten $\mathbf{r}_i$ ($i = 1, \dots, N$) numerisch gelöst werden, wobei m_i die Masse von Teilchen i , $U(\mathbf{r}_i)$ die Potentialfunktion und $\mathbf{F}_i$ die Kraft auf das Teilchen i ist. Als Lösung der N gekoppelten Differentialgleichungen der Form (2.30) erhält man die Phasenraumtrajektorien der Teilchen, mit Hilfe derer durch Zeitmittelung die durch die statistische Mechanik begründeten statischen und dynamischen Korrelationsfunktionen bestimmt werden können.

Der entscheidende Input einer solchen Simulation ist natürlich das verwendete Potential, welches im Fall realistischer Systeme die physikalischen Eigenschaften des zu modellierenden Materials gut wiedergeben sollte, gleichzeitig jedoch möglichst einfach sein sollte, um die Simulation zu beschleunigen. In der vorliegenden Arbeit soll im wesentlichen *qualitativ* der Einfluß des Confinements an einem einfachen Glasbildner untersucht werden, so daß natürlich ein möglichst einfaches Potential gewählt wurde, das sowohl eine attraktive als auch repulsive Wechselwirkung enthält und das zumindest für Edelgasatome realistisch ist (siehe auch erster Abschnitt dieses Kapitels).

Im Algorithmus erfolgt die Integration der Bewegungsgleichungen (2.30) mit Hilfe des *Velocity-Verlet-Algorithmus*, der eine einfache Folgerung aus der Taylor-Entwicklung der Positionen der einzelnen Teilchen ist. Ausgehend von

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (2.31)$$

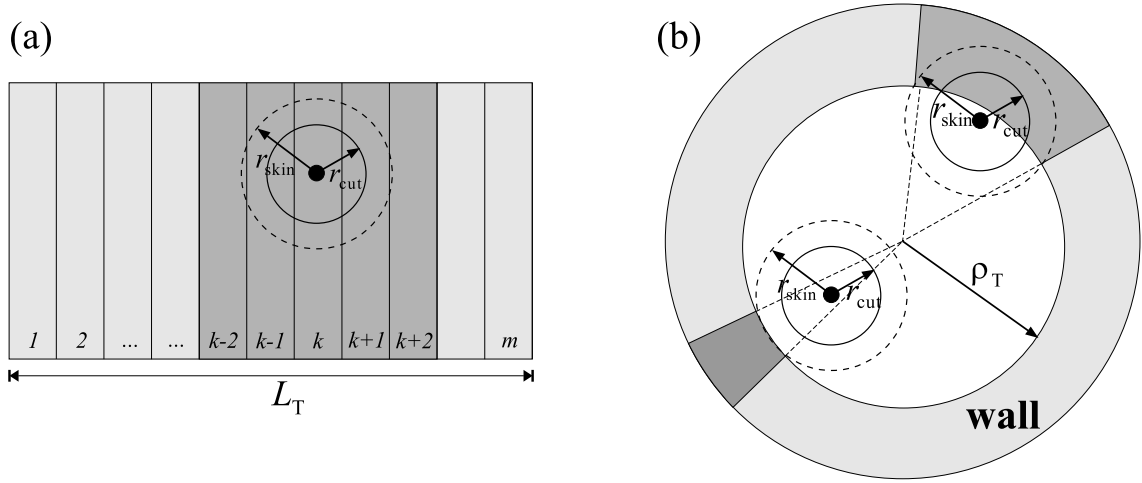


Abbildung 2.9: Veranschaulichung der Konstruktionen zur Erstellung von Nachbarlisten; (a) Unterteilung der Röhre in Schichten und Markierung relevanter Schichten zum Auffinden von Nachbarn, (b) Zuordnung eines relevanten Winkelbereichs, in dem Nachbarpartikel gefunden werden können, für 2 Partikel mit unterschiedlicher radialer Position ρ .

ergibt sich durch Anwendung auf $\mathbf{r}_i((t + \delta t) - \delta t)$

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)\delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)\frac{\delta t^2}{2m_i} + \mathcal{O}(\delta t^3) . \quad (2.32)$$

Mit der Ersetzung $\mathbf{F}_i(t) = m_i\ddot{\mathbf{r}}_i$ ergibt Gl.(2.31) gerade den Ortsanteil und die Addition von Gl.(2.31) und Gl.(2.32) den Geschwindigkeitsanteil des *Velocity-Verlet-Algorithmus*

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \mathbf{F}_i(t)\frac{\delta t^2}{2m_i} \quad (2.33)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)] , \quad (2.34)$$

mit den Teilchenmassen m_i , Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i$ und Kräften $\mathbf{F}_i$ auf das Teilchen i . Dieser ist symplektisch, exakt bis zur Ordnung δt^2 , zeitumkehrinvariant und erfüllt die *Liouville-Gleichung*, d.h. das Phasenraumvolumen wird erhalten. Hierdurch ist er numerisch stabiler als andere Algorithmen, was sich vor allem auf die Konstanz der Gesamtenergie bei langen mikrokkanonischen Simulationsläufen auswirkt.

2.4.1 Implementierung von Nachbarlisten

Um die Geschwindigkeit der Simulation zu erhöhen, ist es notwendig, die Berechnung der Kräfte zu optimieren. Ein Beispiel hierfür wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 erwähnt. Im Fall von Röhren berechnen wir die Kraft zwischen Flüssigkeitsteilchen und der Wand nicht durch explizite Auswertung der Integrals (2.5) für jeden Zeitschritt, sondern durch Verwendung einer Polynomapproximation für die Wechselwirkung.

Bei Vielteilchensystemen mit langreichweitiger Wechselwirkung skaliert die Anzahl der zu berechnenden Wechselwirkungen mit N^2 . Ist es jedoch möglich, einen Cut-off Radius einführen, so lässt sich diese Zahl durch die Implementierung von Nachbarlisten deutlich reduzieren, so daß

nahezu eine Skalierung mit N erreicht wird. Die einfachste Art ist die Einführung einer *Verlet Nachbarliste* (vgl. [106]). Hierbei markiert man zum Zeitpunkt t_0 für ein Teilchen i alle *Nachbarteilchen* j als diejenigen, die einen Abstand $|r_{ij}| = |r_i - r_j| \leq r_{\text{skin}}$ besitzen, wobei r_{skin} größer als der Cut-off-Radius, der den Wechselwirkungsbereich begrenzt, sein muß. Solange kein Teilchen eine Distanz $\Delta r \geq (r_{\text{skin}} - r_{\text{cut}})/2$ zurückgelegt hat, kann kein Teilchen, welches sich bei t_0 nicht in der Nachbarschaft (d.h. $|r_{ij}| \leq r_{\text{skin}}$) befunden hat, in den Wechselwirkungsbereich ($|r_{ij}| \leq r_{\text{cut}}$) eindringen. Der Faktor zwei kommt dadurch zustande, daß sich das Teilchen i natürlich auch bewegt.

Unabhängig von der Größe des Systems besitzt jedes Flüssigkeitsteilchen eine typische Anzahl von im Mittel m Nachbarn, wobei natürlich im Laufe der Zeit Teilchen die Nachbarschaftsumgebung verlassen und dafür neue Nachbarn hinzukommen. Berechnet man die Nachbarschaftsliste für jedes Teilchen also immer dann neu, sobald sich ein Teilchen im Vergleich zur letzten Aktualisierung um $(r_{\text{skin}} - r_{\text{cut}})/2$ bewegt hat, so ist die Anzahl der in jedem Zeitschritt in einem N -Teilchensystem zu berechnenden Abstände r_{ij} und auch der Kräfte F_{ij} gerade $m \cdot N/2$ (Faktor $1/2$ wegen $F_{ij} = F_{ji}$) und somit proportional zu N . Hinzu kommt natürlich die periodische Aktualisierung der Nachbarlisten, die wiederum von Ordnung N^2 ist, aber relativ selten erfolgt. Im Fall der Röhren mit rauen Wände wurde der Algorithmus zur Berechnung der Nachbarlisten für Flüssigkeitsteilchen mit den Wandteilchen weiter optimiert. Hierzu haben wir die Röhre in m Scheiben mit Index $k \in [1, m]$ unterteilt. Zunächst wird für jedes Teilchen aus seiner z -Koordinate der entsprechende Schichtindex berechnet. Durch das Verhältnis von Skinradius r_{skin} und Schichtdicke L_T/m ergibt sich für gegebenes Teilchen i der Indexbereich für die Schichten, in denen man möglicherweise Nachbarteilchen finden kann (siehe Abb.2.9a).

Für die Wandteilchen, deren Positionen eingefroren sind, definieren wir am Programmstart zu jedem Index k eine Wandteilchenliste und ordnen die Teilchen mit Koordinaten (ρ_j, φ_j, z_j) innerhalb der Liste noch aufsteigend nach dem Winkel φ_j . Bei gegebener radialer Position eines Teilchens können nur in einem bestimmten Winkelbereich Wandteilchen gefunden werden, die sich innerhalb des Skinradius r_{skin} befinden und somit für die Nachbarschaft in Frage kommen (dunkle Flächen in Abb.2.9b).

Die Gesamtzahl der Schichten wurde für Röhren mit $L_T = 20.137$ auf $m = 28$ optimiert, zusätzlich wurden die Wandteilchen noch in einen inneren und einen äußeren Ring gleicher Dicke 1.25 aufgeteilt. Insgesamt konnte so die Effizienz des Algorithmus für das System mit $N = 1905$, $\rho_T = 5.0$ und $L_T = 20.137$ im Vergleich zu einfachen Verletlisten auf einem PentiumIII-Prozessor um mehr als einen Faktor 3 gesteigert werden.

2.4.2 Simulationsdetails

Der Glasbildner, dessen Eigenschaften wir in Abhängigkeit der Temperatur und der geometrischen Beschränkung untersuchen, ist ein binäres LJ-System mit den Wechselwirkungsparametern wie in (2.2). Es handelt sich hierbei um eine Mischung aus 80% A- und 20 % B-Teilchen mit einer mittleren Teilchenzahldichte von $\bar{\rho}_{0,AB} = 1.205$. Diese wurde dort auf einen relativ hohen Wert festgesetzt, um zu garantieren, daß das System auch bei niedrigen Temperaturen stabil ist. Bei kleinen Dichten entsteht unterhalb einer gewissen Temperatur ein negativer Druck und das System kollabiert. Da die Relaxationsdynamik einer unterkühlten Flüssigkeit extrem empfindlich auf Dichteschwankungen reagiert (siehe auch Kapitel 4.5), mußten wir im Fall der rauen Wände die Startkonfigurationen für die Flüssigkeit im Confinement sorgfältig auswählen. Wie bei der in

Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Methode wurde hierzu aus einer Bulkkonfiguration ein bestimmtes Segment „herausgeschnitten“. Aufgrund natürlicher Dichtefluktuationen weicht dort sowohl die mittlere Teilchenzahldichte als auch das Mischungsverhältnis zwischen A- und B-Teilchen in der Regel vom angestrebten Wert ab. Durch Verschiebung des Koordinatenursprungs der periodischen Box konnten jedoch jeweils Konfigurationen identifiziert und ausgewählt werden, bei denen die gewünschten Teilchenzahlen vorliegen.

Im Bulk besitzt das beschriebene LJ-System eine kritische Modenkopplungtemperatur von $T_C = 0.435$, wobei im Rahmen der Simulationen von *Kob* und *Andersen* [89, 101], auf die wir uns zu Vergleichszwecken häufiger beziehen werden, der Temperaturbereich zwischen 5.0 und 0.466 und Zeitskalen bis zu 10^5 Zeiteinheiten abgedeckt wurden. Soweit vom Rechenaufwand her realisierbar, decken wir den gleichen Temperaturbereich ab (siehe Tabelle 2.1).

Die Simulationen im Rahmen dieser Arbeit wurden bei Systemgrößen von bis zu 12000 Teilchen durchgeführt. Die Simulationsbox in Röhrengemetrie, mit Radius ρ_T und Länge L_T enthält periodische Randbedingungen entlang der Röhre, d.h. die Simulationsbox wird in z -Richtung periodisch fortgesetzt, so daß ein Teilchen sowohl mit Teilchen in der Box als auch deren „Kopien“ wechselwirkt, und ein Teilchen, das die Box verläßt, am anderen Ende wieder eintritt. In Filmgeometrie verwenden wir eine rechteckige Box mit Länge L_F in x - und y -Richtung, inklusive periodischer Randbedingungen, und Filmdicke D_F in z -Richtung. Die Zeitskala erstreckt sich bei einem Zeitschritt von 0.01 (für $T \geq 1.0$) bzw. 0.02 (für $T > 1.0$) auf bis zu 10^6 Zeiteinheiten (= 50 Mio. Schritte).

Zur Äquilibration des Systems koppeln wir die Flüssigkeit an ein stochastisches Wärmebad an, d.h. die Geschwindigkeiten der Teilchen werden alle 50 MD-Schritte zufällig aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gezogen. Bei den Simulationen mit Einstein-Oszillatoren als Wandteilchen koppeln wir zusätzlich die Wandteilchen während der ersten Hälfte der Äquilibration an das Wärmebad. Bei Simulationen mit glatten Wänden ist es zudem notwendig, bei der „Auswahl“ der Geschwindigkeiten sowohl Gesamtimpuls als auch insbesondere den Gesamtdrehimpuls nach der Ankopplung ans Wärmebad auf Null zu setzen und somit die Geschwindigkeiten noch einmal leicht zu modifizieren. Die Äquilibrationdauer wird so angepaßt, daß sie in etwa der Relaxationszeit der langsamsten strukturellen Relaxationsprozesse im System entspricht, wobei diese zunächst einmal lokalisiert werden mußten. Inwieweit sich das System wirklich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet wurde im Einzelfall durch *Aging*-Simulationen kontrolliert (siehe Abschnitt 4.3.5).

Die Produktionsläufe wurden im mikrokanonischen Ensemble bei konstanter Energie und konstantem Volumen (NVE-Ensemble) durchgeführt, wobei die aufgrund von verwendeten Cut-off-Radien und Rechenungenauigkeiten vorhandenen Fluktuationen in der Gesamtenergie E vernachlässigbar sind. Während eines Simulationslaufs kontrollieren wir ständig den Verlauf der momentanen kinetischen und potentiellen Energie und die Position eines A- und eines B-Teilchens.

Alle weiteren Analysen folgen im Anschluß an die eigentliche Simulation. Während des Produktionslaufs werden auf einer logarithmischen Zeitskala, mit 8-10 äquidistant über die Simulation verteilten Nullpunkten in der Zeit, die Position der einzelnen Teilchen herausgeschrieben und aus diesen Daten alle weiteren Größen berechnet. Bei sehr langen Simulationsläufen ($\geq 10^7$ Zeitschritte bei Filmen mit rauen Wänden und $T \leq 0.5$) konnte die Drift in der Gesamtenergie nicht mehr vernachlässigt werden. Wir haben in diesem Fall die Gesamtenergie jeweils nach 10^6 MD-Schritten auf ihren Startwert zurückgesetzt.

Die Simulationsdetails der einzelnen Teilsimulationen sind in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengefasst. Die siebte Spalte gibt an, wie viele unabhängige Konfigurationen jeweils verwendet wurden, um die Statistik der Daten zu verbessern. Der gesamte Rechenaufwand für die Simulationen liegt in der Größenordnung von mehreren CPU-Jahren eines einzelnen Pentium-III-Prozessor.

Geom.	Wand	D, ρ_T, D_F	Größe	N	Temp.	#	Bemerkung
Bulk	-	15.0	$L_F=12.88$	3000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.50, 0.475	1-4	Produktion: $\delta U=0$
		15.0	$L_F=12.88$	3000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	1	Produktion: $\delta U>0$
Röhre	glatt	5.0	$L_T=11.79$	1000	2.0, 0.8, 0.7	5	Testläufe; Festlegung der Wandpotentiale
		5.0	$L_T=11.79$	1000	5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6	5	Produktion (C-Wand; $\epsilon_{BW}=3.0$)
	rau	3.0	$L_T=54.67$	1855	5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	8	Produktion; $T_W=0.8$
		5.0	$L_T=20.137$	1855	5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.525	8-16	Produktion; $T_W=0.8$
		7.0	$L_T=20.62$	3810	5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	8	Produktion; $T_W=0.8$
	Einstein (rau)	5.0	$L_T=15.0$	1420	0.6	8	$m_W=1.0, 2.0, 4.0, 8.0$
Film	rau	5.0	$L_F=12.88$	1000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	16	Produktion; $T_W=0.8$
		10.0	$L_F=12.88$	2000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.52	16	Produktion; $T_W=0.8$
		15.0	$L_F=12.88$	3000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	8	Produktion; $T_W=0.8$
		15.0	$L_F=12.88$	3000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	16	Produktion; $T_W=T$
		15.0	$L_F=12.88$	3000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.50, 0.475	4-16	Produktion; $T_W=T$; Wandpotential $+U_\infty$
	glatt	16.3	$L_F=25.76$	12000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55	4	Produktion: $\delta U=0$
		16.3	$L_F=25.76$	12000	2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.50	4	Produktion: $\delta U>0$

Tabelle 2.1: Details der einzelnen Simulationen in verschiedenen Geometrien

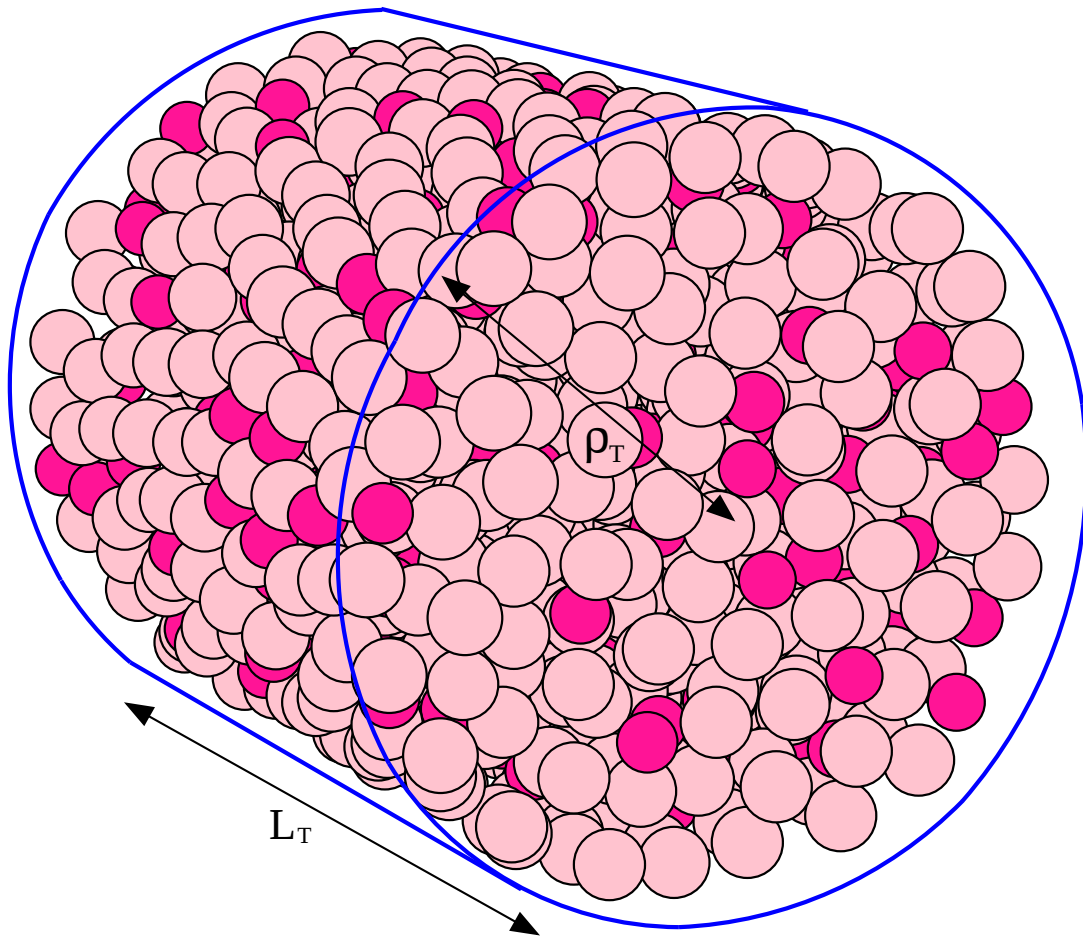


Abbildung 3.0: Äquibrierte Konfiguration einer binären LJ-Flüssigkeit in einer Röhre mit Radius $\rho_T = 5.0$ und Länge $L_T = 11.79$ bei Temperatur $T = 0.7$. Die Wände sind glatt und entsprechen einem Kontinuum von LJ-Teilchen mit den Wechselwirkungsparametern (3.2).

Kapitel 3

Röhren mit glatter Wand

Beim ersten von uns untersuchten System beschränken wir die Flüssigkeit geometrisch auf eine dünne Röhre mit glatten Wänden mit LJ-Charakter. Hierbei wird es zunächst einmal um die Frage gehen, wie sehr die statischen Eigenschaften, insbesondere die auftretende Schichtbildung von der expliziten Wahl der Wand abhängen. Nachdem wir uns auf einen Wandtyp festgelegt haben, werden wir die Statik und Dynamik des Systems genau untersuchen und soweit möglich mit dem Bulkverhalten derselben Flüssigkeit vergleichen.

3.1 Einfluß des Wandpotentials auf die Flüssigkeitsstruktur

Will man eine glatte Wand in die Simulationsbox implementieren, die von ihren Eigenschaften her möglichst ähnlich der im Innern befindlichen Flüssigkeit sein soll, so ist der naheliegendste Ansatz der, sie durch ein Kontinuum aus A- und B-Teilchen zu repräsentieren, deren mittlere Dichte der in der Flüssigkeit entspricht (d.h. Dichte $\bar{\rho}_{0,AB} = 1.205$, mit 80% A- und 20% B-Teilchen). Die Wechselwirkung mit der Wand enthält hierdurch ebenso einen attraktiven wie auch einen repulsiven Term. Eine solche Wand haben wir für eine Röhre mit Radius $\rho_T = 5.0$ mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Methode realisiert und zunächst einmal einige Test-Simulationen durchgeführt.

Hierzu haben wir die Äquilibrierungszeiten vom Bulksystem übernommen, das System bei unterschiedlichen Temperaturen äquilibriert, und im Anschluß daran Produktionsläufe gestartet.

Die einfachste statische Größe, die wir zunächst einmal betrachten wollen, ist die Dichteverteilung der Flüssigkeit in der Röhre. Anders als im Bulk, in dem im Mittel eine isotrope Verteilung der Teilchen vorliegt, bildet sich in der Röhre ein Dichteprofil aus, das zudem stark von der Teilchensorte abhängt. Wir definieren die mittlere Teilchendichte im Abstand ρ vom Zentrum über

$$\bar{\rho}_\alpha(\rho) = \frac{1}{4\pi\rho^2} \left\langle \int_{\text{Röhre}} dV \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta \left(\sqrt{x_i^2 + y_i^2} - \rho \right) \right\rangle, \text{ mit } \alpha \in \{A, B, AB\}, \quad (3.1)$$

der Index AB steht hierbei für die Summe aus A- und B-Teilchendichte. In der Regel werden wir uns die Teilchendichte relativ zum Bulkwert, $\bar{\rho}_\alpha(\rho)/\bar{\rho}_{0,\alpha}$, ansehen, um die Unterschiede zum Bulk zu charakterisieren.

Entgegen unserer Erwartungen bildet sich bereits bei hohen Temperaturen ($T = 10.0$) ein deutliches Profil aus, und bei $T = 2.0$ erkennt man, wie sich konzentrische Lagen mit hoher Teilchen-

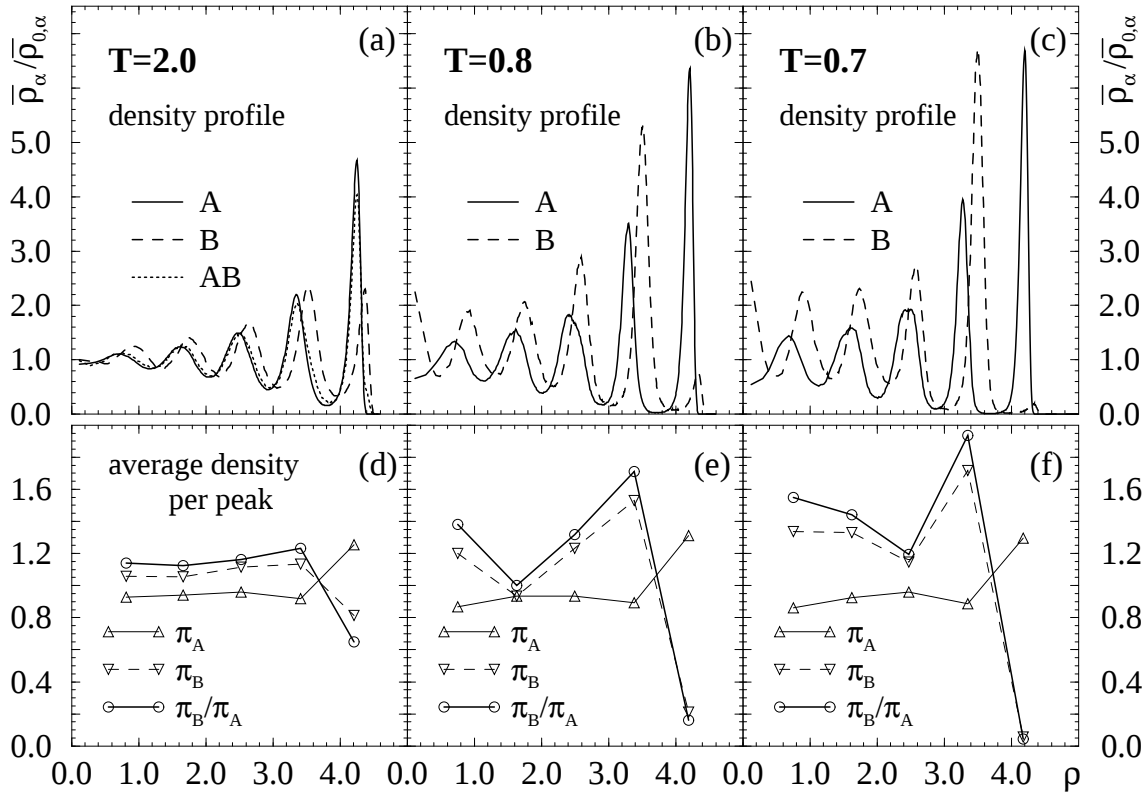


Abbildung 3.1: (a)-(c): Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha(\rho)/\bar{\rho}_{0,\alpha}$ einer binären LJ-Flüssigkeit in einer Röhre mit $\rho_T = 5.0$ und glatter Wand, gebildet aus einem Kontinuum von 80% A- und 20% B-Teilchen für $T = 2.0, 0.8$ und 0.7 . (d)-(f): über die einzelnen Peaks gemittelte und mit der partiellen Bulkichte $\bar{\rho}_{0,\alpha}$ normierte Teilchendichten π_α für beide Teilchensorten und die entsprechenden Temperaturen.

konzentration ausbilden, während in Bereichen zwischen den Lagen deutlich weniger Teilchen anzutreffen sind (siehe Abb.3.1a). Sowohl für A- als auch für B-Teilchen bilden sich fünf solcher Ringe aus, entsprechend der Wechselwirkungsradien, die in der Größenordnung von eins liegen. Da die Wand den größten Einfluß auf die Teilchen in ihrer Nähe ausübt, sind die Schichten schärfer gegeneinander abgegrenzt, je mehr man sich der Wand nähert. Mit sinkender Temperatur wird die Struktur des Profils immer stärker ausgeprägt (Abb.3.1a-c). Bei $T = 0.7$ sind die A-Teilchen in den beiden äußeren Ringen extrem lokalisiert (Peakhöhe 6.0). Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen dazwischen anzutreffen, ist verschwindend gering.

Aus diesen grundsätzlichen Unterschieden in der Struktur wird sofort klar, daß sich auch die dynamischen Eigenschaften, die sehr empfindlich auf Änderungen in der Teilchendichte reagieren, nur noch sehr bedingt mit denen im Bulk vergleichen lassen werden, wo wir eine homogene Verteilung mit genau 20% B-Teilchen vorfinden. Aus den Simulationen, die wir für eine Reihe glatter Wände unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung durchgeführt haben, wird klar werden, daß sich die *lokale* Dichte der beiden Teilchensorten immer deutlich vom Bulkwert unterscheiden wird. Bildet man das Verhältnis aus beiden (A- und B-Teilchendichte), so erhält man ein noch stärker ausgeprägtes Profil.

Aufgrund der Separation der einzelnen Schichten werden wir die Eigenschaften der Flüssigkeit in den Ringen getrennt untersuchen. Um die Vergleichbarkeit mit dem Bulksystem zu gewährleisten, wollen wir überprüfen, inwieweit die mittlere Teilchendichte in den Ringen vergleichbar

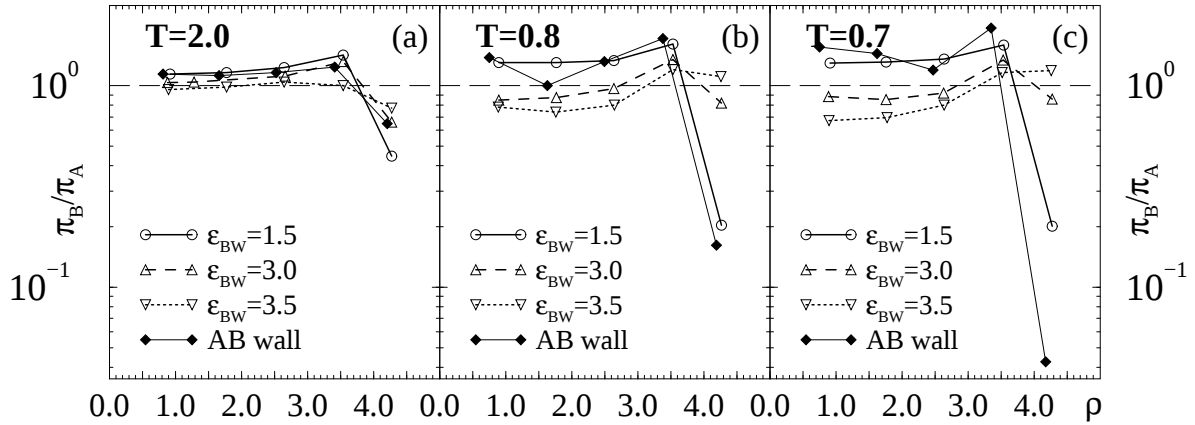


Abbildung 3.2: Relative Abweichung der A- und B-Teilchendichte vom Bulk-Mischungsverhältnis 4:1 für die einzelnen Dichtepicks bei $T=2.0, 0.8$ und 0.6 und unterschiedlicher Wahl der Wände.

ist, zumindest jedoch, ob das Verhältnis zwischen A- und B-Teilchen in jedem Ring wie im Bulk 4:1 beträgt.

Um hierfür ein Maß zu erhalten, unterteilen wir die Röhre in 5 konzentrische Bereiche, wobei wir die lokalen Minima im Dichteprofil $\bar{\rho}_{AB}$ für alle Teilchen ($\bar{\rho}_{AB} = 0.8 \cdot \bar{\rho}_A + 0.2 \cdot \bar{\rho}_B$) zur Abgrenzung zwischen den Ringen heranziehen (siehe Abb.3.1a). Nun bestimmen wir die mittlere Dichte von A- und B-Teilchen im jeweiligen Ring, die wir mit π_α bezeichnen wollen. Ein Quotient π_B/π_A von 1 liegt genau dann vor, wenn sich 20% B-Teilchen in dieser Schale befinden.

Aus den Abbildungen 3.1d-f wird deutlich, daß für die inneren Ringe π_α nahe bei eins liegt, während mit sinkender Temperatur immer mehr B-Teilchen aus dem äußersten Ring herausgedrängt werden ($\pi_B \ll 1$). Wir haben es daher nicht mehr mit einer binären *Mischung* wie im Bulk zu tun, und die Wahl dieser Wand (aus 80% A- und 20% B-Teilchen) erscheint somit eher ungeeignet.

In der Folge haben wir die chemische Zusammensetzung der Wand systematisch verändert, wobei selbst extreme Variationen von 100 % A- zu 100% B-Teilchen nichts an der Tatsache ändern konnten, daß die Dichteprofile extrem ausgeprägt waren, und bei ausreichend tiefer Temperatur die B-Teilchen stets von der Wand weggedrängt wurden. Die Ursachen hierfür sind weniger im Charakter der Wandwechselwirkung als vielmehr in den Eigenschaften der Flüssigkeit zu suchen, insbesondere im asymmetrischen Mischungsverhältnis (80:20) und in der unterschiedlichen Größe von A- und B-Teilchen. Im Rahmen von Simulationen an Filmen mit glatten, rein repulsiven Wänden (siehe Kapitel 6.2) werden wir auf diesen Punkt genauer eingehen.

Eine Besonderheit bei der Verwendung einer AB-Wand besteht darin, daß sich die effektive Wechselwirkung der Wand mit den A-Teilchen von der Wechselwirkung zwischen Wand und B-Teilchen sowohl bezüglich der Position als auch der Tiefe des Potentialminimums deutlich unterscheidet. Hierdurch sind insbesondere die Positionen des jeweils ersten Dichtepicks direkt an der Wand (bei hohen Temperaturen) gegeneinander verschoben.

Während sich der grundsätzliche Effekt des Layerings in einer einfachen Flüssigkeit zwischen glatten Wänden nicht verhindern läßt, können wir zumindest versuchen, dem Effekt der Phasenseparation an der Wand entgegenzuwirken.

Hierzu haben wir die Eigenschaften der Wand derart verändert, daß der Wechselwirkungsradius mit A- und B-Teilchen derselbe ist, und zwar $\sigma_{AW} = \sigma_{BW} = \sigma_{AB}$. Die LJ-Energie ε_{AW} haben wir konstant gehalten ($\varepsilon_{AW} = 1.5 = \varepsilon_{AB}$), während wir ε_{BW} variiert haben, um die B-Teilchen stärker

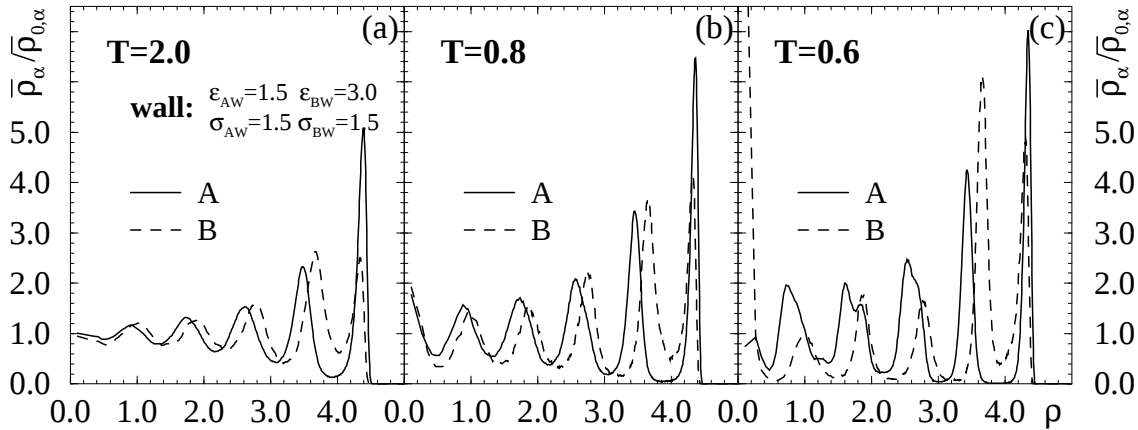


Abbildung 3.3: Dichteprofile der LJ-Flüssigkeit in einer Röhre mit glatter Wand und den Wechselwirkungs-Parametern zwischen Flüssigkeitsteilchen wie in (a), für A- und B-Teilchen und $T = 2.0, 0.8$ und 0.6

an die Wand zu binden. Dies entspricht einer kontinuierlichen Wand von Teilchen einer dritten Spezies (C) mit den gegebenen spezifischen Wechselwirkungs-Parametern.

Für einige ausgewählte Temperaturen haben wir sodann wieder Testläufe gestartet, das Dichteprofil und daraus die mittlere Dichte in jedem Peak berechnet. In Abbildung 3.2 zeigen wir das Verhältnis der mittleren Dichte von A- und B-Teilchen. Der Wert 1 entspricht wieder dem gewünschten Verhältnis von 20% zu 80%.

Für hohe Temperaturen sind die verschiedenen Wände, was die mittlere Teilchenzahlen pro Peak betrifft, gleichwertig: π_B/π_A liegt nahe bei 1, in der äußersten Lage sind etwas weniger B-Teilchen. Für die AB-Wand und die C-Wand mit $\epsilon_{BW} = \epsilon_{AW} = 1.5$ zeigt sich deutlich die oben besprochene Verdrängung der B-Teilchen von der Wand. Dieser konnte durch eine Erhöhung der Wechselwirkungsenergie ϵ_{BW} entgegengewirkt werden. Die B-Teilchen sind bei tieferen Temperaturen stärker an die Wand gebunden. Wählt man ϵ_{BW} jedoch zu groß, enthält man den entgegengesetzten Effekt einer Konzentration von B-Teilchen an der Wand, auf Kosten der B-Dichte in den inneren Lagen (siehe Abb.3.2(c) für $\epsilon_{BW} = 3.5$).

Insofern gibt es einen Wertebereich für ϵ_{BW} , der im Temperaturbereich zwischen $T = 2.0$ und $T = 0.7$ in Bezug auf eine möglichst gleichmäßige Verteilung in der gesamten Röhre am besten geeignet zu sein scheint.

Für unsere detaillierten Simulationen haben wir daher eine Röhre mit Radius $\rho_T = 5.0$ und einer kontinuierlichen Wand aus Wandteilchen vom Typ C mit Wechselwirkungsparametern

$$\begin{aligned} \sigma_{AW} &= 1.5 & \epsilon_{AW} &= 1.5 \\ \sigma_{BW} &= 1.5 & \epsilon_{BW} &= 3.0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

gewählt. Abbildung 3.3 zeigt noch einmal die Dichteprofile für beide Teilchensorten bei ausgewählten Temperaturen. Obwohl in jeder Schicht das Mischungsverhältnis zwischen A- und B-Teilchen dem Bulkwert recht nahe ist, zeigen sich doch deutliche Unterschiede in den Profilen; insbesondere sind die Peakpositionen des jeweils zweiten Peaks vor der Wand deutlich gegeneinander verschoben, obwohl $\sigma_{WA} = \sigma_{WB}$ gewählt wurde. Für die zweite Teilchenschicht besitzt also die Wechselwirkung zwischen den Flüssigkeitsteilchen eine größere Bedeutung, und

die kleineren Wechselwirkungsradien für B-Teilchen (σ_{AB} und σ_{BB}) führen dazu, daß der Abstand zwischen den Peaks in der B-Teilchendichte geringer ist. Bei der niedrigsten Temperatur sind A- und B-Teilchenpeaks sogar weitestgehend voneinander separiert.

3.2 Lokale Struktur der Flüssigkeit

Aufgrund der extremen Ausbildung konzentrischer Lagen untersuchen wir die weiteren statischen Eigenschaften getrennt für jede einzelne Schicht. Es macht daher auch wenig Sinn, diese Größen isotrop auszurechnen. Stattdessen betrachten wir Projektionen in die Tangentialebene, indem wir den jeweiligen Zylindermantel für eine Schicht auf eine planare Ebene abbilden (siehe Abb 3.4).

Für einen Zylindermantel im Abstand ρ_0 von der Achse und einer Dicke $\Delta\rho$ erfolgt dies für einen Punkt mit Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z) , mit $\rho \in [\rho_0 - \Delta\rho/2, \rho_0 + \Delta\rho/2]$, $\varphi \in [0, 2\pi]$ und $z \in [0, L_T]$, vermöge

$$\begin{pmatrix} \rho \\ \varphi \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{\Psi} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi \cdot \rho_0 \\ \rho - \rho_0 \\ z \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Die y' -Koordinate in der Projektion werden wir jedoch weitestgehend vernachlässigen. Streng genommen macht diese Projektion nur im Fall großer Radien ρ_0 Sinn, bei denen die Krümmung nicht sehr stark ins Gewicht fällt; sie ist daher vor allem für die äußerste Schicht aussagekräftig. Die lokale Struktur einer Flüssigkeit wird im Ortsraum durch die partiellen radialen Verteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ charakterisiert. $g_{\alpha\beta}(r)dr$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, im Abstand $r' \in [r, r + dr]$ von einem Teilchen der Sorte α ein Teilchen der Sorte β vorzufinden. Sie wird berechnet, indem für jedes α -Teilchen die α - β -Teilchenpaare im zu den Abständen r' korrespondierenden Volumenelement dV gezählt werden und die Größe derart normiert wird, daß für eine homogene Umgebung eines Teilchens gerade $g_{\alpha\beta}(r) = 1$ gilt.

In einem homogenen, isotropen System mit Volumen V_0 und N_α Teilchen der Sorte $\alpha \in \{A, B\}$ befinden sich in einem solchen Volumenelement in der Umgebung eines Teilchens der Sorte α genau $(N_\alpha - 1) \cdot dV/V_0$ Teilchen der Sorte β , falls $\beta = \alpha$ und $N_\beta \cdot dV/V_0$ sonst. Die radiale Verteilungsfunktion berechnet sich durch Summierung über alle α -Teilchen als

$$g_{\alpha\beta}(r)dr = \mathcal{C} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle, \quad (3.4)$$

mit thermodynamischen Mittelwerten $\langle \cdot \rangle$, die in einem ergodischen System sowohl über ein Scharmittel als auch ein Zeitmittel berechnet werden können.

Der Normierungsfaktor ergibt sich durch die Normierung $g_{\alpha\beta}^{\text{isotrop}}(r)dr = 1dr$, wobei der Erwartungswert in Gl.(3.4) wie oben beschrieben durch $\mathcal{N}_{\alpha\beta}dV/V_0$ gegeben ist, mit

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} N_\alpha(N_\alpha - 1) & \alpha = \beta \\ N_\alpha N_\beta & \alpha \neq \beta \end{cases}, \quad \alpha \in \{A, B\}. \quad (3.5)$$

Die korrekt normierte radiale Verteilungsfunktion ist somit definiert über

$$g_{\alpha\beta}(r) = \left[\frac{\mathcal{N}_{\alpha\beta} dV}{V_0 dr} \right]^{-1} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle, \quad (3.6)$$

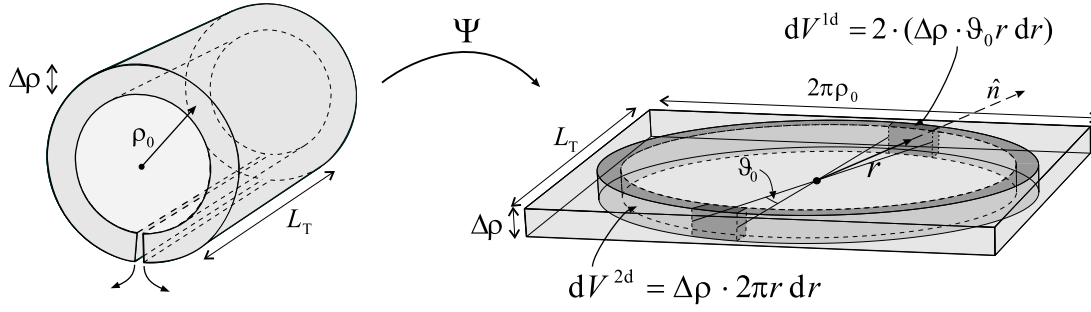


Abbildung 3.4: Projektion Ψ einer konzentrischen Flüssigkeitsschicht (Zylindermantel) in eine planare Ebene und Illustration des Volumenelements (1d und 2d) für die radiale Verteilungsfunktion eines Teilchens im Zentrum der Ebene.

mit dem Volumenelement dV im Abstand r . Im Fall einer ebenen Geometrie in der x' - z' -Ebene wie in Abbildung 3.4b, mit $dV^{2d} = \Delta\rho \cdot 2\pi r dr$ und $V_0 = 2\pi\rho_0 \cdot l_T \cdot \Delta\rho$, ergibt sich somit

$$g_{\alpha\beta}^{2d}(r) = \left[\mathcal{N}_{\alpha\beta} \frac{r}{\rho_0 l_T} \right]^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta \left(r - \sqrt{(x'_i - x'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2} \right) \right\rangle, \quad (3.7)$$

wobei $\mathcal{N}_{\alpha\beta}$ durch die Teilchenzahlen in der jeweiligen Schicht gegeben ist.

Innerhalb der projizierten Ebene kann man nun noch einmal unterscheiden zwischen Komponenten parallel zur Röhrenachse und solchen senkrecht dazu. Für ein markiertes Teilchen betrachten wir hierzu nur diejenigen Teilchen, die sich innerhalb eines schmalen Kreissegments entlang einer Achse $\hat{n}$ mit Öffnungswinkel ϑ_0 befinden (vgl. Abb.3.4b). Dieser wurde in der Simulation auf 5° festgesetzt. Das Volumenelement berechnet sich dann durch Integration in Zylinderkoordinaten als $dV^{1d} = 2 \cdot (\Delta\rho \cdot \vartheta_0 r dr)$ und man erhält

$$g_{\alpha\beta}^{1d}(r) = \left[\mathcal{N}_{\alpha\beta} \frac{\vartheta_0 r}{\pi \rho_0 l_T} \right]^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta \left(r - \sqrt{(x'_i - x'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2} \right) \right\rangle. \quad (3.8)$$

Alternativ kann man $g^{1d}(r)$ auch entlang eines Kegels mit Öffnungswinkel ϑ und $dV^{1d} = 4\pi(1 - \cos\vartheta)r^2 dr$ berechnen. Für kleine Winkel unterscheiden sich die Resultate jedoch nur für kleine Abstände r geringfügig.

In z -Richtung ist die Berechnung der radialen Verteilungsfunktion natürlich unabhängig von der Projektion Ψ .

Transformiert man die radiale Verteilungsfunktion in den Impulsraum (siehe z.B. [103]), so erhält man die partiellen statischen Strukturfaktoren

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{k=1}^{N_\beta} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{A, B\}. \quad (3.9)$$

Der Vorteil der q -abhängigen Größen ist, daß die Einschränkung auf bestimmte Raumrichtungen kanonisch erfolgen kann, indem man die entsprechenden q -Vektoren (in einer Ebene bzw. nur in einer Raumrichtung) auswählt, der triviale Normierungsfaktor dabei jedoch erhalten bleibt. Die Normierung liefert für Korrelationen $S_{\alpha\alpha}$ zwischen identischen Teilchen zudem gerade die

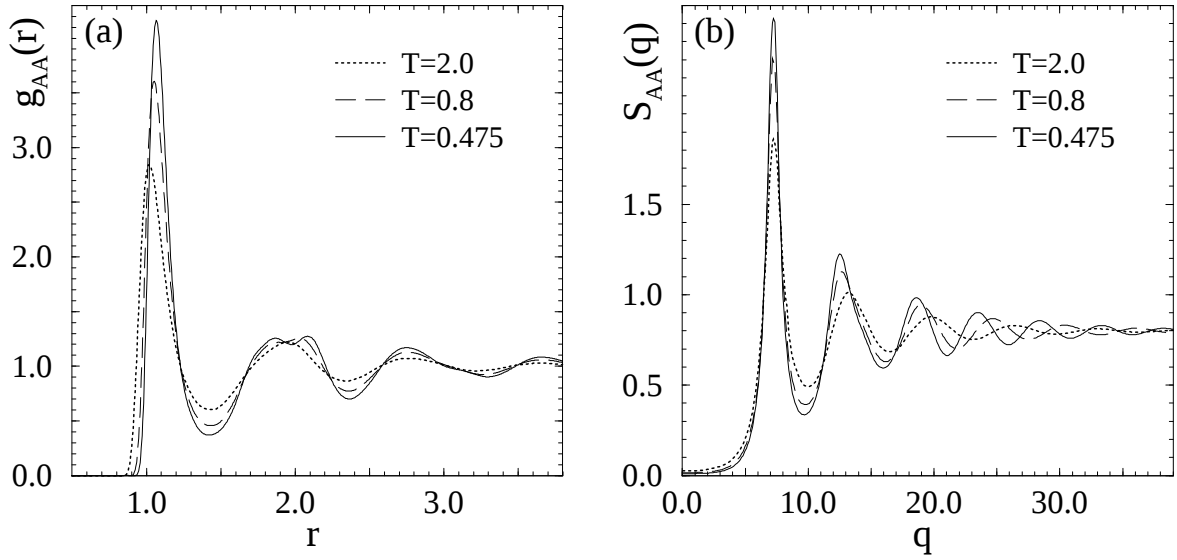


Abbildung 3.5: (a) Radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}(r)$ und (b) partieller Strukturfaktor $S_{AA}(q)$ für Korrelationen zwischen A-Teilchen im Bulk für $T = 2.0, 0.8$ und 0.475 . (Daten aus [89] bzw. [99])

mittlere relative Dichte dieser Teilchensorte. Zudem sind diese Größen im Rahmen von Streuexperimenten (z.B. Licht-, Röntgen- oder Neutronenstreuung) zugänglich. Allerdings ist eine direkte Interpretation des Verlaufs von Strukturfaktoren besonders bei mehrkomponentigen Systemen eher schwierig.

Um zu einem grundsätzlichen Verständnis der lokalen Struktur der Flüssigkeit zu kommen, betrachten wir zunächst die radiale Verteilungsfunktion im Bulk am Beispiel von AA-Korrelationen, die durch Gl.(3.6) mit $dV = 4\pi r^2 dr$ und $V_0 = N/\bar{\rho}_{0,AB}(\rho)$ über

$$g_{\alpha\beta}^{3d}(r) = \left[\mathcal{N}_{\alpha\beta} \frac{\bar{\rho}_{0,AB}}{N} \frac{1}{4\pi r^2} \right]^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{A, B\} \quad (3.10)$$

gegeben ist (siehe Abb.3.5a).

Für alle Temperaturen beobachtet man die Existenz eines ausgeprägten Peaks bei etwa $r = 1.1$, der gerade der Position der nächsten Nachbarn in der Flüssigkeit entspricht. Für größere Abstände folgen weitere Peaks für entferntere Nachbarn, deren Intensität in einer Flüssigkeit jedoch rasch abnimmt, da keine langreichweitige Ordnung existiert. Insbesondere gilt für große Abstände $g(r) \rightarrow 1$. Die Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktion zeigt sich anhand eines kontinuierlichen Anwachsens der Höhe des ersten Peaks beim Abkühlen der Flüssigkeit. Zudem sind auch die sekundären Peaks ausgeprägter, da sich Strukturen auf größeren Längenskalen ausbilden. Zusätzlich spaltet sich der Peak bei $r \approx 2$ auf.

Die entsprechenden Daten für den Strukturfaktor $S_{AA}(q)$ (Abb.3.5b) zeigen ein ähnliches Verhalten. Das erste Maximum im Strukturfaktor entspricht dem ersten Peak in $g_{AA}(r)$ mit Position r_0 und liegt bei einem Wert in der Größenordnung von $2\pi/r_0$. Auch dieser Peak bildet sich mit sinkender Temperatur immer schärfer heraus. Die Hauptinformation über die langreichweitige Struktur (für große r) steckt im Strukturfaktor in der ansteigenden Flanke des ersten Peaks (kleine q) und kann daher nur schlecht aufgelöst werden. Die Temperaturabhängigkeit des

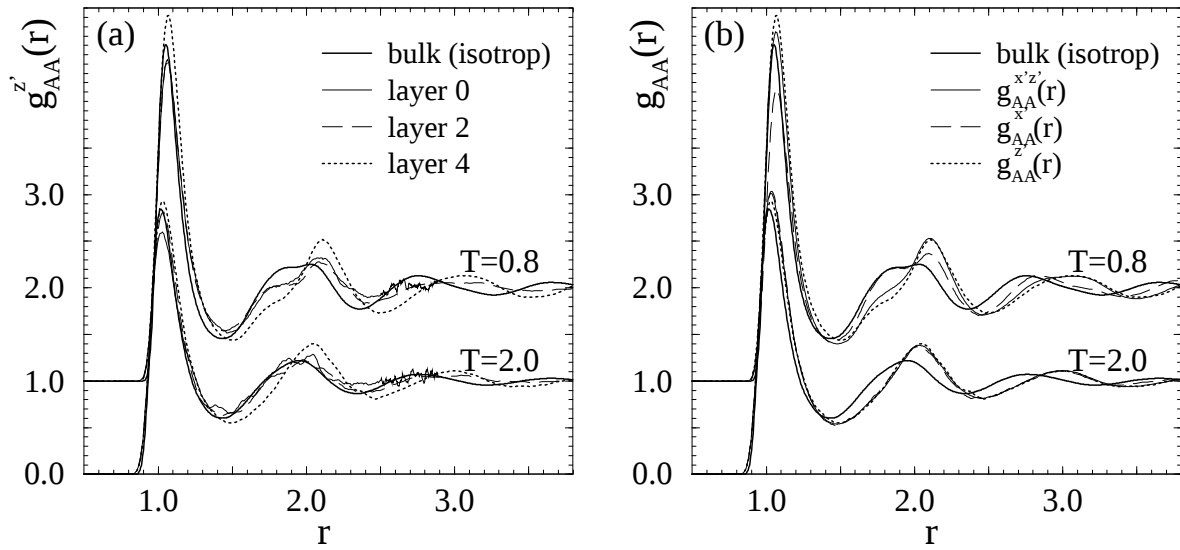


Abbildung 3.6: Radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}(r)$ für $T = 2.0$ und $g_{AA}(r) + 1.0$ für $T = 0.8$. (a) $g_{AA}^{z'}(r)$ entlang der Röhrenachse für unterschiedliche Schichten im Vergleich mit der Bulkcurve. (b) Anisotropie der radialen Verteilungsfunktion für die äußerste Schicht nach Projektion in die Ebene.

Verlaufs für größere q -Werte ist weitaus komplizierter zu interpretieren. Die vorhandenen Oszillationen korrespondieren im wesentlichen mit der Verlauf dem radialen Verteilungsfunktion bei kleinen r -Werten, insbesondere mit dem Beginn der aufsteigenden Flanke des Peaks für die nächsten Nachbarn. Mit sinkender Temperatur wird diese Flanke (in $g(r)$) steiler, und man erkennt im Strukturfaktor Oszillationen mit kleinerer Periode, deren Amplitude zudem langsamer abgeschwächt wird.

Zum Vergleich betrachten wir nun die radiale Verteilungsfunktion in der Röhre für eine hohe und eine mittlere Temperatur ($T = 2.0, 0.8$) für die verschiedenen Schichten, die wir vom Zentrum beginnend mit 0, . . . , 4 durchnummerieren. Aufgrund der Krümmung der jeweiligen Zylindermäntel sind die nach der Projektion erhaltenen zweidimensionalen Daten $g^{x'z'}(r)$ leicht verfälscht. Da die Krümmung mit steigendem Radius abnimmt, kann man die 2-dimensionalen Daten für die Schichten zudem schlecht miteinander vergleichen. Stattdessen betrachten wir $g^z(r)$ entlang der Röhrenachse für AA-Korrelationen und vergleichen die Daten mit der Bulkcurve (Abb. 3.6a). Für $T = 2.0$ sind die Kurven für die inneren Schichten identisch mit der Bulkcurve. Die Teilchen direkt an der Wand besitzen eine leicht andere lokale Umgebung. Für niedrigere Temperaturen verstärken sich die Unterschiede zwischen Bulk und den einzelnen Schichten mehr und mehr, der Effekt wächst bei Annäherung an die Wand. Im Vergleich zum Bulk fällt auf, daß der Doppelpeak bei $r \approx 2.0$ eine deutliche Asymmetrie aufweist und alle höheren Peaks zu größeren Abständen verschoben sind. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der Tatsache, daß bei der Ausbildung einer Ordnung zwischen A-Teilchen jenseits der nächsten Nachbarn in der betrachteten binären Flüssigkeit die B-Teilchen als eine Art „Klebstoff“ fungieren. Da der Wechselwirkungsradius σ_{AB} der kleinste im System ist (vgl. Kapitel 2.1) führt eine Anordnung der Teilchen in einer ABA-„Kette“ zu einer effektiven Annäherung der A-Teilchen untereinander im Vergleich zu einer reinen A-Flüssigkeit. Da sich in der Röhre Flüssigkeitsschichten von A- und B-Teilchen ausbilden, die zum Teil gegeneinander abgegrenzt sind, ist das System nicht mehr homogen und der oben genannte Effekt wird deutlich abgeschwächt. In der äußersten Schicht (Index 4) ist die

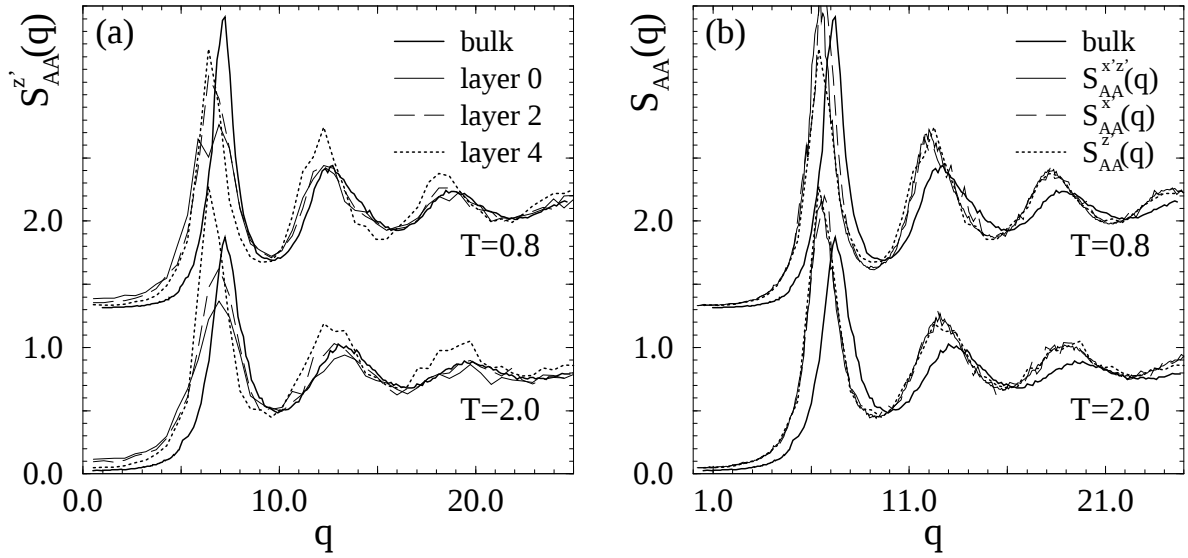


Abbildung 3.7: Partieller Strukturfaktor $S_{AA}^{(z')}(q)$ für $T = 2.0$ bzw. $S_{AA}^{(z')}(q) + 1.3$ für $T = 0.8$. (a) $S_{AA}^{(z')}(q)$ mit q entlang der Röhrenachse für unterschiedliche Schichten im Vergleich mit der isotropen Bulkkurve. (b) Anisotropie des partiellen Strukturfaktors für die äußerste Schicht nach Projektion in die Ebene.

Verschiebung der sekundären Peaks besonders stark ausgeprägt. Mit dem besprochenen Effekt ist diese Verstärkung insofern zu erklären, als daß die Dichteprofile in der Flüssigkeit am Rand besonders stark ausgeprägt sind. Andererseits sind hier die Peaks für A- und B-Teilchendichte nur wenig separiert, so daß die B-Teilchen wieder ihre „Funktion“ übernehmen können. An dieser Stelle kommt jedoch verstärkt ein zweiter Effekt zum tragen. Aufgrund der Schichtenbildung ordnen sich die Flüssigkeitsteilchen insbesondere in der äußersten Schicht quasi 2-dimensional an (vgl. Kapitel 3.4). Da eine hohe Packungsdichte bei einem 2-dimensionalen System aufgrund des reduzierten Konfigurationsraums erheblich schwieriger realisiert werden kann, kommt es zur Verschiebung der sekundären Peaks in $g_{AA}(r)$ zu größeren Abständen.

In Abbildung 3.6b unterscheiden wir in der äußersten Schicht noch einmal zwischen den radialen Verteilungsfunktionen in der projizierten Ebene ($g_{AA}^{x'z'}(r)$) und innerhalb dieser in z' -Richtung ($g_{AA}^{z'}(r)$) und noch einmal senkrecht dazu ($g_{AA}^{xz}(r)$). Für $T = 2.0$ fallen die Kurven aufeinander, was darauf hindeutet, daß der Fehler den wir aufgrund der Krümmung des Zylinders bei der Projektion machen, in der äußersten Schicht vernachlässigbar ist. Dagegen erkennt so man für $T = 0.8$ bereits deutliche Unterschiede, die bei niedrigeren Temperaturen immer stärker ausgeprägt sind (siehe hierzu auch Abschnitt 3.4).

Der Verlauf des partiellen statischen Strukturfaktors $S_{AA}^{z'}(q)$ entlang der Röhrenachse ist in Analogie zu $g_{AA}(r)$ ebenfalls schichtabhängig. Bei den gezeigten Kurven in Abbildung 3.7a ist zu beachten, daß wir im Wellenvektorraum nur sehr wenige unterschiedliche q -Werte zur Verfügung haben, da diese kompatibel mit der periodischen Struktur unseres Systems sein müssen. Entlang der z -Achse können wir daher nur Vielfache von $2\pi/L_T$ wählen. Zudem haben wir für jeden Betrag von q nur einen Wellenvektor zur Verfügung, im Gegensatz zu isotrop berechneten Strukturfaktoren, bei denen über q -Vektoren in alle Raumrichtungen gemittelt werden kann. Die Statistik der Kurven für $S_{AA}^{z'}(q)$ ist daher deutlich schlechter als die für $g(r)$. Dennoch lassen sich einige qualitative Aussagen machen. Für $T = 2.0$ gibt es bei den sekundären Peaks nur in der

äußersten Schicht signifikante Abweichungen vom Bulkverhalten. Der erste Peak dagegen zeigt, anders als bei der radialen Verteilungsfunktion, bei allen Schichten eine Verschiebung zu kleineren q -Werten. Aufgrund der Beobachtungen bei der radialen Verteilungsfunktion könnte die Ursache darin liegen, daß in diesen Peak nicht nur die Nahordnung in Form des ersten Peaks in $g_{AA}(r)$ eingeht, sondern indirekt auch der weitere Verlauf der radialen Verteilungsfunktion. Die größeren Abstände in $g_{AA}(r)$ könnten so die Verschiebung in $S_{AA}(q)$ zu kleineren Werten erklären.

Für tiefere Temperaturen sind auch die sekundären Peaks leicht verschoben; über die Intensität, insbesondere des ersten Peaks, läßt sich aufgrund der schlechten Statistik nur schwer eine Aussage treffen. Entsprechend den unterschiedlichen mittleren Dichten von A-Teilchen in den Schichten streben die Kurven für große q nicht auf den Wert von 0.8 der Bulkdicke, sondern auf die relativen Dichten, die man aus Abbildung 3.3 extrahieren kann.

Analysiert man die äußerste Schicht nach Projektion in die Ebene, so kann man im Gegensatz zu $g_{AA}(r)$ keine Unterschiede zwischen den Kurven in unterschiedlichen Richtungen ausmachen. Bezüglich der Identifikation und Analyse einer Anisotropie der lokalen Umgebung scheint die radiale Verteilungsfunktion erheblich empfindlicher zu sein.

3.3 Dynamische Eigenschaften

In Kapitel 1 haben wir das Bulkverhalten der Dynamik einer unterkühlten Flüssigkeit am Beispiel des mittleren Verschiebungsquadrats und der intermediären Streufunktion charakterisiert. In diesem Abschnitt wollen wir nun einen Vergleich mit dem Röhrensystem anstellen, wobei wir immer beachten müssen, daß die Struktur hier teilweise deutlich anders ist.

Aufgrund der Ausbildung der separierten Flüssigkeitsringe können wir davon ausgehen, daß die Bewegung der Teilchen innerhalb der Röhre nicht isotrop erfolgen wird, und wir uns Bewegungen innerhalb einer Schale und solche zwischen den Schalen getrennt anschauen sollten, da die Schichten sehr scharf gegeneinander abgegrenzt sind. Bei tiefen Temperaturen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen zwischen zwei Schichten in der Nähe der Wand vernachlässigbar klein; ein Schichtwechsel muß daher durch eine sprunghafte Bewegung erfolgen. Die Zeitskala eines solchen Prozesses wird sicherlich eine andere sein als die der Teilchendynamik innerhalb der Schichten. *A priori* ist nicht klar welche davon die schnellere sein wird, die Analyse hat jedoch ergeben, daß das Wechseln der Schicht für ein Teilchen erheblich schwieriger ist. Ähnliche Resultate finden sich auch in den Referenzen [50, 61]. Um das System ausreichend lange zu äquilibrieren, muß man daher diese langsamen (Hüpf-)Prozesse identifizieren und ihnen charakteristische Relaxationszeiten zuordnen, die als Maß für die Länge der Äquilibration dienen können.

Als sehr anschauliche und gleichzeitig hilfreiche Größe hat sich hierbei die Definition der Wahrscheinlichkeit für das Verbleiben eines Teilchens in einer Schicht innerhalb einer bestimmten Zeit t erwiesen. Hierzu zählen wir für eine Zeit $t = t_m = m \cdot \Delta t$ die Anzahl der Teilchen, die in dieser Zeit die Schicht (noch) nicht verlassen haben. Wir erhalten so für Teilchen der Sorte α in der Schicht mit Index i

$$\Phi_{\alpha}^i(t = t_m) = \left\langle \frac{1}{N_{\alpha}^i} \sum_{k=1}^{N_{\alpha}^i} \left[\prod_{l=1}^{m-1} \delta_{\sigma_k(l \cdot \Delta t), i} \right] \right\rangle \quad \alpha \in \{A, B\}, i \in \{0, \dots, 4\}. \quad (3.11)$$

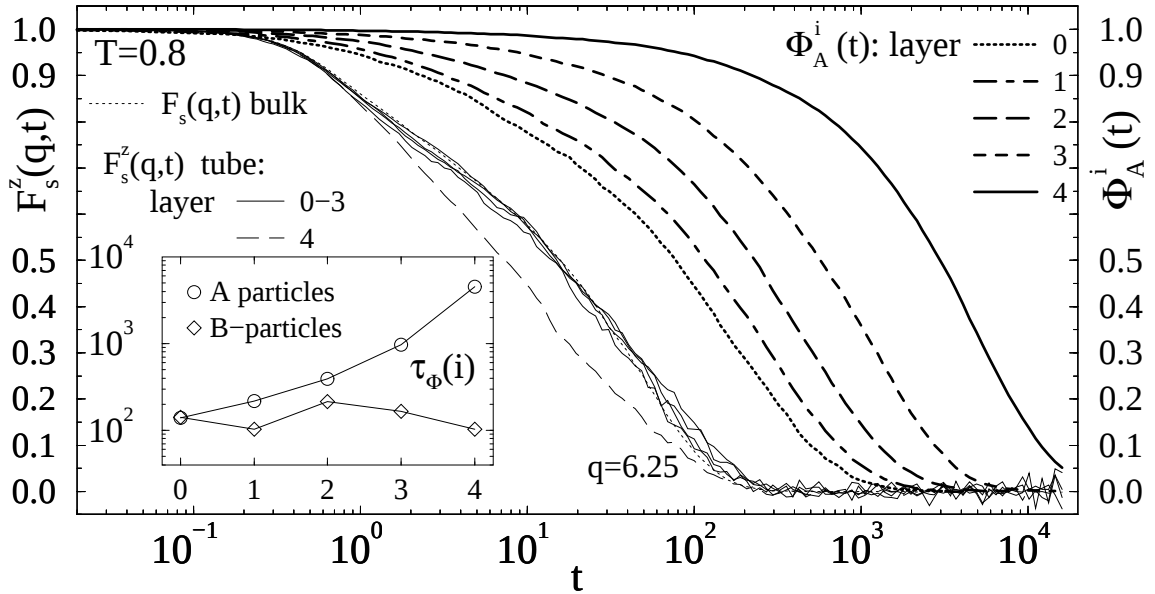


Abbildung 3.8: Linke Kurven (dünn): Intermediäre Streufunktion $F_s^z(q, t)$ in z -Richtung für die unterschiedlichen Teilenschichten in der Röhre im Vergleich mit $F_s(q, t)$ im Bulk für A-Teilchen bei $q = 6.25$ und $T = 0.8$. Rechte Kurven (fett): Wahrscheinlichkeit $\Phi_A^i(t)$ für einen Schichtwechsel aus der Schicht i für die unterschiedlichen Schichten für A-Teilchen und $T = 0.8$. Inset: Vergleich der Schichtabhängigkeit der Relaxationszeiten $\tau_\phi(i)$ für A- und B-Teilchen bei $T = 0.8$.

Hierbei bezeichnet N_α^i die Anzahl der Teilchen in der Schicht i zum Zeitpunkt $t = 0$ und $\sigma_k(l \cdot \Delta t)$ den Schichtindex für das Teilchen k nach l Zeitschritten. Das Produkt über den Zeitschritt l garantiert, daß Teilchen, die eine Schicht verlassen haben, jedoch später wieder in diese zurückkehren, in der Summe nicht mitgezählt werden. Zur Charakterisierung der Dynamik innerhalb einer Schicht ziehen wir den Selbstanteil der intermediären Streufunktion heran. Hierbei betrachten wir nur $\mathbf{q}$ -Vektoren entlang der z -Achse, mit einem Betrag, der dem ersten Maximum im statischen Strukturfaktor für AA-Korrelationen im Film entspricht ($q = 6.25$, siehe Abb.3.7). Die typischen Relaxationsprozesse *innerhalb* einer Schicht ($F_s(q, t)$, dünne Kurven, links) und *zwischen* den Schichten ($\Phi_A^i(t)$, dicke Kurven, rechts) vergleichen wir in Abbildung 3.8 für A-Teilchen bei $T = 0.8$ miteinander. Die Relaxation der Dichtefluktuationen, $F_s^z(t)$, zeigt einen ähnlichen Verlauf wie im Bulksystem bei isotropem $\mathbf{q}$ und dem gleichen q -Wert, der dort nicht mit dem Maximum im statischen Strukturfaktor identisch ist. Die vier inneren Schichten sind bezüglich ihrer Relaxationsdynamik im Rahmen der Statistik nicht von der Bulkkurve zu unterscheiden, während die Kurve für die äußerste Schicht deutlich schneller zerfällt. Das gleiche Verhalten beobachten wir auch beim mittleren Verschiebungsquadrat, daß wir später noch im Einzelnen studieren werden.

Eine ganz andere Situation zeigt sich bei Relaxationsprozessen senkrecht zu den Schichten. Damit ein Teilchen die Schicht wechseln kann, muß es eine energetische Barriere überwinden, die umso größer ist, desto schärfer das Dichteprofil ausgeprägt ist. Da die Dichtepicks nach außen hin immer schärfer werden, sind die Kurven für $\Phi_A^i(t)$ deutlich gegeneinander verschoben. Da die Kurven bei gegebener Temperatur für die verschiedenen Schichten bei entsprechender Skalierung der Zeitachse aufeinanderfallen (*Zeit-Ort-Superposition*) und zudem einem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip gehorchen, kann man eine typische Relaxationszeit für einen Schichtwechsel als die Zeit definieren, bei der $\Phi_A^i(t)$ auf $1/e$ abgefallen ist. Diese Relaxationszeit

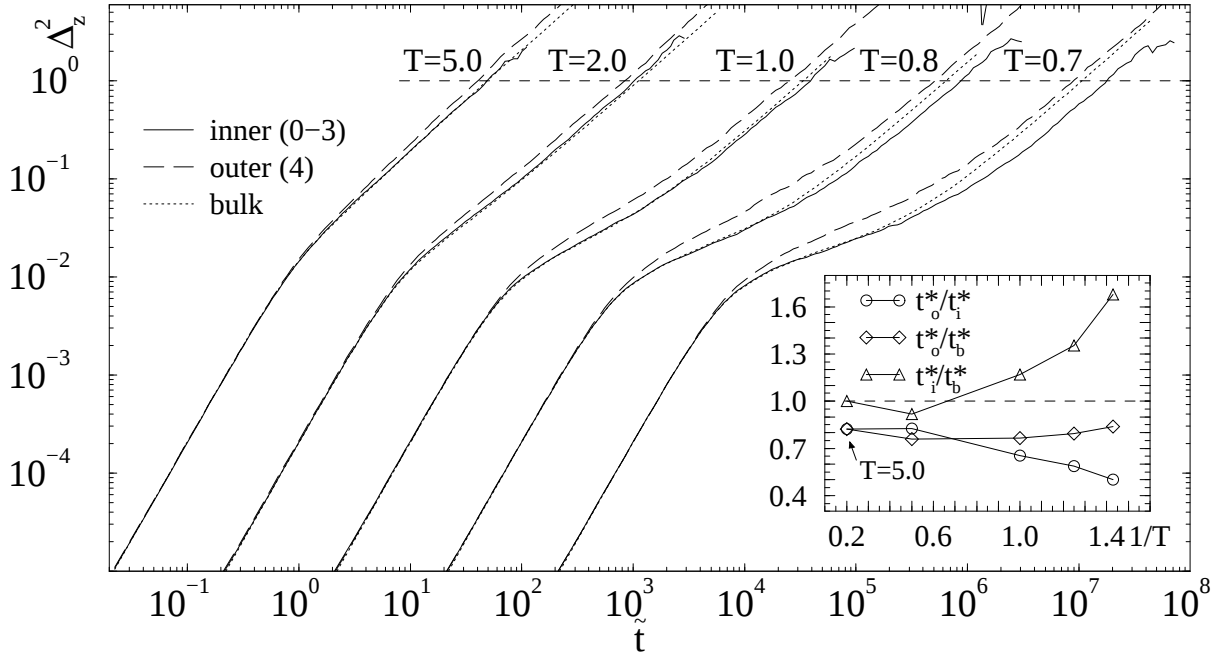


Abbildung 3.9: Mittleres Verschiebungsquadrat $\Delta_z^2(t)$ in z -Richtung für $\{T_0, \dots, T_5\} = \{5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7\}$, aufgetragen gegen die skalierte Zeit $\tilde{t} = t/\sqrt{T_i} \cdot 10^i$. Inset: Quotient zwischen den Zeiten t^* , in denen das Verschiebungsquadrat den Wert 1 erreicht, für innere Schichten (t_i^*), äußerste Schicht (t_o^*) und Bulk (t_b^*).

$\tau_\Phi(i, T)$ nimmt mit steigendem Schichtindex (d.h. Annäherung an die Wand) und sinkender Temperatur zu (Inset von Abb.3.8). Für A-Teilchen sind die Kurven im Gegensatz zur Streufunktion für alle Schichten deutlich gegeneinander abgegrenzt. Die Dynamik der B-Teilchen ist erheblich weniger vom Confinement beeinflusst. Da die B-Teilchen grundsätzlich beweglicher sind, sind auch die Unterschiede zwischen den Schichten deutlich geringer. Die Relaxationszeiten $\tau_\Phi(i)$ unterscheiden sich kaum, zudem nehmen sie mit Annäherung an die Wand nicht kontinuierlich zu. Der Vergleich mit $F_s^z(q, t)$ für die verschiedenen Schichten zeigt, daß für A-Teilchen Schichtwechsel auf einer ganz anderen Zeitskala stattfinden. Um das System bei einer Temperatur zu äquilibrieren, müssen die Teilchen demnach ausreichend Zeit besitzen, um zwischen den Schichten zu springen. Die tiefste Temperatur, bei der wir das System auf diese Art und Weise äquilibrieren konnten, war $T = 0.7$.

Nun wollen wir noch einmal genauer die Dynamik der Teilchen in Abhängigkeit des Schichtindex untersuchen. Aufgrund der besseren Statistik ziehen wir für diese Analyse die Daten für das mittlere Verschiebungsquadrat in z -Richtung heran. Wie bei der Streufunktion zeigt sich auch hier eine Beschleunigung der Dynamik in der äußersten Schicht, während die inneren vier in etwa gleichwertig sind. In Abbildung 3.9 plotten wir daher nur das Verschiebungsquadrat für die äußerste Schicht (lang gestrichelte Linie) und gemittelt über die inneren Schichten (0-3, durchgezogen) im Vergleich mit der Bulkkurve (gepunktet). Zur besseren Übersicht verschieben wir die Kurven horizontal äquidistant gegeneinander, in dem wir das Verschiebungsquadrat gegen $\tilde{t} = t/\sqrt{T_i} \cdot 10^i$ mit $\{T_1, \dots, T_5\} = \{5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7\}$ auftragen. Bei einer Skalierung mit $\sqrt{T}$ liegen die Kurven für alle Temperaturen im ballistischen Regime übereinander, wegen $\Delta z \propto v \cdot t \rightarrow \langle (\Delta z)^2 \rangle \propto \langle v^2 \rangle \cdot t^2$ und $\langle v^2 \rangle \propto T$.

Vergleicht man zunächst einmal nur die Kurven in der Röhre, so fällt auf, daß sich die Teilchen

direkt an der Wand bei jeder Temperatur schneller bewegen als die inneren Teilchen. Der Effekt verstärkt sich, wenn auch nur leicht, mit sinkender Temperatur. Um dies quantitativ zu belegen, definieren wir eine typische Zeitskala für die die Teilchenbewegung bei einer bestimmten Temperatur. Üblicherweise charakterisiert man die Teilchendynamik im diffusiven Limit (Gerade mit Steigung 1 im doppel-logarithmischen Plot) über die Diffusionskonstante (1.17)

$$D = D^{3d} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta^2(t)}{6t} \quad \text{bzw.} \quad D^z = D^{1d} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\Delta_z^2(t)}{2t}. \quad (3.12)$$

Im vorliegenden Fall haben wir das grundsätzliche Problem, daß die gezeigten Kurven für die Verschiebungssquadrate in unterschiedlichen Schichten natürlich noch nicht in den diffusiven Bereich hineinragen. Da ein Wechseln zwischen den Schichten, wenn auch auf großen Zeitskalen, möglich ist, ist die Bewegung für jedes Teilchen für sehr große Zeiten natürlich unabhängig vom Schichtindex für dieses Teilchen zur Zeit $t = 0$. Insbesondere müssen die Kurven $\Delta_z^2(t)$ für verschiedene Schichten bei deutlich größere Zeiten aufeinanderfallen. Erst dort kann man vom Erreichen des diffusiven Bereichs sprechen.

Um dennoch eine typische Zeitskala für die Bewegung in z -Richtung zu erhalten, definieren wir eine typische Zeit t^* als diejenige, innerhalb derer sich die Teilchen im Mittel um eine AA-Wechselwirkungslänge bewegt haben (horizontale Linie in Abb.3.9). Im Inset von Abbildung 3.9 vergleichen wir die so erhaltenen Zeiten t^* für die äußerste und innere Schicht mit den entsprechenden Bulkwerten. Wir erkennen, daß die Dynamik im Zentrum der Röhre im Vergleich zum Bulk mit sinkender Temperatur immer langsamer wird (Dreiecke). Gleichzeitig wird der Unterschied zwischen äußerer und innerer Schicht immer größer (Kreise). Der Quotient zwischen den Relaxationszeiten in der äußersten Schicht und den Bulkwerten zeigt ansatzweise die Ausbildung eines lokalen Maximums (Rauten). Bitsanis *et al.* [66] beobachten sogar, daß die Dynamik aufgrund der hohen Dichte an der Oberfläche im Vergleich zum Bulk stark verlangsamt ist.

Um dieses Verhalten zu verstehen, müssen wir zwei entgegengesetzt wirkenden Prozesse unterscheiden. Betrachten wir zunächst ein Teilchen im Zentrum oder einer anderen inneren Schicht. Im Vergleich zum Bulk ist die lokale Teilchendichte deutlich größer, und die Dynamik ist daraufhin verlangsamt. Gleichzeitig existieren zwischen den Schichten aber auch Bereiche niedriger Dichte. Für ein Teilchen ist der Käfig der es umgebenden Teilchen daher nicht mehr isotrop. In radialer Richtung ist der Käfig weniger dicht, die Teilchen können leichter aus dem Käfig entkommen und die Dynamik wird beschleunigt.

Die deutlich schnellere Dynamik in der äußersten Teilchenschicht können wir ebenso mit dem Käfigeffekt erklären. Durch Entlanggleiten an der Wand können die Teilchen dem Käfig dort sehr leicht entkommen, die Verschiebungssquadrate sind deutlich größer als bei den inneren Schichten, bei hohen Temperaturen sogar größer als im Bulk. Hinzu kommt die trotz höherer lokaler Dichte offenere Struktur der Flüssigkeit in einer Schicht, die wir aufgrund einer leichten Verschiebung der Peaks höherer Ordnung in der radialen Verteilungsfunktion zu größeren Werten ausmachen konnten. Mit abnehmender Temperatur gewinnt die Verlangsamung aufgrund der hohen Teilchenzahldichte an Bedeutung, so daß die Teilchen bei $T = 0.7$ nur noch unwesentlich schneller sind als im Bulk (Rauten).

Welcher der beiden Effekte dominiert hängt sehr stark von der Temperatur und dem Dichteprofil ab. Für die höchste Temperatur $T = 5.0$ sieht man keinen Unterschied zwischen der Dynamik im Bulk und derjenigen in den inneren Schichten. Für $T = 2.0$ könnte man aus den Kurven eventuell sogar eine Beschleunigung ablesen. Für alle tieferen Temperaturen dominiert der verlangsamende Effekt, und die Unterschiede zum Bulk werden immer größer (Dreiecke im Inset

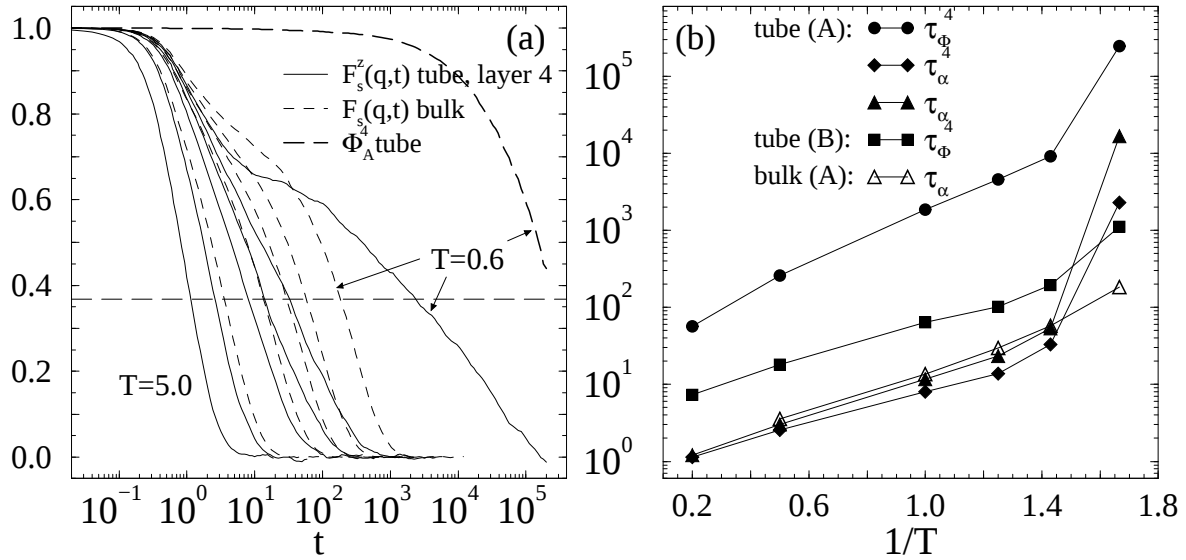


Abbildung 3.10: (a) *Intermediäre Streufunktionen im Bulk ($q = 7.2$) und für die äußerste Schicht in der Röhre (parallel zu z , $q = 6.5$) für A-Teilchen bei $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7$ und 0.6 ; für $T = 0.6$ ist zusätzlich die Wahrscheinlichkeit $\Phi_A^4(t)$ eingezeichnet.* (b) *Relaxationszeiten für intermediäre Streufunktionen τ_α für A-Teilchen im Bulk und in der Röhre, τ_Φ für $\Phi^4(t)$ für A- und B-Teilchen.*

von Abb.3.9). Im Rahmen von Simulationen an Filmen mit glatten Oberflächen, bei denen wir die Dichteoszillationen aktiv unterdrücken, werden wir in der Lage sein, die Effekte deutlicher zu identifizieren und besser voneinander zu trennen (Kapitel 6.5).

Zum Abschluß wollen wir noch einmal die Verlangsamung der Relaxationsprozesse mit sinkender Temperatur quantifizieren. Aufgrund der mit T variierenden lokalen Dichte erwarten wir hier keine Resultate, die wir direkt mit dem Bulkverhalten vergleichen können. Die typische Zeitskala des Relaxationsprozesses können wir wie oben aus dem mittleren Verschiebungsquadrat oder aber dem Zerfall von Streufunktionen ablesen. Definiert man die Relaxationszeit eines Korrelators als diejenige, bei der er bis auf $1/e$ seines Wertes für $t = 0$ abgefallen ist, so beschreiben diese Zeiten $\tau_\alpha(T)$ die Verlangsamung der Prozesse in Abhängigkeit der Temperatur. In Abbildung 3.10a haben wir die Streufunktionen $F_s^z(q, t)$ für die äußerste Schicht im Vergleich mit den isotrop berechneten Bulkkurven dargestellt.

Neben den bisher analysierten Temperaturen erscheint zusätzlich eine Kurve für $T = 0.6$ aus einer Simulation, die sich nach einer Ankopplung über 10^5 noch immer nicht im Gleichgewicht befunden hat. Dies war deutlich sichtbar, da während der Produktion die Temperatur zu höheren Werten gedriftet ist. Es fällt auf, daß die Relaxationszeiten für die Streufunktionen für $T \geq 0.7$ kontinuierlich leicht ansteigen, der Zerfall für $T = 0.6$ jedoch auf ganz unterschiedlichen Zeitskalen zu erfolgen scheint. Daß das System während der Simulation nicht äquilibriert ist, erklärt sich allein daraus, daß der langsamste identifizierte Korrelator im System, $\Phi_A^4(t)$ noch nicht ausreichend zerfallen ist. Die abgelesenen Werte für die Relaxationszeiten für $T = 0.6$ im Nichtgleichgewicht liefern jedoch zumindest eine untere Grenze für die Relaxationszeiten im Gleichgewicht.

Betrachten wir uns nun die Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen Relaxationszeiten für $F_s^z(q, t)$ und $\Phi_A^4(t)$ für A-Teilchen (Abb.3.10b), so wird die gemachte Aussage noch einmal bestätigt. Für $T \geq 0.7$ zeigen die Kurven für beide Größen eine ähnliche T -Abhängigkeit. Die

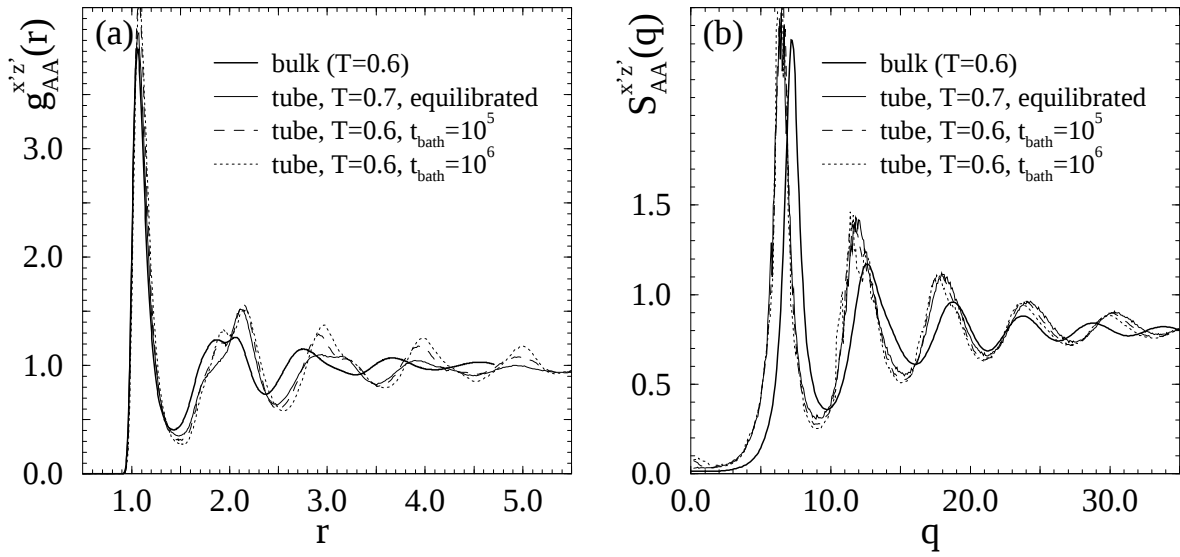


Abbildung 3.11: Lokale Struktur der äußersten Teilchenlage, projiziert in die $x'z'$ -Ebene für $T = 0.7$ im thermodynamischen Gleichgewicht und für $T = 0.6$ im Nichtgleichgewicht nach Ankopplung an ein Wärmebad über $t_{\text{bath}} = 10^5$ bzw. $t_{\text{bath}} = 10^6$ im Vergleich mit der Bulkcurve für $T = 0.6$. (a) radiale Verteilungsfunktion, (b) Strukturfaktor.

Dynamik senkrecht zur Ebene wird jedoch deutlich stärker verlangsamt, vor allem in der äußersten Schicht ($[\tau_{\Phi}^4/\tau_{\alpha}^4](T=5.0) = 50$ und $[\tau_{\Phi}^4/\tau_{\alpha}^4](T=0.7) = 278$). Dies stimmt qualitativ mit den Resultaten aus Referenz [50] überein.

Zwischen $T = 0.7$ und $T = 0.6$ erfolgt eine abrupte Veränderung in der Dynamik. Die B-Teilchen zeigen allerdings kein solches Verhalten, der Temperaturverlauf ist dort auch unterhalb $T = 0.7$ kontinuierlich. Auf weiterreichende Untersuchungen der Dynamik wird an dieser Stelle verzichtet, da die Unterschiede zum Bulk allein in der Struktur so groß sind, daß ein direkter Vergleich kaum möglich ist. Auch hier sei auf die Simulationen von Filmen zwischen repulsiven glatten Wänden (Kapitel 6) verwiesen. Dort konnte erreicht werden, daß sich die Struktur nur wenig vom Bulk unterscheidet, so daß man das dynamische Verhalten gut miteinander vergleichen kann.

3.4 Entmischung und Kristallisation

Der Ursache für die oben beschriebene abrupte Änderung in der Dynamik des Systems wollen wir im letzten Abschnitt dieses Kapitels auf den Grund gehen. Eine Möglichkeit wäre ein struktureller Phasenübergang, den man durch geeignete Analysen von statischen Teilchenkorrelatoren identifizieren könnte.

Betrachten wir uns zunächst einmal wieder nur die Projektion der äußersten Schicht in die Ebene, und darin die radiale Verteilungsfunktion und den Strukturfaktor (Abb.3.11). Die Veränderungen zwischen den Gleichgewichtskurven für $T = 0.7$ und denen für $T = 0.6$, nach Ankopplung an das Wärmebad über $t_{\text{bath}} = 10^5$, sind hier relativ gering. Die Strukturfaktoren unterscheiden sich nur wenig (Abb.3.11b), die Peaks in der radialen Verteilungsfunktion verschieben sich kaum (Abb.3.11a). Allerdings zerfällt $g_{AA}^{x'z'}(r)$ für $T = 0.6$ deutlich langsamer. Da sich das System nach $t_{\text{bath}} = 10^5$ noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befunden hat, erwarten wir weitere Veränderungen bei längerer Ankopplung an ein Wärmebad. Diese zeigen sich durch eine

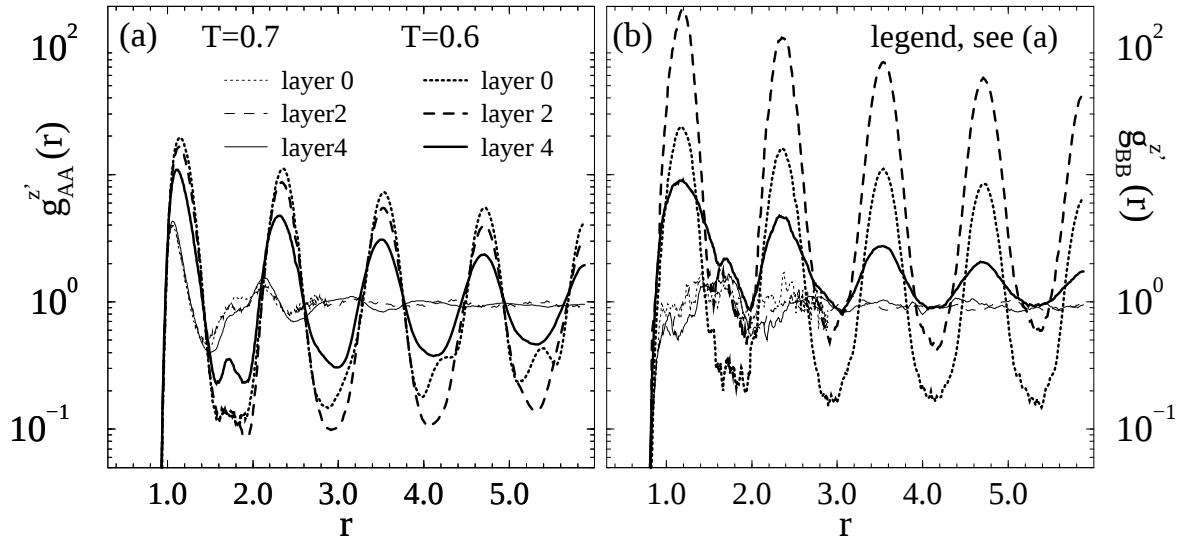


Abbildung 3.12: Radiale Verteilungsfunktion in z -Richtung, getrennt nach den Flüssigkeitsschichten in der Röhre (Schicht 0,2,4) für $T = 0.7$ (dünn) und $T = 0.6$ (fett) nach $t_{\text{bath}} = 10^6$. (a) $g_{AA}^z(r)$ für AA-Korrelationen, (b) $g_{BB}^z(r)$ für BB-Korrelationen.

Verstärkung der beobachteten Effekte für $t_{\text{bath}} = 10^6$.

Daß die Veränderungen in den betrachteten strukturellen Größen so gering sind, ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß mögliche Strukturpeaks in $g_{AA}^{x'z'}(r)$ bzw. $S_{AA}^{x'z'}(q)$ durch die 2-dimensionale Mittelung in der $x'z'$ -Ebene stark verschmiert werden.

Ein viel deutlicheres Bild ergibt sich durch die Betrachtung struktureller Größen in bestimmten Raumrichtungen. Im Folgenden untersuchen wir daher die radiale Verteilungsfunktion für AA-Korrelationen entlang der Röhrenachse in den verschiedenen Schichten (Abb. 3.12a): Hier bilden sich im Vergleich zu $T = 0.7$ solch hohe Peaks aus, daß sich eine logarithmische Darstellung anbietet. Um sich die erhaltenen Kurven zu veranschaulichen, ist es am einfachsten, sich gleichzeitig Schnappschüsse bei $T = 0.7$ und $T = 0.6$ nach $t_{\text{bath}} = 10^5$ bzw. $t_{\text{bath}} = 10^6$ zu betrachten. Die linke Spalte von Abbildung 3.13 zeigt solche Flüssigkeitskonfigurationen, wobei die blauen Ringe die Grenzen zwischen den Flüssigkeitsschichten andeuten.

Im Vergleich der oberen mit der untersten Konfiguration wird deutlich, wie das System von $T = 0.67$ zu $T = 0.6$ von einer ungeordnet amorphen in eine extrem geordnete Phase übergeht. Zusätzlich zur Ausbildung der Lagen, die wir bereits bei hohen Temperaturen beobachtet haben, kommt es nun innerhalb der Schichten zu einer nahezu kompletten Entmischung von A- und B-Teilchen, die sich zudem, nach Teilchentyp sortiert, perlenartig entlang der z -Achse aufreihen. Der typische Abstand von A-Teilchen in einer solchen Kette entspricht in etwa dem nächsten Nachbarabstand $d_{AA}^{NN} \approx 1.1$, der auch in der flüssigen Phase realisiert wird. Wir erhalten daher die periodische Struktur von $g_{AA}^z(r)$, deren Amplitude nur sehr langsam zerfällt (Abb. 3.12a). In der äußersten Schicht liegen A- und B-Teilchen noch teilweise vermischt vor, wodurch die Peaks in $g_{AA}^z(r)$ dort weniger stark ausgeprägt sind.

Den B-Teilchen wird nicht nur die kettenartige Struktur, sondern innerhalb der Kette sogar der typische Teilchenabstand d_{AA}^{NN} aufgeprägt, im Gegensatz zur amorphen Phase, bei der bei diesem Abstand kaum Teilchenpaare zu finden sind, und zum Wechselwirkungspotential, dessen Minimum für BB-Wechselwirkungen bei deutlich kleineren Abständen liegt (Abb. 3.12b). Da die B-Teilchen mit Ausnahme der äußersten Schicht ausschließlich in Ketten vorliegen, sind die Am-

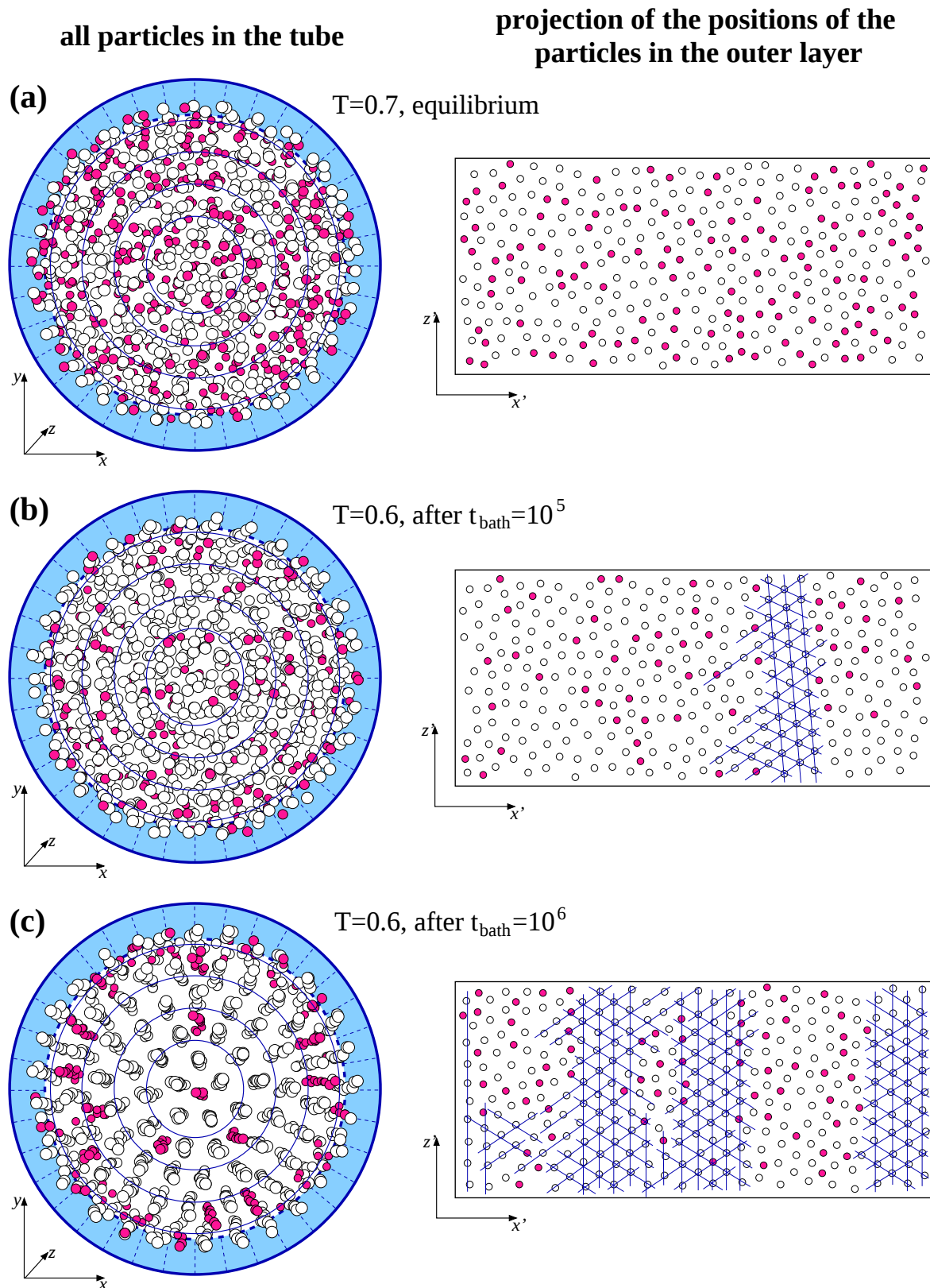


Abbildung 3.13: Konfiguration der Flüssigkeit (hell: A-Teilchen; dunkel: B-Teilchen), (a) bei $T=0.7$ im thermodynamischen Gleichgewicht, (b) bei $T=0.6$ im Nichtgleichgewicht nach $t_{\text{bath}} = 1.6 \cdot 10^5$ und (c) bei $T=0.6$ im Nichtgleichgewicht nach $t_{\text{bath}} = 1.6 \cdot 10^6$. Linke Spalte: Aufsicht auf die xy -Ebene. Rechte Spalte: Projektion des äußersten Zylindermantels in die $x'z'$ -Ebene.

plituden für die Anordnung entlang der Röhrenachse noch größer. Zusätzlich fällt auf, daß die Ordnung im Zentrum in diesem Fall nicht am stärksten ausgeprägt ist. Dieser Effekt ist jedoch auch bei AA-Korrelation und kürzerer Ankopplung an das Wärmebad aufgetreten und läßt sich damit erklären, daß die Kristallisation von der Wand induziert wird und sich von dort nach innen fortpflanzt. Wir können somit bei noch längerer Ankopplung an das Wärmebad erwarten, daß die Peaks für die B-Teilchen im Zentrum weiter wachsen werden und schließlich größer als alle anderen sein sollten.

Als nächstes stellt sich die Frage, ob sich innerhalb der Schalen weitere Strukturen ausbilden. Hierzu betrachten wir für die äußerste Schale die übliche Projektion in die $x'z'$ -Ebene (rechte Spalte in Abb.3.13). Für $T = 0.7$ ist die Struktur weitestgehend amorph. Koppelt man das System bei $T = 0.6$ an ein Wärmebad an, so bildet sich innerhalb der Schicht lokal mehr und mehr die geordnete Struktur eines 2-dimensionalen Dreiecksgitter aus. Bereiche hoher Ordnung sind mit Hilfe der dünnen blauen Linien optisch hervorgehoben. In der unteren Konfiguration, nach langer Ankopplung an das Wärmebad, fällt zusätzlich auf, daß die Ausrichtung der geordneten Dreiecksstruktur nahezu parallel zur z - bzw. z' -Achse erfolgt.

Um auszuschließen, daß es sich bei der identifizierten Struktur nicht um einen zufällig beobachteten Einzelfall handelt, sondern daß die beschriebene Ordnung auch im thermodynamischen Mittel auftritt, betrachten wir uns noch einmal sorgfältig die statischen Korrelatoren im System. Zunächst wollen wir uns den statischen Strukturfaktor in zwei Dimensionen in einem Konturplot ansehen. In Abbildung 3.14a-f erkennt man die Beugungsmuster, wie sie in einem Streuexperiment aufgrund der Braggbedingung entstehen würden. Die Graustufen sind hierbei so gewählt, daß die Differenz des Strukturfaktors von seinem Wert für große q logarithmisch aufgetragen wird.

Betrachten wir uns zunächst die flüssige Phase bei $T = 1.0$ (Abb.3.14a). Das Beugungsbild ist isotrop und zeigt Beugungsmuster bei den Peaks im statischen Strukturfaktor, deren Intensität nach außen hin abnimmt. Ein ganz anderes Bild ergibt sich für $T = 0.6$ (Abb.3.14d-f). Dort erkennen wir statt der Beugungsringe scharfe Peaks an bestimmten Positionen, wie sie nur für einen ausgerichteten Kristall beobachtbar sind. Die hexagonale Struktur des Beugungsmusters ist charakteristisch für ein Dreiecksgitter, was wir weiter unten zeigen werden. Die Abbildungen 3.14d-f entsprechen thermodynamischen Mittelwerten über Systeme bei $T = 0.6$, die unterschiedlich lang an ein Wärmebad angekoppelt wurden. Zudem wurden für Teil (f) nur Konfigurationen berücksichtigt, die während des Produktionslaufes erst nach einer gewissen Wartezeit t_w abgespeichert wurden.

Bereits nach Ankopplung über $t_{\text{bath}} = 10^5$ ist die Struktur sehr scharf ausgebildet, in der Folgezeit bilden sich jedoch insbesondere die sekundären Peaks immer deutlicher heraus, in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen bei der Betrachtung von Einzelkonfigurationen.

Ein überraschender Effekt zeigt sich jedoch für mittlere Temperaturen (Abb.3.14b,c). In den bisherigen Untersuchungen der Statik und Dynamik des Systems gab es keinerlei Hinweis darauf, daß es bereits dort zur Ausbildung einer Ordnung kommt. Im isotrop berechneten Strukturfaktor konnten keinerlei Besonderheiten beobachtet werden, die bei den Beugungsbildern jedoch deutlich zu Tage treten. Bereits für $T = 0.8$ ist die Struktur der Flüssigkeit nicht mehr isotrop, der zweitinnerste Beugungsring ist verformt und zeigt Ansätze einer hexagonalen Struktur. Die spätere Kristallisation kündigt sich bereits hier an, und es erfolgt eine leichte Ausrichtung der Teilchen entlang der z -Achse. In einem Crosscheck haben wir untersucht, ob ein ähnlicher Effekt auch bei Bulksystemen ähnlicher Ausdehnung mit periodischen Randbedingungen auftritt.

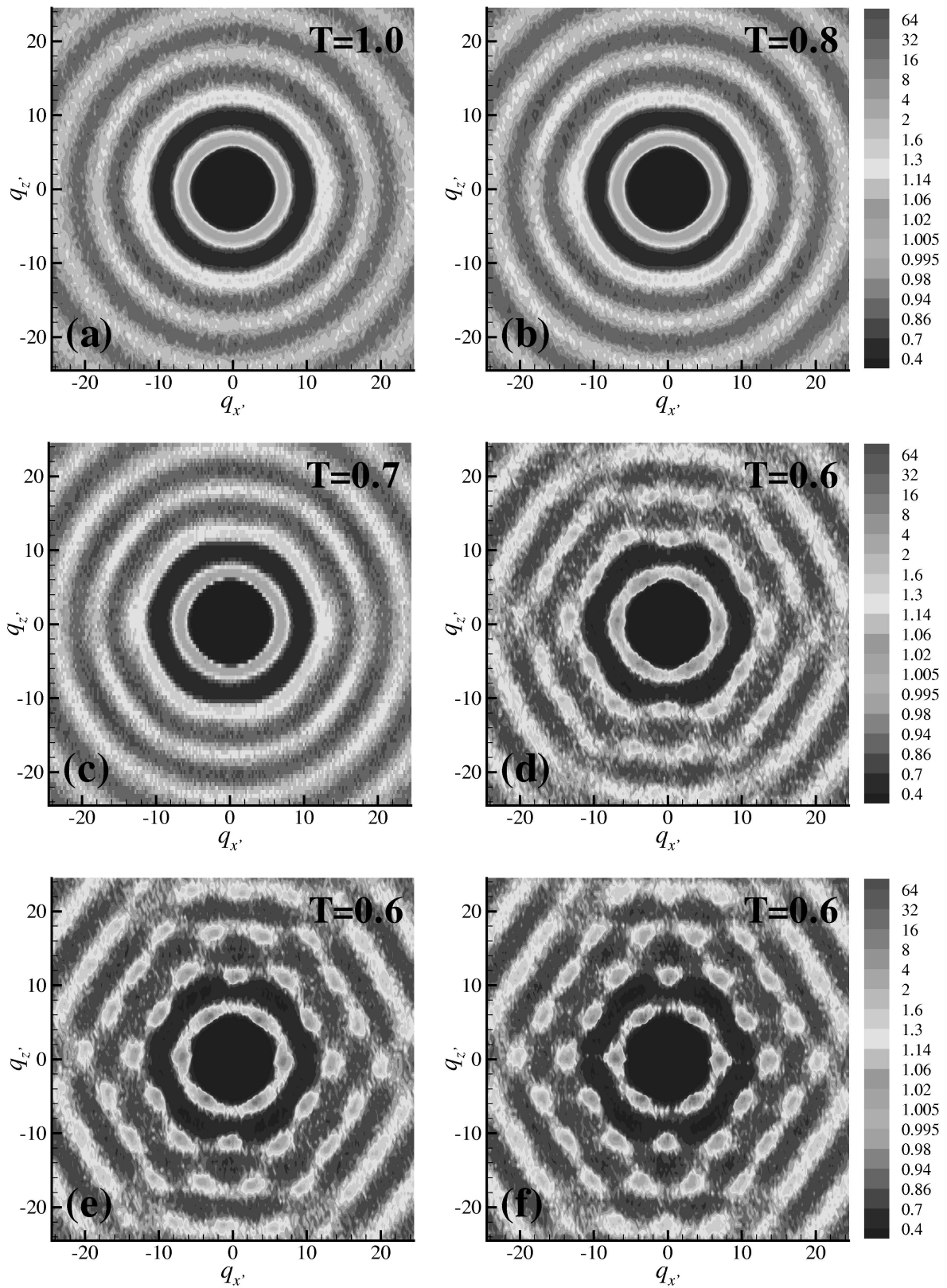


Abbildung 3.14: Beugungsbild der Struktur der Flüssigkeitsteilchen in der äußersten Schicht. Aufgetragen ist der statische Strukturfaktor $S(q_x', q_z')$ bei (a) $T=1.0$, (b) $T=0.8$ (c) $T=0.7$ und (d)-(f) $T=0.6$ bei unterschiedlich langer Ankopplung ans Wärmebad t_{eq} und Wartezeit t_W [(d) $t_{\text{eq}} = 2 \cdot 10^5$, $t_W = 0$; (e) $t_{\text{eq}} = 4.2 \cdot 10^5$, $t_W = 0$; (f) $t_{\text{eq}} = 4.2 \cdot 10^5$, $t_W = 1.8 \cdot 10^5$].

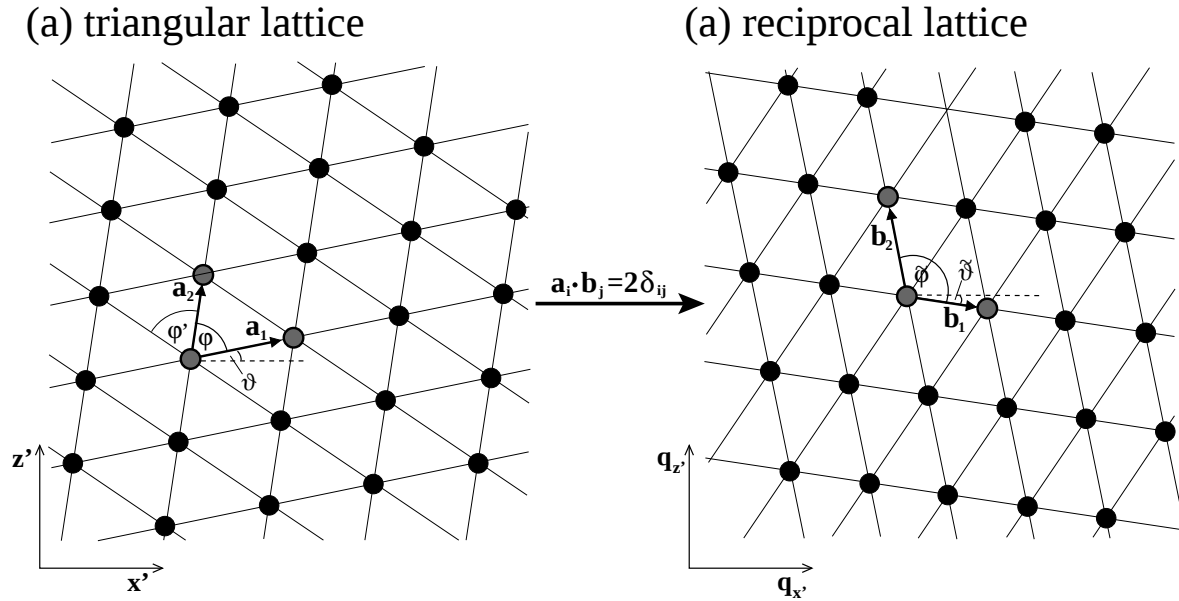


Abbildung 3.15: Gitterstruktur eines Dreiecksgitters, (a) im Ortsraum und (b) im Impulsraum. Nomenklatur, siehe Text.

Aufgrund der endlichen Ausdehnung der Simulationsbox wäre es aufgrund der Anwendung periodischer Randbedingungen möglich, daß es dort zur Ausbildung „unphysikalischer“ Korrelationen kommt, sobald die charakteristische Länge, auf der Teilchenpositionen noch korreliert sind, die halbe Boxlänge übersteigt. Da der Strukturfaktor in Bulksystemen bis hin zu tiefen Temperaturen ($T=0.475$) isotrop ist, können wir dies jedoch ausschließen. Die Anisotropie für Teilchen in der äußersten Schicht der Röhre unterhalb von $T=0.8$ ist somit tatsächlich ein „Vorbote“ der bevorstehenden Kristallisation.

Nach diesen aufgrund des visuellen Eindrucks doch sehr überzeugenden Argumente wollen wir im letzten Teil noch einmal explizit nachweisen, daß die Kristallordnung in Form eines 2-dimensionalen Dreiecksgitters erfolgt. Hierzu leiten wir zunächst die Eigenschaften eines allgemeinen Dreiecksgitters her und wollen dann versuchen, ob man die darin enthaltenen Parameter an die Peakpositionen in der radialen Verteilungsfunktion und im Strukturfaktor anpassen kann. Im Ortsraum läßt sich ein solches Gitter darstellen durch 2 *elementare Gittervektoren* $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$, die im Winkel φ zueinander stehen (siehe Abb.3.15a). In einem idealen Kristall erhält man so in der radialen Verteilungsfunktion (Delta-)Peaks für Vektoren, die mit dieser Gitterstruktur kompatibel sind, d.h. für $\mathbf{r} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, mit $n, m \in \mathbb{Z}$.

Die im statischen Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \right\rangle \quad (3.13)$$

auftauchenden Differenzvektoren $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ sind natürlich ebenso ganzzahlige Vielfache der elementaren Gittervektoren. Für regelmäßige Gitter erhält man somit im Impulsraum Peaks im Strukturfaktor bei Vielfachen der *reziproken Gittervektoren* $\mathbf{b}_1$ und $\mathbf{b}_2$, d.h. $\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2$, $h, k \in \mathbb{Z}$. Diese sind über die Beziehung $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ eindeutig definiert und spannen das reziproke Gitter im Impulsraum auf. Bei gegebenen Gittervektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ mit den Winkeln φ und ϑ wie in

Abbildung 3.15a berechnen wir die reziproken Gittervektoren über

$$B \cdot A^T = 2\pi \mathbb{1} \Leftrightarrow (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2) = B = 2\pi [A^T]^{-1} = 2\pi [(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)^T]^{-1}. \quad (3.14)$$

Ein Spezialfall eines Dreiecksgitters ist eines mit gleichschenkligen Dreiecken, d.h. $|\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_1|$ bzw. $\varphi = \varphi'$ (siehe Abb.3.15a), welches wir als *symmetrisch* bezeichnen wollen. Über Gl.(3.14) erhält man in diesem Fall

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \cdot [a_1 \cdot \sin \varphi]^{-1} & \text{und} & & \tilde{\varphi} &= \pi - \varphi \\ b_2 &= 2\pi \cdot [a_2 \cdot \sin \varphi]^{-1} & & & \tilde{\vartheta} &= \varphi + \vartheta - \frac{\pi}{2}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

mit den Winkeln wie in Abb.3.15 eingezeichnet. Wird die Symmetrie weiter erhöht, so erhält man im Fall $a = a_1 = a_2$ und $\varphi = k \cdot \pi/3$ ($k \in \mathbb{Z}$) gleichschenklige Dreiecke und somit ein hexagonales Gitter. Im reziproken Raum entspricht dies ebenfalls einem hexagonalen Gitter, aufgespannt durch Vektoren der Länge $b = b_1 = b_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

Im Fall der von uns untersuchten Kristallstruktur hat sich herausgestellt, daß zwar kein hexagonales, jedoch zumindest ein symmetrisches Dreiecksgitter vorliegt, welches mit drei Parametern vollständig beschrieben werden kann, z.B. den Längen der Gittervektoren (a_1 und a_2) und der Orientierung des Gitters in der Ebene (ϑ). In Abbildung 3.16a ist die radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}(x, y)$ in der Ebene mit Hilfe von Höhenlinien für $T = 0.6$ nach langer Ankopplung an das Wärmebad dargestellt. Hier erkennt man noch deutlicher die Ausbildung der Peaks in Form eines Dreiecksgitters. Die grauen Punkte sind die mittels eines Fits bestimmten Peakpositionen für ein ideales symmetrisches Dreiecksgitter mit $a_1 = 1.10$, $a_2 = 1.14$ und $\vartheta = \pi/3 = 60^\circ$. Der hieraus resultierende Winkel φ zwischen den Gittervektoren beträgt $\varphi = 58^\circ$. Das Gitter ist also im Vergleich zu einem hexagonalen Gitter nur leicht verformt. Die Positionen der Maxima in $g_{AA}(x', z')$ stimmen erstaunlich gut mit dem Fit überein, und das bis über die vierte Nachbarschale hinaus. Eine besonders langreichweitige Ordnung bildet sich entlang der $(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$ -Achse (Diagonale) aus. Die Berechnung des entsprechenden reziproken Gitters ($b_1 = 6.75$, $b_2 = 6.5$, $\tilde{\varphi} = 32^\circ$ und $\tilde{\vartheta} = -2^\circ$) liefert ebenso eine hervorragende Übereinstimmung mit den Peakpositionen im Strukturfaktor (Abb.3.16b).

Wir können also sagen, daß sich die A-Teilchen in der äußersten Schicht in Form eines symmetrischen Dreiecksgitters anordnen. Hierbei entspricht der kürzere der beiden Gittervektoren (a_1) gerade dem typischen Abstand von A-Teilchen in der Flüssigkeit. Eine mögliche Ursache für die leichte Verzerrung des Gitters im Vergleich zu einem hexagonalen Gitter mit $a_2 = a_1$ und $\varphi = 60^\circ$ ist die endliche Ausdehnung der Schicht. Eine optimale Gitterstruktur sollte gewährleisten, daß die periodische Fortsetzung, wie sie im System sowohl entlang des Zylindermantels als auch in z -Richtung vorliegt, mit der Gitterstruktur verträglich ist, d.h. wenn man sich entlang einer Kristallachse bewegt, kommt es bei Überschreiten der Boxgrenze zu keinem Sprung. Im vorliegenden System ist dies jedoch nicht der Fall. Da auf diesen Längenskalen die Teilchenpositionen selbst im vorliegenden, nahezu kristallinen System nur noch schwach korreliert sind, kann dies jedoch auch nicht erwartet werden. Bei längerer Äquilibrationdauer ist es jedoch nicht auszuschließen, daß zumindest die Ausrichtung des Kristalls entlang der Röhrenachse (d.h. $\vartheta + \varphi = \pi/2 = 90^\circ$) noch besser erfolgt. Die Realisierung der leichten Asymmetrie der Gittervektoren ist hier auf das komplizierte Wechselspiel zwischen entropischen und energetischen Effekten unter Berücksichtigung der Krümmung des Zylindermantels zurückzuführen.

Betrachten wir uns die gleichen Konturplots noch einmal für die Korrelationen zwischen den B-Teilchen, so erkennen wir die anhand der Schnappschüsse gemachten Beobachtungen wieder.

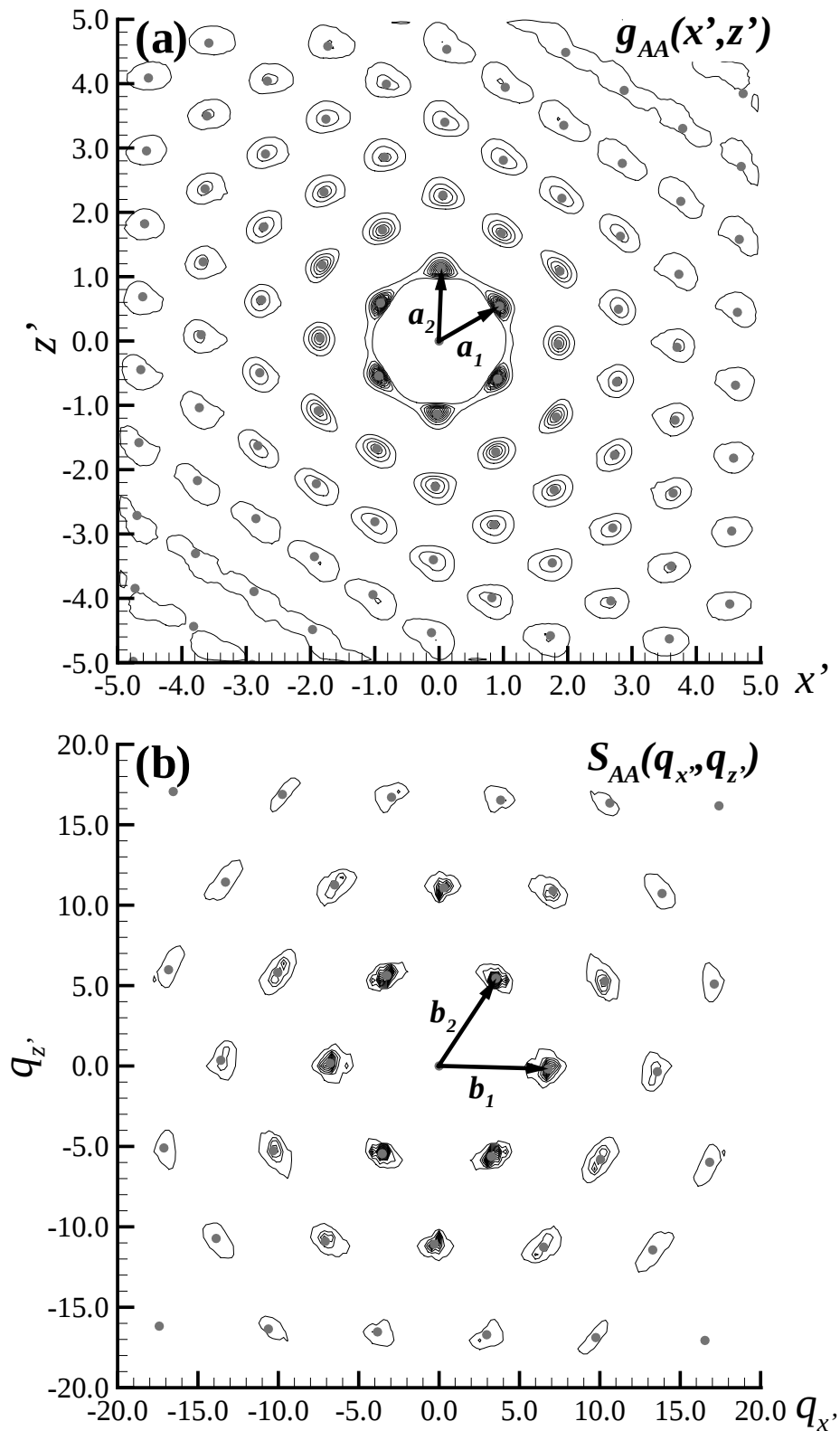


Abbildung 3.16: (a) Radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}(x', z')$ und (b) statischer Strukturfaktor $S_{AA}(q_x, q_z)$ für AA-Korrelationen in der Projektion der äußersten Schicht der Röhre nach $t_{\text{bath}} = 10^6$. Vergleich mit der Position von Gitterpunkten für ein Dreiecksgitter mit den im Text genannten Parametern im Ortsraum bzw. reziproken Raum (helle Scheiben).

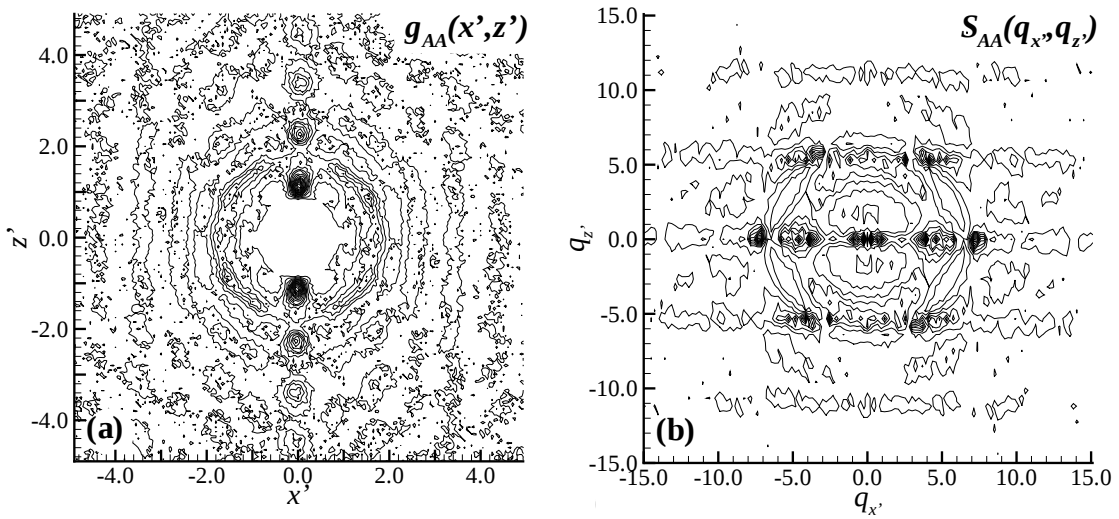


Abbildung 3.17: (a) Radiale Verteilungsfunktion $g_{BB}(x', z')$ und (b) statischer Strukturfaktor $S_{BB}(q_x, q_z)$ für BB-Korrelationen in der Projektion der äußersten Schicht der Röhre nach $t_{\text{bath}} = 10^6$.

Die B-Teilchen liegen in deutlich geringerer Dichte vor und ordnen sich, wenn überhaupt, eindimensional entlang der Röhrenachse wodurch die Anordnung der Peaks in z -Richtung in der radialen Verteilungsfunktion bzw. in q_x -Richtung beim Strukturfaktor erklärt wird (Abb.3.17).

Zum Schluß wollen wir noch einmal kurz zur zweidimensionalen Darstellung der statischen Korrelatoren zurückkehren, um zu kontrollieren, in welcher Form sich in der üblichen Darstellung statischer Größen die Existenz eines Dreiecksgitters widerspiegelt. In Abbildung 3.18 sind zu diesem Zweck noch einmal die radiale Verteilungsfunktion und der statische Strukturfaktor für AA-Korrelationen aufgetragen, zum einen isotrop in der projizierten Ebene, zum anderen entlang beider Achsen (x' bzw. z'). Hier wird noch einmal der gravierende Unterschied zwischen isotropen und gerichteten Korrelatoren in Bezug auf die Identifizierung einer starken Ordnung im System deutlich. Während in $g_{AA}^{x'}$ und $g_{AA}^{z'}$ scharfe Peaks vorliegen, sind diese in der isotrop berechneten Kurve für $g^{x'z'}(r)$ extrem geglättet, so daß die Kurve sich von der einer Flüssigkeit erst bei Peaks hoher Ordnung deutlich unterscheidet, deren Amplitude deutlich langsamer abfallen. Die starke Ordnung erkennen wir im vorliegenden Fall nur durch die Betrachtung der gerichteten Größen und dort nur deshalb, weil es sich um einen ausgerichteten Kristall handelt. Wäre die Ausrichtung des Kristalls zufällig, so würde sich der Effekt durch Mittelung über unabhängige Systeme wieder verwaschen. Daher wird man solche Effekt in Filmgeometrie, bei denen keine ausgezeichnete Vorzugsrichtung in der Ebene existiert, nur durch Betrachtung einzelner Systeme identifizieren können. Im Scharmittel sollten dort Kurven für $g^x(r)$ und $g^y(r)$ identisch verlaufen.

Die Positionen der einzelnen Peaks in den radialen Verteilungsfunktionen und Strukturfaktoren wollen wir noch einmal mit denen für ein Dreiecksgitter vergleichen. Da das Gitter leicht verzerrt ist, existiert keine Kristallachse, die parallel zur x' bzw. z' -Achse ist. In erster Näherung wollen wir aber $(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)$ parallel zur x' -Achse und $\mathbf{a}_2$ parallel zur z' -Achse annehmen und Gitterpunkte entlang dieser Achsen betrachten (vgl. Abb.3.16a). Die charakteristischen Abstände solcher Gitterpunkte liefern die Peakpositionen in den entsprechenden radialen Verteilungsfunktionen. Diese sind in Abbildung 3.18a als vertikale Linien eingezeichnet, wobei die Bezeichnung (j, k) für Korrelationen zwischen Teilchen mit Verbindungsvektor $\mathbf{r} = j\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2$ steht. Linien mit Länge

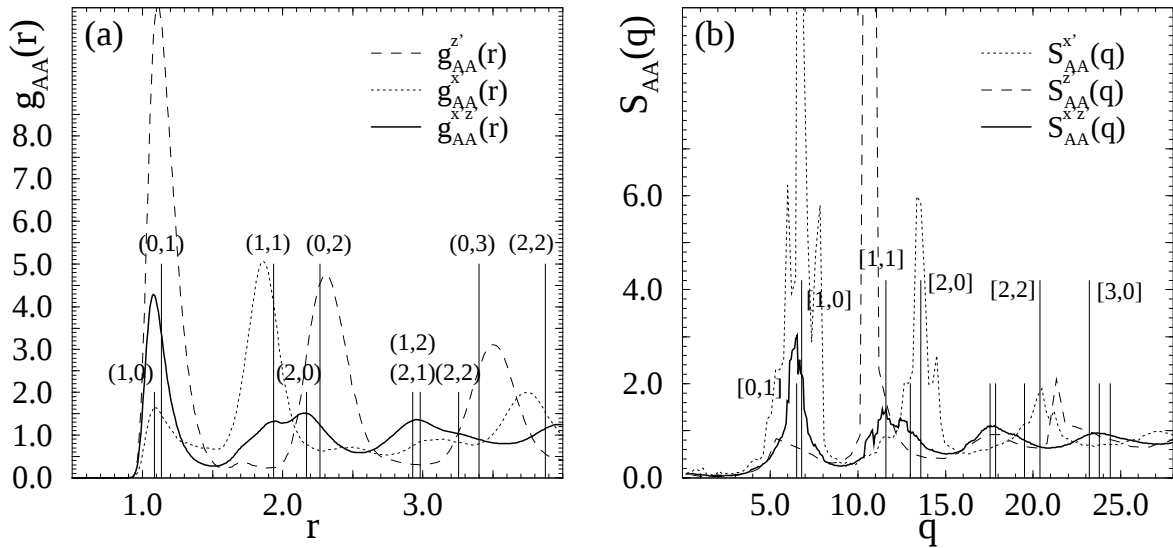


Abbildung 3.18: Vergleich von (a) radialen Verteilungsfunktionen bzw. (b) statischen Strukturfaktoren in der äußersten Flüssigkeitsschicht (Kurven) mit den Peakpositionen eines Dreiecksgitters (vertikale Linien) im Orts- bzw. (reziproken) Impulsraum für $T = 0.6$ nach $t_{\text{bath}} = 10^6$.

5.0 entsprechen Korrelationen entlang der z' bzw. x' -Achse, weitere eingezeichnete, kürzere Linien Korrelationen in anderen Raumrichtungen. Aufgrund der verwendeten Näherung stimmen die Positionen natürlich nicht ganz so gut überein wie im Fall der Darstellung von $g_{AA}(x, y)$ mit Hilfe von Höhenlinien, dennoch kann man alle „vorhergesagten“ Peaks in den Kurven für $g_{AA}(r)$ bzw. $g_{AA}^{z'}(r)$ und $g_{AA}^{x'}(r)$ wiederfinden. Das gleiche gilt für die statischen Strukturfaktoren (Abb. 3.18b). Auch hier haben wir die entsprechenden Peaks für $\mathbf{q} = l\mathbf{b}_1 + m\mathbf{b}_2$ mit den Indizes $[l, m]$ eingezeichnet. Die längeren vertikalen Linien entsprechen wieder Korrelationen entlang der $q_{x'}$ - bzw. $q_{z'}$ -Achse.

In den Abbildungen 3.18a und b wird noch einmal deutlich, daß in der äußersten Schicht zwar eine extreme Ordnung für kurze und mittlere Abstände vorliegt, eine langreichweitige Ordnung jedoch noch nicht vorhanden ist. Diese könnte sich jedoch bei längerer Äquilibrationdauer einstellen.

Erstaunlicherweise sind die Peaks bei den entsprechenden Kurven bei kürzerer Ankopplung an das Wärmebad bereits ähnlich stark ausgeprägt, d.h. die Ordnung der Teilchen innerhalb der äußersten Schicht entsteht für $T < 0.7$ recht schnell, während der Phasenübergang der inneren Teilchen von der weitgehend amorphen Phase in die kettenartige Anordnung erst auf einer längeren Zeitskala vonstatten geht. Der Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang wird also von der Wand induziert und pflanzt sich mit der Zeit ins Innere fort.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Untersuchung des Einflusses einer räumlichen Beschränkung auf das Relaxationsverhalten einer Flüssigkeit im vorliegenden System zu einigen Problemen führt. Auswirkungen, die allein auf die Reduzierung des Konfigurationsraums zurückzuführen sind, werden hier in starkem Maße von Effekten überlagert, die auf einer Änderung der Struktur beruhen. So führt bei mittleren Temperaturen die Ausbildung eines Dichteprofiles und somit lokal eine Erhöhung der Dichte zu einer Verlangsamung der Dynamik. Bei niedrigen Temperaturen durchläuft das System einen Phasenübergang, die Flüssigkeit beginnt von der Wand her einzufrieren und kristallisiert schließlich. Dieser Effekt wurde auch im Rahmen von Simulationen einer binären Mischung weicher Kugeln [51] zwischen parallelen repulsiven Wänden gefunden.

Dort ist jedoch die Separation zwischen den Teilchensorten weniger stark ausgeprägt, so daß es nur lokal zur Ausbildung eines Dreiecksgitters kommt, jedoch keine langreichweitige Ordnung über mehr als 2-3 Teilchenabstände vorliegt. Aus Simulationen zum Einfrieren von harten Kugeln zwischen glatten Wänden [107] ergibt sich ein sehr komplexes Phasendiagramm mit verschiedenen Gitterstrukturen in Abhängigkeit der Packungsdichte und des Abstands zwischen den Wänden. Bei sehr dünnen Filmen und somit nur einer Flüssigkeitslage entspricht die Struktur gerade einem Dreiecksgitter. Dies entspricht in unserem Fall gerade den quasi-zweidimensionalen Flüssigkeitsschichten. Ähnliche Resultate findet man auch in Simulationen von Kolloiden zwischen harten Wänden [108].

Hinsichtlich des beobachteten Phasenübergangs existieren natürlich viele interessante Fragestellungen, z.B. bezüglich des Kristallwachstums und der Orientierung der Kristallstruktur, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden sollen.

Für mittlere Temperaturen konnten wir dennoch interessante Einsichten in die Änderung der Dynamik gewinnen, die in der Nähe glatter Wände beschleunigt wird. Diesen Effekt führen wir im wesentlichen darauf zurück, daß die Teilchen nahezu reibungsfrei an der Wand entlanggleiten können.

Inwieweit das reine Confinement, unabhängig von der Art der Wand, die Dynamik verändert, und in welche Richtung (schneller oder langsamer), ist aufgrund der sehr starken sekundären Effekte hier nicht zu sagen. Diese Frage wird jedoch in Kapitel 6 ausführlich behandelt und weitgehend beantwortet werden.

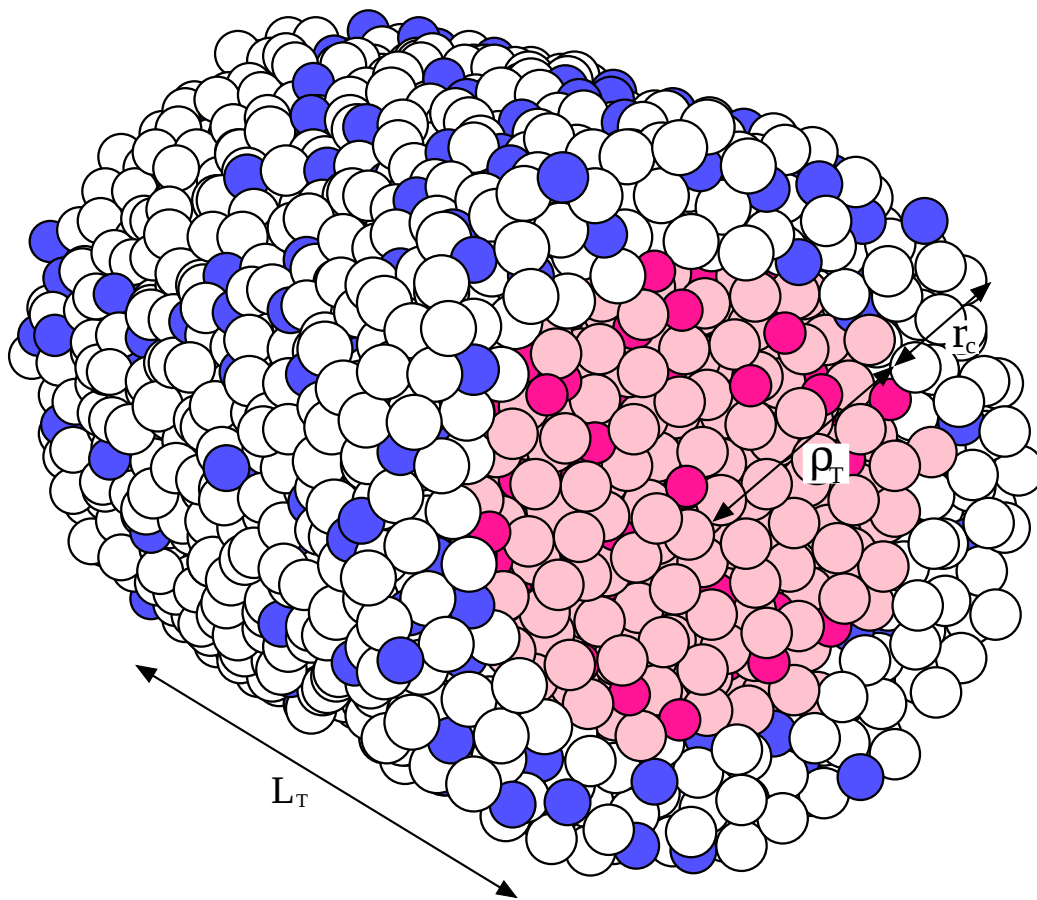


Abbildung 4.0: Äquibrierte Konfiguration einer binären LJ-Flüssigkeit in einer Röhre mit Radius $\rho_T = 5.0$ und Länge $L_T = 20.137$ bei Temperatur $T = 0.6$. Die Wände entsprechen einer eingefrorenen Flüssigkeitskonfiguration bei $T_W = 0.8$.

Kapitel 4

Röhren mit rauher Wand

Die Probleme, die im Zusammenhang mit einer glatten Röhrenwand aufgetreten sind, d.h. die starke Ausbildung von Flüssigkeitslagen und damit eine Veränderung der lokalen Dichte und Struktur, haben die Analyse der Veränderungen in der Dynamik der Flüssigkeit erheblich erschwert. Insbesondere können die beschleunigende Wirkung der strukturlosen Wand und die Verlangsamung durch die erhöhte lokale Dichte nicht sauber voneinander abgegrenzt werden.

Dieses Problem wollen wir in einer zweiten Simulation umgehen. Das Hauptziel ist daher, eine Situation zu erzeugen bei der die lokale Struktur der Flüssigkeit im Innern in etwa der im Bulk entspricht. Dies läßt sich am einfachsten realisieren, indem man der Wand gerade die Struktur der Flüssigkeit aufprägt, d.h. die Wand wird von einer eingefrorenen Bulkconfiguration derselben Flüssigkeit gebildet (Erzeugung der Wand, siehe Kapitel 2.2.2). Die folgenden Resultate entstammen einer Simulation in Zylindergeometrie mit Radius $\rho_T = 5.0$ [109, 110]. Später vergleichen wir die Dynamik dieses Systems mit anderen Röhrenradien, $\rho_T = 3.0$ und $\rho_T = 7.0$. Die Wandconfigurationen wurden jeweils bei $T = 0.8$ erzeugt und die Teilchen bei den starren Wänden an ihren momentanen Positionen eingefroren; im Fall mobiler Wänden wurde eine gewisse Beweglichkeit um diese Lage ermöglicht (Realisierung, siehe Kapitel 2.2.3).

4.1 Struktur der Flüssigkeit

Zunächst einmal wollen wir testen, inwieweit die Zielsetzung, eine Bulkstruktur im Innern der Röhre zu realisieren, verwirklicht wurde.

Entscheidend ist hierbei zunächst einmal das Dichteprofil $\bar{\rho}_\alpha$ der Flüssigkeitsteilchen (Gl. (3.1)) als Funktion des Abstandes ρ von der Röhrenachse. Im Gegensatz zu den glatten Wänden, bei denen extreme Oszillationen aufgetreten sind, erhalten wir nun, nach Mittelung über alle Simulationsläufe bei gegebener Temperatur, ein annähernd konstantes Profil mit $\bar{\rho}_\alpha \approx \bar{\rho}_{0,\alpha}$, $\alpha \in \{A, B\}$ (Abb.4.1). Für die verbliebenen schwachen Oszillationen in der Dichte gibt es verschiedene Ursachen. Die Tatsache, daß Flüssigkeits- und Wandconfiguration bei Temperaturen $T \neq T_W = 0.8$ nicht perfekt übereinstimmen, erscheint hierbei unbedeutend zu sein, da die Amplitude unabhängig von der Temperatur ist (Inset). Die Oszillationen werden zum einen dadurch induziert, daß die Flüssigkeitsteilchen die Möglichkeit besitzen, leicht in die Wände einzudringen, da dort zwischen den Teilchen gewisse Lücken existieren. Dadurch weichen die Dichteprofile für $\rho \geq \rho_T$ natürlich von dem gewünschte konstanten Profil mit scharfer Kante bei ρ_T ($\bar{\rho}_\alpha(z) = \Theta(\rho_T - \rho)$) ab. Diese „Störung“ pflanzt sich ins Innere fort und führt so zur

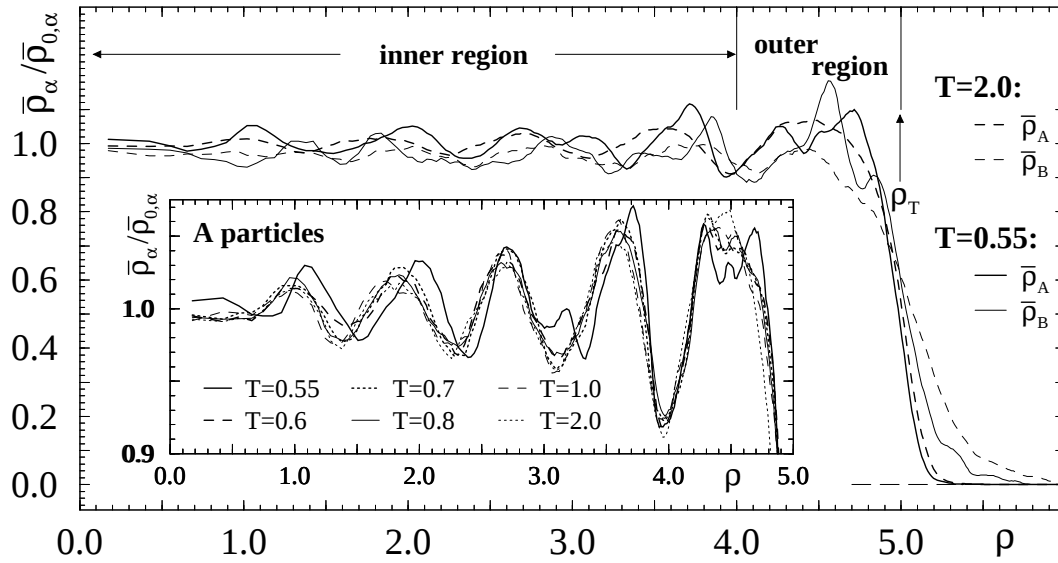


Abbildung 4.1: Auf die Bulkdichte normierte Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha / \bar{\rho}_{0,\alpha}$ für A- und B-Teilchen für $T = 2.0$ und $T = 0.55$ in einer Röhre ($\rho_T = 5.0$, rauhe Wand). Inset: Dichteoszillationen der A-Teilchen für alle Temperaturen zwischen $T = 2.0$ und $T = 0.55$.

Ausbildung der Dichteoszillationen. Zusätzlich läßt sich feststellen, daß bei der Betrachtung von einzelnen Simulationen (ohne Ensemble-Mittelung) die auftretenden Dichtepicks etwas stärker ausgeprägt sind. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß bei endlichen Systemen die Wand natürlich ebenso ein Dichteprofil aufweist, dem sich die Flüssigkeitsteilchen weitgehend „anpassen“ und deren lokale Dichte somit auch im Zeitmittel nicht konstant ist. Bei einer Mittelung über unterschiedliche Wände bzw. der Betrachtung sehr großer Systeme verschwindet dieser Effekt natürlich. Die Oszillationen aufgrund des ersten beschriebenen Effekts können dagegen niemals vollständig verschwinden (siehe Kapitel 5.1). Aufgrund der Empfindlichkeit der Dynamik auf die Teilchendichte (vgl. Abschnitt 4.5) können selbst kleine Schwankungen von etwa 10% wie im vorliegenden Fall die dynamischen Eigenschaften stark beeinflussen. Dies sollte man immer im Hinterkopf behalten und daher die Resultate, insbesondere bei Vergleichen mit dem Bulk, mit Vorsicht genießen.

An dieser Stelle wollen wir eine charakteristische Länge ρ_p für die Eindringtiefe der Flüssigkeit in die Wand definieren, die sich später als hilfreicher Parameter bei der Charakterisierung der Dynamik erweisen wird. Hierzu betrachten wir die Dichteprofile für $\rho \geq \rho_T$ in einem logarithmischen Plot (Abb.4.2a). Man erkennt, daß die Profile für B-Teilchen deutlich langsamer zerfallen, die Teilchen also tiefer in die Wand eindringen, da kleinere Teilchen leichter die vorhandenen Lücken ausfüllen können und im Einzelfall sogar entlang vorhandener Kanäle recht tief in die Wand wandern können. Die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe ρ_p ermitteln wir durch einen linearen Fit an die logarithmierten Daten in Abbildung 4.2a für $\rho > 5.2$. Die so erhaltenen Geraden extrapolieren wir und lesen gemäß

$$\bar{\rho}_\alpha(\rho = \rho_p) \stackrel{!}{=} 10^{-4} \quad (4.1)$$

die Eindringtiefe ρ_p ab. Die auf diese Art und Weise bestimmten Werte sind zwar relativ stark fehlerbehaftet, dennoch ist in ihrer Temperaturabhängigkeit eine Systematik zu erkennen (siehe Abb.4.2b). Für Temperaturen unterhalb von 1.0 ist $\rho_p(T)$ nahezu konstant ($\rho_p^A \approx 5.5$, $\rho_p^B \approx 6.4$).

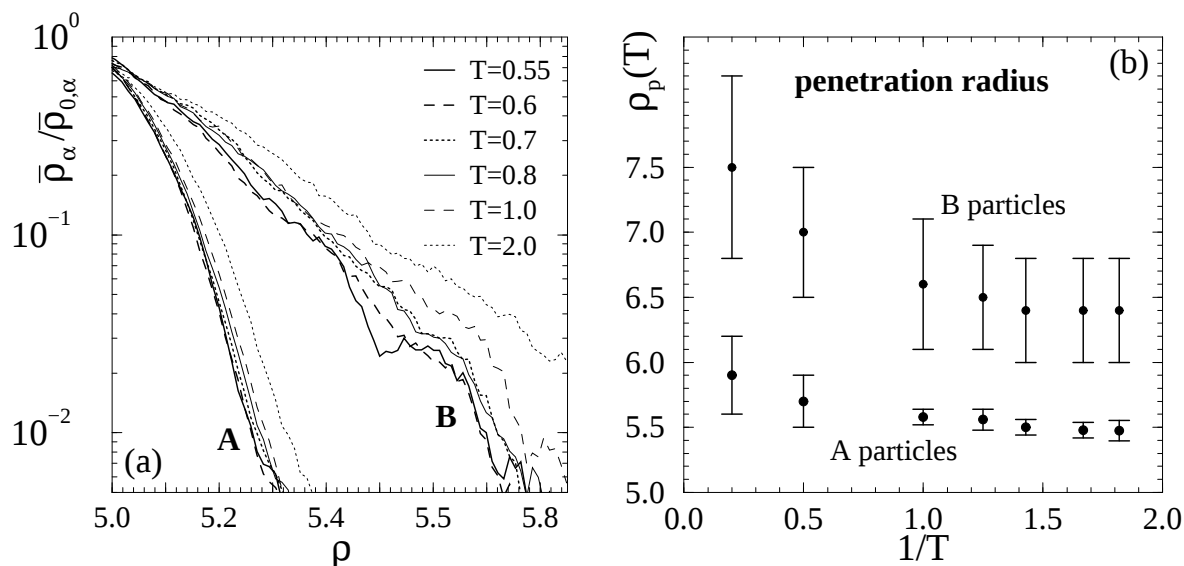


Abbildung 4.2: (a) Zerfall der normierten Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha/\bar{\rho}_{0,\alpha}$ für $\rho \geq \rho_T$ für A- und B-Teilchendichte in einer Röhre mit rauher Wand ($\rho_T = 5.0$). (b) Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe ρ_p für A- und B-Teilchen.

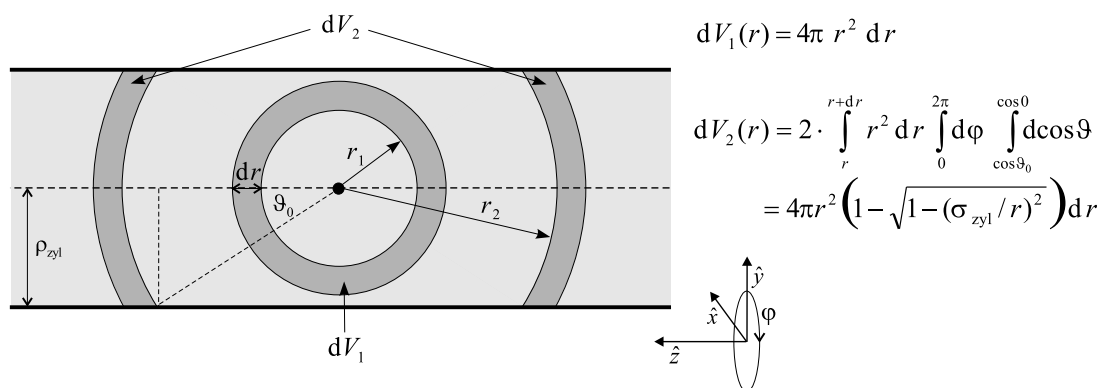


Abbildung 4.3: Projektion der Röhre in die yz -Ebene zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Volumenelemente dV_1 und dV_2 (siehe Text) bei der Berechnung der radialen Verteilungsfunktion in z -Richtung entlang eines Zylinders mit Radius ρ_{zy1} gemäß Gln.(4.4) und (4.5).

Bei Temperaturerhöhung nimmt ρ_p^α zu, da die Teilchen eine größere kinetische Energie besitzen und so leichter in die Wand eindringen.

Um die lokale Struktur der Flüssigkeit im Confinement zu untersuchen, betrachten wir zunächst die partiellen radialen Verteilungsfunktionen. Für Abstände $r > \rho_T$ macht dies allerdings nur noch entlang der Röhrenachse Sinn, da senkrecht hierzu aufgrund der Anwesenheit der nahezu undurchdringlichen Wand keine Nachbarn mehr existieren. Wir betrachten die Teilchenkorrelationen daher nur innerhalb eines Zylinders mit Radius $\rho_{zy1} = 0.5$ entlang der z -Achse (vgl. Abb.4.3). Aufgrund der vorliegenden Geometrie ergeben sich abhängig vom Durchmesser des Zylinders zwei unterschiedliche Volumenelemente dV_1 und dV_2 (siehe Abb.4.3), in denen Nachbarpartikel gezählt werden, je nachdem welche Abstände man betrachtet. Für $r \leq \rho_{zy1}$ erhält man eine (volle) Kugelschale ($dV_1(r) = 4\pi r^2 dr$) und für $r > \rho_{zy1}$ den Schnitt einer Kugelschale mit dem Zylinder

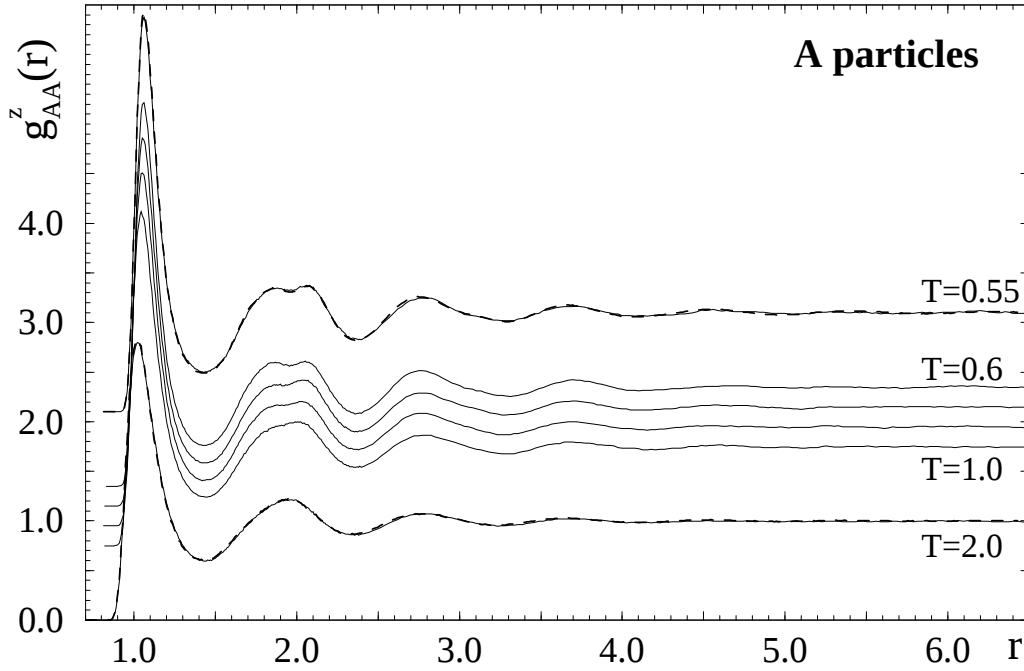


Abbildung 4.4: Radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}^z(r)$ mit vertikalem Offset $x(T)$ in der Röhre, $\rho_T = 5.0$, (durchgezogen) für $T = 2.0$ ($x = 0.0$), $T = 1.0$ ($x = 0.75$), $T = 0.8$ ($x = 0.95$), $T = 0.7$ ($x = 1.15$), $T = 0.6$ ($x = 1.35$) und $T = 0.55$ ($x = 2.1$). Vergleich mit Bulkkurven (gestrichelt) für $T = 2.0$ und $T = 0.55$.

entlang der z -Achse als

$$dV_2 = 2 \cdot \int_r^{r+dr} r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\cos \vartheta_0}^{\cos 0} d \cos \vartheta \quad (4.2)$$

$$= 4\pi r^2 \left(1 - \sqrt{1 - \rho_{zy1}^2/r^2}\right) dr. \quad (4.3)$$

Die korrekt normierte Verteilungsfunktion berechnet sich somit über Gl.(3.6) als

$$g_{\alpha\beta}^z(r) = [\mathcal{N}_{\alpha\beta} \cdot \mathcal{V}(r)]^{-1} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{\substack{j=1 \\ \Delta x^2 + \Delta y^2 \leq \rho_{zy1}^2}}^{N_\beta} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad (4.4)$$

$$\text{mit} \quad \mathcal{V}(r) = \frac{dV}{dr} = \begin{cases} 4\pi r^2 & r \leq \rho_{zy1} = \sqrt{0.5} \\ 4\pi r^2 \left(1 - \sqrt{1 - \rho_{zy1}^2/r^2}\right) & r > \rho_{zy1} = \sqrt{0.5} \end{cases} \quad (4.5)$$

$$\text{und} \quad \mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} N_\alpha(N_\alpha - 1) & \alpha = \beta \\ N_\alpha N_\beta & \alpha \neq \beta \end{cases}, \alpha \in \{A, B\}. \quad (4.6)$$

Bei der Berechnung der radialen Verteilungsfunktion für ein Teilchen in unmittelbarer Umgebung der Wand, bei dem der Zylinder nicht mehr komplett innerhalb der Flüssigkeit liegt, haben wir die Definition etwas modifiziert. Die Normierung ist zwar weiterhin korrekt, allerdings

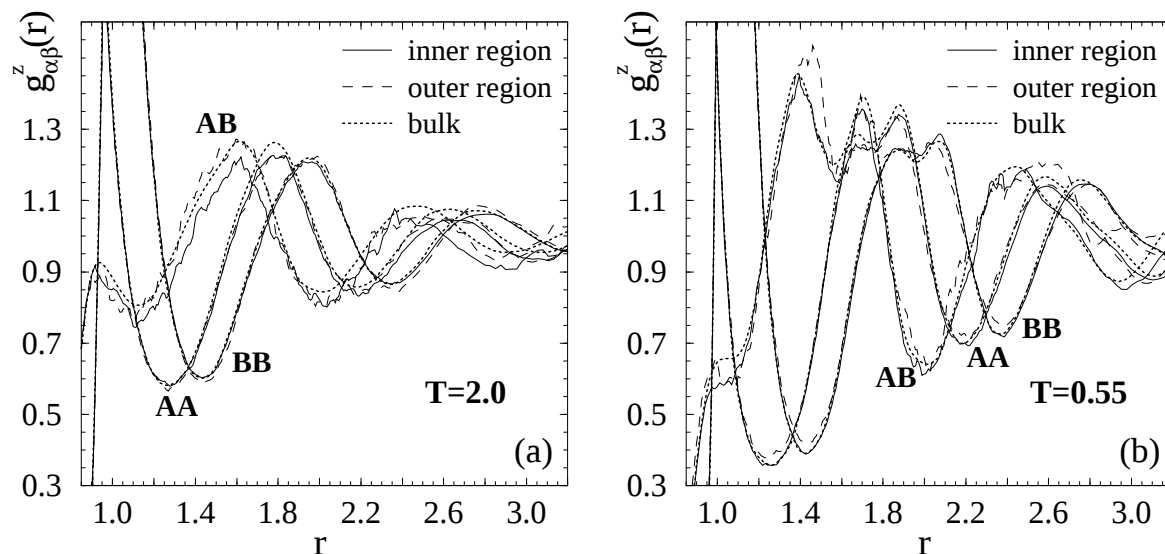


Abbildung 4.5: Partielle radiale Verteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}^z(r)$ für AA-, AB-, und BB-Korrelationen in der Röhre ($\rho_T = 5.0$), getrennt nach äußerem und innerem Bereich, im Vergleich mit dem Bulk; (a) für $T = 2.0$ und (b) für $T = 0.55$.

liegen die Kurven für $g_{\alpha\beta}^z(r)$ dort unterhalb derer für Teilchen im Zentrum. Insbesondere gilt für große Abstände nicht mehr $g(r) \rightarrow 1$. Dies liegt daran, daß für die Flüssigkeitsteilchen in Wandnähe nur ein begrenzter Konfigurationsraum zur Verfügung steht. In Abständen, bei denen sich im Bulk weitere Flüssigkeitsteilchen „anlagern“ würden, befinden sich hier bereits die starren Wandteilchen. Bezieht man diese bei der Berechnung der radialen Verteilungsfunktion mit ein, d.h. summiert man in der zweiten Summe von Gl.(4.4) zusätzlich über alle Wandteilchen, so gilt wieder $g(r) \rightarrow 1$ und die Kurven sind den restlichen im System sehr ähnlich. Strenggenommen erhält man so natürlich eine Kombination aus den radialen Verteilungsfunktionen für Wand und Flüssigkeit. Obwohl dieser Fall nur für Teilchen mit radialer Position $\rho \geq \rho_T - \rho_{zy1}$ auftritt, betrifft dies bei der Röhre mit ρ_T und der relativ großen Wahl von $\rho_{zy1} = \sqrt{0.5}$ immerhin ein Viertel der Flüssigkeitsteilchen.

Zunächst wollen wir stellvertretend den Verlauf von $g_{AA}^z(r)$ in der Röhre betrachten und mit den Bulkkurven vergleichen (Abb.4.4). Mit sinkender Temperatur erkennt man, wie sich die lokale Struktur in Form der nächsten Nachbarpeaks immer deutlicher herausbildet; der zweite Peak spaltet sich bei tieferen Temperaturen auf. Mit wachsenden Teilchenabständen klingen die Oszillationen auch bei niedrigen Temperaturen schnell ab, ein Hinweis darauf, daß das System im Gegensatz zur Röhre mit glatten Wänden nicht kristallisiert ist. Der Vergleich mit den Bulkkurven für $T = 2.0$ und $T = 0.55$ (gestrichelt) liefert das gewünschte Ergebnis, daß die Kurven im Rahmen der Fehler nicht unterscheidbar sind. Für große Abstände erkennt man leichte Unterschiede, die jedoch nur schwer vom statistischen Rauschen zu trennen sind und außerdem mit sinkender Temperatur nicht zunehmen.

In Abbildung 4.5 wollen wir die Nahordnung in der Flüssigkeit für alle Korrelationen noch etwas genauer betrachten, insbesondere wollen wir analysieren, ob sich diese zwischen Zentrum und Randbereich unterscheiden. Zu diesem Zweck definieren wir innerhalb der Röhre einen inneren und einen äußeren Ring. Letzterer umfaßt hierbei alle Teilchen, die sich in der Nähe der Wand, in einer Zylinderschale mit Dicke 1.0 befinden (vgl. Abb.4.1). Hier sind zwar bezüglich der Amplituden in den Peaks der radialen Verteilungsfunktion (Abb.4.5) gewisse Abweichungen

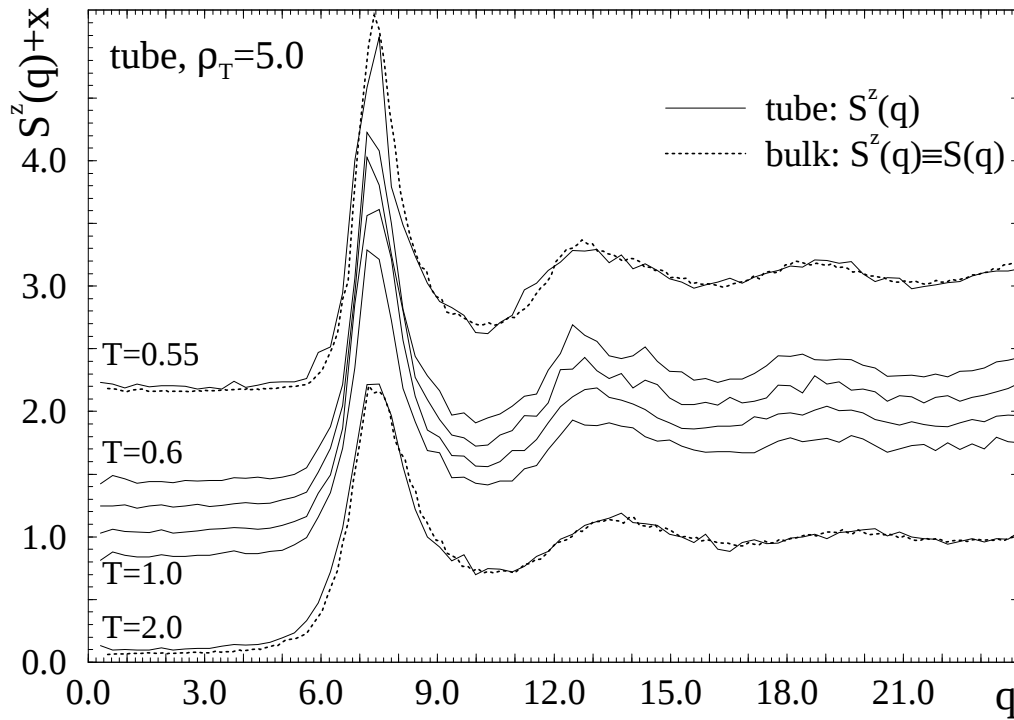


Abbildung 4.6: Statischer Strukturfaktor $S^z(q)$ mit vertikalem Offset $x(T)$ in der Röhre, $\rho_T = 5.0$, (durchgezogen) für $T = 2.0$ ($x = 0.0$), $T = 1.0$ ($x = 0.75$), $T = 0.8$ ($x = 0.95$), $T = 0.7$ ($x = 1.15$), $T = 0.6$ ($x = 1.35$) und $T = 0.55$ ($x = 2.1$). Vergleich mit Bulkkurven (gepunktet) für $T = 2.0$ und $T = 0.55$.

vom Bulkverhalten erkennbar, allerdings sind sie kaum größer als die statistischen Schwankungen. Hinzu kommt der Effekt des Miteinbeziehens der Wandteilchen in die Berechnung von $g_{AA}^z(r)$. Diese besitzen per Konstruktion die Struktur der Flüssigkeit bei $T = 0.8$. Mit geringfügiger Einschränkung können wir also sagen, daß die lokale Struktur der Flüssigkeit in der Röhre derjenigen im Bulk nahezu identisch ist.

Aus der Analyse des Strukturfaktors lassen sich ähnliche Schlußfolgerungen ziehen. Allerdings sind die Daten mit einem großen statistischen Fehler behaftet, da wir nur $\mathbf{q}$ -Vektoren entlang der Röhrenachse verwenden. Abbildung 4.6 zeigt die Kurven für den statischen Strukturfaktor $S^z(q)$ aller Teilchen in der Röhre für verschiedene Temperaturen. Mit sinkender Temperatur beobachten wir wie im Bulk das Anwachsen des ersten Peaks sowie eine leichte Verschiebung der weiteren Peaks zu kleineren q -Werten (vgl. Kapitel 3.2, Abb.3.5b). Für die höchste und niedrigste Temperatur haben wir die Kurven für Bulksysteme ebenfalls eingezeichnet und erkennen jenseits des ersten Peaks keinerlei Unterschiede. Kleine Abweichungen gibt es bei kleinen Wellenvektoren. Dort liegen die Kurven für Systeme mit geometrischer Beschränkung grundsätzlich über den Bulkkurven, insbesondere gilt $S_{\text{film}}^z(q \rightarrow 0) > S_{\text{bulk}}^{(z)}(q \rightarrow 0)$. In rechteckigen Bulksystemen mit periodischen Randbedingungen in allen Richtungen können wir statische Strukturfaktoren isotrop berechnen, wobei $S(q)$ bei ausreichend großen Systemen nicht von der Orientierung des Wellenvektors abhängt. Wir werden später jedoch sehen (Kapitel 5.1), daß Bulk- und Filmkurve aufeinanderfallen, wenn man in Bulksystemen den Strukturfaktor ebenfalls nur in einem Teilvolumen, in diesem Fall einem Zylinder mit Radius $\rho = \rho_T = 5.0$ berechnet.

Genau dies haben wir bei der Berechnung der partiellen Strukturfaktoren getan und in Abbil-

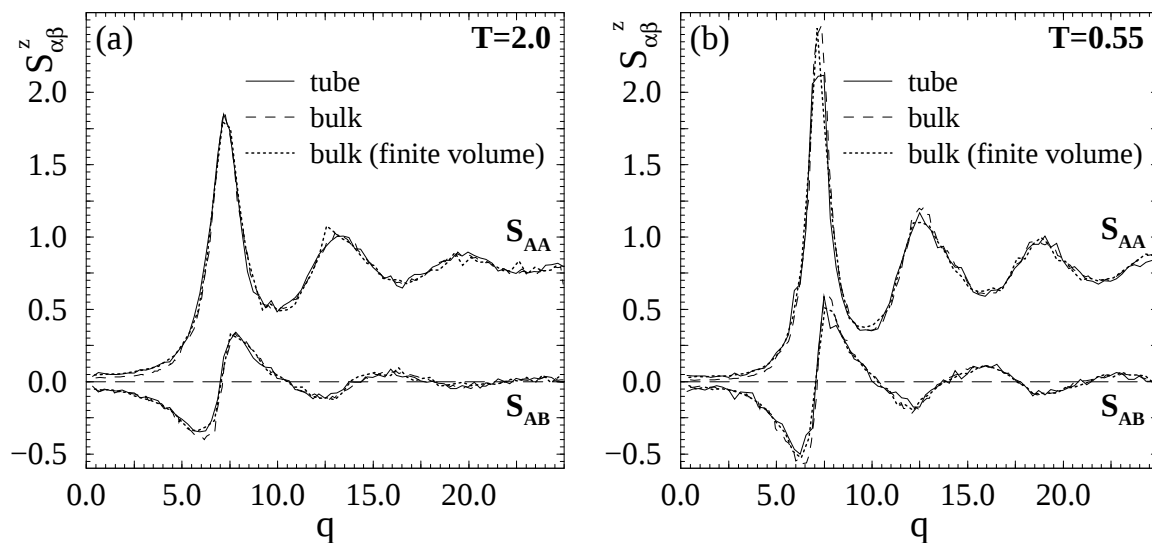


Abbildung 4.7: Partielle statische Strukturfaktoren $S_{\alpha\beta}^z(q)$ für AA- und AB-Korrelationen in der Röhre ($\rho_T = 5.0$, durchgezogen) im Vergleich mit Bulkkurven (gestrichelt) und Kurven aus der Berechnung im Bulk bei Beschränkung auf Teilchen innerhalb einer Röhre mit gleichem Radius $\rho = \rho_T$ (gepunktet); (a) für $T = 2.0$ und (b) für $T = 0.55$.

dung 4.7 neben den partiellen Strukturfaktoren für die Röhre (durchgezogen) und Bulksysteme (gestrichelt) auch Kurven eingezeichnet, die wir durch die Auswertung des Strukturfaktors im selben Bulksystem, aber nur in z -Richtung und für Teilchen innerhalb eines Zylinders mit Radius $\rho_T = 5.0$, berechnet haben. Die Resultate sind für $T = 2.0$ und $T = 0.55$ die gleichen. Die modifizierten Bulkkurven sind von den Kurven für die Röhre kaum zu unterscheiden, im Vergleich zu den (Original-)Bulkkurven fällt jedoch folgendes auf: Für kleine Wellenvektoren ist $S_{AA}^z(q)$ bei allen Temperaturen leicht erhöht, für $S_{AB}^z(q)$ läßt sich eine solche Tendenz bei der betrachteten Systemgröße noch nicht erkennen, bei noch stärkerem Confinement jedoch sehr wohl (vgl. Kapitel 5.1, Abb.5.4b). Bei der leicht unterschiedliche Amplitude des Peakmaximums für $S_{AA}(q)$ und des Minimums in $S_{AB}(q)$ handelt es sich um Unterschiede im Rahmen der Statistik.

Auch eine lokale Untersuchung des statischen Strukturfaktors in verschiedenen Schichten zeigt keinerlei Besonderheiten, aufgrund der noch geringeren Teilchenzahlen (und der weiterhin sehr begrenzten Anzahl an $\mathbf{q}$ -Vektoren) sind die Größen ohnehin sehr stark vom Rauschen der Daten beeinflusst. Die Effekt der Anhebung der Kurven für $q \rightarrow 0$ wird in Kapitel 5.1 ausführlich besprochen und erklärt werden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß sich bei der Analyse der lokalen Struktur der Flüssigkeit in einer Röhre mit rauen Wänden kaum Unterschiede zur Struktur im Bulk erkennen lassen. Bei den im Strukturfaktor beobachteten Abweichung bei kleinen Wellenvektoren handelt es sich um einen Effekt aufgrund der Auswertung von $S(q)$ in einem endlichen Volumen, der nicht auf die Anwesenheit der Wand zurückzuführen ist. Zudem wächst der Effekt mit sinkender Temperatur nicht an.

Bei der Simulation von Grenzflächen zwischen flüssiger und amorpher, eingefrorener Phase der Flüssigkeit werden wir in Kapitel 6.1 zeigen, daß die verbliebenen Unterschiede zum Bulk verschwinden, sobald man $T_w \equiv T$ wählt, ein zusätzliches hartes Wandpotential addiert und über ausreichend viele unabhängige Wandkonfigurationen mittelt (siehe auch 2.2.4).

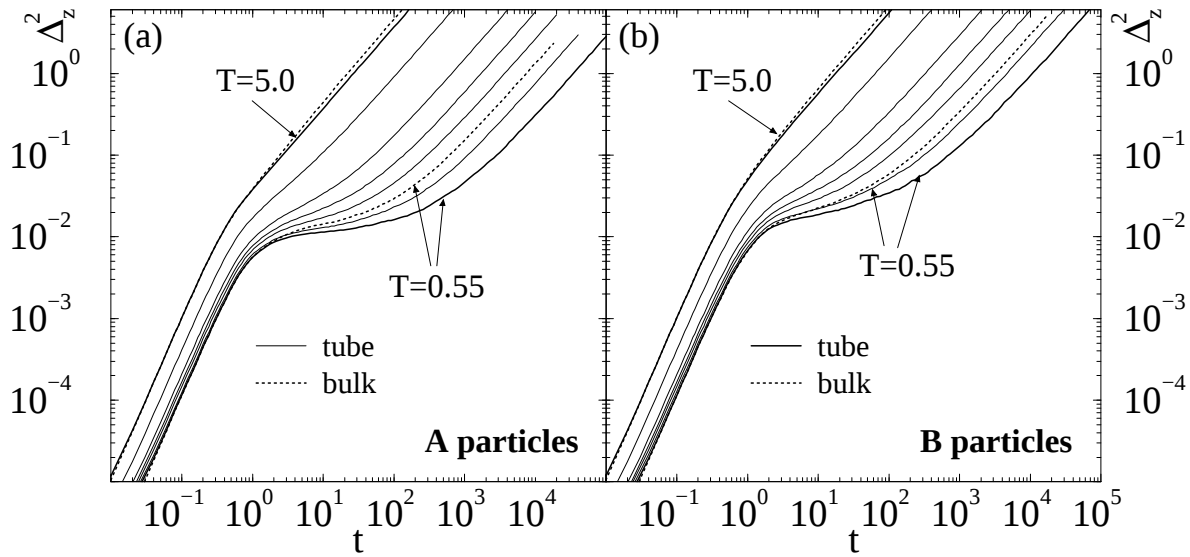


Abbildung 4.8: Mittleres Verschiebungsquadrat $\Delta_z^2(t)$ für (a) A-Teilchen und (b) B-Teilchen in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) für $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6$ und 0.55 (durchgezogene Linien). Vergleich mit den entsprechenden Bulk-Kurven für $T = 5.0$ und $T = 0.55$ (gepunktet).

4.2 Gemittelte Relaxationsdynamik der Flüssigkeit

Zunächst einmal werden wir uns in Analogie zum Bulk die über alle Flüssigkeitsteilchen gemittelten dynamischen Größen anschauen. Beim mittleren Verschiebungsquadrat ist der qualitative Kurvenverlauf extrem ähnlich (Abb.4.8), und die Einführung der Wand scheint die Funktion einer Reskalierung der Temperatur zu übernehmen. Eine Kurve, die man in der Röhre bei Temperatur T erhält, entspricht derjenigen bei einer niedrigeren Temperatur T' im Bulk. Bei der Untersuchung von Streufunktionen werden wir jedoch sehen, daß der Einfluß der Wand erheblich weitreichender ist. Im Selbstanteil der intermediären Streufunktion erkennen wir ein zusätzliches Feature, daß wir auf die lokale Heterogenität in der Dynamik zurückführen können (siehe Abb.4.10). Die explizite Analyse der lokalen Teilchendynamik in Abhängigkeit des Abstands von der Wand wird daher im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

Innerhalb der Röhre ist eine Langzeitanalyse der Bewegung der Teilchen nur in der Projektion auf die Röhrenachse aussagekräftig, da die Beweglichkeit senkrecht dazu durch die Röhrenwände begrenzt wird und es daher zu einer Sättigung im mittleren Verschiebungsquadrat kommt. Wir betrachten dieses daher nur entlang der z -Achse, und vergleichen die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_z^2(t)$ mit den Bulkkurven. Aus Abbildung 4.8 wird klar, daß der grundsätzliche Verlauf der Kurven wie im Bulk ist, d.h. auf das ballistische Regime folgt der Plateaubereich, bevor die Teilchenbewegung diffusiv wird. Im Gegensatz zum Bulk und insbesondere zu den Röhren mit glatter Wand ist die Dynamik vor allem bei tiefen Temperaturen stark verlangsamt. Während der Verlauf für $T = 5.0$ noch sehr ähnlich ist, verbreitert sich das Plateau für A-Teilchen bei $T = 0.55$ im Vergleich zum Bulk um etwa eine Größenordnung. Für die grundsätzlich beweglicheren, kleineren B-Teilchen ist dieser Effekt etwas schwächer ausgeprägt und der Unterschied zum Bulkverhalten daher kleiner.

Wie bereits erwähnt impliziert der Temperaturverlauf der Verschiebungsquadrate im Vergleich mit den Bulkkurven eine Verschiebung der Temperaturskala zu höheren Temperaturen, d.h. die

Dynamik der Flüssigkeit in der Pore bei T entspricht der im Bulk bei $T' < T$. Diesen Effekt wollen wir im Folgenden quantitativ erfassen, um insbesondere zu untersuchen, ob diese Reskalierung im Rahmen der MCT (vgl. Abschnitt 1.1) allein mit einer Verschiebung der kritischen Temperatur T_C erfaßt werden kann.

Aus dem mittleren Verschiebungsquadrat $\Delta_z^2(t)$ in z -Richtung läßt sich die Verlangsamung der Dynamik durch Ablesen der Diffusionskonstanten über Gl.(1.17) bzw. (3.12) bestimmen. Zu Beginn des diffusiven Regimes, in dem wir uns im Zeitfenster der Simulation befinden, wird der Grenzwert

$$D^z = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [z(t) - z(0)]^2 \rangle}{2t}. \quad (4.7)$$

noch nicht angenommen, vielmehr erfolgt die Teilchenbewegung dort gemäß $\Delta_z^2(t) = \mathcal{A} + Dt$, mit dem Plateauwert $\mathcal{A}$ für das Verschiebungsquadrat. Daher berechnen wir nicht den Quotienten $\Delta_z(t)/2t$, sondern die zeitliche Ableitung des Verschiebungsquadrates. Für genügend große Zeiten gilt natürlich $\frac{1}{t}\Delta_z^2(t) = \frac{d}{dt}\Delta_z^2(t)$.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten kann im Bulk unterhalb von $T = 1.0$ im Rahmen der MCT mit einem Potenzgesetz der Form

$$D_\alpha(T) = A_\alpha \cdot (T - T_C)^\gamma \quad (4.8)$$

beschrieben werden [89], mit kritischer Temperatur $T_C = 0.435$ und teilchensortenabhängigen Exponenten¹ von $\gamma_A = 2.0$ bzw. $\gamma_B = 1.7$ (Kreise in Abb.4.9, mit linearem Fit).

Da die Unterschiede zwischen Bulk und Röhre mit sinkender Temperatur ansteigen, muß sich zumindest einer der beiden Fitparameter T_C bzw. γ verändern. Da wir im Fall der Röhre nicht so viele Datenpunkte für niedrige Temperaturen besitzen, unterliegt der Fit mit einem Potenzgesetz einer recht großen Freiheit, wenn beide Parameter, T_C und γ , frei gewählt werden.

Um möglichst aussagekräftige Fits zu erhalten, haben wir daher für die A-Teilchen einmal die kritische Temperatur, ein anderes mal den kritischen Exponenten des Bulks übernommen und den jeweils anderen frei gefittet. Die Resultate sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Behält man die kritische Temperatur bei, so ist ein linearer Fit der Selbstdiffusionskonstanten in der Röhre nur für die letzten 5 Datenpunkte möglich (gefüllte Dreiecke), bei einem deutlich größeren kritischen Exponenten von $\gamma_A = 2.7$. Insofern scheint der zweite Fit bei festgehaltenem Exponenten (gefüllte Quadrate) und erhöhtem T_C die Daten etwas besser zu beschreiben.

Die Diffusion der B-Teilchen (offene Symbole) läßt sich auf die gleiche Art und Weise beschreiben. Aufgrund der geringeren Teilchenzahl und der hieraus resultierenden schlechteren Statistik ist ein freier Fit an dieser Stelle schwierig. Unter der Annahme, daß die kritische Temperatur nicht von der Teilchensorte abhängen sollte, betrachten wir daher die Daten für $D_B(T)$ auf der reduzierten Zeitskala $T - T_C$ bei denselben kritischen Temperaturen $T_C = T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ bzw. $T_C = 0.478$ aus den Fits für die A-Teilchen und behalten im zweiten Fall den Exponenten $\gamma_{\text{bulk}} = 2.0$ bei. Erneut beobachten wir, daß der Fit bei $T_C = T_C^{\text{bulk}}$ einen deutlich höheren Exponenten aufweist und die Daten schlechter beschreibt als der Fit mit erhöhter kritischer Temperatur von $T_C = 0.478$ und dem Exponenten im Bulk.

Die so durchgeführte Analyse der Transporteigenschaften liefert demnach einen Hinweis auf eine Erhöhung der Glastemperatur von $T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ auf $T_C^{\rho_{T=5.0}} = 0.478$.

¹Entsprechend der Vorhersagen der idealisierten MCT sollte auch der Exponent systemuniversell sein und somit nicht von der Teilchensorte abhängen.

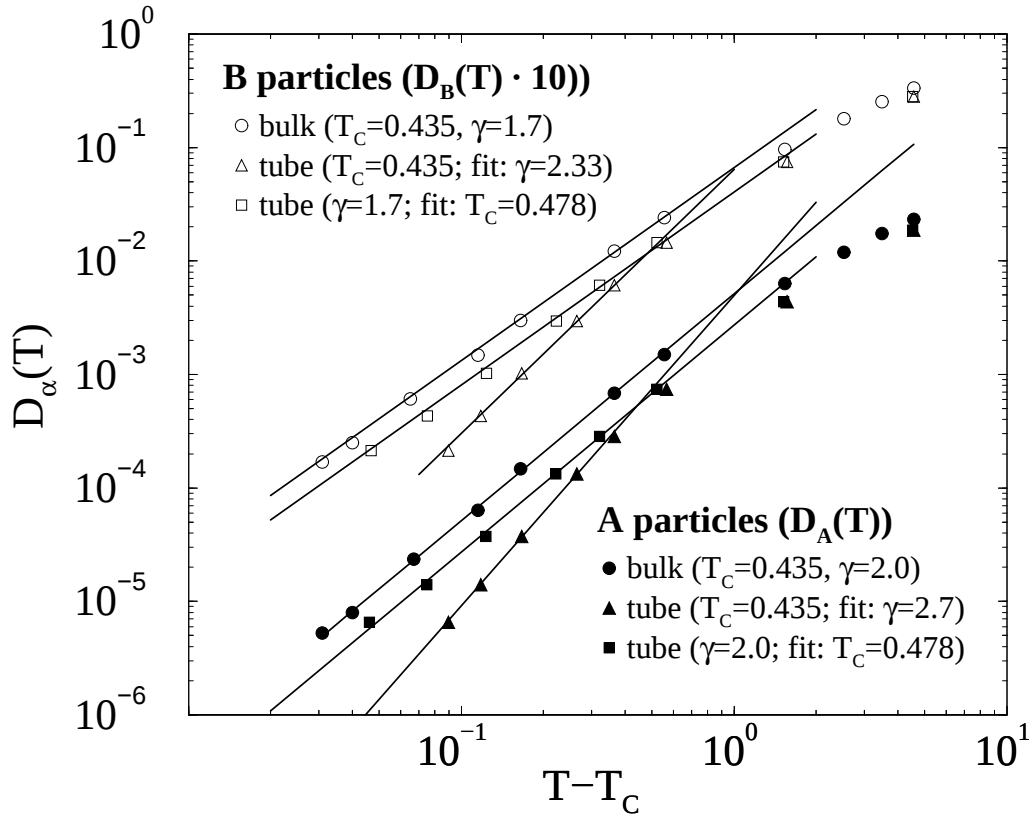


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten für A- (gefüllte Symbole) und B-Teilchen (offene Symbole, skaliert mit Faktor 10). Auftragung gegen die reduzierte Temperatur $T - T_C$. Daten für das Bulksystem aus Referenz[89] (Kreise) und für die Röhre ($\rho_T = 5.0$) mit unterschiedlichen T_C 's aus unabhängigen Fits (Dreiecke: Festhalten von T_C^{bulk} ; Quadrate: Festhalten von γ_{bulk}). Die Fits gemäß dem Potenzgesetz (4.8) sind als Geraden eingezeichnet.

Die beschriebene Art der Analyse entspricht derjenigen von Varnik *et al.* [79–81] aus der Simulation einer Polymerschmelze zwischen zwei repulsiven glatten Wänden. Dort konnte die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Zeit, in der ein Polymer die Distanz eines Gyrationradius zurückgelegt hat, ebenfalls in Analogie zum Bulk mit einem Potenzgesetz mit gleichem Exponenten beschrieben werden. Im diffusiven Limit entspricht diese Zeit bis auf einen konstanten Faktor gerade der inversen Diffusionskonstante. Aufgrund der beschleunigenden Wirkung glatter Wände (siehe auch Kapitel 6) wurde dort eine Erniedrigung der kritischen Modenkopplungstemperatur gefunden.

Die durchgeführte Analyse der Dynamik im Ortsraum liefert zwar sehr anschauliche und im Bezug auf die Verschiebung von T_C auch quantitativ wertvolle Resultate, dennoch ist die aussagekräftigere dynamische Größe hinsichtlich des Experiments und der Theorie der Zerfall von Dichtefluktuationen im Impulsraum. Diese sind durch die intermediäre Streufunktion $F(q, t)$ (Gl.(1.19)) bzw. den dynamischen Strukturfaktor $S(q, \omega) = \int F(q, t) \exp i\omega t \, dt$ gegeben. Die primären Vorhersagen der MCT beziehen sich gerade auf diese Dichtefluktuationen, und auch in den meisten Experimenten (z.B. Lichtstreuung, Neutronenstreuung) werden wellenvektorabhängige Größen gemessen.

Wir wollen daher im Folgenden den Selbstanteil der intermediären Streufunktion, $F_s(q, t)$ (siehe Gl.(1.20)), untersuchen. Unter der Annahme, daß eine Beschreibung im Rahmen der idealisierten

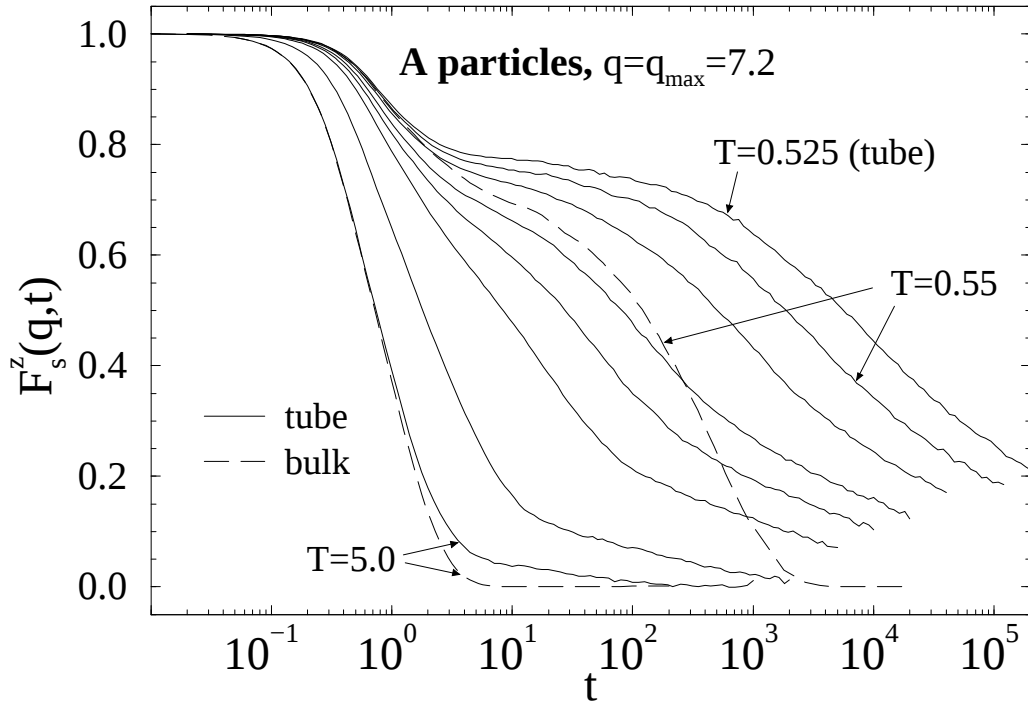


Abbildung 4.10: Selbstanteil der intermediären Streufunktion für A-Teilchen bei $q = 7.2$, gemittelt über alle Flüssigkeitsteilchen in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) für $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55$ und $T = 0.525$ (durchgezogene Kurven). Vergleich mit den entsprechenden Bulkkurven (gestrichelt) für $T = 5.0$ und $T = 0.55$.

MCT möglich ist, sollten die charakteristischen Relaxationszeiten dort ebenfalls mit Potenzgesetzen, mit derselben kritischer Temperatur und Exponenten γ wie bei der Analyse des mittleren Verschiebungsquadrates, beschreibbar sein. Für das Röhrensystem berechnen wir auch die intermediäre Streufunktion zunächst nur entlang der Achse, d.h. wir verwenden nur q -Vektoren in z -Richtung. Ein unschöner Nebeneffekt ist hierbei die deutliche Verringerung der Statistik im Vergleich zur isotropen Berechnung im Bulk, da wir hier zu gegebenem Betrag des Wellenvektors nur noch exakt einen Vektor zur Verfügung haben, der mit der Boxgröße und den periodischen Randbedingungen kompatibel ist.

Auf den ersten Blick erinnert der Verlauf der intermediären Streufunktion für A-Teilchen und den q -Wert des Maximums im statischen Strukturfaktor für AA-Korrelationen ($q_{\max} = 7.2$) wiederum an die Situation im Bulk (Abb.4.10): mit sinkender Temperatur verlangsamt sich die Dynamik, und ein 2-Stufenprozeß bildet sich aus. Nach schneller Relaxation der vibratorischen Freiheitsgrade fällt $F_s(q, t)$ auf ein Plateau ab. Der Zerfall des Korrelators vom Plateau entspricht der strukturellen α -Relaxation.

Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch deutliche Unterschiede zwischen Bulk und Röhre im Verlauf der α -Relaxation. Für hohe Temperaturen erkennt man die Ausbildung eines Langzeitschwanzes, während für tiefe Temperaturen die gesamte Relaxation deutlich mehr gestreckt und langsamer als im Bulk ist. Die Ursache hierfür liegt in einer starken Heterogenität der lokalen Dynamik, die vom Zentrum startend zur Wand hin immer langsamer wird. In Abschnitt 4.3 werden wir dies ausführlich durchleuchten. Für den Moment sind wir jedoch weiterhin an der Verlangsamung der Dynamik, gemittelt über die gesamten Röhre, interessiert. Für Dichtekorrela-

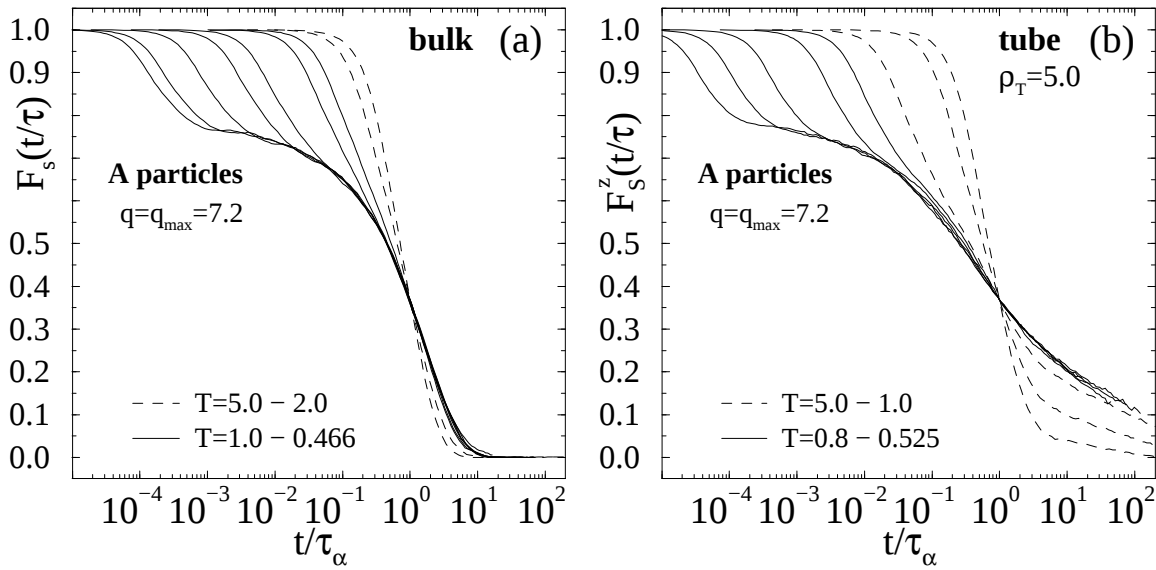


Abbildung 4.11: Überprüfung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips für den Selbstanteil der intermediären Streufunktion (A-Teilchen). Auftragung von $F_s(q, t)$ bei $q = q_{\max} = 7.2$ gegen die reduzierte Zeit $t/\tau_\alpha(T)$, mit $F_s(q, \tau_\alpha) = 1/e$. (a) $F_s(q, t)$ im Bulk für $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.6, 0.55, 0.5, 0.475$ und 0.466 und (b) $F_s^z(q, t)$ in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) für $T = 5.0, 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55$ und 0.525 .

tionsfunktionen gilt nach der MCT ein Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, d.h. aufgetragen gegen eine reduzierte Zeit $t/\tau_\alpha(T)$ fallen alle Kurven aufeinander. Durch diese charakteristische Zeit τ_α ist die Relaxationszeit der strukturellen Relaxation gegeben. Wir definieren τ_α für die verschiedenen Temperaturen als die Zeit, zu der die Kurven auf $1/e$ abgefallen sind. Für $F_s(q, t)$ im Bulksystem sehen wir, daß die Kurven für $T \leq 1.0$ aufeinanderliegen, das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip also erfüllt ist (Abb.4.11a). Für höhere Temperaturen kommt es zu leichten Abweichungen, da dort der mikroskopische Prozeß (Abfall auf das Plateau) und die strukturelle α -Relaxation nicht genügend voneinander abgegrenzt sind. Auch in der Röhre liegen die Kurven unterhalb einer bestimmten Temperatur übereinander. Es fällt jedoch auf, daß dies im Gegensatz zum Bulk bei $T = 1.0$ noch nicht der Fall ist. Die Ursache liegt wiederum in der Existenz des Langzeitschwanzes, der für hohe Temperaturen weniger stark ausgebildet ist (vgl. Abschnitt 4.3). Aufgrund dieser Betrachtung ist die Definition von charakteristischen Relaxationszeiten über $F_s(\tau_\alpha) = 1/e \cdot F_s(t=0)$ einigermaßen gerechtfertigt, und wir können deren Temperaturabhängigkeit untersuchen.

Entsprechend den Vorhersagen der idealisierten MCT sollte die Temperaturabhängigkeit von strukturellen Relaxationszeiten und Transportgrößen wie der Diffusionskonstanten und α -Relaxationszeiten durch Potenzgesetze der Form

$$D_{A/B}(T) = \mathcal{C}_{A/B} \cdot (T - T_C)^\gamma \quad \text{bzw.} \quad \tau_\alpha^{A/B}(T) = \mathcal{C}_{q,A/B} \cdot (T - T_C)^{-\gamma} \quad (4.9)$$

mit universellen Parametern T_C und γ beschreibbar sein. Bevor wir die Daten in reduzierten Plots, z.B. gegen $T - T_C$, betrachten, um Aussagen über die Anwendbarkeit der MCT machen zu können, sei darauf hingewiesen, daß die Daten für $D(T)$ und $\tau_\alpha(T)$ in Abschnitt 4.4 in Arrheniusplots noch einmal *direkt* mit den Bulkwerten verglichen werden, ohne daß dabei Annahmen über einen möglichen Fit gemacht werden (Abb.4.33 bzw. Abb.4.36).

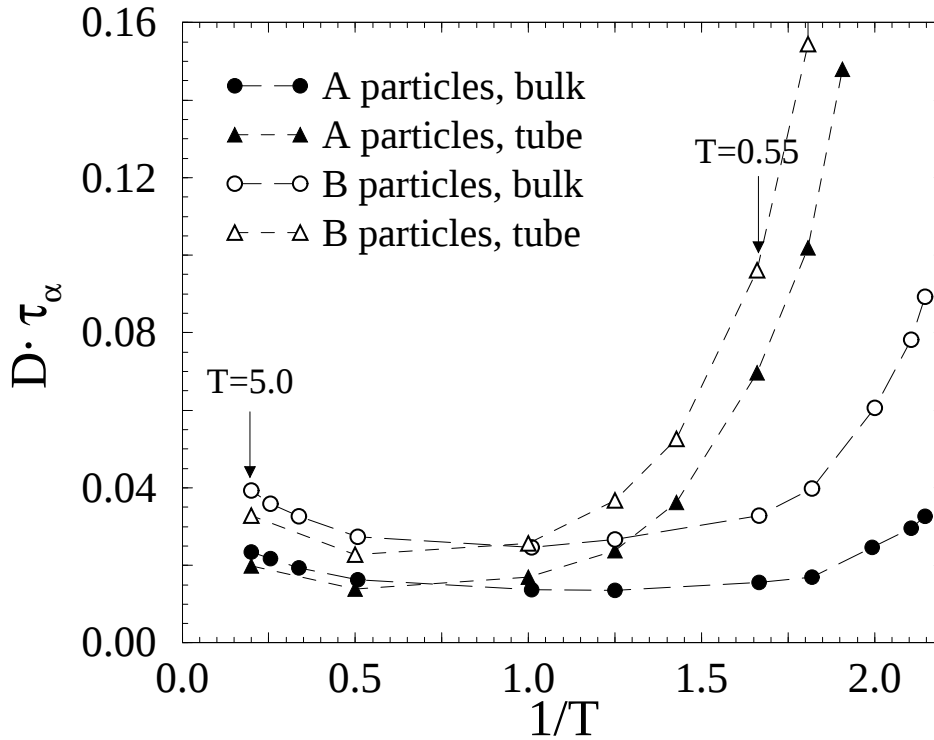


Abbildung 4.12: Produkt aus Diffusionskonstante und Relaxationszeit der intermediären Streufunktion $F_s^z(q, t)$ bei $q_{\max}$ für A-Teilchen (gefüllte Symbole, $q_{\max} = 7.2$) und B-Teilchen (offene Symbole, $q_{\max} = 5.9$) im Bulk (Kreise) und in der Röhre (Dreiecke).

Allerdings stellt man bereits im Bulksystem deutliche Abweichungen hiervon fest. Die kritische Temperatur ist zwar für alle Größen die gleiche, der Exponent γ dagegen hängt schon für die Diffusionskonstanten von der Teilchensorte ab (Abb.4.9). Noch deutlicher wird dies, wenn man das Produkt aus Diffusionskonstanten und α -Relaxationszeiten bildet, das gemäß der MCT eine Konstante sein sollte. Die α -Relaxationszeiten haben wir aus den intermediären Streufunktionen bei den jeweiligen Maxima im statischen Strukturfaktor der AA-Korrelationen ($q_{\max} = 7.2$) bzw. BB-Korrelationen ($q_{\max} = 5.9$) berechnet. Ohne die Verwendung eines Fitparameters wird aus Abbildung 4.12 deutlich, daß es selbst für das LJ-Bulksystem starke Abweichungen vom universellen Verhalten gibt. Für niedrige Temperaturen (große Werte auf der Abszisse) steigt das Produkt um einen Faktor 3 an. Das gleiche Resultat findet sich auch bei Bennemann *et al.* [111], die eine unterkühlte Polymerschmelze untersucht haben. Dort wurde zusätzlich eine signifikante Abhängigkeit des Exponenten vom Wellenvektor (in der intermediären Streufunktion) festgestellt. In diesem Punkt ist die MCT für die simulierten Systeme also nur bedingt anwendbar. Ein Hauptgrund hierfür liegt wahrscheinlich in der Existenz dynamischer Heterogenitäten. Selbst in Bulksystemen kann man Bereiche hoher und niedriger Mobilität identifizieren [92], wobei sich die mobilen Teilchen im LJ-Bulksystem typischerweise kettenartig aneinanderreihen [12]. Durch einfache numerische Überlegungen wird deutlich, daß in diesem Fall das Produkt aus über das System gemittelten Relaxationszeiten und Diffusionskonstanten bei Verstärkung der dynamischen Heterogenitäten anwachsen muß. Während für jeden einzelnen Relaxationsprozeß, z.B. die Relaxationsdynamik einzelner Teilchen, weiterhin $D^k \cdot \tau_\alpha^k = \mathcal{C} = \text{const.}$ gilt, ist dies bei den

Mittelwerten natürlich nicht der Fall. Stattdessen erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{C}} \cdot \langle D^k \rangle_k \cdot \langle \tau_\alpha^k \rangle_k &= \frac{1}{\bar{C}} \cdot \left(\frac{1}{N} \sum_k \frac{\bar{C}}{\tau_\alpha^k} \right) \cdot \left(\frac{1}{N} \sum_k \tau_\alpha^k \right) \\ &= \frac{1}{N^2} \left[N + \underbrace{\sum_{k < k'} \left(\frac{\tau_\alpha^{k'}}{\tau_\alpha^k} + \left[\frac{\tau_\alpha^{k'}}{\tau_\alpha^k} \right]^{-1} \right)}_{\geq 2} \right] \geq 1. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Diese Ungleichheit verschiebt sich zu immer größeren Werten, je deutlicher sich die „individuellen“ Relaxationszeiten im System unterscheiden, da die Funktion $f(x) = x + x^{-1}$ bei $x = 1$ (also $\tau_\alpha^k = \tau_\alpha^{k'}$) ein lokales Minimum ($f(1) = 2$) besitzt und für $x \neq 1$ ansteigt.

Für das Röhrensystem sehen wir den gleichen Effekt, allerdings bei tiefen Temperaturen deutlich ausgeprägter. Dies ist verständlich, da neben den oben beschriebenen „intrinsischen“ dynamischen Heterogenitäten, die wir auch bei Abwesenheit einer Wand identifizieren können, hier ein zusätzlicher Effekt existiert. Wir werden später (Abschnitt 4.3.3) zeigen, daß die Dynamik mit Annäherung an die Wand immer langsamer wird. Die Heterogenität in der lokalen Dynamik wird so noch verstärkt.

Aufgrund dieser Diskrepanzen zwischen $D(T)$ und $\tau_\alpha(T)$ und der Erfahrungen aus den Bulksimulationen können wir davon ausgehen, daß bei einer Modenkopplungsanalyse der α -Relaxationszeiten die kritischen Exponenten deutlich von denen bei der Diffusionskonstanten abweichen werden. Inwieweit sich die Resultate bezüglich der kritischen Temperatur aus der Analyse der Transportgrößen hier widerspiegeln, soll im Folgenden untersucht werden.

In Abbildung 4.13 sind zunächst einmal wieder die Ergebnisse für den Bulk mit kritischer Temperatur $T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ dargestellt (Kreise). Analog zur Vorgehensweise bei der Diffusionskonstanten wurde in einer ersten Auftragung (Dreiecke) die kritische Temperatur des Bulks übernommen. In diesem Fall jedoch werden die Daten für die Röhre im reduzierten Plot (gegen $T - T_C$) besser durch eine Gerade beschrieben als bei den Diffusionskonstanten, allerdings mit einem extrem großen Exponenten von $\gamma_A = 4.0$ bzw. $\gamma_B = 3.4$. Die Unzulänglichkeiten eines solchen MCT-Fits mit 3 freien Parametern bei nur 4-6 relevanten Datenpunkten werden hier besonders deutlich. Für einen recht großen Bereich von T_C lassen sich die Daten mit einem Potenzgesetz ähnlich gut wie für $T_C = T_C^{\text{bulk}}$ beschreiben, allerdings auch in keinem Fall merklich besser. Insbesondere können wir auch die kritische Temperatur $T_C = 0.478$ der Röhre, wie wir sie aus den Diffusionskonstanten bestimmt haben, ansetzen (Quadrat). Allerdings stimmen bei diesem Wert für T_C , anders als bei $D_\alpha(T)$, die Exponenten nicht mehr mit den Bulkexponenten überein (durchgezogene Linie = bestmöglicher Fit an die ersten 6 Datenpunkte, gestrichelte Linie = Fit mit γ^{bulk}). Grundsätzlich ist es natürlich auch möglich, die Daten mit den Bulkexponenten und einer dritten kritischen Temperatur zu beschreiben ($T_C = 0.494$ für beide Teilchensorten und $\gamma_\alpha = \gamma_\alpha^{\text{bulk}}$). Der Übersicht halber haben wir auf die Darstellung der Daten mit diesen Parametern verzichtet.

Da alle Fits bezüglich ihrer Qualität in etwa gleichwertig sind, müssen wir also feststellen, daß die Analyse der α -Relaxationszeiten im Gegensatz zu der von Transportgrößen keine Hinweise auf eine Erhöhung der Glas temperatur der MCT liefert. Stattdessen gibt es aufgrund der hier doch deutlichen Inkonsistenzen zwischen der Beschreibung der Diffusionskonstanten und der strukturellen Relaxationszeiten und den auftretenden großen Exponenten starke Hinweise darauf, daß eine Beschreibung der Dynamik eines Glasbildners im Confinement im Rahmen der MCT, zumindest für das von uns betrachtete System, nicht möglich ist.

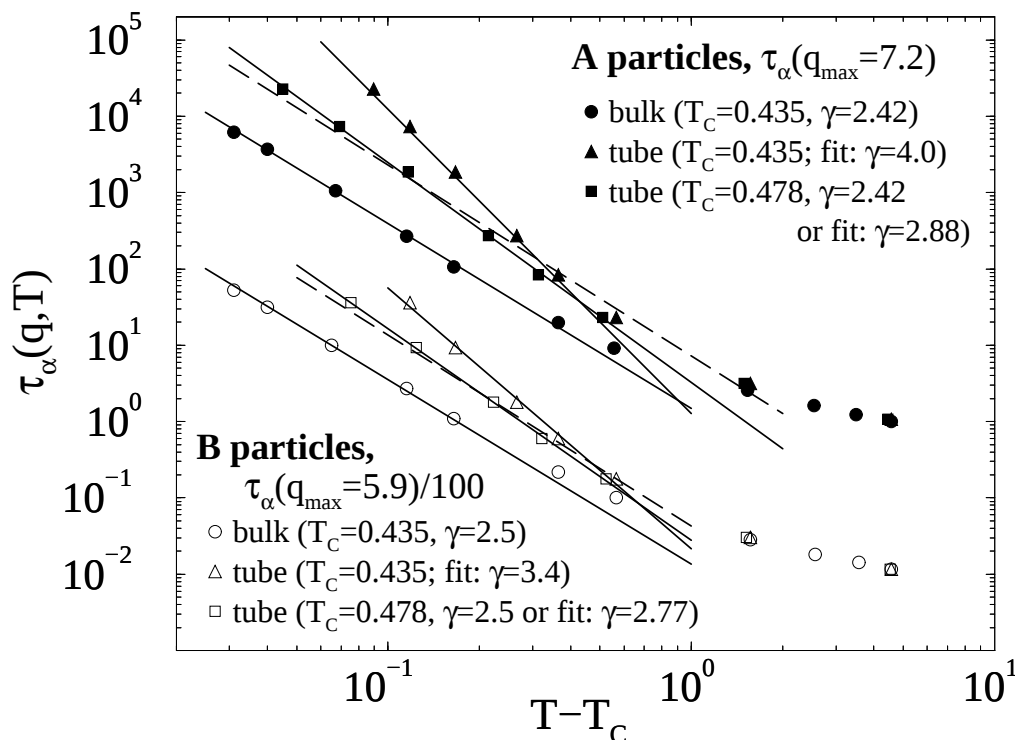


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeiten (von $F_s^z(q, t)$ für $q = q_{\max}$) für A- (oben) und B-Teilchen (unten, skaliert mit Faktor 1/100). Auftragung gegen die reduzierte Temperatur $T - T_C$. Daten für das Bulksystem aus Referenz [101] (Kreise) und für die Röhre ($\rho_T = 5.0$) mit unterschiedlichen T_C 's aus unabhängigen Fits (Dreiecke: $T_C = T_C^{\text{bulk}}$; Quadrate: $T_C = 0.478$). Verschiedene Fits gemäß dem Potenzgesetz (4.9) sind als Geraden eingezeichnet (siehe Text).

Die Beschreibung der Relaxationszeiten ist ebenso mit einem arrheniusartigen Verhalten ($\tau_\alpha \propto \exp[-E_A/T]$) möglich, da die Auftragung in einem Arrheniusplot (gegen die inverse Temperatur) Geraden liefert (Abb.4.25). Ein solches Verhalten wird auch in Experimenten an organischen Glasbildnern in Poren beobachtet [20]. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Veränderung der dynamischen Eigenschaften aufgrund einer räumlichen Begrenzung extrem empfindlich darauf ist, welche Größe man betrachtet. Starke Diskrepanzen zwischen den Eigenschaften von Diffusionskonstanten und Relaxationszeiten finden sich z.B. auch in Referenz [50]. Dort verringern sich die Relaxationszeiten im Film im Vergleich zum Bulk, während die Diffusionskonstanten nahezu unverändert bleiben.

4.3 Lokale Dynamik in der Röhre

Im vorigen Abschnitt wurde bei der Analyse des Verlaufs der intermediären Streufunktion bereits die räumliche Heterogenität in der Dynamik als Ursache für das ausgeprägte Stretching der Kurven angesprochen. Auf diesen Aspekt wollen wir uns in diesem Abschnitt konzentrieren, und die Dynamik des Systems in Abhängigkeit vom Abstand ρ von der Achse auflösen.

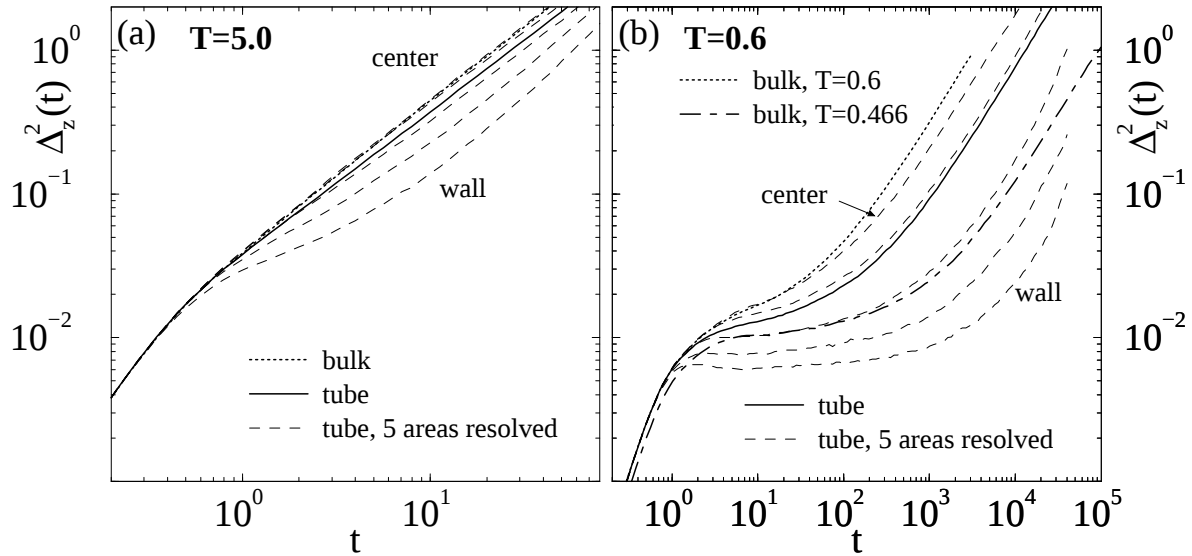


Abbildung 4.14: Mittleres Verschiebungsquadrat in z -Richtung (a) für $T=5.0$ und (b) für $T=0.6$ in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) für 5 unterschiedliche Flüssigkeitsschichten (Zylindermäntel mit Begrenzungsradien $\{r_0, \dots, r_5\} = \{0.0, 2.0, 4.0, 4.5, 4.75, 5.0\}$). Vergleich mit der über die Röhre gemittelten Kurve und Bulkkurven.

4.3.1 Mittlere Verschiebungsquadrate

Um ein anschauliches Bild für die Charakteristik der Teilchenbewegung zu erhalten, betrachten wir zunächst wieder die Größen im Ortsraum, gegeben durch das mittlere Verschiebungsquadrat in z -Richtung.

Im Gegensatz zu vorher mitteln wir nun nicht mehr über alle Teilchen, sondern immer nur über solche, die sich innerhalb eines bestimmten Zylindermantels befinden. Obwohl aufgrund der Dichteoszillationen eine kanonisch Wahl für die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten vorgegeben ist, haben wir bei den Daten in Abbildung 4.14 die 5 Schichten so gewählt, daß sich der diffusive Bereich der Kurven zwischen je zwei Kurven gleichmäßig verschiebt. Die explizite Wahl der Radien lautet $\{r_0, \dots, r_5\} = \{0.0, 2.0, 4.0, 4.5, 4.75, 5.0\}$, Teilchen in Schicht i sind als diejenigen definiert, die zum Zeitpunkt $t=0$ eine radiale Position ρ mit $\rho_i \leq \rho \leq \rho_{i+1}$ besitzen. Von der innersten Schicht (Schicht 0) startend erkennen wir bereits bei hoher Temperatur (Abb.4.14a), daß sich die Dynamik mit Annäherung an die Wand deutlich verlangsamt (gestrichelte Kurven). Während im Zentrum der Röhre exakt Bulkverhalten vorliegt, ist die Dynamik in der Nähe der Wand um einen Faktor zwei langsamer. Für tiefere Temperaturen verstärkt sich dieser Effekt enorm und wir erkennen eine Verschiebung der Kurven um mehr als zwei Größenordnungen in der Zeit (Abb.4.14b). Zusätzlich fällt auf, daß die Beweglichkeit bei $T=0.6$ bereits im Zentrum der Röhre kleiner als im Bulk ist. Aus der Tatsache, daß die Schalen nach außen hin immer dünner gewählt wurden, die Verschiebung zwischen den einzelnen Kurven für verschiedene Schichten jedoch vergleichbar ist, wird schon deutlich, daß die Verlangsamung am Rand ungleich stärker ist. Die ρ -Abhängigkeit der Dynamik werden wir anhand der intermediären Streufunktion quantitativ beschreiben können. Dies ist im Fall des Verschiebungsquadrates nicht in zufriedenstellendem Maße möglich, da wir mit folgendem Problem konfrontiert sind: Aufgrund der Heterogenität der Dynamik „besucht“ jedes Teilchen im Laufe der Zeit schnelle und langsame Regionen in der Röhre. Teilchen, die sich zum Zeitpunkt $t=0$ in der Nähe der Wände

befinden, sind in ihrer Bewegung zunächst gehemmt, das Verschiebungsquadrat verharrt im Plateaubereich. Sobald das Teilchen sich jedoch in Richtung des Zentrums bewegt, befindet es sich in Regionen, in denen die Bewegung im Mittel schneller erfolgt. Das Verschiebungsquadrat steigt daraufhin deutlich schneller an als im diffusiven Bereich (Steigung >1 , siehe Abb.4.14b). Eine diffusive Bewegung stellt sich erst über sehr lange Zeiten ein, nämlich gerade dann, wenn sich das Teilchen mehrfach allen Bereichen der Röhre aufgehalten hat. In diesem Fall liegt aber dann gerade wieder die Mittelung über die gesamte Röhre vor und wir erhalten im Langzeitlimit, unabhängig vom Schichtindex bei $t = 0$, einen identischen Kurvenverlauf. Um unterschiedliche Diffusionskonstanten für die einzelnen Schichten zu extrahieren, könnte man höchstens die Nebenbedingung ansetzen, daß nur solche Teilchen betrachtet werden, die die Schicht während der „Meßzeit“ nie verlassen haben. Allerdings wird die Statistik mit wachsender Zeit sehr viel schlechter, da immer weniger Teilchen dieses Kriterium erfüllen. Zudem wäre die (theoretisch) ablesbare Diffusionskonstante nur dann eine charakteristische Transportgröße für die jeweilige Schicht, wenn man annehmen dürfte, daß die Bewegungen in die verschiedenen Raumrichtungen unabhängig voneinander sind. Gestützt durch entsprechende Simulationen von Bulksystemen [92], die die Existenz dynamische Heterogenitäten zeigen, liegt jedoch die Vermutung nahe, daß ein Teilchen, daß in z -Richtung schnell ist, auch in senkrechter Richtung dazu schnell ist und somit bevorzugt die gegebene Schicht verläßt. Somit würde man also die Fluktuation der schnellen Teilchen herausprojizieren und die erhaltenen Diffusionskonstanten wären zu klein.

Wir müssen also feststellen, daß wir bei der Analyse der lokalen Dynamik auf eine Bestimmung von ρ -abhängigen Diffusionskonstanten aus den Verschiebungsquadraten verzichten müssen.

4.3.2 Anisotropie der lokalen Dynamik

Da es lokal ohnehin nicht möglich ist, den diffusiven Bereich der Teilchenbewegung zu studieren (siehe oben), betrachten wir an dieser Stelle nun doch noch einmal Verschiebungsquadrate senkrecht zur Röhrenachse, um die Isotropie der Teilchenbewegung zu testen. Natürlich erhält man bei der Bewegung in der xy -Ebene eine Sättigung, sobald die Teilchen in die Nähe der Wand kommen (gestrichelte Kurven in Abb.4.15). Im Zentrum und für kleinere Verschiebungsquadrate sind diejenigen in xy -Richtung (Δ_{xy}) denen in z -Richtung (Δ_z) nahezu gleichwertig, besonders für hohe Temperaturen (Abb.4.15a). Bei genauerem Hinsehen und insbesondere in Wandnähe fällt im Bereich des Plateaus jedoch auf, daß die mittlere Größe des Teilchenkäfigs entlang der z -Achse etwas größer ist, und dies bei jeder Temperatur und auch Schicht. Es handelt sich daher um eine spürbare, leichte Anisotropie in der Käfigbildung, die nicht durch die Sättigung in Wandnähe hervorgerufen wird. Nun wollen wir noch untersuchen, ob innerhalb der xy -Ebene eine bevorzugte Bewegungsrichtung existiert. Dies könnte aus Symmetriegründen nur in radialer Richtung (zur Röhrenachse zeigend) oder senkrecht dazu der Fall sein. Wir berechnen den radialen Anteil des Verschiebungsquadrates als $\Delta_r = \langle [\rho(t) - \rho(0)]^2 \rangle$, mit $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, und erkennen, wiederum systematisch, daß der Käfig in radialer Richtung noch ein wenig kleiner ist als in der Ebene. Das entsprechende Verhalten findet man auch in Systemen in Filmgeometrie, wo der Käfig in der Filmebene etwas größer als senkrecht dazu (siehe Kapitel 6.3).

Diese Anisotropie kann man auch für den Selbstanteil der intermediären Streufunktion untersuchen. Auch deren Verlauf hängt vor allem von der radialen Position der Teilchen in der Röhre, aber auch von der Ausrichtung der q -Vektoren ab.

Analog zum Verschiebungsquadrat definieren wir die Streufunktion in Schicht i über die Dich-

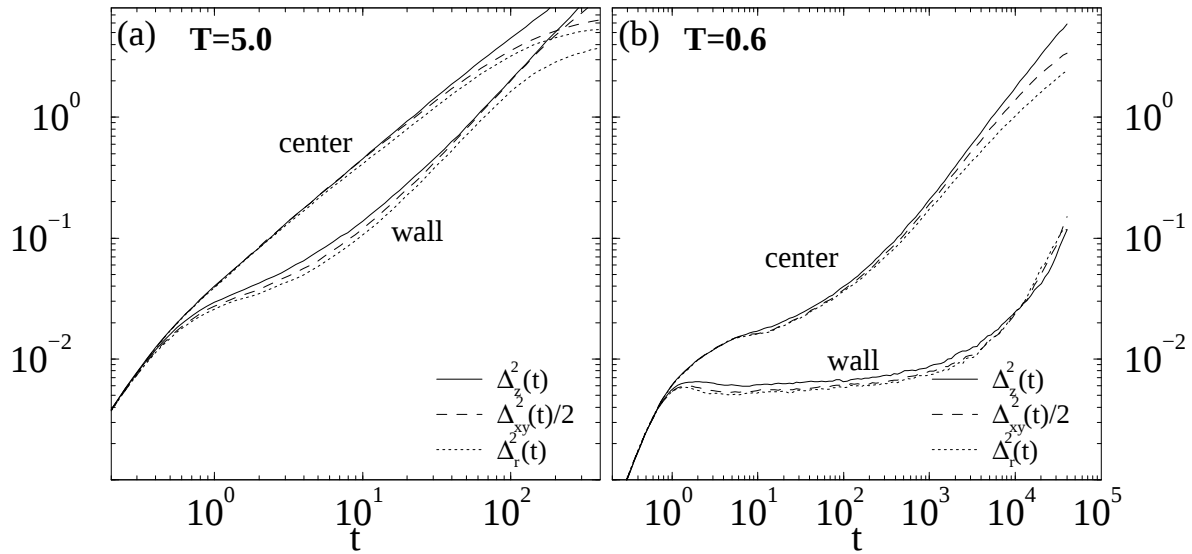


Abbildung 4.15: Mittleres Verschiebungsquadrat (a) für $T = 5.0$ und (b) für $T = 0.6$ in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) in der inneren ($0 \leq \rho \leq 2$) und äußeren ($4.75 \leq \rho \leq 5$) Schicht. Jeweils Auflösung nach Bewegungen in z -Richtung (Δ_z^2), in der xy -Ebene (Δ_{xy}^2) und in radialer Richtung (Δ_r^2).

tefluktuationen von Teilchen, die sich zum Zeitpunkt $t = 0$ dort befunden haben. Bisher haben wir nur Streufunktionen mit q entlang der Röhrenachse betrachtet, wobei wir q entsprechend der Boxgröße mit den periodischen Randbedingungen als Vielfaches von $q_{\min} = 2\pi/L_T$ wählen konnten. In Röhrengometrie ist die Bestimmung wellenvektorabhängiger Größen in anderer Raumrichtung nicht mehr wohldefiniert, da ein solcher Vektor auf dem reziproken Gitter liegen sollte, dieses aufgrund des Fehlens von periodischen Randbedingungen jedoch nicht mehr konstruiert werden kann. Dennoch können wir die Streufunktion auch in andere Raumrichtungen formal definieren und deren Verlauf mit den Kurven entlang der Röhrenachse vergleichen. Für $F_s^{xy}(q, t)$ wählen wir daher $\mathbf{q}$ in der xy -Ebene und für die Radialkomponente definieren wir $F_s^r(q, t) = \langle \exp[iq\sqrt{x^2 + y^2}] \rangle$, welches ein Maß für den Zerfall von Dichtefluktuationen in radialer Richtung auf einer Längenskala von $2\pi/q$ ist. In Abbildung 4.16 vergleichen wir die verschiedenen Komponenten der Streufunktion analog zur Analyse des Verschiebungsquadrats für $T = 5.0$ und $T = 0.6$ für die äußere und innere Schicht. Die ρ -Abhängigkeit werden wir weiter unten detailliert untersuchen.

Für niedrige Temperaturen bestätigen sich die Resultate aus dem Ortsraum: Man erkennt eine leichte Anisotropie in der Dynamik, wobei die strukturelle Relaxation entlang der Röhre schneller erfolgt als in radialer Richtung. Auf die extreme Verlangsamung der Relaxation in der Nähe der Wand werden wir unten eingehen. Bei hohen Temperaturen fällt auf, daß die Beweglichkeit im Innern der Röhre vollkommen isotrop ist, eine Aussage, die wir bei den Verschiebungsquadraten nicht mit Sicherheit machen konnten, da die erwähnten Sättigungseffekte die Daten beeinflussen haben. Diese spielen hier keine so große Rolle, da die Streufunktion im wesentlichen von den langsamen Teilchen, die gerade nicht weite Strecken zurücklegen, bestimmt wird. Für Teilchen in Wandnähe beobachten wir bei $T = 5.0$ Abweichungen zwischen den Kurven im Bereich des Plateaus. Für $T = 0.6$ beobachtet man in allen Schichten eine leichte, jedoch systematische Verlangsamung von F_s^r gegenüber F_s^{xy} und insbesondere F_s^z .

Insgesamt ist die Anisotropie der lokalen Teilchendynamik jedoch kein entscheidender Effekt,

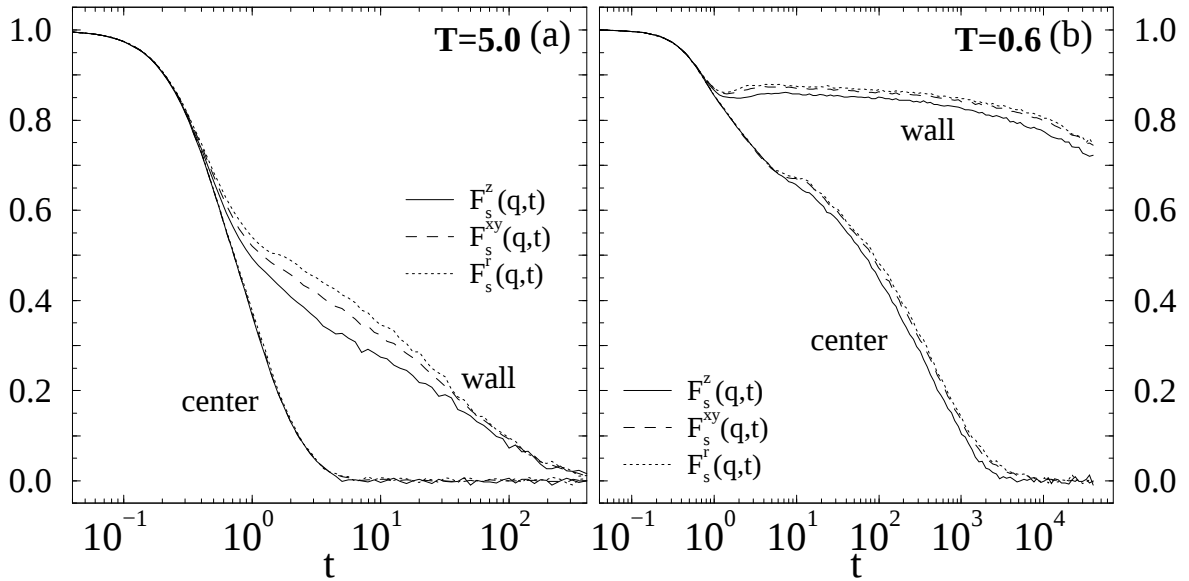


Abbildung 4.16: Selbstanteil der intermediären Streufunktion für A-Teilchen und $q = 7.2$ (Maximum im statischen Strukturfaktor) (a) bei $T = 5.0$ und (b) bei $T = 0.6$ in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) in der inneren ($0 \leq \rho \leq 2$) und äußeren ($4.75 \leq \rho \leq 5$) Schicht. Jeweils Auflösung nach Fluktuationen in z -Richtung (F_s^z), in der xy -Ebene (F_s^{xy}) und in radialer Richtung (F_s^r).

so daß wir sie im Folgenden außer acht lassen werden und uns wieder auf die Dynamik entlang der Röhrenachse konzentrieren.

4.3.3 ρ -Abhängigkeit der strukturellen Relaxation

Um die ρ -Abhängigkeit der strukturellen Relaxation zu bestimmen, verfeinern wir die Unterteilung des Systems in konzentrische Flüssigkeitsringe und berechnen in jeder Schicht die intermediäre Streufunktion. Die Lage der Schichten ist so gewählt, daß der mittlere Abstand ρ_i von der Wand auf einer reduzierten Skala $[\rho_i - \rho_p]^{-1}$, mit der Eindringtiefe ρ_p aus Gl.(4.1), äquidistante Abstände liefert. Der Grund für diese Wahl wird weiter unten klar werden. Im Fall der Röhre mit $\rho_T = 5.0$ wurden 40 solcher Schichten definiert, deren Dicke zwischen 0.5 im Zentrum und 0.01 am Rand variiert, was die schlechte Statistik für Daten in Wandnähe erklärt. Die ρ -abhängige intermediäre Streufunktion ist dann gegeben durch

$$F_s(\mathbf{q}, \rho, t) = \left\langle \sum_j \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0))] \cdot \delta(\rho_j(0) - \rho) \right\rangle, \quad (4.11)$$

in unserem Fall $F_s^z(q, \rho, t)$ mit q -Vektor entlang der z -Achse. Abbildung 4.17 zeigt nun bei $T = 0.6$ die Kurven für A-Teilchen und jede zweite Schicht zwischen $\rho = 0.5$ im Innern der Röhre und $\rho = 4.96$ in Wandnähe. Im Zentrum der Röhre findet man nahezu Bulkverhalten (gestrichelt), mit wachsendem ρ , also Annäherung an die Wand, erkennt man eine dramatische Verlangsamung des Relaxationsprozesses über mehr als 4 Dekaden, also noch erheblich stärker als beim mittleren Verschiebungsquadrat. Hier stellt sich natürlich die Frage, ob das System überhaupt lange genug äquilibriert wurde, die wir in Abschnitt 4.3.5 jedoch positiv beantworten werden. Die über die gesamte Röhre gemittelte Kurve (fett) ergibt sich natürlich als gewichtete

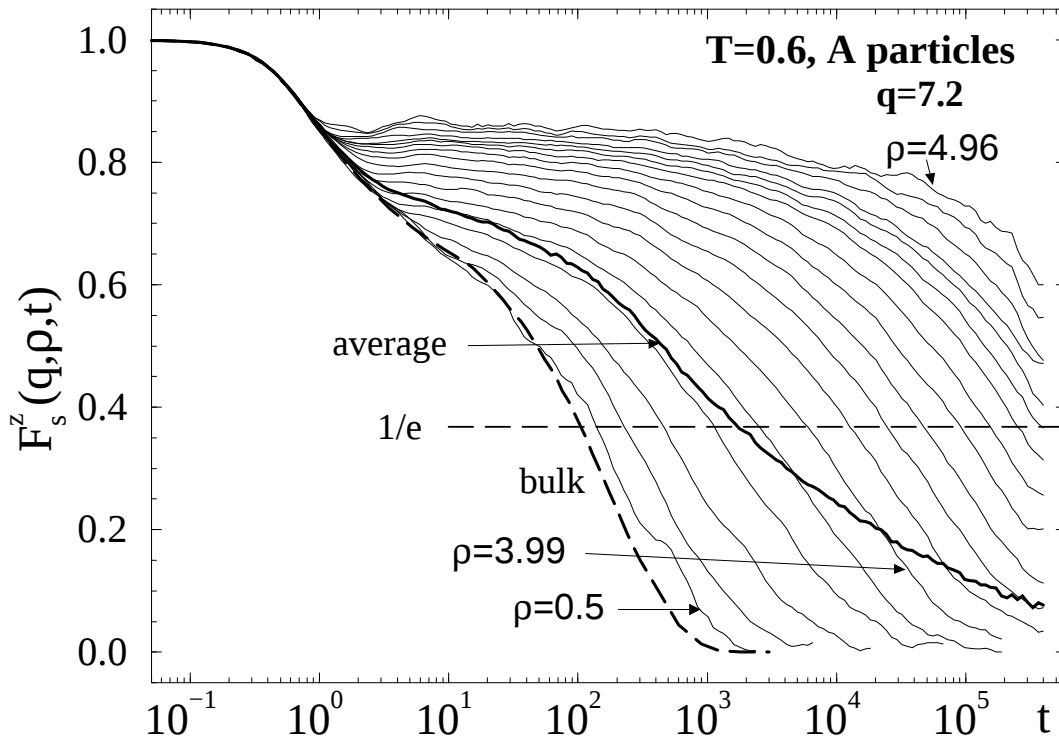


Abbildung 4.17: Abhängigkeit des Zerfalls von $F_s^z(q, \rho, t)$ vom Abstand ρ der Teilchen vom Zentrum der Röhre. Kurven für Teilchen in unterschiedlichen Zylindermänteln ($0.5 \leq \rho \leq 4.96$, dünne Kurven) für A Teilchen bei $T=0.6$. Vergleich mit der über die gesamte Röhre gemittelten Kurve (dick) und der Bulkcurve (gestrichelt).

Summe der Einzelkurven, wodurch das starke Stretching erklärt wird. Für B-Teilchen ergeben sich die gleichen Beobachtungen, wobei die Dynamik wie im Bulk grundsätzlich etwas schneller ist als die der A-Teilchen und die Verlangsamung nicht ganz so stark ausgeprägt ist.

Da die Form der Kurven für die verschiedenen Schichten recht ähnlich zu sein scheint, stellt sich die Frage, ob in Analogie zum Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip hier ein Zeit-Radius-Superpositionsprinzip gilt, wodurch man in der Lage wäre, Relaxationszeiten zu definieren und deren ρ -Abhängigkeit zu studieren. Um dies zu testen, definieren wir zunächst formal die Relaxationszeit $\tau_q(\rho)$ für jede einzelne Kurve wie gewohnt als diejenige, bei der die Kurve auf $1/e$ zerfallen ist und plotten die Kurven noch einmal gegen die reduzierte Zeit $t/\tau_q(\rho)$. Aufgrund der teilweise schlechten Statistik der Daten erfolgt die Bestimmung der Relaxationszeiten durch Interpolation der Kurven mit Splines unter Spannung [112, 113] und Ablesen des Wertes für $\tau_q(\rho)$ aus dem entsprechenden Fit. Am Beispiel von $T=1.0$ (Abb.4.18a) sehen wir, daß eine Superposition für höhere Temperaturen nur bedingt funktioniert, da die einzelnen Kurven unterschiedlich stark gestreckt sind. Um diesbezüglich eine quantitative Aussage treffen zu können, beschreiben wir den Kurvenverlauf der α -Relaxation mit einem Kohlrausch-Williams-Watts-Gesetz [98] der Form

$$F_s^z(\rho, t) = f_c(\rho) \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_q(\rho)} \right)^{\beta(\rho)} \right], \quad (4.12)$$

mit Plateauhöhe $f_c(\rho)$ und Stretching-Parameter $\beta(\rho)$. Während $f_c(\rho)$ nahezu konstant ist ($f_c(\rho) \approx 0.8$), was eine notwendige Bedingung für die Existenz einer Zeit-Radius-Superposition ist, sinkt

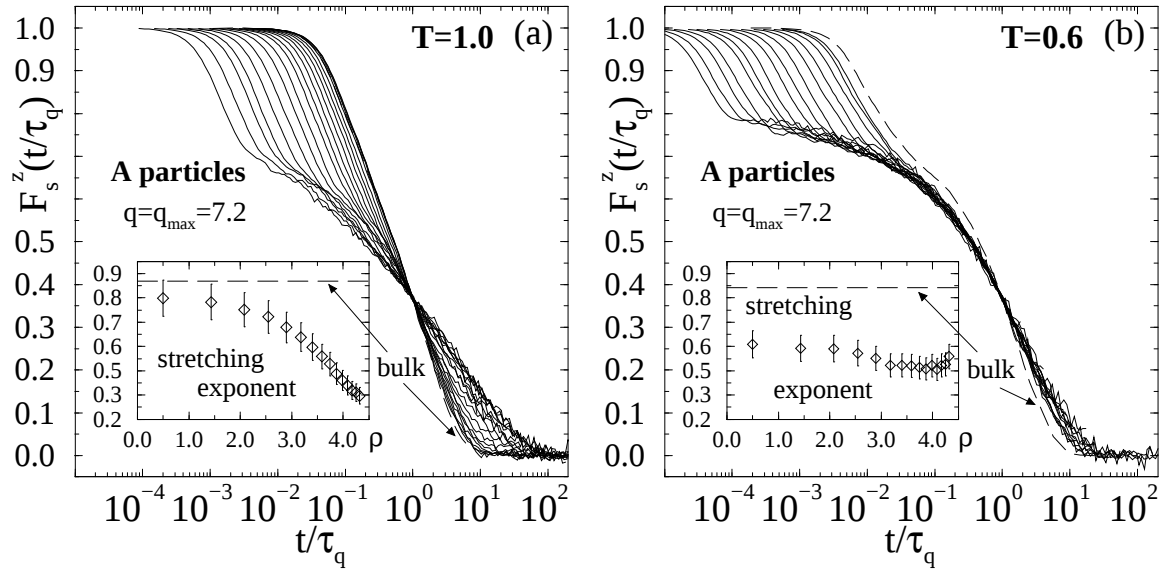


Abbildung 4.18: Überprüfung der Gültigkeit eines Zeit-Radius-Superpositionsprinzips für den Selbstanteil der orts aufgelösten intermediären Streufunktion (A-Teilchen). Auftragung von $F_s^z(q, \rho, t)$ bei $q = q_{\max} = 7.2$ gegen die reduzierte Zeit $t/\tau_q(\rho)$, mit $F_s^z(q, \rho, \tau_q(\rho)) = 1/e$, (a) bei $T = 1.0$ für $0.5 \leq \rho \leq 4.53$ und (b) bei $T = 0.6$ für $0.5 \leq \rho \leq 4.32$. Inset: Auftragung der Stretching-Exponenten $\beta(\rho)$ aus KWW-Fits gemäß Gl.(4.12) mit $f_c^{T=1.0}(\rho) = 0.8$ bzw. $f_c^{T=0.6}(\rho) = 0.78$.

$\beta(\rho)$ mit Annäherung an die Wand deutlich ab (siehe Inset).

Für Temperaturen unterhalb $T = 0.8$ ist die ρ -Abhängigkeit der Kohlrauschexponenten deutlich schwächer ausgeprägt, so daß man dort eine Superposition der Kurven (im Rahmen der Fehler) annehmen kann und die Definition der Relaxationszeiten $\tau_q(\rho)$ somit gerechtfertigt ist (siehe Abb.4.18b für $T = 0.6$). Die Kohlrausch-Exponenten sinken in der Nähe des Zentrums nur noch sehr leicht ab, in Wandnähe kann man sie sogar als nahezu konstant annehmen. Allgemein läßt sich der Trend erkennen, daß die Zeit-Radius-Superposition zunächst nur in Wandnähe funktioniert, sich dieser Bereich jedoch mit sinkender Temperatur ins Innere „fortpflanzt“. Ab $T = 0.6$ fallen alle Kurven nahezu aufeinander ($\beta(\rho) \approx 0.52$). Die Streckung der Kurven ist jedoch deutlich größer als für die Streufunktionen im Bulksystem ($\beta_{\text{bulk}} \approx 0.85$). Für große q -Werte, $q \geq 10.0$, liegt eine Superposition der entsprechenden Kurven für $F_s^z(q, \rho, t)$ selbst für die tiefsten Temperaturen nur noch sehr bedingt vor, da die Plateauhöhe bei Annäherung an die Wand deutlich ansteigt (vgl. Abb.4.22). Über den Zerfall von $F_s^z(q, \rho, t)$ definierte Relaxationszeiten machen physikalisch strenggenommen nur Sinn für genau die Bereiche, in denen die Superposition vorliegt; dennoch definieren wir sie unter Vorbehalt auch für alle anderen Korrelatoren.

Nun wollen wir für alle Temperaturen die ρ -Abhängigkeit der α -Relaxationszeiten analysieren (Abb.4.19). Bei hohen Temperaturen ist im Innern der Röhre die Dynamik des Bulks realisiert (gefüllte Symbole bei $\rho = 0$). Erst wenn man sich merklich der Wand nähert ($\rho \geq 4.0$), macht sich ihr Einfluß bemerkbar und die Relaxationszeiten werden im Vergleich zum Bulksystem deutlich größer. Die logarithmische Auftragung zeigt, daß dieses Anwachsen stärker als exponentiell erfolgt. Erniedrigt man die Temperatur, so fällt zusätzlich auf, daß nun auch das Relaxationsverhalten im Zentrum der Röhre von der Existenz der Wand beeinflusst wird. Extrapoliert man nämlich die Kurven für $\tau_q(\rho)$, so erhält man für $\rho = 0$ einen Wert oberhalb des Bulkwertes.

Natürlich sind wir daran interessiert, den Verlauf von $\tau_q(\rho, T)$ auch quantitativ beschreiben zu

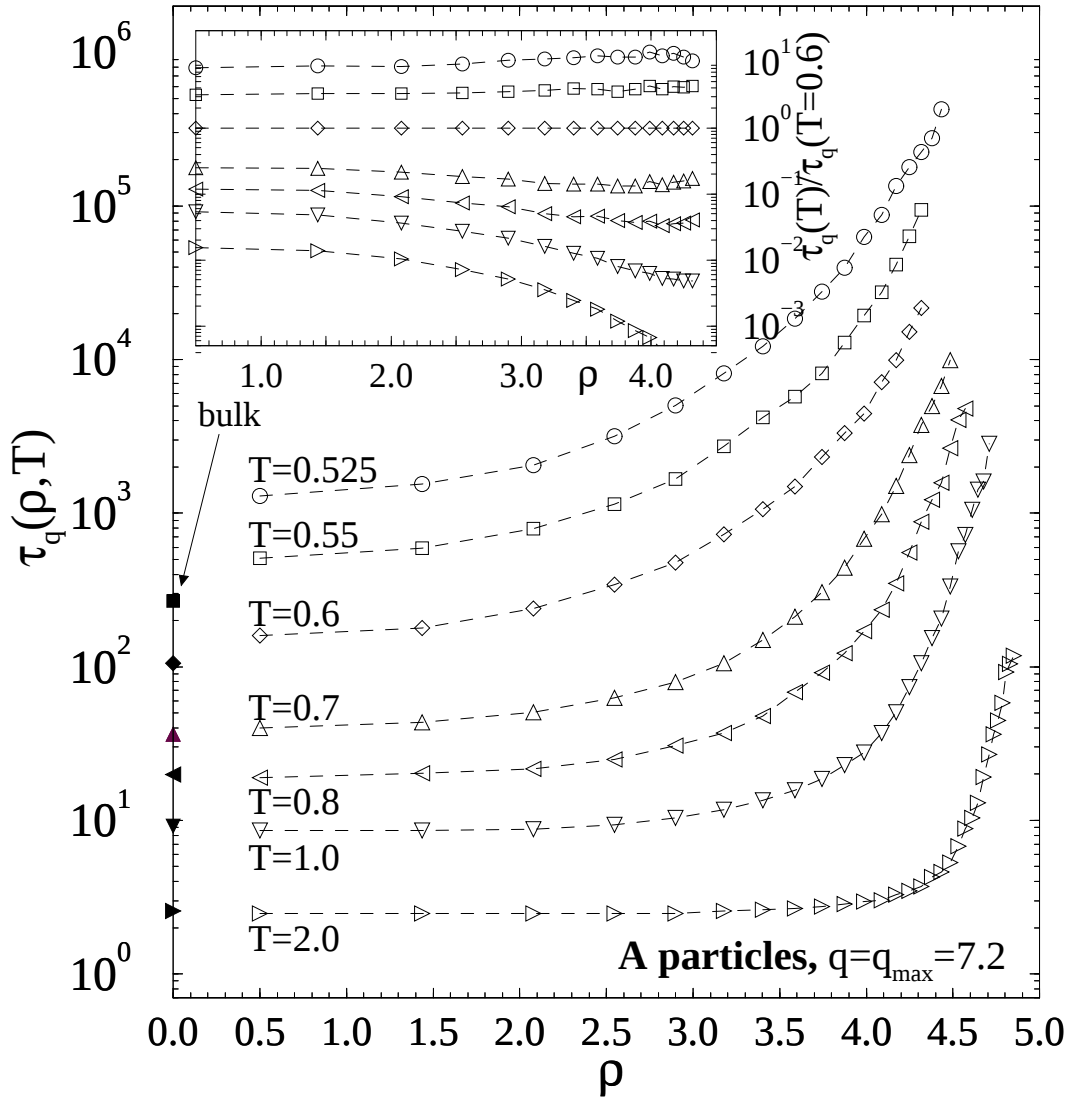


Abbildung 4.19: ρ -Abhängigkeit der Relaxationzeiten $\tau_q(\rho)$ in der Röhre ($\rho_T = 5.0$) für Temperaturen zwischen $T = 2.0$ und $T = 0.525$. Vergleich mit den entsprechenden Bulkwerten (ausgefüllte Symbole bei $\rho = 0$). Inset: Test der Faktorisierung, Gl.(4.13), durch Auftragung von $\tau_q(\rho, T)/\tau_q(\rho, T=0.6)$ gegen den Radius ρ .

können. Betrachtet man sich die Kurven in Abbildung 4.19 für die 3 niedrigsten Temperaturen, so scheinen diese nur auf der Ordinate verschoben zu sein. Dies legt nahe, daß eine Separation der Variablen ρ und T möglich sein sollte und sich die Relaxationszeiten als Produkt einer Amplitude $f_q(T)$ und einer T -unabhängigen Masterkurve für die ρ -Abhängigkeit schreiben läßt:

$$\tau_q(\rho, T) = f_q(T) \cdot g_q(\rho). \quad (4.13)$$

Um dies zu testen, plotten wir die Daten für die Relaxationszeiten normiert mit der Kurve für $T = 0.6$, für die die Statistik am besten ist (Inset von Abb.4.19).

Das Ergebnis erscheint vor allem für hohe Temperaturen zunächst nicht sehr überzeugend, ist in Relation gesetzt jedoch durchaus bemerkenswert. Eine konstante Funktion erwarten wir ohnehin nur für die niedrigsten Temperaturen. Und in Anbetracht der Tatsache, daß sich die Re-

laxationszeiten bei gegebener Temperatur in der Röhre über mehrere Dekaden erstrecken, sind Abweichungen um einen Faktor 2 für $T \leq 0.7$ nicht verwunderlich. Für hohe Temperaturen bricht die Faktorisierungseigenschaft (4.13) für mittlere Abstände weitestgehend zusammen. In Wandnähe könnte man jedoch versucht sein, eine konstante Funktion abzulesen, was sich durch die Einführung der empirischen Fitfunktion (4.14) und entsprechende Auftragung bestätigen wird. Beim Bestreben, die ρ -Abhängigkeit des zweiten Terms in Gl.(4.13) zu beschreiben, hat sich folgende funktionale Form als sehr geeignet herausgestellt [110],

$$g_q(\rho) = \exp \left[\frac{\Delta_q}{\rho_p - \rho} \right], \quad (4.14)$$

wobei ρ_p gerade die Eindringtiefe ist, die wir aus den statischen Eigenschaften bestimmt haben, und die für tiefe Temperaturen als nahezu konstant mit $\rho_p = 5.5 \pm 0.3$ angenommen werden kann. Der Parameter Δ_q hat die Dimension einer Länge, hängt von der Wahl des q -Vektors in der intermediären Streufunktion ab und entspricht der Steigung der Fits in Abbildung 4.20. Er ist unabhängig von der Temperatur, d.h. insbesondere handelt es sich hierbei um *keine* wachsende Längenskala. Ein freier Fit von Δ_q und ρ_p allein aus der ρ -Abhängigkeit der Relaxationszeiten ist nicht eindeutig, da man im reduzierten Plot (gegen $(\rho_p - \rho)^{-1}$) einen linearen Verlauf gemäß Gl.(4.14) für ρ_p -Werte in einem gewissen Wertebereich erhält. Bei festgehaltenem ρ_p ist für A-Teilchen die Steigung Δ_q jedoch mit einem Fehler von unter 5% gegeben. Die Kurven für B-Teilchen sind aufgrund der geringeren Teilchenzahl stärker verrauscht, so daß man dort einen Fehler von etwa 10% annehmen sollte. Für unterschiedliche Werte von ρ_p unterscheiden sich die Absolutwerte von Δ_q merklich, deren q -Abhängigkeit sowie die Temperaturabhängigkeit der Amplitude reagiert jedoch unempfindlich gegenüber der Wahl von ρ_p (vgl. Abschnitt 4.3.4, Abb.4.25). Bei den in Abbildung 4.20 eingezeichneten Fits wurde ρ_p auf 5.5 festgelegt und Geraden der Steigung $\Delta_q = 8.1 \pm 0.3$ an die Daten für A-Teilchen und $q = 7.2$ gefittet, wobei nur die Daten mit fett eingezeichneten Fehlerbalken berücksichtigt wurden. Fits mit anderen Werten für ρ_p liefern qualitativ das gleiche Resultat, und auch die quantitative Analyse ist vergleichbar, (siehe q -Abhängigkeit am Ende des Abschnitts, Abb.4.24).

Unter Berücksichtigung der doch recht großen Fehlerbalken für die Relaxationszeiten wird die ρ -Abhängigkeit mit diesem empirisch ermittelten Gesetz erstaunlich gut beschrieben, insbesondere für niedrige Temperaturen. Bei mittleren Temperaturen beobachtet man einen Crossover von diesem Verhalten in Wandnähe zum Bulkverhalten im Zentrum der Röhre. Der Bereich, in dem die Kurven vom linearen Fit abzuweichen beginnen, entspricht gleichzeitig gerade den Abständen vom Zentrum, bei denen bei gegebener Temperatur das Zeit-Radius-Superpositionsprinzip nicht mehr erfüllt ist und somit die Relaxationszeiten $\tau_q(\rho)$ ohnehin nur noch bedingt aussagekräftig sind. In Abbildung 4.20 sind diese Datenpunkte durch gepunktete Fehlerbalken gekennzeichnet.

Wir können so den Bereich der Röhre, der maßgeblich von der Anwesenheit der Wand beeinflusst wird, gerade als denjenigen identifizieren, in dem der Fit mittels Gl.(4.14) die Daten gut beschreibt, oder äquivalent dazu als den, in dem die lokal aufgelösten Streufunktionen einem Zeit-Radius-Superpositionsprinzip genügen. Dieser breitet sich von der Wand her mit sinkender Temperatur immer weiter ins Innere der Röhre aus. Wir erhalten somit eine wachsende dynamische Längenskala im System, deren Temperaturabhängigkeit wir in der Filmgeometrie genauer analysieren werden (siehe Kapitel 6.6). Hieraus wird klar, daß das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip für die gemittelte Streufunktion $F_s(q, t)$ erst dann gelten kann, wenn in

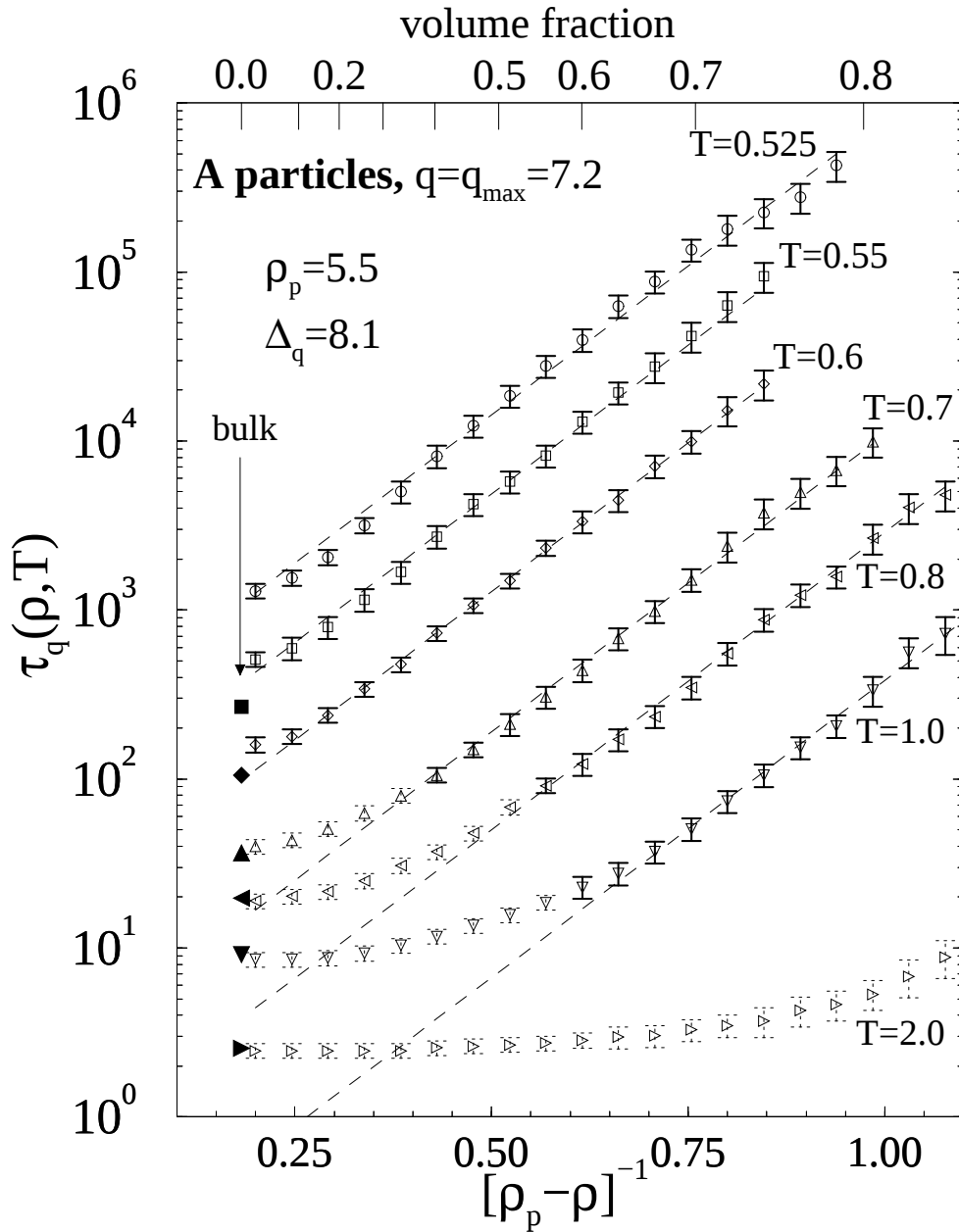


Abbildung 4.20: Veranschaulichung des Fits für $\tau_q(\rho, T)$ für A-Teilchen und $q = 7.2$ gemäß Gl.(4.14) durch Auftragung für $T = 0.525, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ und 2.0 gegen den inversen reduzierten Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$, mit $\rho_p = 5.5$. Die eingezeichneten Fits für $T = 0.525, \dots, 1.0$ entsprechen Gl.(4.14) mit $\Delta_q = 8.1$. Bulkwerte für $\rho = 0.0$ ($(\rho_p - \rho)^{-1} = \rho_p^{-1}$, gefüllt)

der gesamten Röhre die Separation von T - und ρ -Abhängigkeit möglich ist, im vorliegenden Fall genau dann, wenn alle lokalen Relaxationszeiten dem empirischen Gesetz folgen, kein Crossover mehr zum Bulk erkennbar ist und somit die komplette Röhre von der Wand beeinflusst wird.

Bezüglich der Qualität und Aussagekraft des Fits gemäß Gl.(4.14) ist noch zu erwähnen, daß selbst bei $T = 1.0$ das Relaxationsverhalten von etwa 40% der Teilchen hiermit beschrieben werden kann (siehe Beschriftung der oberen x -Achse in Abb.4.20). Bei genauer Betrachtung fällt jedoch auf, daß der Fit für die niedrigste Temperatur ($T = 0.525$) wieder merklich schlechter wird,

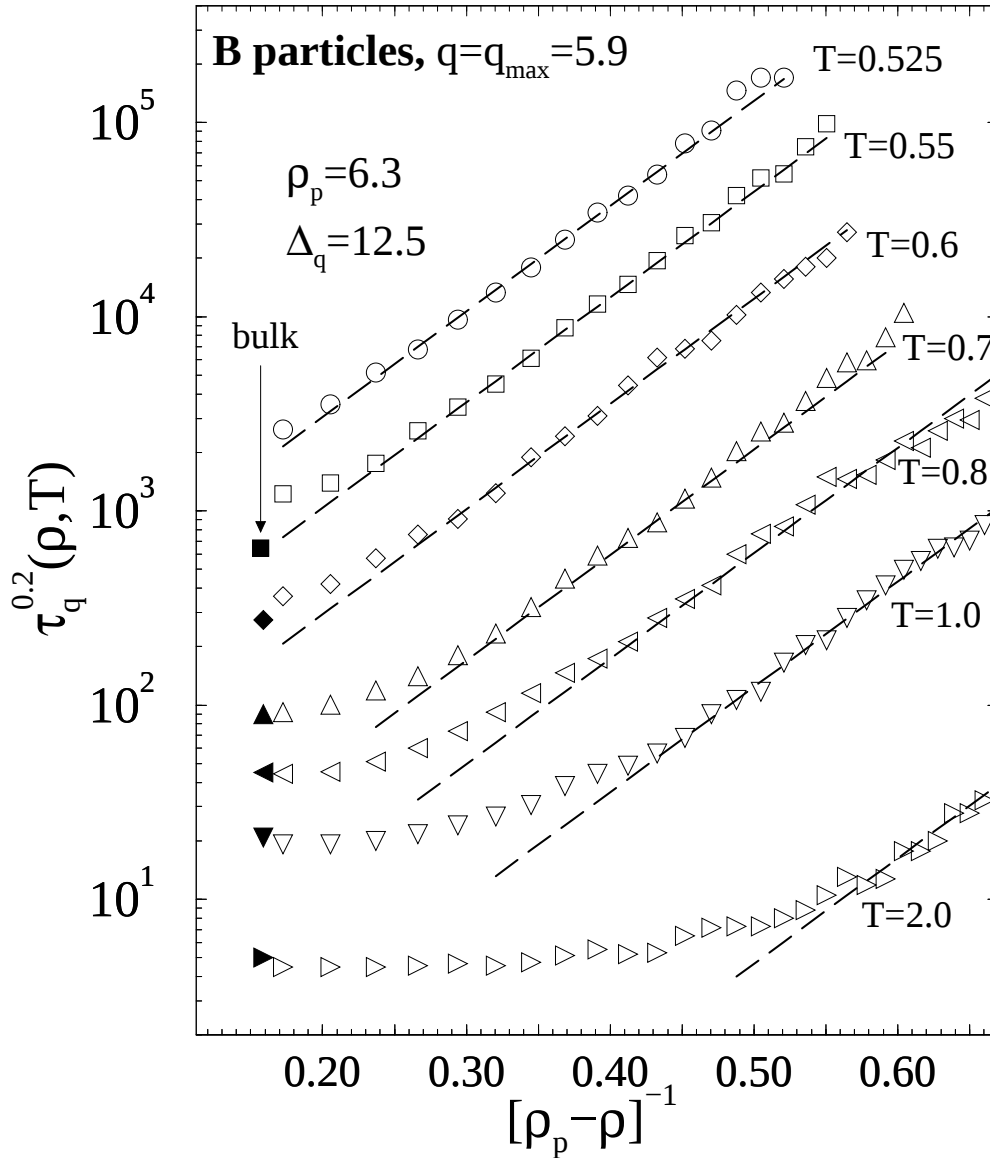


Abbildung 4.21: Veranschaulichung des Fits für $\tau_q^{0.2}(\rho, T)$ mit $F_s^z(q, \rho, \tau_q) = 0.2$ für B-Teilchen und $q = 5.9$ gemäß Gl.(4.14) durch Auftragung für $T = 0.525, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ und 2.0 gegen den inversen reduzierten Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$, mit $\rho_p = 6.3$. Eingezeichnete Fits entsprechend Gl.(4.14) mit $\Delta_q = 12.5$. Bulkwerte für $\rho = 0.0$ (gefüllt, $(\rho_p - \rho)^{-1} = \rho_p^{-1}$)

was gestützt durch die Resultate bei kleineren Röhrendurchmesser (vgl. Abschnitt 4.4) folgendermaßen erklärt werden kann: Eine ρ -Abhängigkeit der Relaxationszeiten gemäß Gl.(4.14) scheint genau für solche Teilchen vorzuliegen, deren Dynamik von genau *einer* Wand (in Filmgeometrie) bzw. Wandbereichen von *einer* „Seite“ (Zylindergeometrie) beeinflusst wird. Bis $T = 0.6$ ist dies für diesen Röhrendurchmesser der Fall, da die Teilchen im Zentrum erst ab dieser Temperatur den Einfluß der Wand spüren. Erniedrigt man die Temperatur weiter, so wächst die erwähnte Längenskala weiter an, und die Flüssigkeitsteilchen werden durch die Wände „von allen Seiten“ beeinflusst, und die Gültigkeit von Gl.(4.14) beginnt, zusammenzuberechnen, und somit auch die Faktorisierung (4.13) und die Zeit-Temperatur-Superposition der gemittelten Kurven. Unter diesen Voraussetzungen müssen wir feststellen, daß eine Zeit-Temperatur-Superposition der Kurven

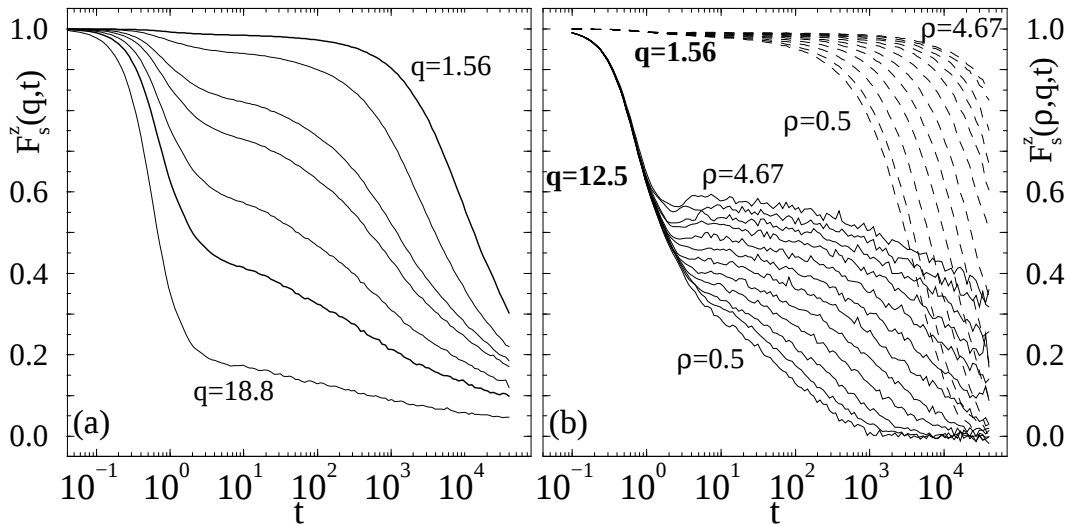


Abbildung 4.22: (a) q -Abhängigkeit des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^z(q, t)$ in der Röhre bei $T = 0.6$ für $q = 1.56, 3.12, 5.62, 7.2, 9.67, 12.5$ und 18.8 . (b) ρ -Abhängigkeit der lokal aufgelösten Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ für $q = 1.56$ (gestrichelt) und $q = 12.5$ (durchgezogen) für $0.5 \leq \rho \leq 4.67$.

genaugenommen in keinem Temperaturbereich gegeben sein kann.

Für das Relaxationsverhalten der B-Teilchen treffen alle für die A-Teilchen gemachten Aussagen in ähnlicher Weise zu. Auch dort kann die Temperatur- und Ortsabhängigkeit lokal definierter Relaxationszeiten $\tau_q(\rho, T)$ mit der Faktorisierungseigenschaft (4.13) und dem empirischen Gesetz (4.14) beschrieben werden. Wir betrachten hierbei den Selbstanteil der intermediären Streufunktion beim Wellenvektor des Maximums des statischen Strukturfaktors für BB-Korrelationen ($q = 5.9$). Hierbei liegt der Plateauwert bei deutlich niedrigeren Werten, so daß Relaxationszeiten besser beim Wert 0.2 (statt $1/e$) abgelesen werden sollten.

In Abbildung 4.21 haben wir die entsprechenden Daten für $\tau_q(\rho, T)$ gegen den inversen reduzierten Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$ aufgetragen, wobei aus den Dichteprofilen eine temperaturunabhängige Eindringtiefe von $\rho_p = 6.3$ abgelesen wurde. Qualitativ stimmen die Resultate mit denen für die A-Teilchen überein. Die Steigung Δ_q der Fits ist hier jedoch deutlich größer ($\Delta_q = 12.5$). Δ_q kann als Maß dafür angesehen werden kann, auf welcher (inversen) Längenskala die Relaxationszeiten bei Entfernung von der Wand kleiner werden. Bei den kleineren und beweglicheren B-Teilchen geschieht das schneller, und die Steigung ist größer als bei den A-Teilchen. Der Gültigkeitsbereich des Fits breitet sich wiederum mit sinkender Temperatur von der Wand ins Zentrum der Röhre aus. Im Vergleich zu den A-Teilchen ist dieser Bereich bei den höheren Temperaturen jedoch etwas kleiner (zur Bestimmung dieser Längenskalen, siehe Kapitel 6.6).

Als nächstes interessiert uns die Abhängigkeit des Parameters Δ_q vom Wellenvektor in der intermediären Streufunktion, die wir anhand der Daten für $T = 0.6$ untersuchen werden. Hierzu betrachten wir zunächst die q -Abhängigkeit der intermediären Streufunktion, gemittelt über die gesamte Röhre (Abb. 4.22a). Der qualitative Verlauf aller Kurven ist sehr ähnlich, sie unterscheiden sich jedoch in der Höhe des Plateaus, das mit steigendem q -Wert kontinuierlich abnimmt. Dies kann man damit erklären, daß große Wellenvektoren kleinen Längenskalen im Ortsraum entsprechen und mikroskopische Fluktuationen dort schneller zerfallen. Im Bulk läßt sich der Verlauf der Plateauhöhe gut im Rahmen der MCT beschreiben (vgl. [114, 115]).

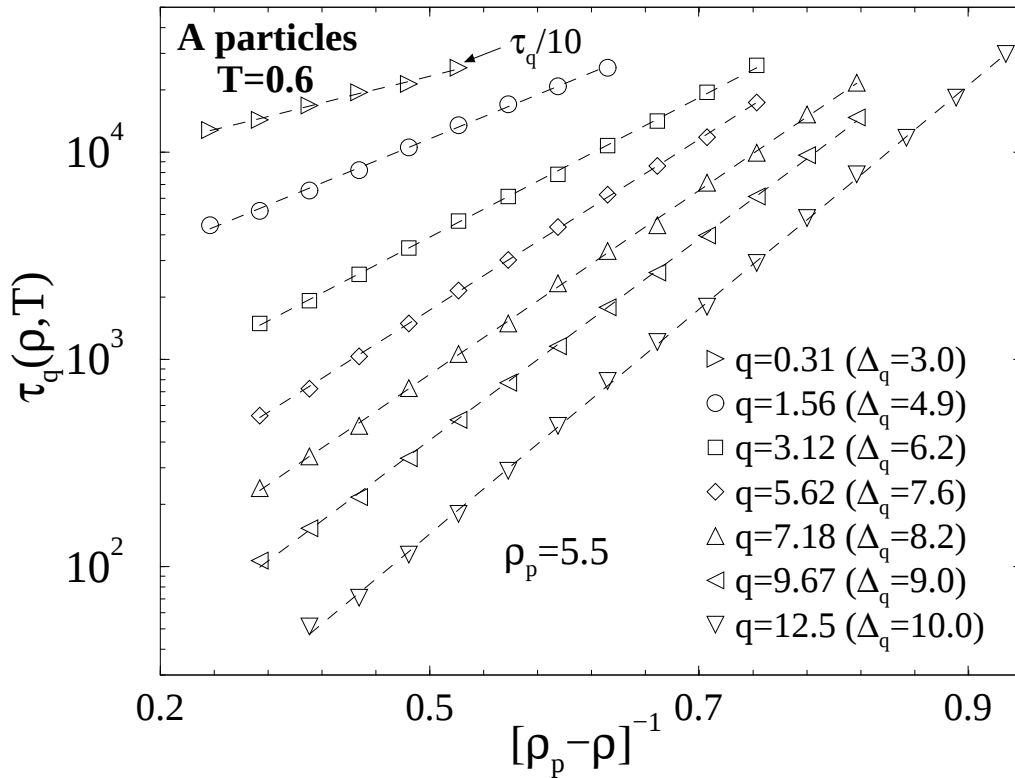


Abbildung 4.23: Verlauf der Relaxationszeiten der Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ für unterschiedliche q -Werte, aufgetragen gegen den reduzierten inversen Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$ für A-Teilchen und $T = 0.6$. Lineare Fits gemäß Gl.(4.13) für $\rho_p = 5.5$.

In Abbildung 4.22b sind die lokal aufgelösten Streufunktionen für einen großen (durchgezogen) und einen kleinen (gestrichelt) q -Wert und ρ -Werte zwischen 0.5 und 4.67 geplottet. Auch hier erkennt man die extreme Verlangsamung bei Annäherung an die Wand. Zusätzlich unterscheiden sich die Kurven bei großen Wellenvektoren (untere Kurven) in der Höhe des Plateaus. Für $q \geq 10.0$ ist daher das Zeit-Radius-Superpositionsprinzip nicht mehr erfüllt. Dennoch definieren wir auch hier strukturelle Relaxationszeiten als diejenigen, bei denen die Korrelatoren auf einen bestimmten Wert zerfallen sind.

Wir können nun die q -Abhängigkeit der Steigung Δ_q untersuchen. Abbildung 4.23 zeigt die Relaxationszeiten, aufgetragen gegen den reduzierten Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$ für A-Teilchen bei $T = 0.6$ und $\rho_p = 5.5$. Wir erkennen deutlich ein kontinuierliches Anwachsen der Steigung Δ_q mit wachsendem q -Wert. Die aus den eingezeichneten Fits erhaltenen Werte können wir nun gegen den Wellenvektor auftragen (offene Symbole in Abb.4.24). Die verschiedenen Datensätze entsprechen hierbei unterschiedlichen Definitionen für die Relaxationszeiten und Fits mit unterschiedlichen Werten für die Eindringtiefe ρ_p . Bei großen q -Werten besteht wie bei den Streufunktionen für B-Teilchen bei $q = 5.9$ das Problem, daß für große q -Werte der Plateauwert in der Nähe von $1/e$ liegt. In diesem Fall ist das Ablesen von Relaxationszeiten mit dem Referenzwert $1/e$ ($\tau_q^{1/e}$) schwierig bis unmöglich, und es muß eine kleinere Schranke gewählt werden (z.B. $\tau_q^{0.2}$). Für kleine q -Werte bestimmen wir zusätzlich $\tau_q^{0.5}$, da die Streufunktion deutlich langsamer zerfällt und man so im Zeitfenster der Simulation für eine größere Anzahl Kurven eine Relaxationszeit ablesen kann.

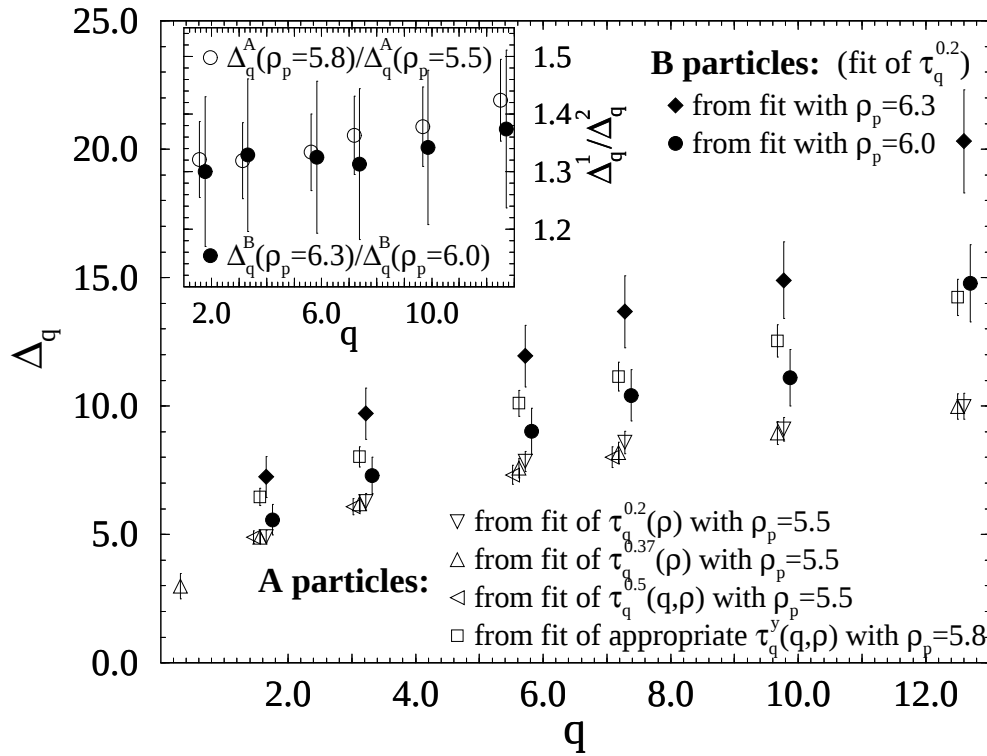


Abbildung 4.24: q -Abhängigkeit des Fitparameters Δ_q aus Gl.(4.13) für A- und B-Teilchen bei $T = 0.6$ aus Fits von unterschiedlich definierten Relaxationszeiten $\tau_q^y(\rho)$ ($y = 0.2, 0.37$ und 0.5) und unterschiedlichen Werten für ρ_p . Inset: Verhältnis der Δ_q für die Fits mit unterschiedlichem ρ_p für A- und B-Teilchen.

In Abbildung 4.24 sind die so definierten Relaxationszeiten für einen Fit mit Gl.(4.14) und $\rho_p = 5.5$ als offene Dreiecke eingezeichnet ($\tau_q^{0.2}$: Spitze unten, $\tau_q^{1/e}$: Spitze oben und $\tau_q^{0.5}$: Spitze links). Wir erkennen, daß der Verlauf von Δ_q unabhängig von der Definition der Relaxationzeit ist. Unter der Annahme einer Zeit-Radius-Superposition muß dies natürlich erfüllt sein, die Relaxationszeiten sind nur um einen konstanten Faktor verschoben. Insbesondere wird der Wert von Δ_q hierdurch nicht beeinflusst.

Es ist bereits mehrfach angeklungen, daß die Wahl von ρ_p innerhalb eines recht großen Wertebereichs erfolgen kann, ohne im Widerspruch zur Definition über die Dichteprofile zu stehen oder die Gültigkeit des empirischen Gesetzes zu beeinflussen. Eine Änderung von ρ_p zieht jedoch immer eine Verschiebung der Steigung Δ_q nach sich. Daß es sich hierbei nur um eine Reskalierung handelt, zeigen wir ebenfalls in Abbildung 4.24. In der Hauptfigur sind die entsprechenden Werte für Δ_q bei einem Fit mit $\rho_p = 5.8$ als Quadrate eingezeichnet, im Inset ist der Quotient der Steigungen für beide Fits aufgetragen (offene Symbole), der in Anbetracht der großen Fehlerbalken als konstant angesehen werden kann.

Für B-Teilchen haben wir ebenfalls zwei unabhängige Fits (mit $\rho_p = 6.3$ und $\rho_p = 6.0$) durchgeführt. Die abgelesenen Steigungen Δ_q sind als ausgefüllte Symbole (Rauten bzw. Kreise) eingezeichnet, im Inset der Quotient aus der beiden, der wiederum konstant ist.

Insgesamt stärkt der Vergleich der Fits bei unterschiedlichem ρ_p die Rechtfertigung des empirischen Ansatzes (4.14), für den jedoch nach wie vor keine theoretische Motivation existiert. Bei gegebener Teilchensorte ist der Verlauf von Δ_q in gewissen Schranken unabhängig von der ge-

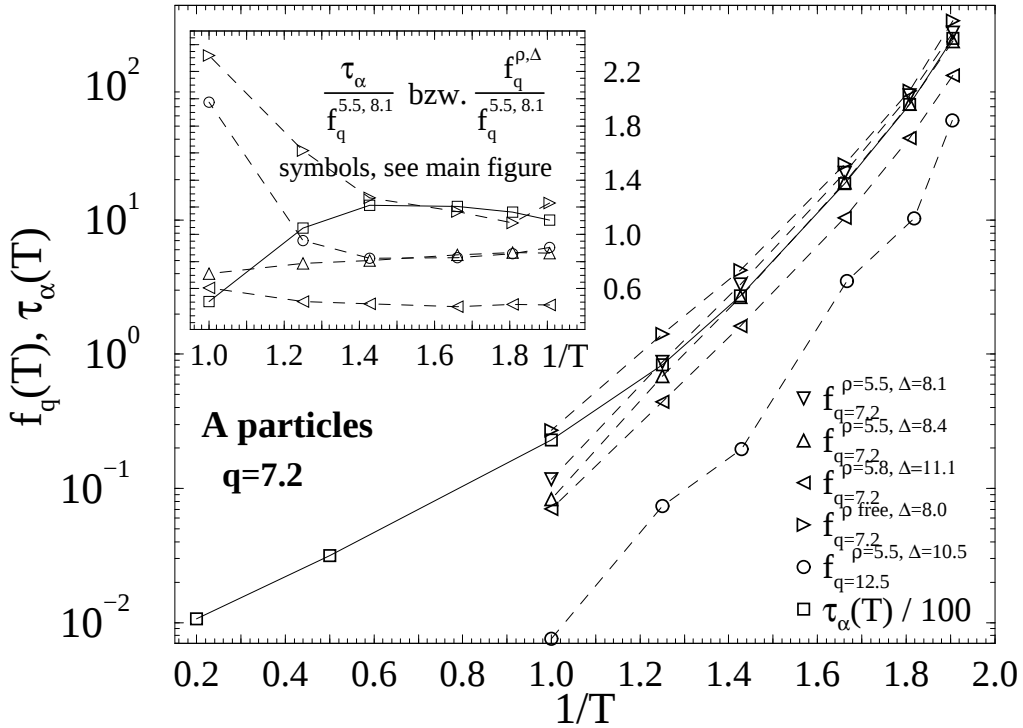


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeit der Amplituden f_q aus unterschiedlichen Fits der lokalen intermediären Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ für A-Teilchen und $q=7.2$ gemäß Gl.(4.13) und Gl.(4.14). Fits bei festgehaltener Eindringtiefe ρ_p und Steigung Δ_q und einem weiteren bei festgehaltenem $\Delta_q=8.0$ und variablem ρ_p (Dreiecke); Vergleich mit den Resultaten aus einem Fit für die Relaxationszeiten bei $q=12.5$ (Kreise) und den α -Relaxationszeiten aus der über die gesamten Röhre gemittelten Streufunktion (Quadrate). Inset: Quotienten aus den unterschiedlichen Kurven mit derjenigen für $\rho_p=5.5$ und $\Delta_q=8.1$; Symbole wie in der Hauptfigur.

neuen Wahl von ρ_p und zeigt ein monotonen Anwachsen mit steigendem q -Wert. Die explizite q -Abhängigkeit werden wir am Beispiel von Filmen diskutieren (siehe Ende von Kapitel 5.2).

4.3.4 Temperaturabhängigkeit der lokalen Dynamik

Mit dem Faktorisierungsansatz (4.13) ist die gesamte Temperaturabhängigkeit der lokal aufgelösten strukturellen Relaxation allein durch die Amplitude $f_q(T)$ gegeben, unabhängig vom Ort ρ . Diese wollen wir nun für die A-Teilchen und $q=q_{\max}$ betrachten und untersuchen, inwieweit die Fitparameter für den ortsabhängigen Anteil $g_q(\rho)$ einen Einfluß darauf haben.

Wir haben oben gezeigt, daß der Fitparameter Δ_q durchaus empfindlich auf eine leichte Änderung von ρ_p reagiert, der Effekt aber im wesentlichen eine Reskalierung von Δ_q mit einem konstanten Faktor zur Folge hat. Es existieren somit eine Reihe von Paaren (ρ_p, Δ_q) , mit denen eine gleich gute Beschreibung der Relaxationszeiten mit dem empirischen Gesetz (4.14) möglich ist. Je nach Wahl der Eindringtiefe ρ_p , die aus den Dichteprofilen nur ungenau abgelesen werden kann, verändert sich neben Δ_q auch die Amplitude $f_q(T)$ in Gl.(4.13). Die Temperaturabhängigkeit von f_q ist jedoch äquivalent, d.h. die Daten, die man aus Fits bei unterschiedlichem ρ_p erhält, unterscheiden sich wiederum nur um einen konstanten Faktor. Dies wird in Abbildung 4.25 aufgezeigt. Die dreieckigen Symbole zeigen die Temperaturabhängigkeit für f_q bei unterschiedli-

cher Wahl von Δ_q . Neben drei unterschiedlichen Sätzen von Fitparametern (ρ_p, Δ_q) wurde ein weiterer Fit gemacht, in dem die Eindringtiefe entsprechend der Dichteprofile leicht temperaturabhängig angesetzt wurde, wodurch natürlich die Faktorisierungseigenschaft (4.13) verloren geht. Im Inset sind die Quotienten zwischen den Amplituden aus dem Fit mit ($\rho_p = 5.5, \Delta_q = 8.1$), der in den bisherigen Analysen verwendet wurde, mit den anderen drei aufgetragen. Bei festem (ρ_p, Δ_q) ist der Quotient über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant, und die Temperaturabhängigkeit von f_q ist somit in gewissen Wertebereichen für ρ_p und Δ_q bis auf eine Konstante unabhängig von deren expliziter Wahl.

Wählt man jedoch die Eindringtiefe ρ_p temperaturabhängig, so geht diese Eigenschaft für Temperaturen, bei denen ρ_p sich merklich verändert (in diesem Fall $T \geq 1.0$), verloren, der Quotient steigt an (Dreiecke mit Spitze rechts, in Hauptfigur und Inset).

Nun wollen wir noch einmal die Abhängigkeit des Temperaturverlaufs der Amplituden vom betrachteten Wellenvektor in der Streufunktion untersuchen. Wie bereits erwähnt, wird die Bestimmung von Relaxationszeiten für sehr niedrige und sehr hohe q -Werte deutlich schwieriger. Im ersten Fall zerfallen die Kurven erst nach deutlich längerer Zeit und wir haben so erheblich weniger Datenpunkte zur Verfügung. Im zweiten Fall ist der Plateauwert sehr klein und wir lesen Relaxationszeiten bei kleinen Werten für die Streufunktion ab, und somit in einem Bereich, in dem die Genauigkeit der Daten deutlich schlechter ist (vgl. Ende von Abschnitt 4.3.4). Führt man die übliche Analyse durch, so lassen sich die ortsabhängigen Relaxationszeiten für große q wieder mit dem empirischen Gesetz beschreiben. Der Verlauf der Amplituden ist dem bei anderen q -Werten sehr ähnlich (Kreise), wobei für hohe Temperaturen, an denen wir ohnehin weniger interessiert sind, der Quotient mit $f_{q=7.2}(T)$ leicht ansteigt. Für kleine q stellt man dagegen fest, daß die Ortsabhängigkeit zwar weiterhin die funktionale Form (4.14) besitzt, die Steigungen Δ_q in diesem Fall aber leicht temperaturabhängig sind.

Zusätzlich haben in Abbildung 4.25 die α -Relaxationszeiten der gesamten Flüssigkeit eingezeichnet (Quadrate). Die Kurve weist eine etwas stärkere Krümmung auf als diejenigen für $f_q(T)$. Während $\tau_\alpha(T)$ die Dynamik der Röhre charakterisiert, handelt es sich bei der Amplitude $f_q(T)$ nur um eine Beschreibung der Dynamik in Wandnähe. Insbesondere werden wir feststellen, daß der Verlauf der Relaxationszeiten $\tau_q(\rho, T)$ in Wandnähe allein eine Funktion des Abstandes von der Wand ist, solange die Teilchen nicht den Einfluß einer zweiten Wand spüren. Die Relaxationszeiten der Röhre τ_α sind dagegen natürlich stark abhängig vom Grad des Confinements. Zur Veranschaulichung betrachten wir hierzu eine mittlere Temperatur, bei der im Zentrum der Röhre mit $\rho_T = 5.0$ Bulkverhalten herrscht. Bei Vergrößerung des Radius entsteht natürlich ein größerer Bereich und somit ein größerer Anteil an Flüssigkeitsteilchen, die (schnelles) Bulkverhalten aufweisen; die über die Röhre gemittelte Dynamik wird dadurch schneller und die Relaxationszeit nimmt ab.

Es bleibt festzuhalten, daß der empirische Fit mit Gl.(4.14) zwar eine gute Beschreibung der Dynamik in Wandnähe liefert, aber trotz der mehrfach erwähnten Unzulänglichkeiten (starkes Stretching, keine Zeit-Temperatur-Superposition über größere Temperaturbereiche) die gemittelte α -Relaxationszeit weiterhin die Größe ist, die am ehesten die kollektive Verlangsamung der Röhrendynamik zu beschreiben vermag, zumal sie eng mit den aus den meisten Experimenten abgelesenen Peakpositionen $\omega_0(T)$ des α -Peaks im dynamischen Strukturfaktor verknüpft ist. Die Temperaturabhängigkeit der Amplitude $f_q(T)$ dagegen sollte (zusammen mit ρ_p und Δ_q) als reines Maß für die Verlangsamung der Dynamik in der Nähe einer rauhen Wand betrachtet werden.

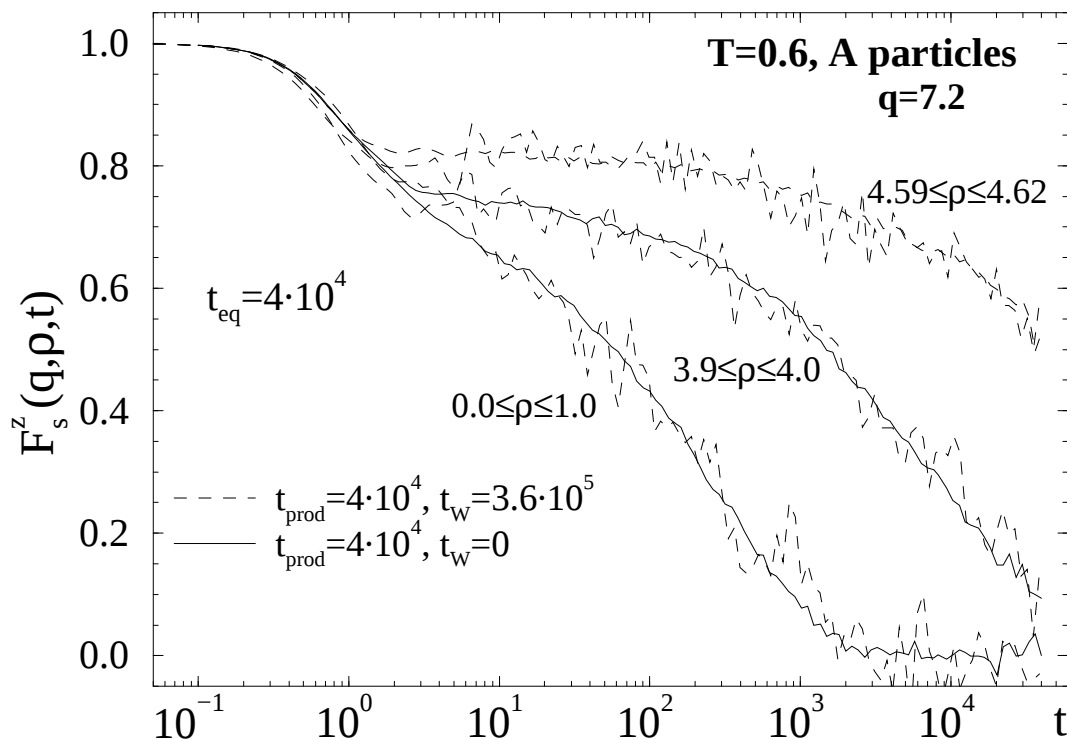


Abbildung 4.26: Selbstanteil der intermediären Streufunktion in einer Röhre mit $\rho_T = 5.0$ für A-Teilchen in verschiedenen Schichten nach Äquilibration über $t_{eq} = 4 \cdot 10^4$ während eines mikrokanonischen Produktionslaufes über t_{prod} nach Wartezeit t_w .

4.3.5 Äquilibration und Aging

Die starke Verlangsamung der Dynamik an der Wand führt natürlich dazu, daß dort Dichtefluktuationen auf der Zeitskala der Simulation nur ansatzweise zerfallen. Da die Länge des Produktionslaufs derjenigen der Äquilibration des Systems über die periodische Ankopplung an ein Wärmebad entspricht, wirft dies natürlich die Frage auf, ob sich die Flüssigkeit überhaupt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Wäre dies nicht der Fall, d.h. das System befände sich in einem Nichtgleichgewichtszustand, so müßte sich dies durch deutliche *Alterungseffekte* in der unterkühlten Flüssigkeit zeigen [116–118]. Wir untersuchen daher den Zerfall von Dichtefluktuationen in der intermediären Streufunktion bei $T = 0.6$ nach unterschiedlichen Wartezeiten t_w . Das System wurde von einer höheren Temperatur gequenchet und über $t_{eq} = 10^4$ an das stochastische Wärmebad angekoppelt. Unter der Annahme, daß Nichtgleichgewicht und Alterung vorliegen, können wir sagen, daß das System bezüglich seiner Struktur einer höheren effektiven Temperatur entspricht. Daher wird sich im Fall eines Alterungseffekts die Struktur mehr und mehr an die tiefe Temperatur anpassen und sich die strukturelle Relaxation mit steigender Wartezeit deutlich verlangsamen. Die Daten in Abbildung 4.26 zeigen jedoch keinerlei Anzeichen hierfür. Eine Erhöhung der Relaxationszeiten ist nicht gegeben, auch nicht im Plateaubereich für die Teilchen in Wandnähe. Bei Nichtgleichgewichtseffekten in Form von Aging erwarten wir ein Anwachsen der Relaxationszeiten bei größerer Wartezeit t_w [119].

Wir folgern hieraus, daß das System im Zeitfenster der 10-fachen Relaxationszeit von $4 \cdot 10^4$ nicht wesentlich gealtert ist und sich daher nahezu im Gleichgewicht befunden hat. Wir führen dies auf die Tatsache zurück, daß sich die lokale Struktur ohnehin mit sinkender Temperatur kaum noch

ändert, zumindest jedoch ihre Anpassung an die gegebene Temperatur nicht eine kollektive Umordnung der Teilchen und somit eine diffusive Bewegung der Teilchen an der Wand erfordert. Bei allen gezeigten Resultaten handelt es sich also um Daten im thermodynamischen Gleichgewicht. Nichtgleichgewichtseffekte, insbesondere Alterung, können wir daher ausschließen.

4.3.6 Faktorisierungseigenschaft im β -Relaxations-Regime

Bei der Analyse der Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeiten hat sich bereits gezeigt (Abschnitt 4.2), daß die MCT nur sehr bedingt in der Lage ist, die Phänomenologie des Glasübergangs in eingeschränkten Geometrien zu beschreiben. Dies ist natürlich wenig verwunderlich, da die Theorie für einfache Flüssigkeiten im *Bulk* entwickelt wurde.

Die Beschreibung von Systemen im räumlichen Confinement im Rahmen einer verallgemeinerten MCT ist aufgrund der Anisotropie des Orts- und somit auch des Wellenvektorraumes wird sich wohl als sehr schwierig erweisen, insbesondere wenn der Input für die Theorie in Form der statischen Strukturfaktoren eine zusätzliche Ortsabhängigkeit aufweist. Eine Beschreibung der kollektive Dynamik eines Films zwischen zwei glatten Wänden wurde in einem vereinfachten Modenkopplungsansatz von *Bocquet* und *Barrat* [56] vorgestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Charakteristik der Wände bei unseren Simulationen (rauh) können wir deren Vorhersagen jedoch nicht anhand unserer Daten überprüfen.

Wir wollen uns stattdessen noch einmal einer interessanten Eigenschaft beliebiger Korrelatoren im Rahmen der idealisierten MCT zuwenden und die orts aufgelösten Streufunktionen unter diesem Gesichtspunkt betrachten, ohne eine Aussage über den theoretischen Hintergrund machen zu wollen.

Für das β -Relaxationsregime findet man für Dichtekorrelatoren im Impulsraum die Faktorisierungseigenschaft (1.34). Diese überträgt sich auch auf ortsabhängige Größen und es gilt

$$\Phi(q, t) = f_c(q) + h(q)G(t) \quad \text{bzw.} \quad \Phi(r, t) = F_c(r) + H(r)G(t). \quad (4.15)$$

Im Folgenden wollen wir die Faktorisierungseigenschaft (4.15) bei verschiedenen Korrelatoren $F_s^z(q, \rho, t)$ für unterschiedliche Wellenvektoren und Abstände ρ testen. Unter der Annahme, daß $G(t)$ weiterhin eine systemuniverselle Funktion, unabhängig von q bzw. ρ , ist, wird aus der Größe

$$R_{t'}^{t''}(q, \rho, t) = \frac{F_s^z(q, \rho, t) - F_s^z(q, \rho, t'')}{F_s^z(q, \rho, t') - F_s^z(q, \rho, t'')} \quad (4.16)$$

eine allein von der Zeit abhängige Funktion,

$$R_{t'}^{t''}(q, \rho, t) = R_{t'}^{t''}(t) = \frac{G(t) - G(t'')}{G(t') - G(t'')}, \quad (4.17)$$

die von $R_{t'}^{t''}(t') = 1$ auf $R_{t'}^{t''}(t'') = 0$ zerfällt. Hierbei sind t' und t'' beliebige Zeitpunkte im Gültigkeitsbereich der Faktorisierungseigenschaft (4.15). Unabhängig von der funktionalen Form für $G(t)$ würde man also erwarten, daß die Kurven für $R(t)$ für alle berechneten Korrelatoren aufeinanderfallen.

Aufgrund der geringen Ausdehnung des β -Regimes bei hohen und mittleren Temperaturen wurde die Faktorisierung im Bulksystem nur für tiefe Temperaturen ($T \leq 0.466$) eingehend getestet [97, 114] und eine hervorragende Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage festgestellt. Im

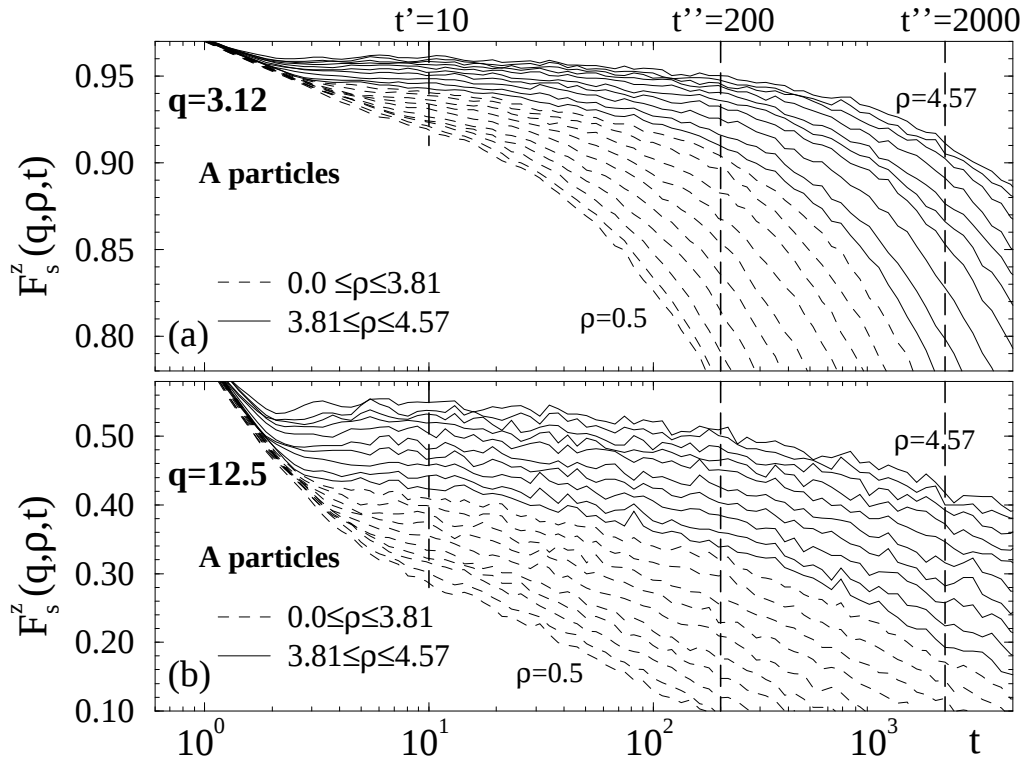


Abbildung 4.27: β -Relaxationsregime der intermediären Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ bei unterschiedlichen Abständen ρ zur Röhrenachse, (a) für $q = 3.12$ und (b) für $q = 12.5$, jeweils bei $T = 0.6$.

Fall des eingeschränkten Systems in der Röhre bilden sich in der Nähe der Wand ausgedehnte Plateaus aus, so daß wir eine mögliche Faktorisierung bereits bei relativ hohen Temperaturen untersuchen können.

Hierzu betrachten wir uns zunächst noch einmal die orts aufgelösten intermediären Streufunktionen $F_s^z(q, \rho, t)$ für einen hohen und einen niedrigen q -Wert, um das Zeitfenster der β -Relaxation abzuschätzen (Abb.4.27). Da die Relaxationsprozesse je nach radialer Position in der Röhre auf ganz unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, existiert hier kein universelles β -Relaxationsregime. Während sich der Plateaubereich im Zentrum über gerade mal eine Dekade erstreckt, ist er in Wandnähe um mehrere Zehnerpotenzen länger.

Um dennoch zu sehen, innerhalb welchen Zeitfensters die Faktorisierungseigenschaft für bestimmte Korrelatoren erfüllt ist, definieren wir zwei Zeitpunkte t' und t'' , die aufgrund des Verlaufs von $F_s^z(q, \rho, t)$ als Schranken für das β -Regime möglichst vieler Korrelatoren in Frage kommen. Einmal schätzen wir die Grenzen des β -Regimes für *alle* Korrelatoren mit $10 \leq t \leq 200$ ab, für Streufunktionen mit $\rho \geq 3.81$ wählen wir einen größeren Bereich, $10 \leq t \leq 2000$. Für beide Sätze (t' , t'') werten wir nun die Daten mittels Gleichung Gl.(4.16) aus, um die Faktorisierungseigenschaft zu testen.

In den Abbildungen 4.28a und 4.28b zeigen wir zunächst $R_{t'}^{t''}(t)$ für je 5 ausgewählte Abstände ρ und $q = 3.12$ bzw. $q = 12.5$ bei $T = 0.6$. Die Punkte, in denen sich die Kurven *per definitionem* schneiden müssen, sind für R_{10}^{200} und R_{10}^{2000} jeweils mit einem ausgefüllten Kreis hervorgehoben. Für $q = 3.12$ faktorisieren die Korrelatoren R_{10}^{200} im Rahmen der statistischen Fehler (linke Kurven in Abb.4.28a), für R_{10}^{2000} (rechte Kurven) bricht die Faktorisierung jenseits von $t'' = 2000$ wie erwartet zusammen, da man sich dort für die Kurven im Zentrum auf jeden Fall jenseits des

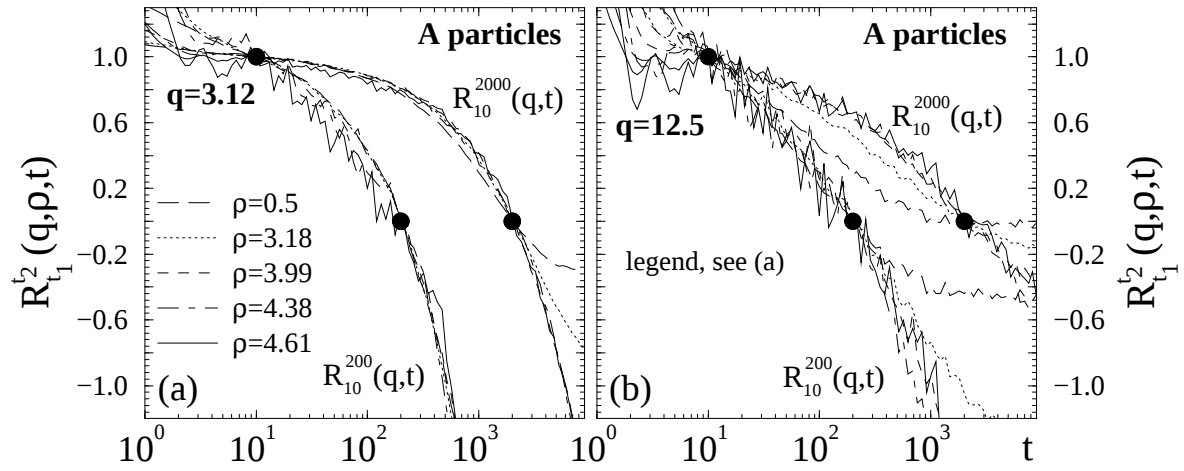


Abbildung 4.28: Test der Faktorisierungseigenschaft (4.15) durch Auftragung der Funktion $R_{t_1}^{t_2}(q, \rho, t)$ aus Gl.(4.16) für verschiedene Werte von ρ als auch t' und t'' , für A-Teilchen und (a) $q=3.12$ bzw. (b) $q=12.5$ bei $T=0.6$.

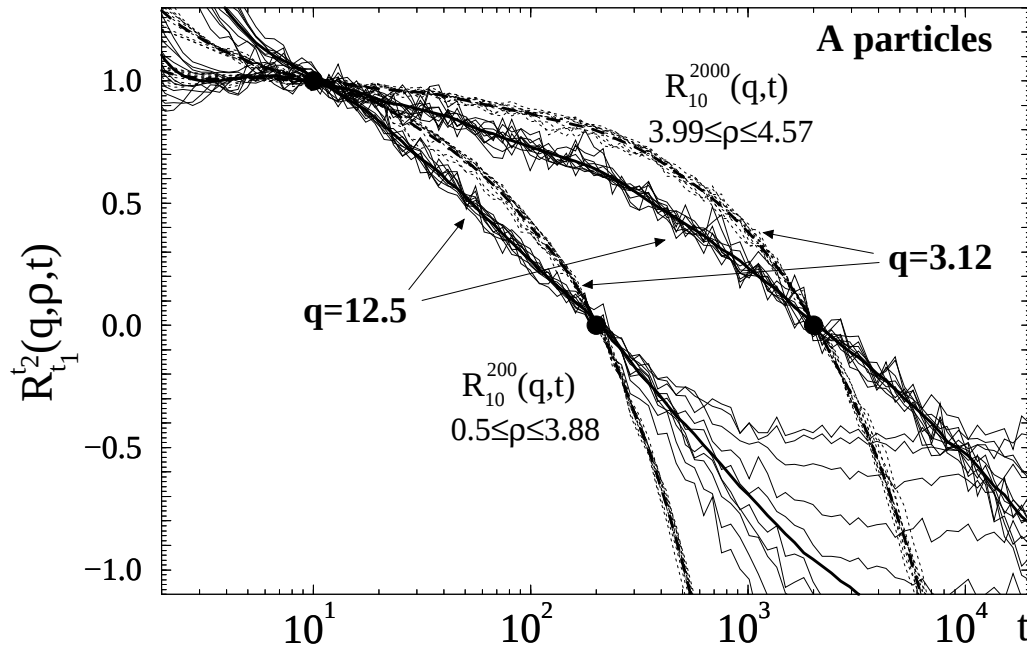


Abbildung 4.29: Test der Faktorisierungseigenschaft (4.15) durch Auftragung der Funktion $R_{t_1}^{t_2}(q, \rho, t)$ aus Gl.(4.16) für verschiedene Werte von t' und t'' und $q=3.12$ bzw. $q=12.5$ bei $T=0.6$. Einzelkurven für verschiedene ρ -Werte (dünne) und Mittelwert über die gezeigten Kurven (dick).

β -Regimes befindet.

Für große q -Werte ist die Relaxation der Streufunktionen etwas schneller (vgl. Abb.4.27b), das in Frage kommende β -Regime ist somit kürzer und die Kurve fallen nur noch bis $t'' = 200$ aufeinander. Bei größerer Wahl von t'' liegt eine Superposition nur noch für wenige Kurven in Wandnähe vor.

Bei festgehaltenem Wellenvektor konnten wir also verifizieren, daß für den Selbstanteil der in-

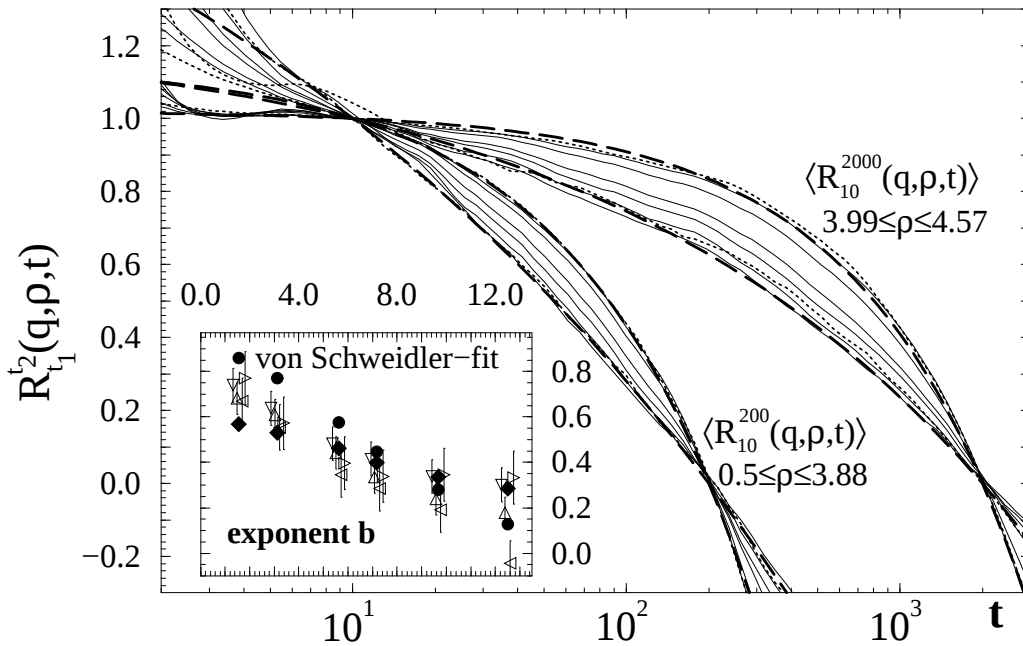


Abbildung 4.30: Test der Faktorisierungseigenschaft (4.15) durch Auftragung des Korrelators $R_{t'}^{t''}(q, \rho, t)$ aus Gl.(4.16). Für $t' = 10$ und $t'' = 200$ (untere Kurven) Mittelung über Einzelkurven mit $0.0 \leq \rho \leq 3.81$, und für $t' = 10$ und $t'' = 2000$ (obere Kurven) Mittelung über Einzelkurven mit $3.81 \leq \rho \leq 4.59$, jeweils für $q = 1.56, 3.12, 5.62, 7.2, 9.67$ und 12.5 für A-Teilchen sowie $q = 1.56$ und 9.67 für B-Teilchen. Eingezeichnete Fits (gestrichelt) für $q = 1.56$ und $q = 12.5$ (A-Teilchen) mit einem Von-Schweidler-Gesetz mit Exponent b . Inset: Auftragung der Von-Schweidler-Exponenten b gegen den Wellenvektor q für unterschiedliche Fits von R_{10}^{200} (Dreieck, Spitze oben) bzw. R_{10}^{2000} (Spitze unten) für A-Teilchen und für B-Teilchen (Spitze links bzw. Spitze rechts). Vergleich mit den entsprechenden Exponenten im Bulk (A-Teilchen: Kreise, B-Teilchen: Rauten).

termidiären Streufunktion bei unterschiedlichen Abständen von der Wand $G(t)$ in einem Zeitregime, welches von den betrachteten Kurven abhängt, eine universelle Funktion ist. Trotz der statistischen Schwankungen lassen die Daten in Abbildung 4.29 aber gleichzeitig den Schluß zu, daß die Faktorisierung für unterschiedliche Wellenvektoren komplett zusammenbricht. Die Kurven für den kleineren Wellenvektor sind jeweils deutlich mehr gekrümmt. Diese Beobachtung wollen wir quantifizieren, indem wir für verschiedene Wellenvektoren die skalierten Kurven für $R_{t'}^{t''}(t)$ in dem Bereich, in dem sie aufeinander fallen, mitteln und die so erhaltenen Kurven vergleichen (dicke Kurven in Abb.4.29 für $q = 3.12$ bzw. $q = 12.5$).

In Abbildung 4.30 ist dies für verschiedene Wellenvektoren zwischen $q = 1.56$ und $q = 18.8$ geschehen. Im Rahmen des statistischen Fehlers ist ein Fit mit einem Von-Schweidler-Gesetz (1.37) gut möglich, im Inset haben wir die jeweiligen Exponenten b gegen den Wellenvektor aufgetragen. Für den größten und kleinsten q -Wert haben wir jeweils einen solchen Fit eingezeichnet (gestrichelt). Die Qualität der Daten ist zwar nicht gut genug, um eine Aussage zu treffen, wie genau ein Von-Schweidler-Gesetz die funktionale Form der Kurven beschreibt, dennoch können wir den vermuteten Trend ablesen, und zwar für beide Bereiche von $[t', t'']$ als auch für B-Teilchen: mit sinkendem q -Wert steigt die Krümmung und somit der Exponent b kontinuierlich an.

Während die Faktorisierung bei gegebenem Korrelator (hier der intermediären Streufunktion bei

gegebenem q) bemerkenswert gut war, scheint die q -Abhängigkeit den Vorhersagen zu widersprechen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Vielmehr ist $R_{t'}^{t''}(t)$ bei dieser Wahl von (t', t'') auch im Bulk vom betrachteten Korrelator abhängig. Aufgrund der Tatsache, daß bei $T = 0.6$ im Zentrum der Röhre nahezu Bulkverhalten vorliegt, ist dies klar, dennoch haben wir es durch Auswertung der Streufunktion bei verschiedenen q -Werten im Bulk noch einmal getestet. Auch hier zeigen die Kurven eine deutliche q -abhängige Krümmung, die wir mit Hilfe eines Von-Schweidler-Gesetzes charakterisieren können. Die so erhaltenen Exponenten sind ebenfalls im Inset eingezeichnet (gefüllte Symbole). Wir befinden uns also gar nicht im Zeitfenster, in dem im Bulk eine Faktorisierung vorliegt.

In einem erweiterten Ansatz für den Verlauf der Korrelatoren im β -Relaxationsregime, durch Hinzunahme eines Terms $\propto t^{-2b}$, ist im Bulk auch für höhere Temperaturen die Beschreibung von Korrelatoren mit einem q -unabhängigen Exponenten b möglich [97]. Dies sollte natürlich auch bei den Filmen der Fall sein, da im Zentrum Bulkverhalten vorliegt. Allerdings geht hierdurch die Faktorisierungseigenschaft verloren.

Wir können jedoch erwarten, daß bei tieferen Temperaturen, bei denen auch im Bulk die Faktorisierung beobachtet wird, die ortsabhängigen Korrelatoren komplett faktorisieren, d.h. die Krümmung von $R_{t'}^{t''}(q, \rho, t)$ wird dort nicht mehr q -abhängig sein. Aufgrund der langsamen Relaxation in Wandnähe sind wir allerdings nicht in der Lage, die entsprechenden Simulationen durchzuführen.

4.4 Einfluß des Röhrendurchmessers

In den vorherigen Abschnitten haben wir die Eigenschaften der LJ-Flüssigkeit in einer Röhre mit $\rho_T = 5.0$ und rauher Wand ausführlich untersucht. Als Hauptresultate sind hierbei zu nennen, daß die Struktur im wesentlichen der im Bulk entspricht, während die Dynamik eine starke lokale Heterogenität aufweist, gekennzeichnet durch eine systematische Verlangsamung bei Annäherung an die Wand. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit eine Veränderung des Röhrendurchmessers und somit des Ausmaßes der räumlichen Beschränkung diese Beobachtungen beeinflusst. Zu diesem Zweck analysieren wir nun die Flüssigkeit zusätzlich in Röhren mit den Radien $\rho_T = 7.0$ bzw. $\rho_T = 3.0$.

Da die Präparation des Systems auf die gleiche Art und Weise erfolgt (d.h. Äquilibration eines Bulksystems und Identifizierung von Wand- und Flüssigkeitsteilchen, vgl. Kapitel 2.2.2) erwarten wir, daß wir auch hier die statischen Eigenschaften des Bulksystems wiederfinden, was auch weitgehend der Fall ist. Zunächst einmal kontrollieren wir die Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha(\rho)$ als Funktion des Abstandes von der Wand und erkennen, daß die Dichteoszillationen bei $T = 0.55$ für A-Teilchen zwischen unterschiedlichen Röhrendurchmessern im Rahmen der Statistik nicht unterscheidbar sind (Abb.4.31). Das gleiche gilt für B-Teilchen und alle höheren Temperaturen. Kleine Unterschiede sind in der Eindringtiefe der A-Teilchen zu beobachten. In dünneren Röhren dringen die A-Teilchen etwas stärker in die vorhandenen Lücken in der Wand ein (siehe Inset). Für B-Teilchen ist keine solche Tendenz zu erkennen. Allerdings sind die Daten auch mit größerem Fehler behaftet.

Auch in der radialen Verteilungsfunktion $g^z(r)$ sieht man nur kleine Veränderungen im Vergleich zum Bulk. Die ersten Peaks stimmen in Position und Höhe bei allen betrachteten Korrelatoren überein. Für die tiefste bei allen Röhren untersuchte Temperatur $T = 0.55$ wollen wir den weiteren Verlauf am Beispiel von AA-Korrelationen genauer betrachten (Abb.4.32a). Wir erkennen,

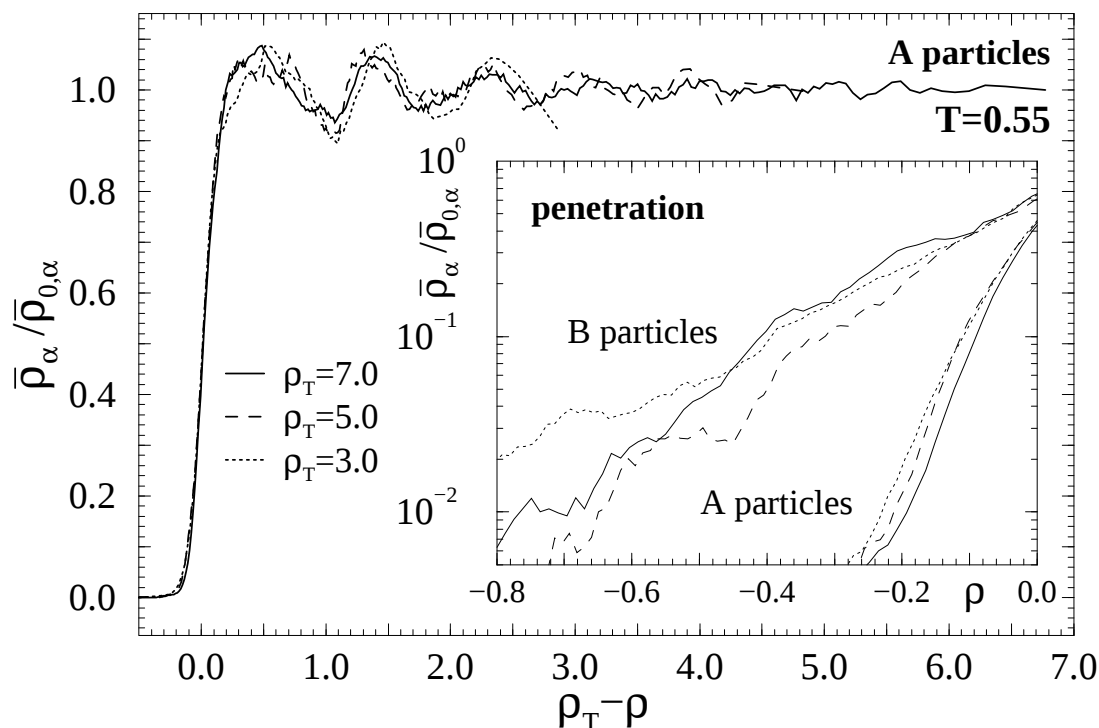


Abbildung 4.31: Mit den Bulkwerten normierte Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha(\rho)/\bar{\rho}_{0,\alpha}$ für A-Teilchen bei $T=0.55$ für Röhrensysteme mit $\rho_T = 7.0, 5.0$ und 3.0 . Inset: Verdeutlichung des Eindringens von A- und B-Teilchen in die Wand für alle Röhren und $T=0.55$.

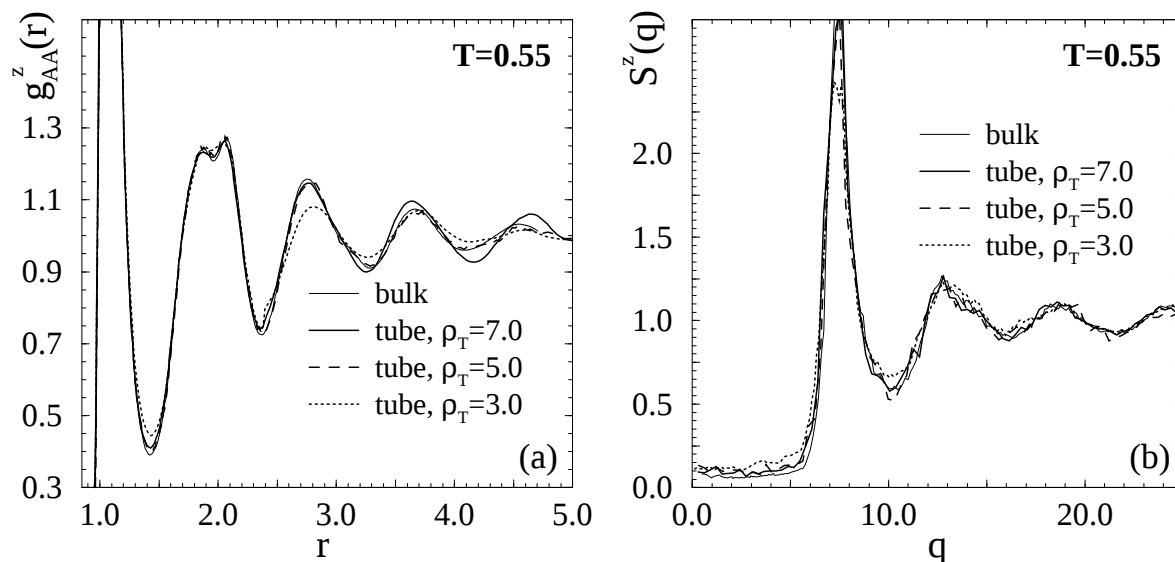


Abbildung 4.32: (a) Radiale Verteilungsfunktion $g_{AA}^z(r)$ und (b) (totaler) statischer Strukturfaktor $S^z(q)$ für $T=0.55$ und Röhrensysteme mit $\rho_T = 7.0, 5.0$ und 3.0 im Vergleich mit der Bulkcurve für $g_{AA}^z(r)$ bzw. $S^z(q)$.

daß die beiden dicksten Röhren und der Bulk ein sehr ähnliches Verhalten aufweisen, während sich die Kurven für die dünnste Röhre ab dem dritten Peak deutlicher unterscheiden. Eine Ursa-

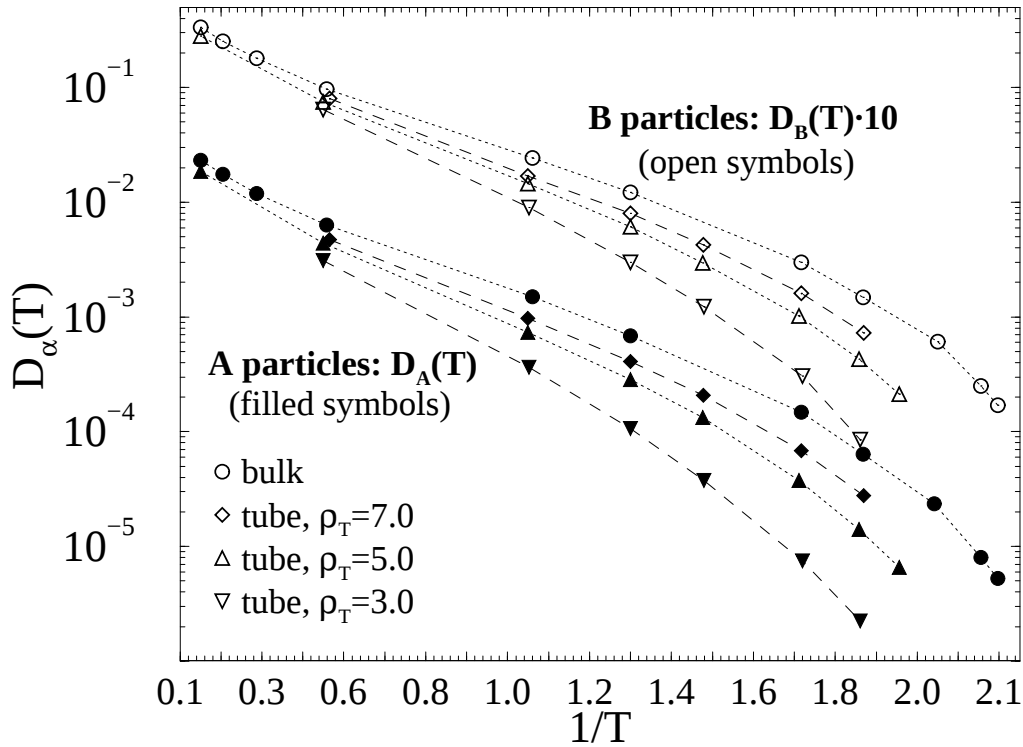


Abbildung 4.33: Vergleich der Selbstdiffusionskonstanten $D_\alpha(T)$ in Röhren mit $\rho_T = 3.0, 5.0$ und 7.0 im Vergleich mit dem Bulk für A-Teilchen (gefüllte Symbole) und B-Teilchen (multipliziert mit Faktor 10, offene Symbole).

che hierfür könnte das Miteinbeziehen der Wandteilchen in die Berechnung sein (vgl. Abschnitt 4.1), deren Einfluß bei der dünnsten Röhre natürlich am größten ist. Diese Änderungen sind jedoch nicht dramatisch; insbesondere zerfallen die Oszillationen sehr schnell, so daß wir keinen Übergang zur kristallinen Phase befürchten müssen. Für die anderen Korrelationen (AB bzw. BB) erhalten wir entsprechende Ergebnisse, und für höhere Temperaturen verschwinden die Unterschiede mehr und mehr.

Bezüglich des statischen Strukturfaktors sind die Röhren noch weniger unterscheidbar (siehe Abb.4.32b). Für $q > 5.0$ sind die Kurven für die Röhren identisch (im Rahmen der Fehler), für kleine q -Werte ergeben sich leichte Unterschiede, insbesondere zur Bulkkurve (dünn). Der Wert für $q = 0$ verschiebt sich mit steigendem Confinement zu größeren Werten. Zusätzlich reduziert sich für die dünnste Röhre $\rho_T = 3.0$ (gepunktet) auch das Peakmaximum sowie die Tiefe des folgenden lokalen Minimums. Die Ursache hierfür liegt jedoch in der Auswertung von Strukturfaktoren in einem endlichen Volumen und nicht in einer veränderten Struktur aufgrund der Anwesenheit der Wand. Auf diesen Punkt werden wir in Kapitel 5.1 noch einmal ausführlich eingehen.

Wenden wir uns nun der Dynamik zu, wobei wir zunächst wieder die über alle Flüssigkeitsteilchen gemittelten Größen betrachten wollen, bevor wir auf die lokale Dynamik eingehen. Das mittlere Verschiebungsquadrat zeigt in seinem Verlauf keinerlei Besonderheiten, und wir können die Diffusionskonstanten wie üblich ablesen. Die erhaltenen Werte für alle Röhren sowie A- und B-Teilchen wollen wir uns zunächst in einem Arrheniusplot anschauen. In Abbildung 4.33 kann man sehr schön erkennen, wie sich die Kurven von hohen Temperaturen beginnend immer deut-

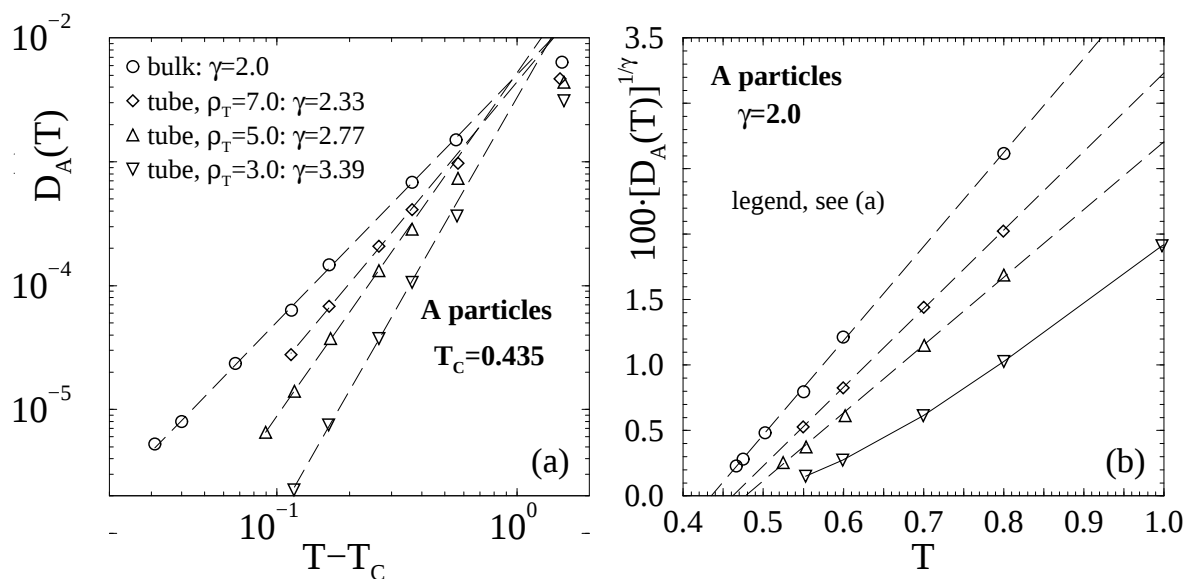


Abbildung 4.34: Modenkopplungsanalyse der Selbstdiffusionskonstanten $D_A(T)$ für Bulk- und Röhrensysteme ($\rho_T = 7.0, 5.0$ und 3.0), (a) bei festgehaltenem $T_C = T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ und (b) bei festgehaltenem $\gamma = \gamma^{\text{bulk}} = 2.0$.

licher aufspalten. Während die Diffusionskonstanten für alle Systeme bei $T = 5.0$ noch nahezu identisch sind, wird der Einfluß der rauhen Wand in den Röhren bei sinkender Temperatur immer deutlicher, so daß sich bei $T = 0.55$ die Diffusionskonstanten vom Bulksystem und der dünnsten Röhre bereits um einen Faktor 40 unterscheiden. Für noch tiefere Temperaturen, bei denen wir aufgrund der extrem langen Relaxationszeiten nicht mehr simulieren konnten, erwarten wir eine weitere Verstärkung des Effekts. Zusätzlich fällt auf, daß der qualitative Verlauf der Diffusionskonstanten für A- und B-Teilchen einander sehr ähnlich ist.

Es stellt sich nun die Frage, ob es wie im Fall von $\rho_T = 5.0$ möglich sein wird, die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten im Rahmen der MCT zu beschreiben, und so eine systematische Erniedrigung von T_C mit sinkendem Radius ablesbar ist. Nach sorgfältigen Bemühungen, einen aussagekräftigen MCT-Fit an die Daten anzupassen, müssen wir jedoch feststellen, daß dies zumindest für die dünnste Röhre nicht in zufriedenstellendem Maße möglich ist und auch die Resultate bei den anderen Röhren mit Vorsicht zu genießen sind, da alle Fits (mit 3 Parametern) nur auf 4-5 Datenpunkten beruhen. Für die dünnste Röhre kann man bei freier Wahl aller drei Parameter keine eindeutigen Fits erhalten. Allerdings kann man den Wertebereich für T_C , in dem ein solcher Fit überhaupt möglich ist, nach oben begrenzen; für $\rho_T = 3.0$ liegt diese Schranke noch unterhalb der kritischen Temperatur des Systems mit $\rho_T = 5.0$, entgegen unserer Erwartung, daß T_C weiter ansteigen sollte. Im Fall $\rho_T = 5.0$ war es sowohl beim Festhalten von T_C^{bulk} als auch von γ^{bulk} möglich, die Diffusionskonstanten mit Potenzgesetzen zu beschreiben. Ob dies auch bei den anderen Werten von ρ_T möglich ist, wollen wir im Folgenden testen.

Setzt man die kritische Temperatur auf den Bulkwert von $T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ fest, so ist eine Beschreibung der Daten im Rahmen der Fehler durchaus möglich. Abbildung 4.34a verdeutlicht, daß man auf diese Art und Weise mit sinkendem Röhrendurchmesser einen kontinuierlichen Anstieg des Exponenten γ erhält, für ρ_T jedoch zu so hohen Werten, wie sie für im Rahmen der MCT untersuchte Glasbildner eher untypisch sind, vor allem wenn man bedenkt, daß der Exponent im Bulk deutlich niedriger ist. In Referenz [5] sind eine Vielzahl solcher experimenteller Befunde

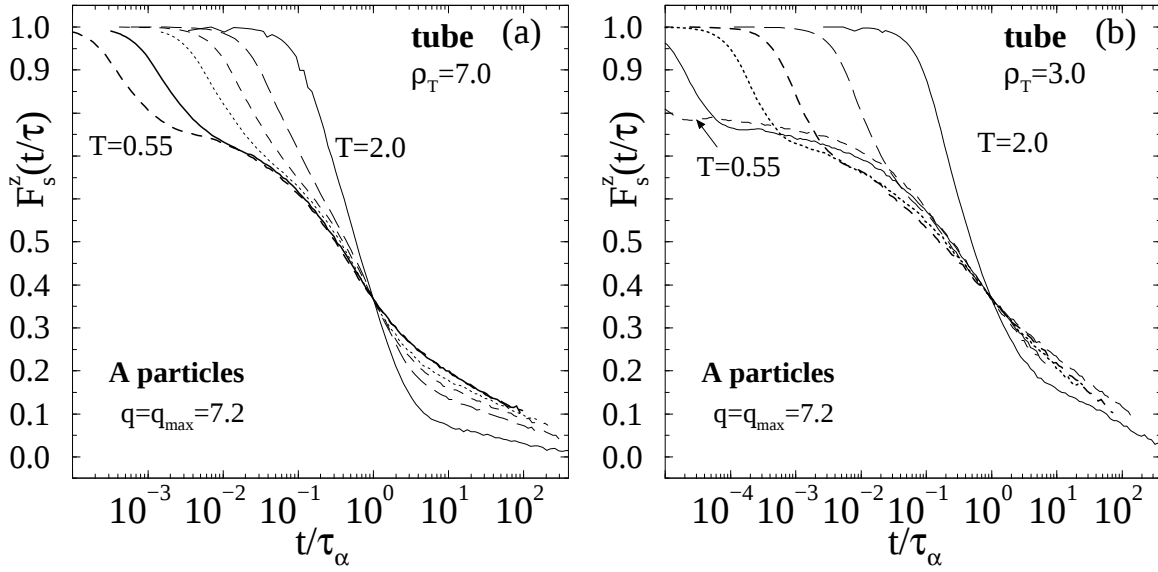


Abbildung 4.35: Überprüfung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips für den Selbstanteil der intermediären Streufunktion (A-Teilchen) in einer Röhre mit (a) $\rho_T = 7.0$ bzw. (b) $\rho_T = 3.0$ für $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6$ und 0.55 . Auftragung von $F_s^z(q, t)$ bei $q = q_{\max} = 7.2$ gegen die reduzierte Zeit t/τ_α , mit $F_s^z(\tau_\alpha) = 1/e$.

zusammengestellt; die Exponenten γ bewegen sich dabei durchweg im Bereich $2.1 < \gamma < 3.5$, wobei die meisten Werte in der Nähe von 2.5 liegen.

Um bei vorgegebenem γ -Wert die kritische Temperatur abzulesen, ist es hilfreich, $D^{1/\gamma}$ gegen T aufzutragen. Ein Potenzgesetz spiegelt sich dann in einer Gerade wieder, die die x -Achse bei T_C schneidet. Für den Bulk und die beiden dickeren Röhren sind die Daten für $\gamma = \gamma_{\text{bulk}}$ mit einem solchen Potenzgesetz kompatibel (Geraden in Abb.4.34b) und liefern eine Verschiebung von T_C von $T_C^{\text{bulk}} = 0.435$ über $T_C^{7.0} = 0.462$ zu $T_C^{5.0} = 0.478$, sowohl für A- als auch für B-Teilchen. Die Kurve für die dünnste Röhre (Dreiecke, Spitze unten) ist dagegen deutlich gekrümmt; es liegt demnach kein Potenzgesetz mit γ_{bulk} vor. Die Möglichkeit, daß wir noch zu weit von T_C entfernt sind, können wir nahezu ausschließen, da die kritische Temperatur der Röhren in jedem Fall größer oder gleich der kritischen Temperatur des Bulks sein sollte (wie für $\rho_T = 7.0$ und $\rho_T = 5.0$ der Fall).

Zusammenfassend bleibt zu sagen, daß die Analyse der Diffusionskonstanten den Trend erkennen läßt, daß die Dynamik in Poren mit rauhen Wänden mit sinkendem Radius deutlich langsamer wird. Eine zufriedenstellende Analyse im Rahmen der MCT ist nur für $\rho_T \geq 5.0$ möglich. Für noch kleinere Radien bricht diese Beschreibung zusammen, ähnlich wie dies für strukturelle Relaxationszeiten bereits bei $\rho_T = 5.0$ beobachtet wurde.

Aufgrund der Inkonsistenzen bezüglich der Beschreibung im Rahmen der MCT, die bei $\rho_T = 5.0$ zwischen Diffusionskonstanten und α -Relaxationszeiten aufgetreten sind, werden wir uns natürlich auch hier die intermediären Streufunktionen anschauen. Kernpunkt bei der Analyse ist wiederum die Frage, ob und in welchem Temperaturbereich das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip erfüllt ist. Ungünstigerweise liegt ein solches für die Röhren mit $\rho_T = 7.0$ erst ab $T = 0.6$, und somit nur für zwei untersuchte Temperaturen vor, für $\rho_T = 3.0$ sind es nur 2 Kurven im mittleren Temperaturbereich ($T = 0.8$ und $T = 0.7$; fett eingezeichnete Kurven in Abb.4.35a und b), für die tiefsten Temperaturen kommt es dagegen wieder zu leichten Abweichungen. In-

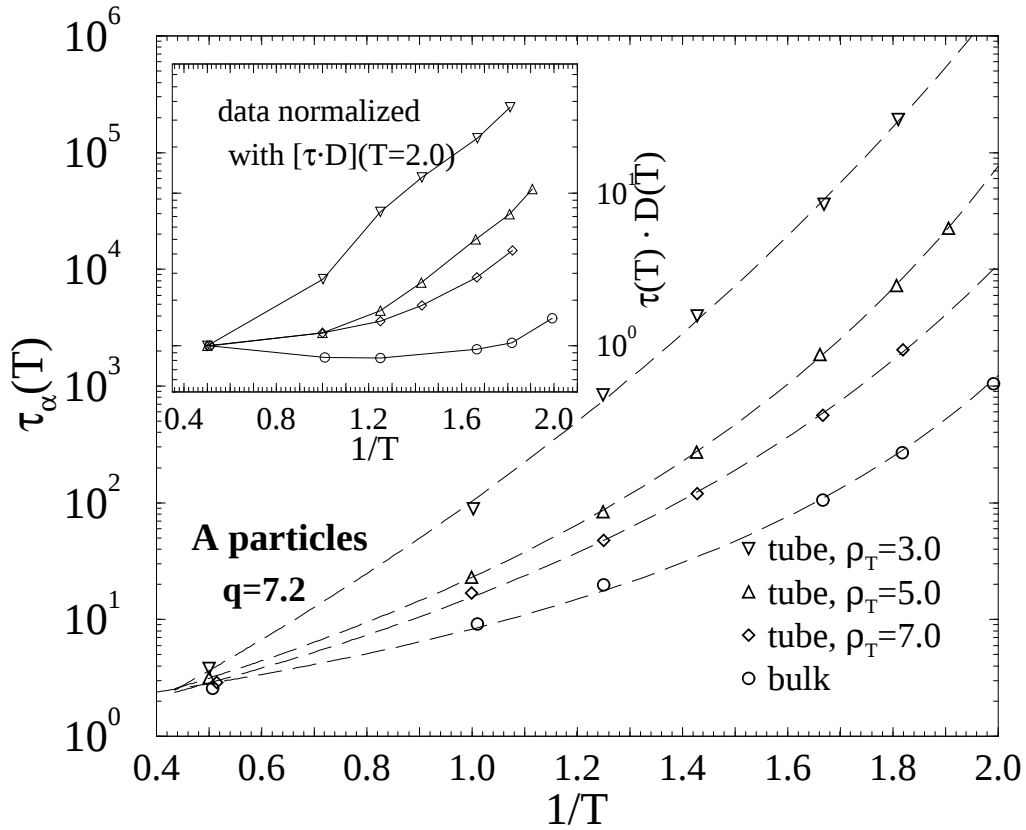


Abbildung 4.36: Vergleich der α -Relaxationszeiten $\tau_\alpha(T)$ in Röhren mit $\rho_T = 3.0, 5.0$ und 7.0 im Vergleich mit dem Bulk für A-Teilchen. Eingezeichnete Fits mit einem Vogel-Fulcher-Gesetz. Inset: Produkt aus α -Relaxationszeiten mit den Selbstdiffusionskonstanten für A-Teilchen in den verschiedenen Systemen, normiert mit dem Wert bei $T = 2.0$.

sofern besitzt die Definition einer α -Relaxationzeit nur eine sehr bedingte Aussagekraft, da die Temperaturabhängigkeit recht stark davon abhängt, über welchen Wert von $F_s^z(q, t)$ man diese definiert. Dennoch wollen wir uns die Temperaturabhängigkeit von τ_α für alle Röhren im Vergleich mit dem Bulksystem anschauen (Abb.4.36). Wir erkennen in Analogie zur Selbstdiffusion, daß die Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen noch sehr ähnlich sind und sich die Kurven mit sinkender Temperatur mehr und mehr aufspalten, wobei die Dynamik mit stärkerem Confinement immer langsamer wird. Im Fall der Relaxationszeiten ist eine Beschreibung im Rahmen der MCT nur schlecht möglich (vgl. Resultate zur Röhre mit $\rho_T = 5.0$, Kapitel 4.2). Insbesondere läßt sich keine kontinuierliche Verschiebung der kritischen Temperatur feststellen, und die möglichen Exponenten γ sind noch einmal größer.

Ein im Zusammenhang mit unterkühlten Flüssigkeiten häufig verwendeter Fit mit dem empirischen Vogel-Fulcher-Gesetz (1.1)

$$\tau_\alpha(T) = A \exp \frac{B}{T - T_{VF}} \quad (4.18)$$

mit Divergenz bei T_{VF} liefert Resultate, die zur Charakterisierung der veränderten Dynamik dienen können. Die wenigen Datenpunkte lassen sich mit einem solchen Fit mit drei freien Parametern zwar problemlos beschreiben (gestrichelte Kurven in Abb.4.36), die so erhaltenen Fitparameter sind aber auch dementsprechend fehlerbehaftet. Bezüglich der Vogel-Fulcher-Temperatur

ren läßt sich eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Temperaturen mit wachsendem Confinement, wie aufgrund der Verlangsamung zu erwarten wäre, nicht feststellen. Die Fits liefern stattdessen die in Tabelle 4.1 gezeigten Werte. Aus dem Verlauf der Kurven in Abbildung 4.36

	T_{VF}	B	A	T^*
bulk	0.319	1.23	1.35	0.387
$\rho_T = 7.0$	0.278	2.11	0.84	0.391
$\rho_T = 5.0$	0.291	2.41	0.67	0.394
$\rho_T = 3.0$	0.192	4.89	0.24	0.438

Tabelle 4.1: Fitparameter A , B und T_{VF} aus Vogel-Fulcher-Fits an die α -Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion im Bulk und in Röhren mit unterschiedlichem Radius. T^* bezeichnet diejenige Temperatur, bei der der jeweilige Vogel-Fulcher-Fit den Wert $\tau_\alpha(T^*) = 10^8$ annimmt.

läßt sich bereits ablesen, daß die Kurven mit sinkendem Röhrenradius immer weniger gekrümmt sind und für ρ_T ein arrheniusartiges Verhalten aufweisen ($\tau_\alpha \propto \exp[-E_A/T]$). In den Parametern des Vogel-Fulcher-Fits (Tabelle 4.1) spiegelt sich das vor allem in einem kontinuierlichen Anstieg des Parameters B bei gleichzeitiger Reduzierung der Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} wider. Aufgrund der stark variierenden Parameter A und B ist T_{VF} somit ohnehin keine Größe mehr, die das dynamische Verhalten des Systems zutreffend charakterisiert. Stattdessen kann man unter der Annahme der Gültigkeit der Vogel-Fulcher-Fits die Daten zu tieferen Temperaturen extrapolieren und die Temperatur ablesen bei der die Relaxationszeit einen bestimmten Wert erreicht. Wählt man hierfür $\tau_\alpha(T^*) = 10^8$, so wächst T^* mit sinkendem Durchmesser an, da die strukturellen Relaxation in dünnen Röhren deutlich langsamer ist (siehe Tabelle 4.1 sowie Vergleich mit Filmen in Kapitel 5.2). Extrapoliert man die Kurven jedoch zu sehr niedrigen Temperaturen, so schneiden sich die verschiedenen Kurven aufgrund der unterschiedlichen Krümmung wieder. In diesen Temperaturbereichen ist jedoch zu erwarten, daß eine Beschreibung mit einem Vogel-Fulcher-Gesetz und den gleichen Parametern nicht mehr möglich ist. Stattdessen wird man dann auch in dickeren Röhren arrheniusartiges Verhalten vorfinden, da die gesamte Dynamik von der Anwesenheit der Wand stark beeinflusst wird. Dort sind Hüpfprozesse der entscheidende Bewegungsmechanismus (siehe Kapitel 6.3.2), denen man eine bestimmte Aktivierungsenergie E_A zuordnen kann.

Unabhängig von einer analytischen Beschreibung des Temperaturverlaufs der Relaxationszeiten interessiert uns natürlich wiederum die Beziehung zwischen diesen und den Diffusionskonstanten in Systemen mit eingeschränkten Geometrien. Für (dynamisch) homogene Systeme, für das sich in einem betrachteten Zeitfenster alle Teilchen diffusiv bewegen, ist dieses Produkt eine Konstante. Aufgrund der (intrinsischen) dynamischen Heterogenitäten ist dies jedoch schon für das Bulksystem nur bedingt erfüllt (vgl. Abschnitt 4.2). Das Inset von Abbildung 4.36 zeigt dieses Produkt, zur besseren Übersicht normiert mit seinem Wert für $T = 2.0$. Wir erkennen, daß es mit sinkender Temperatur ansteigt. Der Effekt wird, vom Bulksystem startend, mit wachsendem Confinement, d.h. sinkendem Röhrenradius, immer größer. Neben intrinsischen Heterogenitäten in Form von schnellen und langsamen Bereichen (siehe Kapitel 6.3.2), steigert hier die kontinuierliche Verlangsamung der Dynamik bei Annäherung an die Wand die Heterogenität und führt zu einem Anwachsen des Produkts. Mit sinkendem Röhrenradius wird der Bereich, der nicht von der Wand beeinflusst wird und daher Bulkverhalten aufweist, immer kleiner, und der

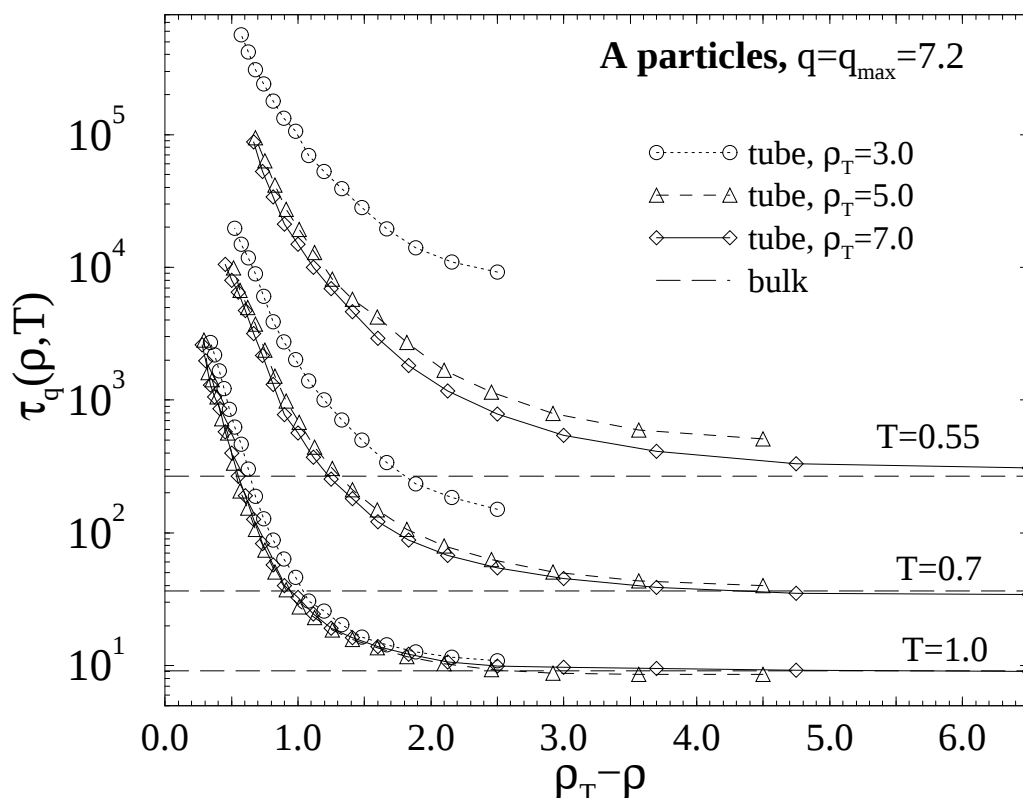


Abbildung 4.37: Vergleich der lokal aufgelösten α -Relaxationszeiten $\tau_q(\rho, T)$ aus der intermediären Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ für die unterschiedlichen Röhren mit $\rho_T = 7.0$ (Rauten), $\rho_T = 5.0$ (Dreiecke) bzw. $\rho_T = 3.0$ (Kreise) mit dem Bulkwert (waagrechte Linien).

Einfluß der Wand auf die dynamische Heterogenität des Gesamtsystems wird dementsprechend größer. Natürlich muß man bei all diesen Resultaten auch bedenken, daß die Werte für die Relaxationszeiten in bestimmten Temperaturbereichen aufgrund der schlechten Zeit-Temperatur-Superposition strenggenommen nicht wohl definiert waren.

In den vorherigen Abschnitten wurde bereits mehrfach erwähnt, daß die lokale Heterogenität in der Dynamik auf die pure Anwesenheit einer rauen Wand zurückzuführen ist. Im Folgenden werden wir daher erneut die lokale Dynamik in der Röhre untersuchen, wobei wir starke Analogien zum Fall $\rho_T = 5.0$ erwarten.

Durch Unterteilung der Röhren in konzentrische Ringe im Abstand ρ von der Wand können wir wieder orts aufgelöste Streufunktionen betrachten. Diese gehorchen bei niedrigen Temperaturen und in der Nähe der Wände einem Zeit-Radius-Superpositionsprinzip, wodurch die Definition von lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(\rho)$ sinnvoll ist. Dennoch wollen wir diese auch für Temperaturen und Radien, für die die Zeit-Radius-Superposition nicht erfüllt ist, definieren. Allerdings besitzen sie in diesem Fall nur noch eine eingeschränkte Aussagekraft. Abbildung 4.37 zeigt einen Vergleich zwischen den lokal aufgelösten α -Relaxationszeiten in den unterschiedlichen Röhren mit denen im Bulk (waagrechte Linien). Für hohe Temperaturen ist der Verlauf der Relaxationszeiten als Funktion vom Abstand von der Wand, $\rho_T - \rho$, nahezu identisch. Im Zentrum liegt Bulkverhalten vor, und bei Annäherung an die Wand verlangsamt sich die Dynamik kontinuierlich, wobei die Relaxationszeiten für die dünneren Röhren tendenziell etwas größer sind. In Filmgeometrie wird sich zeigen, daß die Verlangsamung in Wandnähe für ausreichend dicke

Filme nur eine Funktion des Abstands von der Wand ist. Im Fall der Röhren muß man jedoch die unterschiedliche Krümmung der Wände beachten. Durch die größere Krümmung wird ein Teilchen von einem größerem Bereich der Wand beeinflusst (und damit stärker verlangsamt) als bei dickeren Röhren. Ein deutlicherer Effekt läßt sich beobachten, sobald man die Temperatur im System erniedrigt. Bei $T = 0.7$ liegt die Kurve für $\rho_T = 3.0$ bereits deutlich über den beiden anderen und auch im Innern dieser Röhre ist die Relaxation deutlich langsamer als im Bulk. Der Einfluß der Wand hat sich in diesem Fall also bis ins Zentrum der Röhre ausgebreitet. Für noch niedrigere Temperaturen spüren die Teilchen in der Röhre daher die verlangsamende Wirkung von der gesamten Röhrenwand und nicht nur aus einer Richtung, wodurch die Relaxation noch einmal drastisch verlangsamt wird (vgl. Kapitel 5.2). Für $T = 0.55$ ist nur noch für die größte Röhre das Bulkverhalten im Zentrum auszumachen, die Kurve für $\rho_T = 5.0$ liegt zwischen den beiden anderen.

Nach diesen eher qualitativen Aussagen wollen wir uns der quantitativen Beschreibung des Verlaufs der Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Radius *und* der Temperatur widmen. Für die dicke Röhre ($\rho_T = 7.0$) läßt sich aus dem Verlauf von $\tau_q(\rho, T)$ unter Verwendung des Fits (4.14) direkt die schlechte Superposition der gemittelten Kurven oberhalb $T = 0.6$ erklären. Die explizite Beschreibung der ρ -Abhängigkeit gemäß Gl.(4.14) ist in der Nähe der Wand erneut möglich, im Zentrum erkennen wir den Crossoverbereich zum Bulk (ohne Abbildung, qualitatives Bild wie in Abbildung 4.20 für $\rho_T = 5.0$). Aufgrund des größeren Durchmessers hat sich der Einfluß der Wand erst ab $T = 0.6$ bis ins Zentrum fortgepflanzt, so daß die Separation von ρ und T über Gl.(4.14) in der gesamten Röhre erst unterhalb dieser Temperatur möglich ist. Die Amplitude $f_q(T)$ ist weiterhin ein Maß für die Verlangsamung von Teilchen in Wandnähe (siehe unten).

Für die dünnste Röhre trifft man auf folgendes Problem bei der Beschreibung mittels des empirischen Gesetzes (4.14). Eine Beschreibung mit Gl.(4.14) zwar weiterhin möglich, allerdings hängt die Steigung Δ_q nun von der Temperatur ab. ($\Delta_q^{5.0} \approx \Delta_q^{7.0} = 8.1$, $8.13 \leq \Delta_q^{3.0}(T) \leq 9.86$). Wegen der T -Abhängigkeit von Δ_q geht die Faktorisierungseigenschaft (4.13) hier komplett verloren. Im Gegensatz zu den anderen Röhren ist der Verlauf der Relaxationszeiten in der gewählten Auftragung gegen $(\rho_p - \rho)^{-1}$ selbst in Wandnähe leicht gekrümmt, so daß eine Beschreibung über Gl.(4.14) ohnehin nur noch bedingt möglich ist.

Die gestrichelten Geraden in Abbildung 4.38 entsprechen Fits mit konstantem $\Delta_q = 8.1$ (wie bei den anderen Röhren), die mit den Daten bei der niedrigsten Temperaturen kompatibel sind, bei höheren jedoch nicht. Zusätzlich haben wir die Fit-Geraden bei variablem $\Delta_q(T)$ eingezeichnet, wobei jeweils nur die fett hervorgehobenen Datenpunkte verwendet wurden. Diese entsprechen gerade wieder denjenigen ρ -Bereichen, in denen eine Zeit-Radius-Superposition für die intermediäre Streufunktion vorgelegen hat.

Wir stellen fest, daß die Beschreibung der lokalen Relaxationszeiten in stark eingeschränkten Systemen schnell problematisch wird, sobald es zur Überlagerung zwischen den Einflüssen mehrerer Wände bzw. Wandbereiche kommt und die Krümmung eine Rolle spielt. Ist dies nicht der Fall, so ist $\tau_q(\rho)$ eine Funktion des Abstands von der Wand und die Separierung von Temperatur- und Ortsabhängigkeit (Gl.(4.13)) liefert eine sehr ähnliche T -Abhängigkeit für alle Röhrendurchmesser. Untersuchungen an Filmen (Kapitel 5.2) werden zeigen, daß die Unterschiede bei großen Röhrendurchmessern allein auf die unterschiedliche Krümmung zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann man sagen, daß eine einheitliche Beschreibung der Dynamik einer LJ-Flüssigkeit im Confinement nur schwer möglich ist. Aufgrund der starken lokalen Heterogenitäten im Relaxationsverhalten, läßt sich dieses nicht durch einen einzigen Parameter wie eine

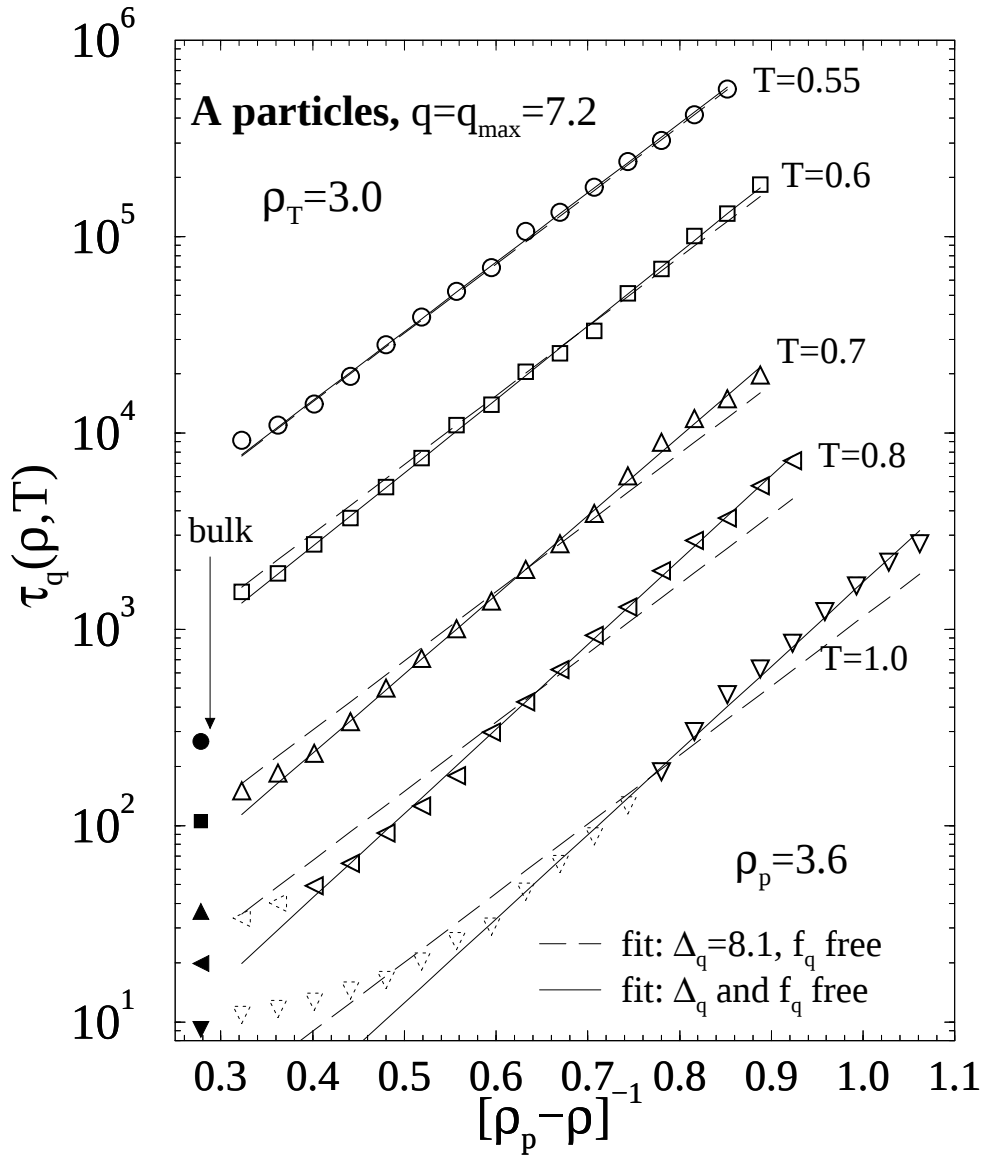


Abbildung 4.38: Veranschaulichung des Fits für $\tau_q(\rho, T)$ für A-Teilchen und $q=7.2$ gemäß Gl.(4.14) durch Auftragung von $\tau_q(\rho, T)$ für Röhren mit $\rho_T=3.0$ bei $T=0.55, 0.6, 0.7, 0.8$ und 1.0 gegen den inversen reduzierten Radius $(\rho_p - \rho)^{-1}$, mit $\rho_p = 3.6$. Eingezeichneten Fits entsprechend Gl.(4.14) mit $\Delta_q = 9.5$ (gestrichelt) bzw. freien Parametern Δ_q und f_q (durchgezogen); Bulkwerte für $\rho = 0.0$ (gefüllt).

Relaxationszeit oder eine Diffusionskonstante vollständig beschreiben. Diese lassen sich zwar definieren und werden auch aus experimentellen Daten bestimmt, ihre Aussagekraft ist allerdings nicht sehr groß. Aufgrund der über weite Strecken fehlenden Zeit-Temperatur-Superpositionseigenschaft und der unterschiedlichen Kurvenformen für verschiedene Röhren ist ein direkter Vergleich schwierig. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, daß der entscheidende Effekt des Confinements darin besteht, daß die starren Wandteilchen Flüssigkeitsteilchen in Wandnähe extrem in ihrer Beweglichkeit behindern, da der Käfig der sie umgebenden Teilchen nun weniger flexibel ist (genaue Betrachtung, siehe Kapitel 6). Dieser Effekt pflanzt sich ins Innere der Röhre fort. Der Bereich, der auf diese Art von der Wand beeinflusst wird, wächst mit sinkender Tempe-

ratur (dynamische Längenskala, vgl. Kapitel 6.6) und wird deutlich größer als die Wechselwirkungslänge zwischen den Teilchen. Aufgrund des kontinuierlichen Ausbreitens dieses Bereichs kann man genaugenommen nie eine identische Kurvenform für das über das gesamte System gemittelte Relaxationsverhalten erwarten. Solange dieser Bereich noch nicht die gesamte Röhre ausfüllt, sind lokal definierte Relaxationszeiten für alle Röhrendurchmesser in Wandnähe mit Gl.(4.14) beschreibbar. Im Innern gibt es einen Crossoverbereich zum Bulkverhalten.

4.5 Einfluß der Dynamik der Wandteilchen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wollen wir noch einmal der genauen Ursache für die Verlangsamung der Teilchendynamik in Wandnähe auf den Grund gehen. Im Bild des Käfigeffekts gesprochen haben wir analog zum Effekt bei den glatten Wänden (Kapitel 3.3) folgende Vorstellung. Damit ein Teilchen sich von seinem Ort wegbewegen kann, muß es den Käfig der umgebenden Teilchen aufbrechen. Ein Teilchen direkt an der Wand ist nun natürlich nur in einem Halbraum von „mobilen“ Flüssigkeitsteilchen umgeben, im anderen dagegen von starren Wandteilchen. Somit ist der effektive Käfig für dieses Teilchen enger als in der Flüssigkeit und die Beweglichkeit nimmt ab. Dieser Effekt pflanzt sich nun ins Innere der Röhre fort. Teilchen in einer „zweiten Schicht“ sind nun auf der einen Seite wiederum von weniger beweglichen (wenn auch nicht starren) Teilchen umgeben, der Käfig wird enger, die Teilchen weniger mobil, usw. (vgl. auch Kapitel 6.3).

Ist dieses Bild der reduzierten Käfige korrekt, so sollte sich die Mobilität der Flüssigkeitsteilchen in der Röhre deutlich erhöhen und somit die lokalen Relaxationszeiten kleiner werden, sobald die Wandteilchen eine gewisse Beweglichkeit erhalten. Die bestmögliche Situation wäre natürlich diejenige, bei der der Teilchenkäfig in Wandnähe wieder dem im Bulk entspricht. Das Problem besteht nun darin, bewegliche Wandteilchen derart in die Simulation zu implementieren, daß sich Wandteilchen für kurze und mittlere Zeiten ähnlich wie Flüssigkeitsteilchen verhalten, sich gleichzeitig aber nicht zu weit von ihrer „Gleichgewichtslage“ entfernen, um zu verhindern, daß die inneren Flüssigkeitsteilchen durch die Wand diffundieren. Eine triviale Realisierung ist das Einschalten eines On-site-Potentials für jedes Wandteilchen, welches dafür sorgt, daß bei einer Entfernung des Teilchens um l_{cut} aus seiner Ruhelage eine stark rücktreibende Kraft wirkt. Als On-Site-Potential wurde bei einer Auslenkung eines Teilchens um Δr aus seiner Ruhelage eine Funktion vom LJ-Typ verwendet,

$$V(\Delta r) = \begin{cases} V_{\sigma,\varepsilon}^{\text{LJ}}(r_2 - \Delta r) - V_{\sigma,\varepsilon}^{\text{LJ}}(r_2 - r_1) & r_1 \leq \Delta r \leq r_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.19)$$

$$\text{mit} \quad V_{\sigma,\varepsilon}^{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (4.20)$$

Das so definierte Potential $V(\Delta r)$ verschwindet für kleine Auslenkungen $\Delta r \leq r_1$, divergiert bei $\Delta r = r_2$ und ist stetig differenzierbar, d.h. die Kraft ist stetig, wenn der Parameter σ so angepaßt wird, daß $V'(\Delta r = r_2 - r_1) = 0$ erfüllt ist. In einer Testsimulation wurden $r_1 = l_{\text{cut}}$ und r_2 so gewählt, daß ein Teilchen nicht den Platz eines Nachbar teilchens einnehmen kann ($r_1 = 0.76$, $r_2 = 1.0$). Die Resultate zeigen jedoch, daß bei dieser Wahl der Beweglichkeit der Wandteilchen die Flüssigkeitsteilchen im Innern nicht ausreichend daran gehindert werden, durch die Wand hindurchzudiffundieren. Die gepunkteten Kurven in Abbildung 4.39a zeigen Dichteprofile der

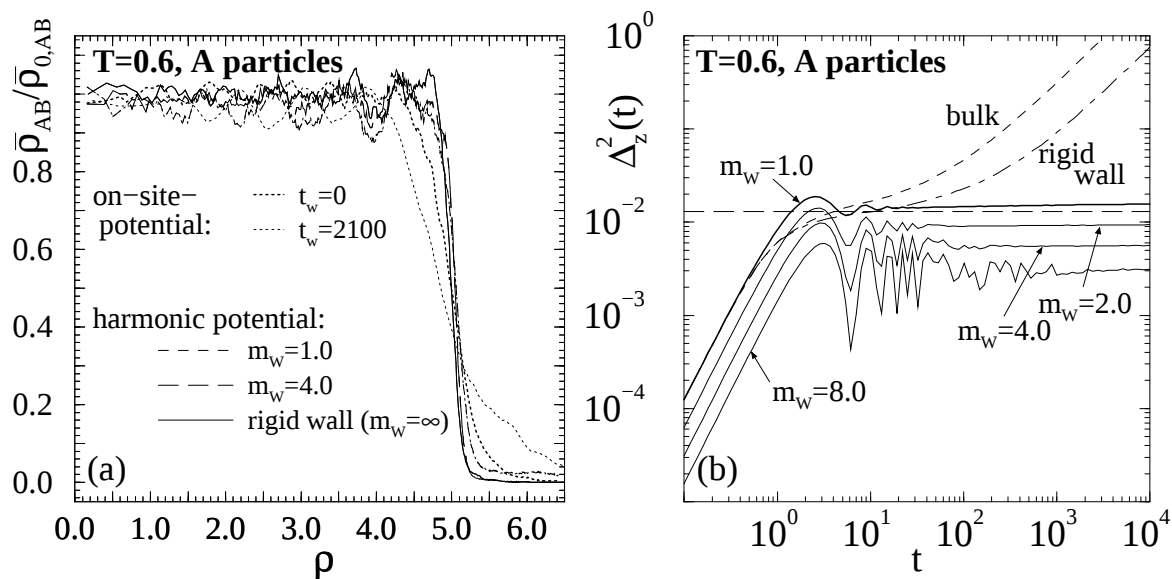


Abbildung 4.39: (a) Dichteprofile für Flüssigkeitsteilchen in Röhren mit $\rho_T = 5.0$ für unterschiedliche Realisierungen für die Mobilität der Wandteilchen. (b) mittleres Verschiebungsquadrat in z -Richtung für Flüssigkeitsteilchen im Bulk und Poren mit rauhen starren Wänden im Vergleich mit dem Verschiebungsquadrat für Wandteilchen mit Masse m_w im harmonischen Potential.

Flüssigkeit, gemittelt über einen Produktionslauf der Länge $t = 3000$ bei $T = 0.6$ nach vorheriger Äquilibration über $t_{eq} = 4000$ und unterschiedlicher Wartezeit t_w . Man erkennt deutlich, daß die Kante an der Position der Röhrenwand bei $\rho = 5.0$ immer mehr verwischt wird; insbesondere befindet sich das System im Nichtgleichgewicht, so daß nach sehr langer Wartezeit die Teilchen die Wand komplett durchdringen werden. Insofern ist dieser Ansatz ungeeignet, um die Dynamik einer Flüssigkeit in geometrische Einschränkung zu studieren, da eine räumliche Beschränkung nur unzureichend gegeben ist. Dennoch kann man selbst bei diesem System und Produktionsläufen im Nichtgleichgewicht eine deutliche Verlangsamung struktureller Relaxationsprozesse in Wandnähe feststellen.

Ein weiteres einfaches Modell ist die Ankopplung der Wandteilchen an ein harmonisches Federpotential (vgl.[73]) bei Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Wandteilchen, wobei die Federkonstante so eingestellt wird, daß das mittlere Auslenkungsquadrat dem Plateau im mittleren Verschiebungsquadrat in der Flüssigkeit und somit der Größe des effektiven Teilchenkäfigs entspricht. Die entsprechenden Simulationen liefern allerdings auch in diesem Fall eine Diffusion der Flüssigkeitsteilchen durch die Wand. Die Ursache hierfür liegt darin, daß in einer dichten Flüssigkeit die vibratorischen Bewegungen aufgrund der steifen Struktur nicht als unabhängig angenommen werden dürfen. Aus dem Plateau im Verschiebungsquadrat bei $T = 0.6$ lesen wir eine mittlere Auslenkung von $\Delta r \geq 0.1$ und in der harmonischen Näherung somit eine Maximalauslenkung von $\sqrt{2} \cdot 0.1$ ab. Aus der Breite des ersten Peaks in der radialen Verteilungsfunktion (siehe z.B. Abb.4.4) können wir die größtmögliche Annäherung von zwei Teilchen bestimmen. Die Peaks sind so scharf, daß sich Teilchen, die einen idealen Nachbarabstand (=Peakposition) besitzen, durch zufällige Bewegungen höchstens um etwa 0.1 aufeinanderzubewegen können.

Bewegt sich also ein Teilchen stärker, so müssen gleichzeitig die Nachbarteilchen ihre Positionen verlassen. Die Tatsache, daß die Bewegungen nicht unabhängig sind, müssen wir auch bei der

Realisierung der Wand berücksichtigen. In einem Modell unabhängiger Einstein-Oszillatoren können sich durch Bewegung der Wandteilchen viel größere „Kanäle“ für die Flüssigkeitsteilchen bilden. Um zu verhindern, daß ein Flüssigkeitsteilchen auf seinem Weg durch die Wand die Wandteilchen zur Seite drängt, ohne daß diese von anderen daran „gehindert“ würden, müssen wir daher zusätzlich die Wechselwirkung der Wandteilchen untereinander berücksichtigen. Schaltet man die komplette Wechselwirkung zwischen den Wandteilchen wieder ein, so spüren die Wandteilchen natürlich ein zusätzliches Potential, was zum einen die Mobilität verringert, zum anderen den rein harmonischen Charakter des Potentials für Wandteilchen verschwinden läßt. Ein geeigneter Kompromiß, der die Kooperativität der Schwingungen miteinbezieht, ist das Einschalten der Wechselwirkung zwischen Wandteilchen nur für Abstände $r_{ij} \leq d_{\text{cut}}$ (siehe Kapitel 2.2.3). Für sehr kleine Auslenkung erhält man so das rein harmonische Federpotential, welches bei Annäherung der Teilchen von einem LJ-Potential überlagert wird.

Zunächst einmal wollen wir die Mobilität der Wandteilchen untersuchen. Alle Simulationen hierzu wurden bei einer Temperatur von $T = 0.6$ in einem Röhrensystem mit $\rho_T = 5.0$ durchgeführt. Im mittleren Verschiebungsquadrat erkennt man die Ausbildung eines Plateaus, das gerade der mittleren Auslenkung der Oszillatoren entspricht (fette Kurve in Abb.4.39b). Die Höhe des Plateaus stimmt in etwa mit den Kurven der Flüssigkeitsteilchen im Bulk und in Röhren mit starren Wandteilchen überein, bei denen die Bewegung für lange Zeiten diffusiv wird. Da wir eine zusätzliche Wechselwirkung eingeschaltet haben, entspricht der Plateauwert nicht exakt dem aufgrund der Temperatur und der gewählten Federkonstanten gemäß Gl.(2.10) erwarteten (waagrechte gestrichelte Linie). Letzterer liegt etwas unter dem Wert, der von den beweglichen Wandteilchen angenommen wird. Trotz des Einschaltens eines zusätzlichen Potentials werden die Wandteilchen also nicht enger an ihre Gleichgewichtsposition gebunden, sondern entfernen sich im Mittel etwas weiter, da die Wechselwirkung mit anderen Teilchen größere Bewegungen verursacht.

Um die Mobilität der Wandteilchen zu variieren, haben wir zusätzlich deren Masse verändert, wobei die Federkonstante so angepaßt wird, daß die Resonanzfrequenz $\omega_0^2 = k/m$ unverändert bleibt (vgl. Kapitel 2.2.3). An den Kurven für die verschiedenen realisierten Wände erkennen wir, wie mit Erhöhung von m_w die Auslenkung abnimmt. Die unterschiedliche Masse zeigt sich zudem in einer parallelen Verschiebung der Kurven im ballistischen Regime. Unter dem Gesichtspunkt, welche Temperatur bei einer Masse von eins die gleiche Auslenkung eines Einstein-Oszillators nach sich ziehen würde, können wir die unterschiedlichen Massen mit einer „Wandtemperatur“ identifizieren. So entspricht der Fall $m_w = m$ gerade dem Fall $T_w = T = 0.6$, eine Verdopplung der Masse entspricht wegen $k = \omega_0^2 m$ und $\frac{1}{2}k \langle r^2 \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T$ gerade der „halben“ Temperatur $T_w = 0.3$, und im Grenzfall $m_w \rightarrow \infty$ bzw. $T_w \rightarrow 0$ erhalten wir die Resultate für die starren Wände.

Betrachten wir nun das Dichteprofil der Flüssigkeit, um insbesondere zu kontrollieren, wie weit die Teilchen ins Innere der Wand eindringen können (Abb.4.39b). Eine Diffusion durch die Wand ist bei den so konstruierten Wänden nur noch schwer möglich, allerdings dringen die Teilchen insbesondere bei der höchsten Wandtemperatur doch merklich in die Wand ein. Im Innern beobachten wir wieder Dichteoszillationen, und die mittlere Teilchendichte ist dort entsprechend der Ausdehnung des Systems in die Wand erniedrigt. Letztgenannter Effekt verstärkt sich natürlich, je höher die Temperatur der Wand ist.

Bei der Analyse der Dynamik wollen wir uns allein auf die Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten $\tau_q(\rho)$ aus dem Selbstanteil der intermediären Streufunktion für A-Teilchen be-

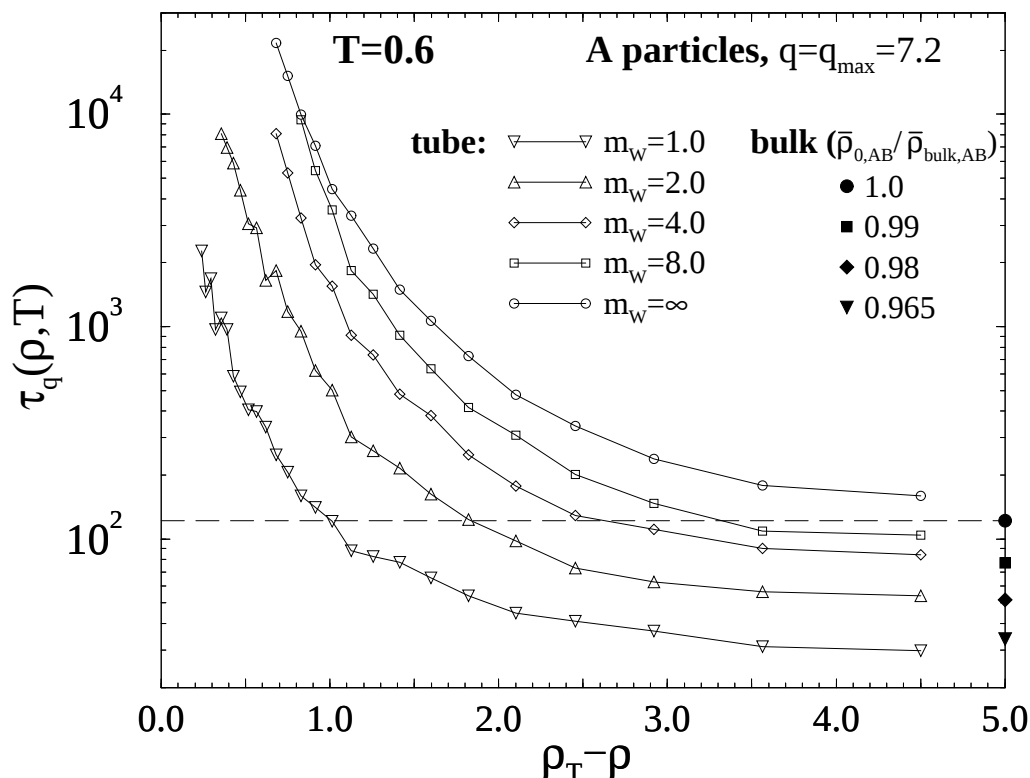


Abbildung 4.40: Vergleich der lokal aufgelösten α -Relaxationszeiten $\tau_q(\rho, T)$ aus der intermediären Streufunktion $F_s^z(q, \rho, t)$ für Röhren mit Wandteilchen unterschiedlicher Mobilität. Vergleich mit Bulkwerten für Systeme unterschiedlicher Dichte (gefüllte Symbole).

schränken. Diese haben wir in Abbildung 4.40 für die verschiedenen Wandtypen aufgetragen. Hierbei fällt direkt auf, daß das qualitative Verhalten immer das gleiche ist. Unabhängig von der Beweglichkeit der Wand zeigt sich in jedem Fall eine starke Verlangsamung der Dynamik der Flüssigkeit in Wandnähe, allerdings sind die Kurven vertikal gegeneinander verschoben. Im Zentrum der Röhre sind die Relaxationszeiten für bewegliche Wände ($m_W < \infty$) kleiner als im Bulk (waagrechte Linie). Entgegen erster Vermutungen ist dies jedoch nicht auf eine Beschleunigung der Dynamik aufgrund des Confinements zurückzuführen, sondern ein reiner Dichteeffekt. Wie bereits erwähnt liegt die mittlere Dichte der Flüssigkeitsteilchen in der Röhre unterhalb des Wertes, bei dem die Bulkdaten erzeugt wurden, sobald Flüssigkeitsteilchen in die Wand eindringen. Im Rahmen zusätzlicher Simulationen haben wir den Einfluß kleiner Dichteschwankungen auf das Relaxationsverhalten untersucht und hierzu Bulksysteme unterschiedlicher mittlerer Dichte betrachtet. Es zeigt sich, daß sich die Relaxationszeiten bereits bei einer Dichteänderung von 1% um 37% ändern, bei einer Reduzierung auf $\bar{\rho}_{AB} = 0.965\bar{\rho}_{0,AB}$ sogar nahezu um einen Faktor 4. Die gewählten Werte für $\bar{\rho}_{AB}$ in zusätzlichen Bulksimulationen decken in etwa den Bereich ab, in dem man die mittlere Teilchenzahldichte im Zentrum der Röhren mit beweglichen Wänden ablesen kann. Für $m_W = \infty$ (starre Wände) liegt dieser nahe bei $\bar{\rho}_{0,AB}$, für $m_W = 1.0$ bei etwa $0.96 \cdot \bar{\rho}_{0,AB}$ (vgl. Abb.4.39a). Dieser Wert entspricht etwa dem Bulksystem mit der niedrigsten Dichte (gefülltes Dreieck in Abb.4.40)

In Relation zur Dichte gesetzt gibt es keinerlei Anzeichen mehr darauf, daß es zu einer Beschleunigung aufgrund des Confinements gekommen ist. Es verbleibt somit noch die Frage, wie man hier die Verlangsamung in Wandnähe beschreiben und miteinander vergleichen kann. Eine Ana-

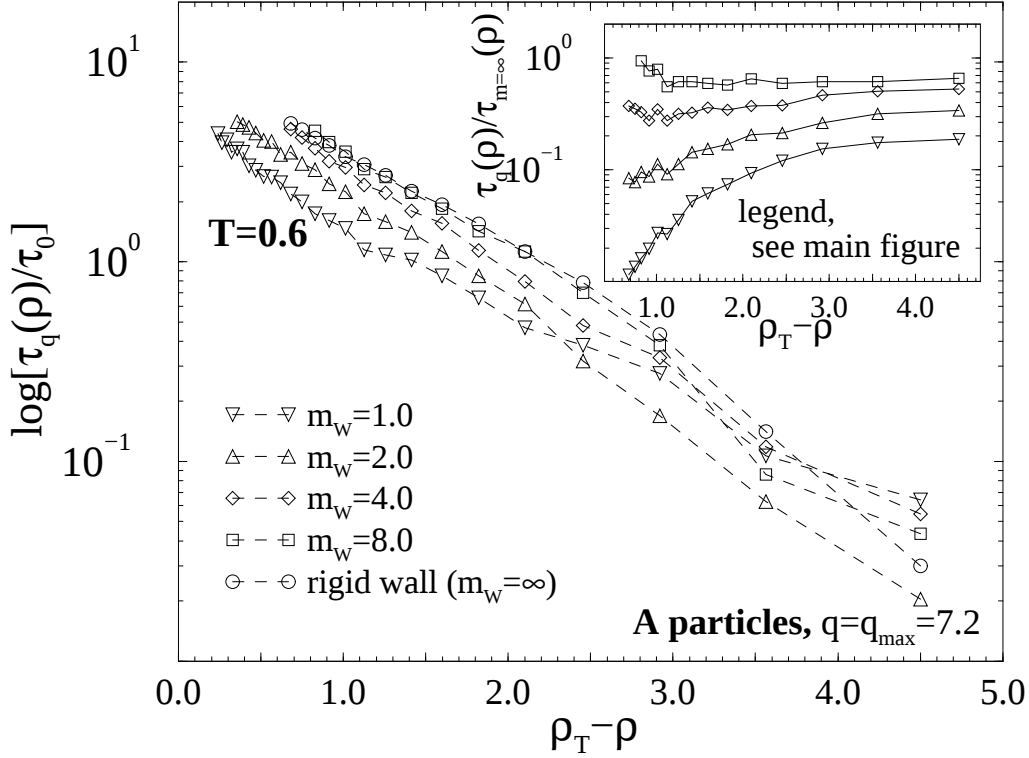


Abbildung 4.41: Logarithmus der lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(\rho)$ der intermediären Streufunktion $F_s(z, q, t)$ für A-Teilchen im Röhren ($\rho_T = 5.0$) mit unterschiedlicher Mobilität der Wandteilchen, normiert mit dem extrapolierten Wert $\tau_0 = \tau_q(\rho \rightarrow \infty)$. Inset: Quotient zwischen der Relaxationszeiten bei beweglichen Wandteilchen ($m_W < \infty$) und den Relaxationszeiten für unbewegliche Wandteilchen ($m_W = \infty$).

lyse mittels des empirischen Gesetzes (4.14) liefert hier kein zufriedenstellendes Resultat, da zum einen die Eindringtiefen ρ_p sehr unterschiedlich sind, zum anderen ein linearer Verlauf in einem reduzierten Plot auch nur noch sehr bedingt funktioniert.

Um die Kurven für die unterschiedlichen Realisierungen der mobilen Wand miteinander vergleichen zu können, wollen wir testen, ob sie sich aufeinander skalieren lassen. Hierzu haben wir im Inset von Abbildung 4.41 den Quotienten aus den Relaxationszeiten für Systeme mit beweglicher Wand und dem mit starren Wandteilchen aufgetragen. Mit abnehmender Masse der Wandteilchen, d.h. erhöhter Mobilität fällt auf, daß die Dynamik in Wandnähe weniger stark verlangsamt wird, was mit unserem Verständnis der Käfigbewegung übereinstimmt. Daß die Verlangsamung zumindest in direkter Umgebung der Wand dennoch auf der gleichen Längenskala erfolgt, wollen wir durch folgenden Fit zeigen.

Hierbei wählen wir eine Beschreibung über die logarithmische Abweichung vom Relaxationsverhalten in großer Entfernung von der Wand über

$$\log \left[\frac{\tau_q(\rho, T)}{\tau_0} \right] = A(T) \cdot \exp \left[-\frac{\rho_T - \rho}{\xi_0} \right]. \quad (4.21)$$

Hierzu extrapolieren wir die Kurven für $\tau_q(\rho)$ zu großen ρ -Werten und tragen den Logarithmus aus dem Quotienten von $\tau_q(\rho)$ und $\tau_0 = \tau_q(\rho \rightarrow \infty)$ logarithmisch auf. Diese Art der Beschreibung der Daten ist natürlich auch für die in den vorausgegangenen Abschnitten besprochenen Daten

für Relaxationszeiten möglich und wird bei der Analyse von Filmen (Kapitel 5.2) und Grenzflächen (Kapitel 6.4.2) noch einmal eingehend besprochen werden. Der Verlauf der Kurven in Abbildung 4.41 kann zumindest direkt an der Wand ($\rho_T - \rho \leq 1.5$) als linear angesehen werden. Die Steigung und somit die Längenskala ξ_0 aus Gl.(4.21), auf der die Verlangsamung stattfindet, hängt wenn überhaupt nur schwach vom betrachteten System ab. Die unterschiedliche Mobilität der Wandteilchen hat nur einen Einfluß auf die Amplitude A , die mit sinkender Mobilität ansteigt, wodurch der Effekt der Verlangsamung in Wandnähe verstärkt wird. Deren Abhängigkeit von der Masse der Wandteilchen ist die Ursache für die großen Unterschiede zwischen den Kurven für die Relaxationszeiten, wenn man nur deren Quotienten betrachtet.

Wir kommen zu dem Schluß, daß das Anwachsen der Relaxationszeiten bei gegebener Temperatur auf einer gewissen Längenskala erfolgt, unabhängig von der Beschaffenheit der Wand. Das Ausmaß dieser Verlangsamung ist dagegen maßgeblich von der Mobilität der Wandteilchen bestimmt. Die Längenskala ist durch die Kooperativität der Bewegungen in der Flüssigkeit gegeben und bereits in Bulksystemen enthalten, wo es jedoch aufgrund der hohen Beweglichkeit aller Teilchen zu keiner Verlangsamung kommt (d.h. $A = 0$). Die Temperaturabhängigkeit einer solchen dynamischen Längenskala werden wir in Kapitel 6.6 näher untersuchen.

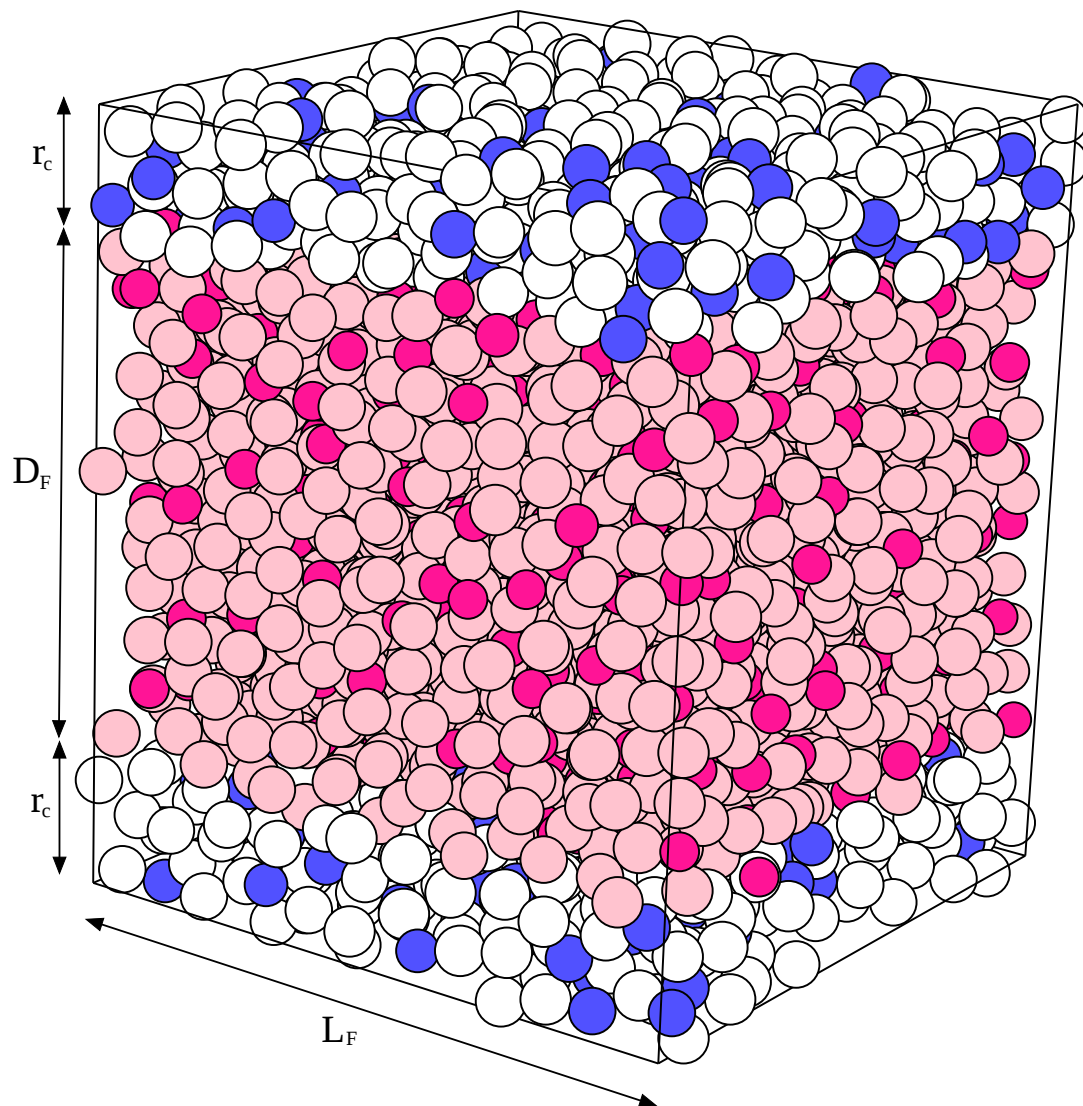


Abbildung 5.0: Äquilibrierte Konfiguration einer binären LJ-Flüssigkeit in einem Film mit Dicke $D_F = 10.0$ und Länge $L_F = 12.88$ bei Temperatur $T = 0.6$. Die Wände entsprechen einer eingefrorenen Flüssigkeitskonfiguration bei $T_W = 0.8$.

Kapitel 5

Filme mit rauher Wand

Im bisherigen Teil der Arbeit haben wir uns auf Systeme in 2-dimensionalem Confinement in Zylindergeometrie konzentriert; zum einen, da solche Systeme im Rahmen von Simulationen noch nicht ausgiebig untersucht wurden, vor allem aber auch, da wir uns von einem höheren Grad der Beschränkung ausgeprägtere Effekte erhofft haben. Die Analyse der Dynamik einer Flüssigkeit in Röhren mit rauhen Wänden hat ergeben, daß die beobachteten Effekte im wesentlichen auf der Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit und der Ausbreitung eines Bereiches, der indirekt noch von der Anwesenheit der Wand beeinflusst wird, beruhen. Die gleichen Effekte erwarten wir auch in einer Filmgeometrie, allerdings mit dem Vorteil, daß man nun nicht mehr die unterschiedliche Krümmung der verschiedenen Systeme beachten muß. Zum anderen erhält man Daten mit einer besseren Statistik, da alle Größen im Ortsraum über die Filmebene gemittelt werden können, und im Impulsraum nun mehr q -Vektoren zur Verfügung stehen. Insbesondere gehen wir davon aus, daß die Teilchendynamik als Funktion des Abstands bis zu einer gewissen Temperatur vollkommen unabhängig von der Filmdicke sein sollte, und dies bis zu deutlich niedrigeren Temperaturen als es bei den Röhren der Fall war.

5.1 Statische Eigenschaften von Röhren und Filmen

Bevor wir uns intensiv der Dynamik zuwenden, wollen wir kurz die Statik in Filmgeometrie im Vergleich mit den Röhren charakterisieren. Im wesentlichen spiegelt sich hier erwartungsgemäß das Bulkverhalten wider. Obwohl die Wand die Struktur des Bulks besitzt, bilden sich dennoch in allen Systemen leichte Dichteoszillationen in Wandnähe aus, deren Ursprung wir in Kapitel 4.1 diskutiert haben. Im Zusammenhang mit Grenzflächen zwischen flüssiger und fester Phase (Kapitel 6) werden wir hierauf noch einmal eingehen. Der Effekt erweist sich für jede Teilchensorte als unabhängig von der Temperatur als auch von Systemgröße und -art.

In Abbildung 5.1 haben wir für A-Teilchen bei verschiedenen Temperaturen die Dichteprofile, Gl.(2.23), aufgetragen. Zusätzlich haben wir die gemittelte Kurve für A- (fett) und B-Teilchen (gestrichelt, fett) dargestellt. Das Inset verdeutlicht anhand der über alle Temperaturen gemittelten Kurven für die verschiedenen Systeme noch einmal deren Äquivalenz hinsichtlich des Dichteprofiles. Nur bei der dünnsten Röhre ($\rho_T = 3.0$, gepunktete Kurve im Inset) sind die Oszillationen etwas stärker.

In den radialen Verteilungsfunktionen sind in keinem System ausgeprägte Unterschiede zum Bulk zu erkennen, auch nicht in Wandnähe. Die schwachen Effekte, die erkennbar sind, entspre-

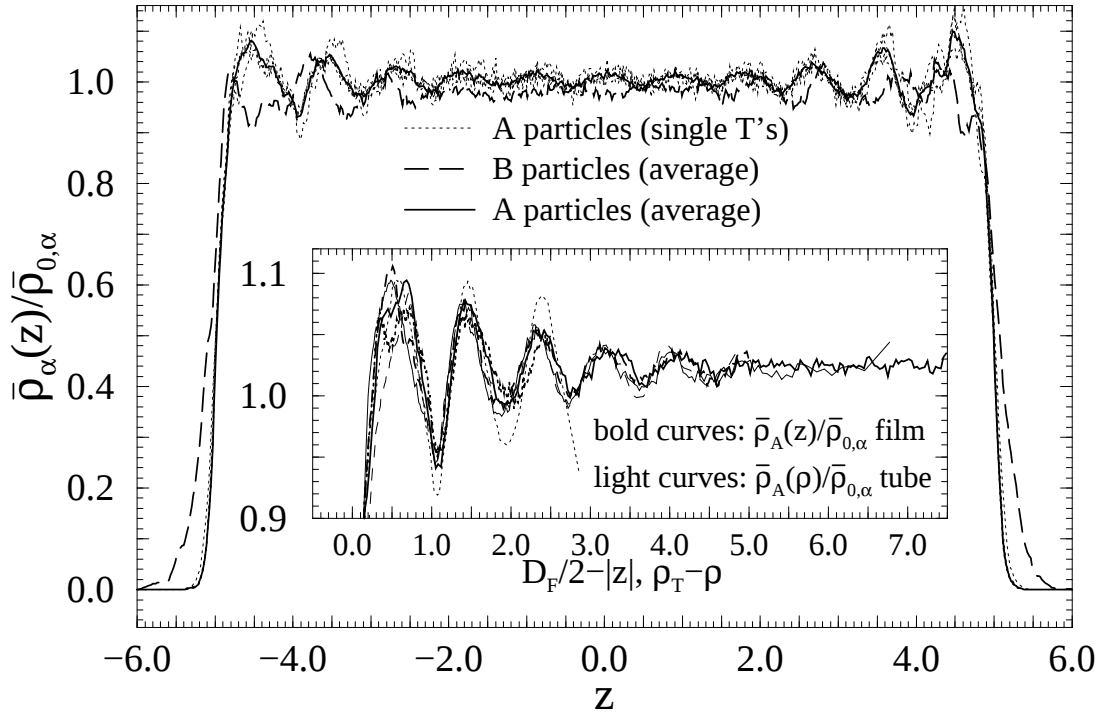


Abbildung 5.1: Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha(z)$ in Filmen mit $D_F = 10.0$, normiert mit der mittleren Dichte im Bulksystem, für A-Teilchen bei $T = 2.0, 0.8, 0.6$ und 0.52 (gestrichelt, dünn) und über alle Temperaturen gemittelte Kurven für A- und B-Teilchen (fett, durchgezogen bzw. gestrichelt). Inset: Vergleich der über alle simulierten Temperaturen gemittelten Dichteprofile von A-Teilchen als Funktion des Abstands von der Wand für Röhren mit $\rho_T = 7.0, 5.0$ und 3.0 (dünne Kurven) und Filme mit $D_F = 15.0, 10.0$ und 5.0 (fette Kurven).

chen denen, die in Abschnitt 4.1 am Beispiel der Röhre mit $\rho_T = 5.0$ beschrieben wurden.

Bei der Analyse von statischen Strukturfaktoren ergeben sich ebenso wenig qualitative Unterschiede. Wir wollen an dieser Stelle jedoch die genaue Ursache für den erhöhten Wert von $S(q)$ für $q \rightarrow 0$ bei der Bestimmung in einem endlichen Volumen untersuchen, den wir bereits bei der Untersuchung von Röhrensystemen (Kapitel 4.4) abgelesen haben. Hierzu haben wir in Abbildung 5.2 die Strukturfaktoren $S^z(q)$ für Röhren mit unterschiedlichem Radius bzw. $S^p(q)$ für Filme mit unterschiedlicher Dicke, gemittelt über alle Teilchen aufgetragen (dünne Kurven). Wir erkennen, daß die Kurven für $q \geq 6.0$ nicht unterscheidbar sind. Für $q \rightarrow 0$ erkennen wir dagegen ein systematisches Anwachsen von $S(q \rightarrow 0)$ mit kleiner werdender Systemgröße (Inset). Der Vergleich mit der Bulkkurve, die wir an einem rechteckigen System mit Dicke $D = 15.0$ und Länge $L = 12.88$ und periodischen Randbedingungen in allen Richtungen (fett, gestrichelt) durch Mittelung über q -Vektoren in der xy -Ebene bestimmt haben¹, zeigt, daß der Wert für $S(q \rightarrow 0)$ dort noch einmal kleiner ist. Bei der etwas höheren Amplitude des zweiten Peaks für $\rho_T = 3.0$ sollte es sich um einen statistischen Effekt handeln, da wir später sehen werden, daß stärkeres Confinement zu einem Absenken der Amplituden führt.

Im thermodynamischen Limes entspricht $S(q \rightarrow 0)$ gerade der isothermen Kompressibilität $\chi_T = (\partial V / \partial p)_T$ (siehe z.B. [103]) einer Flüssigkeit. Diese ist in einem großkanonischen System bei gegebener Temperatur T , Volumen V und chemischen Potential μ , aber variabler Teilchenzahl

¹Eine isotrope Berechnung des Strukturfaktors liefert bei dieser Systemgröße identische Resultate

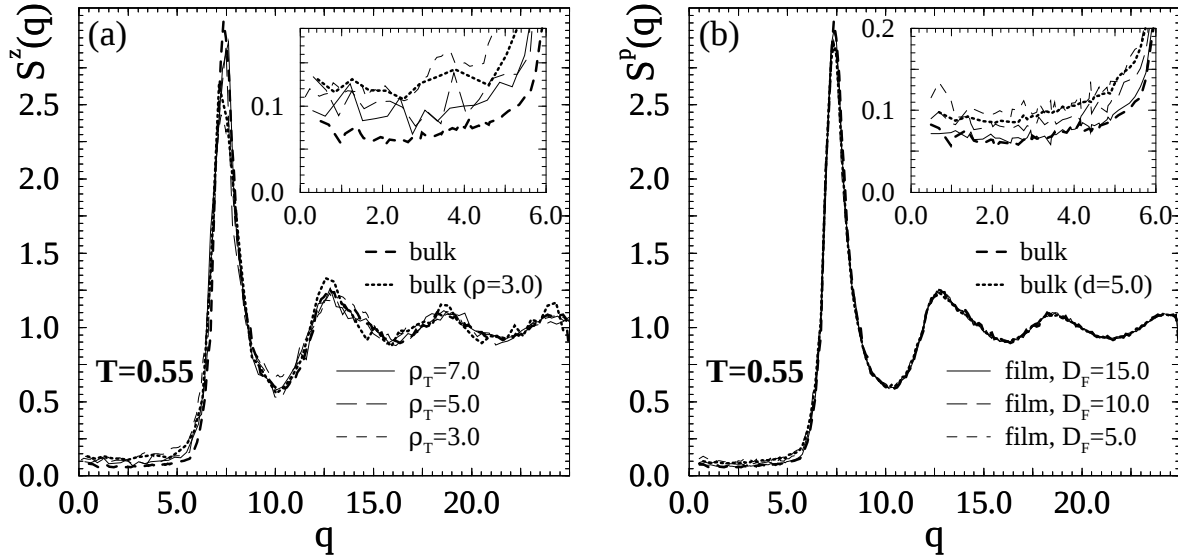


Abbildung 5.2: Statistischer Strukturfaktor $S^{z/p}(q)$ aller Flüssigkeitsteilchen (dünn) (a) für Röhren mit unterschiedlichem Radius ρ_T und (b) für Filme mit unterschiedlicher Dicke D_F . Vergleich mit der Bulkcurve (fett, gestrichelt) und einer Kurve, die im Bulk durch Beschränkung auf ein Teilvolumen berechnet wurde (fett, gepunktet), d.h. innerhalb eines Zylinders entlang der z -Achse mit Radius $\rho = 3.0$ bzw. einem Film mit Dicke $d = 5.0$. Insets: Vergrößerung des Bereichs für kleine Wellenvektoren.

N über

$$\bar{\rho} k_B T \chi_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (5.1)$$

mit den Fluktuationen in der Gesamtteilchenzahl verknüpft. Desweiteren gilt dort (μVT -Ensemble)

$$S(q \rightarrow 0) = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}. \quad (5.2)$$

Im thermodynamischen Limes sind das großkanonische Ensemble und das in der Simulation vorliegende mikrokanonische (NVE) Ensemble äquivalent und es gilt mit Gln.(5.1) und (5.2) allgemein

$$\bar{\rho} k_B T \chi_T = S(q \rightarrow 0). \quad (5.3)$$

Berechnet man nun den statischen Strukturfaktor in Bulksystemen nur für Teilchen in einem kleinen Volumen, so ergeben sich für kleine Wellenvektoren deutliche Abweichungen. In Abbildung 5.2a ist dies für Teilchen in einem Zylinder mit Radius $\rho = 3.0$, in Abbildung 5.2b innerhalb eines Rechtecks mit Dicke $d = 5.0$ gemacht worden. Insbesondere im Inset erkennt man deutlich, wie sich die Kurve bei kleinen q zu größeren Werten verschiebt. Die veränderte Berechnung von $S(q)$ liefert genau die erforderliche Korrektur, damit der statische Strukturfaktor in Filme und Röhren auch für kleine q mit den Bulkkurven übereinstimmt (siehe Insets). Da die Kompressibilität im thermodynamischen Limes nicht von der Systemgröße abhängen kann, haben wir es hier also mit einem Effekt zu tun, der bereits in Bulksystemen auftritt und nicht auf die Einführung von starren Wänden in das System zu tun hat.

Um den Effekt des Anstiegs von $S(q \rightarrow 0)$ besser zu verstehen, werden wir im Folgenden die Abhängigkeit des Verlaufs von $S(q)$ vom betrachteten Teilvolumen der großen Simulationsbox systematisch untersuchen. Hierzu berechnen wir im Bulksystem (mit $D = 15.0$, $L = 12.88$) den

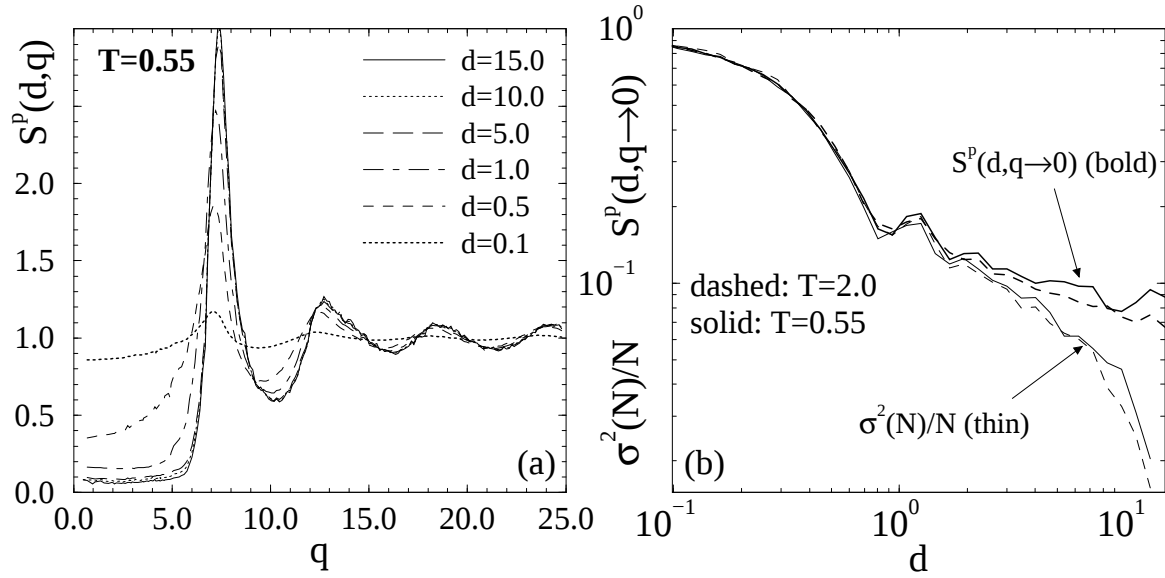


Abbildung 5.3: (a) Abhängigkeit des statischen Strukturfaktors $S^p(d, q)$, berechnet in Schichten innerhalb eines Bulksystems der Dicke $D = 15.0$, von der Schichtdicke d bei $T = 0.55$. (b) Verlauf des statischen Strukturfaktors $S^p(d, q)$ für $q \rightarrow 0$ (fett) und der Schwankung der Gesamtteilchenzahl innerhalb der Schichten (dünn) als Funktion der Schichtdicke d für $T = 2.0$ (gestrichelt) und $T = 0.55$ (durchgezogen).

statischen Strukturfaktor $S^p(d, q)$ von Teilchen innerhalb einer Schicht der Dicke d (Abb.5.3). Für $d \geq 5.0$ kann man eine beginnende „Sättigung“ der Kurven erkennen, die für $d \rightarrow \infty$ gegen die Bulkkurve im thermodynamischen Limes streben. Dort kann man sich das vorliegende System im mikrokanonischen Ensemble vorstellen als zusammengesetzt aus Teilsystemen, die im Teilchen- und Wärmeaustausch mit der Umgebung stehen (großkanonisch). Beide Ensembles sind also äquivalent und nur in diesem Fall entspricht $S^p(d, q)$ dem statischen Strukturfaktor der Flüssigkeit und $S^p(d, q \rightarrow 0)$ somit der isothermen Kompressibilität. Für $d = 15.0$ ist dieser Grenzfall noch nicht erreicht, da sich die Kurven von denen für $d = 10.0$ noch immer merklich unterscheiden, vor allem im Wert bei $q \rightarrow 0$. Es ist zwar zu erwarten, daß sich die Kurven bei weiterer Vergrößerung des Systems nicht mehr dramatisch ändern werden, letztendlich kann diese Frage jedoch nur durch entsprechende Vergleichssimulationen beantwortet werden.

Betrachten wir uns nun den entgegengesetzten Grenzfall sehr dünner Schichten ($d \rightarrow 0$). In diesem Fall ist die Teilchendichte in einer Schicht sehr gering, die auftretenden Teilchenabstände in einer solchen Teilkonfiguration sind sehr groß. Aufgrund der fehlenden langreichweitigen Ordnung in der Flüssigkeit sind die Teilchenpositionen daher unkorreliert. Wir erhalten daher den statischen Strukturfaktor eines idealen Gases, d.h. $S^p(d \rightarrow 0, q) \equiv 1$.

Für mittlere Werte von d erkennt man in Abbildung 5.3a deutlich, wie der Wert von $S(q \rightarrow 0)$ vom Wert der Kompressibilität mit sinkendem d kontinuierlich auf den Wert des idealen Gases ansteigt. Gleichzeitig ändert sich die gesamte Kurvenform. Die Oszillationen sind immer weniger ausgeprägt, bevor sie im Limes $d \rightarrow 0$ vollkommen verschwinden werden.

Das Ansteigen von $S(d, q \rightarrow 0)$ mit sinkendem d hängt dabei kaum von der Temperatur ab. Die fetten Kurven in Abbildung 5.3b zeigen $S(d, q \rightarrow 0)$ als Funktion von d für eine hohe ($T = 2.0$) und eine niedrige ($T = 0.55$) Temperatur. Dort haben wir zusätzlich die Fluktuationen der Teilchenzahl in Schichten der Dicke d aufgetragen. Für $d \leq 2.0$ stimmen diese exakt mit

dem statischen Strukturfaktor für $q \rightarrow 0$ überein. Die Betrachtung dünner Schichten innerhalb eines Bulksystems mit fester Teilchenzahl entspricht gerade der Realisierung eines großkanonischen Ensembles. Die restliche Teilchen fungieren als Wärmebad und Teilchenreservoir. Daher ist Gl.(5.2) erfüllt und die Kurven fallen aufeinander. Aufgrund der fehlenden Korrelationen zwischen den Teilchen bei kleiner Schichtdicke können diese für $d \rightarrow 0$ als statistisch unabhängig angesehen werden. In diesem Fall ist die Teilchenzahl in einer Schicht jedoch gerade normalverteilt mit einer Standardabweichung von $\sigma(N) = \sqrt{\langle N \rangle}$ [88], es gilt also

$$\frac{\sigma^2(N)}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = 1. \quad (5.4)$$

Mit wachsendem d sind die Teilchen natürlich nicht mehr statistisch unabhängig, die Schwankungen der Teilchenzahlen werden kleiner. Für $d = D_F$ entspricht die Teilchenzahl in der Schicht natürlich der Gesamtzahl der Teilchen in der mikrokanonischen Simulation. N ist also konstant und $\sigma(N)$ verschwindet. Genau dieses Verhalten (Abfall von $\sigma^2(d \rightarrow 0) = N$ auf $\sigma^2(d = D) = 0$) spiegelt sich in den dünnen Kurven von Abbildung 5.3b wider.

Desweiteren erkennen wir hier, wie sich die Kurven für die Teilchenzahlschwankungen von denen für den Strukturfaktor für $q \rightarrow 0$ bei $d \approx 1.0 - 2.0$ abzuspalten beginnen. Das Restsystem kann ab dieser Dicke nicht mehr als unbegrenztes Teilchenreservoir angesehen werden, da die dünne Schicht mit Dicke d und der Rest des Systems nun eine vergleichbare Größe haben und die Teilchenpositionen stark korreliert sind.

Nachdem wir den Einfluß eines endlichen Volumens auf den Verlauf von Strukturfaktoren nachvollzogen haben, wollen wir nun noch einmal die lokale Struktur der Flüssigkeit in unterschiedlichen Abständen zur Wand betrachten. Hierbei verwenden wir ein Filmsystem, da wir dort den Strukturfaktor mit $\mathbf{q}$ -Vektoren in der Ebene berechnen können. Der statistische Fehler ist dadurch erheblich geringer als bei der Berechnung von $S^z(q)$ in Röhren mit $\mathbf{q}$ entlang der Achse. Da wir für den dünnsten Film die größten Abweichungen erwarten, berechnen wir die partiellen Strukturfaktoren in einem Film mit $D_F = 5.0$ in Schichten der Dicke $d = 0.5$, wobei wir jeweils über zwei Schichten mit gleichem Abstand zu einer der Wände mitteln (Abb.5.4a-c). Für AA- und AB-Korrelationen sind keine Unterschiede zwischen den Kurven in den einzelnen Schichten auszumachen, zudem stimmen die Kurven mit den entsprechenden Bulkkurven (fett, gestrichelt) überein, die ebenfalls in dünnen Schichten mit $d = 0.5$ berechnet wurden (Abb.5.4a,b). Dagegen unterscheiden sich die Kurven natürlich deutlich vom statischen Strukturfaktor der Bulkflüssigkeit, wenn man alle Teilchen miteinbezieht ($d = D = 15.0$, gepunktet).

Im partiellen Strukturfaktor $S_{BB}^p(q)$ kann man größere Unterschiede zwischen den Kurven für verschiedene Schichten ausmachen, die gegeneinander verschoben sind. Da $S(q)$ für $q \rightarrow \infty$ bei fehlender langreichweitiger Ordnung per Definition (1.22) auf Eins normiert ist, liefern die partiellen Dichten $S_{AA}^p(q)$ bzw. $S_{BB}^p(q)$ für $q \rightarrow \infty$ gerade die relativen Teilchenzahldichten in der jeweiligen Schicht, d.h. $S_{AA}^p(q) \rightarrow N_A/(N_A + N_B)$ und $S_{BB}^p(q) \rightarrow N_B/(N_A + N_B)$.

Bei genauem Hinsehen erkennt man, daß die Kurve für $S_{AA}^p(q)$ (Abb.5.4a) zu etwas etwas niedrigeren Werten verschoben ist. Die innerhalb des Films vorhandenen Oszillationen im Dichteprofil führen dazu, daß im Limes $q \rightarrow \infty$ der Strukturfaktor den Wert 0.2 nicht exakt annimmt. In Abbildung 5.4d haben wir zur Verdeutlichung die partiellen Dichteprofile, normiert mit der mittleren Dichte $\bar{\rho}_{0,AB}$, aufgetragen. Die Symbole entsprechen der mittleren Dichte in der jeweiligen Schicht, die durch die gestrichelten Geraden gegeneinander abgegrenzt werden. Qualitativ entsprechen die Oszillationen in der mittleren B-Teilchendichte (Rauten) gerade der Verschiebung

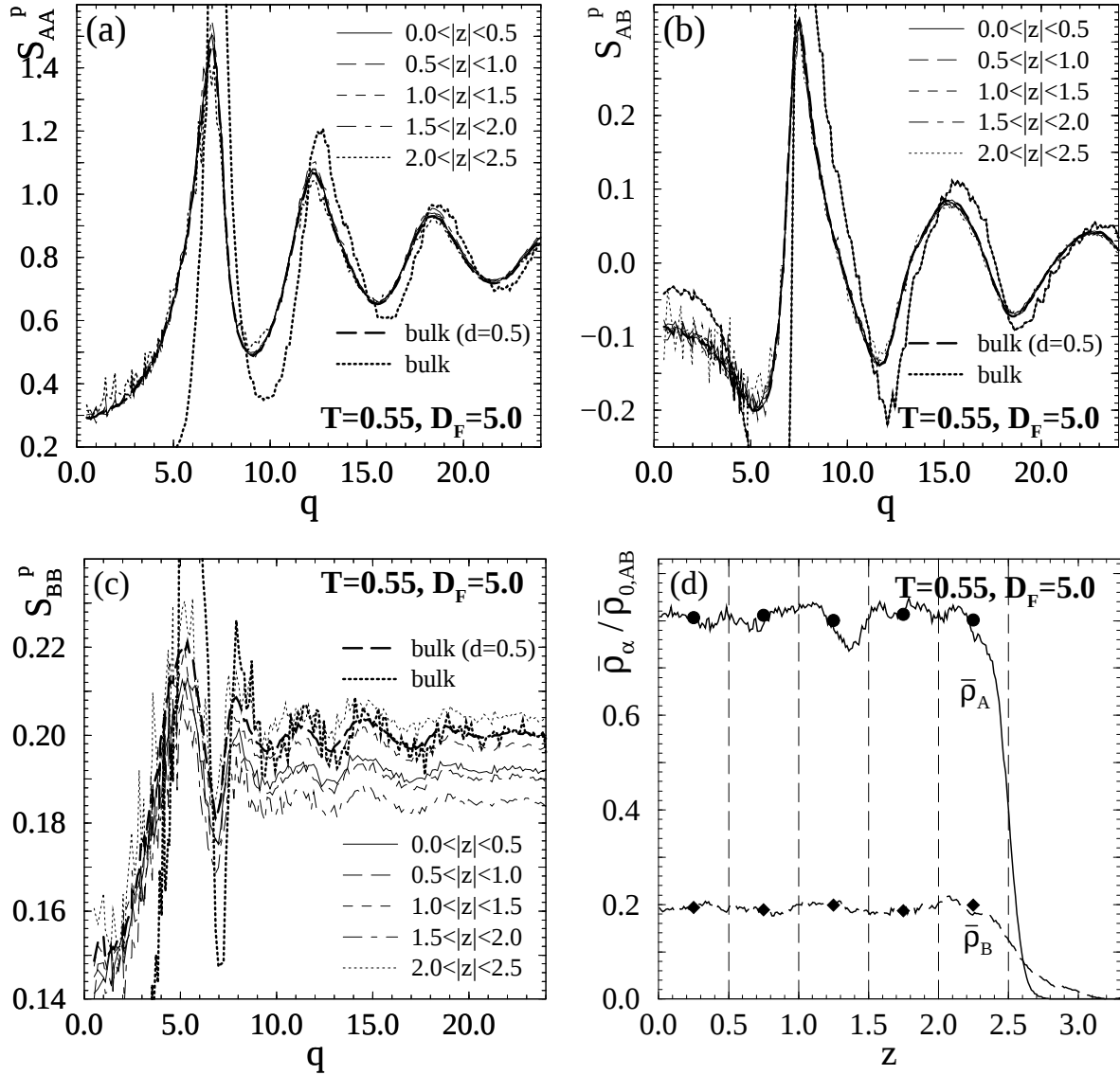


Abbildung 5.4: (a) - (c) Partielle statische Strukturfaktoren $S_{\alpha\beta}^p(q)$ für Teilchen innerhalb verschiedener Schichten eines Flüssigkeitsfilms zwischen rauhen Wänden ($D_F = 5.0$, dünne Kurven) bei $T = 0.55$. Vergleich mit den Bulkkurven (fett, gepunktet) und einer Kurve, die im Bulk durch Beschränkung auf Teilchen innerhalb von Schichten der Dicke $d=0.5$ bestimmt wurde (fett, gestrichelt). (d) Dichteprofile $\bar{\rho}_\alpha(z)$ des Films, normiert mit der Bulkdichte $\bar{\rho}_{0,AB} = 1.205$. Symbole = mittlere Dichte in den verschiedenen Schichten, die durch die senkrechten Linien gegeneinander abgegrenzt sind.

der Kurven für $S_{BB}^p(q)$. Die genauen Werte stimmen jedoch nicht exakt überein, da die Höhe des Plateaus für $q \rightarrow \infty$ sehr empfindlich ist und sich erst bei Mittelung über sehr viele unabhängige Konfigurationen stabilisiert. Im partiellen Strukturfaktor läßt sich ein entsprechender Effekt bei entsprechender Vergrößerung der Skala auf der y -Achse ebenfalls ausmachen.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, daß in keinem der untersuchte Systeme mit rauhen Wänden (Filme und Röhren) größere Unterschiede in der Struktur im Vergleich mit dem Bulk anzutreffen sind. Die Verwendung einer Wand aus der amorphen Phase derselben Flüssigkeit hat sich somit als sehr geeignet herausgestellt, um Veränderungen in der Struktur aufgrund des Confinements zu

verhindern. Durch die Verwendung etwas modifizierter Systeme („Wandtemperatur“ $T_w = T$ und Addition eines harten Wandpotentials U_∞ , vgl. Kapitel 2.2.4 bzw. 6.1) kann man sogar erreichen, daß die Struktur von Bulk- und Filmsystemen absolut identisch ist.

5.2 Dynamische Eigenschaften

Bezüglich der Dynamik haben wir im wesentlichen die Analysen, die in Röhrengometrie durchgeführt wurden, wiederholt. Bezüglich der Anisotropie der lokalen Dynamik wurden keine Besonderheiten festgestellt. Wie im Fall zweidimensionaler Beschränkung kann man auch hier die Tendenz feststellen, daß die Bewegung senkrecht zu den Wänden leicht verlangsamt, die allgemeine Temperatur- und z -Abhängigkeit jedoch die gleiche ist. Um Sättigungseffekte bei Bewegungen in z -Richtung zu vermeiden, werden wir daher die Bewegung nur in xy -Richtung, d.h. parallel zu den Wänden, analysieren.

Beginnen wollen mit den über das gesamte System integrierten Observablen, zunächst die Selbstdiffusionskonstanten, die wir aus den mittleren Verschiebungsquadraten bestimmen. Qualitativ ergibt sich das selbe Bild wie im Bulk und den Röhrensystemen; wir erkennen den zweistufigen Prozeß mit der Ausbildung des Plateaus. Aus dem Langzeitverhalten lesen wir dann über Gl.(1.17) mit $d = 2$ die Selbstdiffusionskonstanten für eine Bewegung in xy -Richtung für beide Teilchensorten ab.

In Abbildung 5.5 haben wir die Diffusionskonstanten für alle untersuchten Filmdicken gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Die Daten für B-Teilchen (ausgefüllt) sind zur besseren Übersicht mit dem Faktor 5 multipliziert. Man erkennt, daß die Diffusionskonstanten für $T = 2.0$ in allen Systemen noch recht ähnlich sind, bevor sich die Kurven bei niedrigen Temperaturen mehr und mehr aufspalten. Mit kleiner werdender Filmdicke wird die Dynamik hierbei deutlich langsamer, so daß sich bei $T = 0.55$ die Diffusionskonstanten von Bulk und dünnstem Film bereits um eine Größenordnung unterscheiden. Es stellt sich nun wiederum die Frage, inwieweit hier eine Beschreibung im Rahmen der MCT möglich ist. Für Diffusionskonstanten läßt sich dies nur unzureichend beantworten. Da die Äquilibrationdauer von der Relaxation der langsamsten Prozesse bestimmt wird, Dichtefluktuationen von Teilchen in Wandnähe jedoch extrem langsam zerfallen, konnten wir die Systeme in beschränkten Geometrien nicht bei sehr tiefen Temperaturen äquilibrieren. Da die MCT eine Theorie zur Beschreibung der Dynamik *in der Nähe* der kritischen Temperatur T_C ist, können wir bei den vorhandenen Daten nur die tiefsten 4-5 Temperaturen zur Analyse heranziehen. Dort sind Fits gemäß Gl.(4.8) mit 3 freien Parametern natürlich nicht sehr aussagekräftig. Die folgenden Beobachtungen spiegeln aber das Verhalten von Systemen mit Zylindergeometrie wider: MCT-Fits sind für die beiden dicken Filme prinzipiell möglich und liefern für A-Teilchen bei Festhalten des Bulk-Exponenten $\gamma_{\text{bulk}} = 2.0$ auch eine Verschiebung von T_C zu höheren Temperaturen ($T_C^{15.0} = 0.455$, $T_C^{10.0} = 0.464$). Für $D_F = 5.0$ bricht die Beschreibung jedoch zusammen. Eine Auftragung von $D^{1/\gamma}$ liefert dort nicht die erwartete Gerade, sondern zeigt eine deutliche Krümmung bei niedrigen T 's, genau wie bei der Röhre mit $\rho_T = 3.0$ (vgl. Abschnitt 4.4, Abb.4.34). Zudem sind die aus der Analyse der Dynamik von A-Teilchen erhaltenen kritischen Temperaturen nicht mit den Daten für die B-Teilchen kompatibel. Bei Festhalten der kritischen Temperatur des Bulks sind die Daten mit einem Potenzgesetz nur für A-Teilchen im dünnsten Film verträglich, in diesem Fall erneut mit einem recht großen Exponenten ($\gamma_A = 3.08$).

Aufgrund der Heterogenität in der lokalen Dynamik (vgl. Kapitel 4.3.3) gab es bei den Röhren-

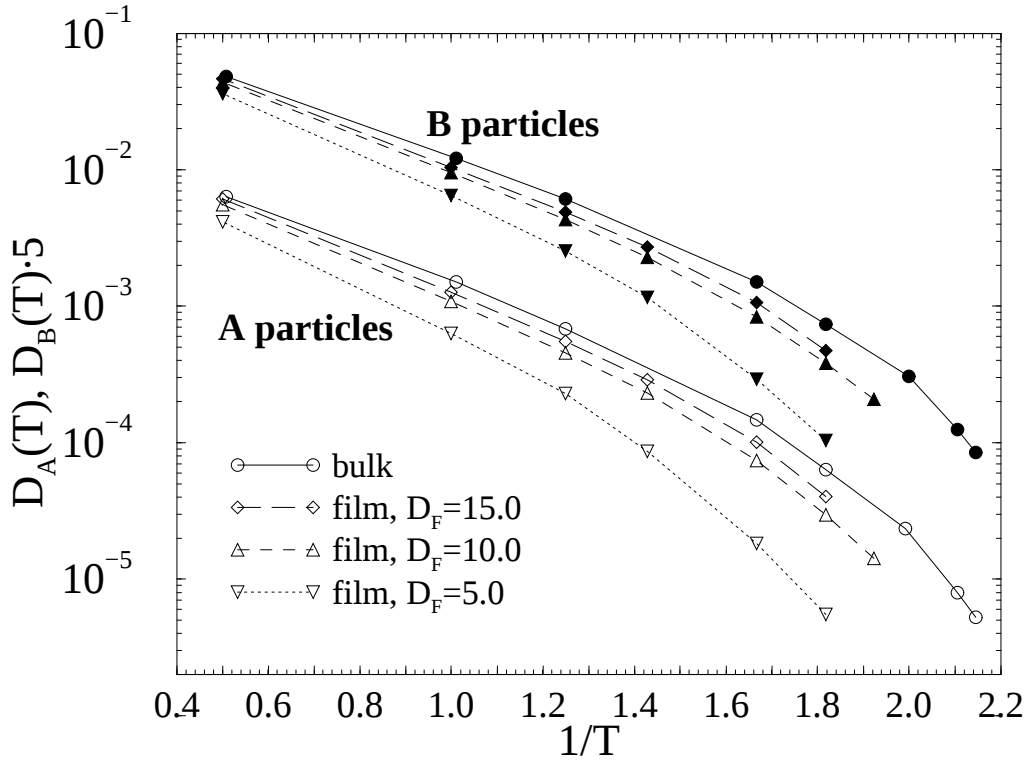


Abbildung 5.5: Vergleich der Selbstdiffusionskonstanten $D_\alpha(T)$ in Filmen mit $D_F = 15.0$, 10.0 und 5.0 im Vergleich mit dem Bulk für A-Teilchen und B-Teilchen (multipliziert mit Faktor 5), aufgetragen gegen $1/T$.

systemen große Diskrepanzen zwischen der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion und dem Zerfall von Dichtefluktuationen. Wir analysieren daher nun auch für Filme den Selbstanteil der intermediären Streufunktion (Gl.(1.20)), mit $\mathbf{q}$ in der xy -Ebene, bezüglich der Temperaturabhängigkeit der α -Relaxationszeiten. Der Test der Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips liefert erneut eine relativ schlechte Überlappung der Kurven $F_s^p(t/\tau_\alpha(T))$, die wir aufgrund der lokalen Auflösung des Relaxationsverhaltens wie bisher verstehen können. Dennoch plotten wir die formal über $F_s^p(\tau_\alpha) = 1/e$ gewonnenen α -Relaxationszeiten gegen die Temperatur und sehen qualitativ das gleiche Verhalten wie bei den Diffusionskonstanten (offene Symbole in Abb.5.6 für A-Teilchen). Das Produkt aus beiden ($D \cdot \tau_\alpha$) steigt dagegen wieder immens an, um mehr als eine Größenordnung (analog zur Röhrengometrie, vgl. Abb.4.12).

Zusätzlich fällt auf, daß die großen A-Teilchen von der Verlangsamung durch die starre Wand stärker beeinflusst werden (siehe Inset von Abb.5.6). Normiert auf den Wert bei $T = 2.0$ steigt der Quotient der α -Relaxationszeiten für A- und B-Teilchen mit sinkender Temperatur deutlich an (offene Symbole im Inset). Diese Tendenz ist, wenn auch in erheblich kleinerem Maße, auch im Bulk zu beobachten und spiegelt die Tatsache wider, daß bei einer Beschreibung im Rahmen der MCT die Dynamik von A- und B-Teilchen nicht mit denselben (systemuniversellen) Parametern γ und T_C beschrieben werden kann. Stattdessen hängt der Exponent γ leicht von der Teilchensorte ab [89, 101].

Den gleichen Trend, sogar quantitativ ähnlich, erkennt man auch für das Verhältnis der Diffusionskonstanten (gefüllte Symbole). Der Versuch, die Daten an Potenzgesetze gemäß der MCT anzupassen, ist bei den α -Relaxationszeiten von noch weniger Erfolg gekrönt als bei den Dif-

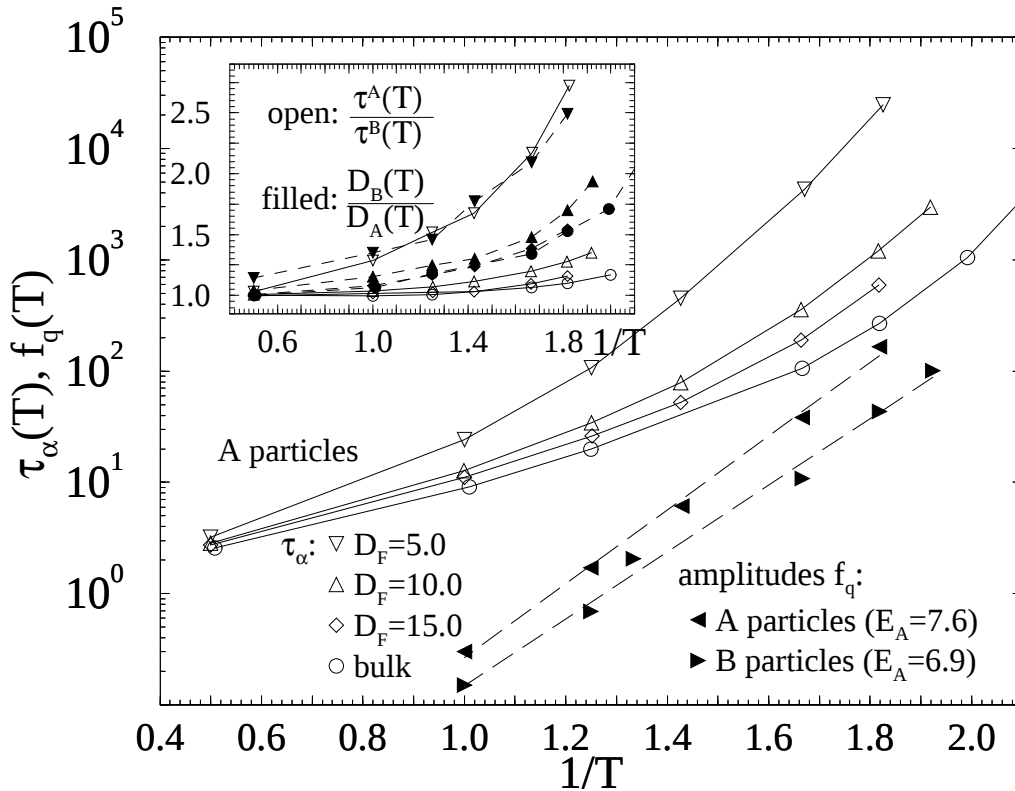


Abbildung 5.6: Vergleich der α -Relaxationszeiten $\tau_\alpha(T)$ in Filmen mit $D_F = 15.0, 10.0$ und 5.0 im Vergleich mit dem Bulk für A-Teilchen, aufgetragen gegen $1/T$ (offene Symbole). Temperaturabhängigkeit der Amplituden $f_q(T)$ aus den Fits für τ_α mit Gl.(5.5) in Filmgeometrie (gefüllte Symbole). Inset: Verhältnis der α -Relaxationszeiten für A- und B-Teilchen (offene Symbole) bzw. der Selbstdiffusionskonstanten (gefüllte Symbole) in den unterscheidlichen Systemen.

fusionskonstanten (siehe oben), so daß wir erneut feststellen müssen, daß für Größen, die über das gesamte System gemittelt sind, die meisten Konzepte der MCT, wie sie für Bulksysteme entwickelt wurde, nicht auf Systeme im Confinement übertragbar sind. Bei lokal definierten Größen zeigt sich zumindest eine Faktorisierung im β -Regime, wie sie von der MCT vorhergesagt wird (vgl. Abschnitt 4.3.6).

Für die „Übersetzung“ der Verlangsamung der Dynamik in die Verschiebung *einer* charakteristischen (Glas-)Temperatur für die jeweiligen Systeme erweist sich die Beschreibung der Daten mit Vogel-Fulcher-Gesetzen (1.1) erneut als hilfreich (vgl. Kapitel 4.4). Die Daten lassen sich hiermit gut beschreiben (siehe Abb.5.7), und die Fitparameter (Tabelle 5.1) zeigen ein ähnliches Verhalten wie bei den Röhren. Mit sinkender Temperatur erkennt man deutlich, wie sich die Kurven mehr und mehr einem Arrheniusverhalten annähern, der Parameter B steigt deutlich an. Da der Effekt jedoch kleiner ist als in Röhrengometrie, führt dies nicht dazu, daß die Vogel-Fulcher-Temperatur ihre Bedeutung als charakteristische Temperatur vollkommen verliert. Wir können mit wachsendem Confinement zumindest ein schwaches Ansteigen von T_{VF} ausmachen, das im Rahmen der Fehler jedoch recht klein ist. Ein besseres Maß zur Beschreibung der Verlangsamung im Confinement mit *einem* Parameter ist erneut die Temperatur T^* , die wir als diejenige definieren, bei der die Extrapolation der Daten mit dem Vogel-Fulcher-Fit einen bestimmten Wert $\hat{\tau}$ annimmt.

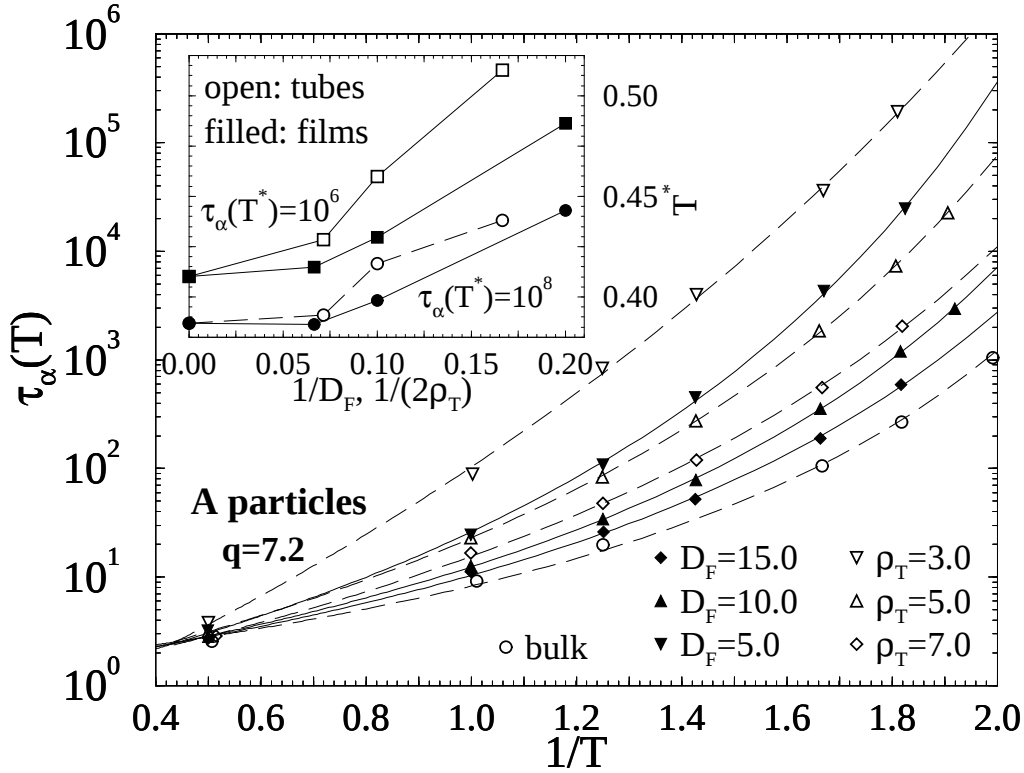


Abbildung 5.7: Vergleich der α -Relaxationszeiten $\tau_\alpha(T)$ in Röhren mit $\rho_T=3.0, 5.0$ und 7.0 (offene Symbole) und Filme mit $D_F = 15.0, 10.0$ und 5.0 (gefüllte Symbole) im Vergleich mit dem Bulk für A-Teilchen. Eingezeichnet sind Fits mit einem Vogel-Fulcher-Gesetz (Fitparameter, siehe Tabellen 4.1 und 5.1). Inset: Abhängigkeit der auf unterschiedliche Arten definierten Temperatur T^* vom Grad des Confinements.

	T_{VF}	B	A
bulk	0.319	1.23	1.35
$D_F = 15.0$	0.302	1.54	1.13
$D_F = 10.0$	0.304	1.73	1.03
$D_F = 5.0$	0.310	2.50	0.69

Tabelle 5.1: Fitparameter A , B und T_{VF} aus Vogel-Fulcher-Fits an die α -Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion im Bulk und in Filmen mit unterschiedlicher Dicke.

Aufgrund der unterschiedlichen Krümmung der Kurven ist der Verlauf dieser Größe natürlich stark von der Wahl von $\hat{\tau}$ abhängig. Wählt man $\hat{\tau}$ nicht allzu groß, zeigt die Temperaturabhängigkeit von T^* das Verhalten, das sich bereits am Verlauf der Kurven für $\tau_\alpha(T)$ in Abbildung 5.7 andeutet. Da sich die Kurven mit sinkender Temperatur und steigendem Confinement immer weiter von der Bulkkurve abspalten, steigt T^* mit sinkendem Röhrendurchmesser bzw. Filmdicke kontinuierlich an (siehe Inset von Abb.5.7). Wir erkennen zudem, daß bei zweidimensionaler Beschränkung in Zylindergeometrie die Effekte deutlich stärker sind, da der Einfluß der Wände größer ist. Allerdings zeigt die Auftragung der Kurven für zwei verschiedene Definitionen von T^* auch, wie abhängig das Verhalten von der expliziten Wahl von $\hat{\tau}$ ist. Während die Kurve für

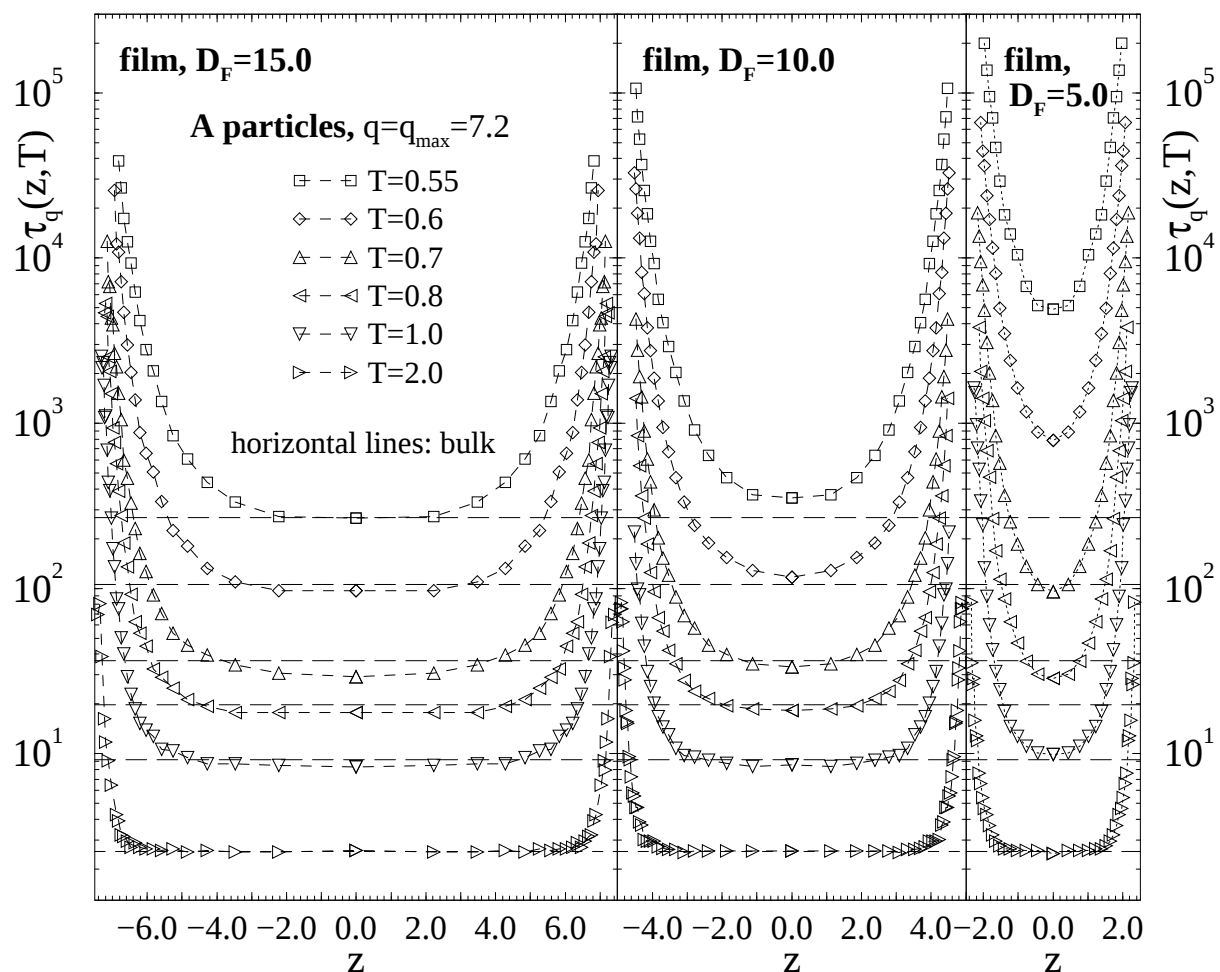


Abbildung 5.8: Ortsabhängigkeit der lokal definierten Relaxationszeiten $\tau_q(z, T)$ in Filmen mit $D_F = 15.0, 10.0$ und 5.0 (von links nach rechts) für Temperaturen $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6$ und 0.55 . Waagrechte Linien = Bulkwerte.

die Röhren mit $\rho_T = 3.0$ in der Hauptfigur deutlich oberhalb derer für den Film mit $D_F = 5.0$ liegt, schneiden sich die Vogel-Fulcher-Fits bei niedrigeren Temperaturen. Daher ist T^* für den Film bei großer Wahl von $\hat{\tau}$ sogar größer als für die Röhre. Dies ist für das vorliegende System jedoch nicht zu erwarten; vielmehr wird sich die Krümmung der Kurve für den Film bei niedrigeren Temperaturen verringern, so daß sich die Kurven vermutlich niemals schneiden. Wählt man $\hat{\tau}$ kleiner, so daß T^* oberhalb des Schnittpunkts der Extrapolation liegt, gilt dagegen wieder $T^*(\rho^T = 3.0) > T^*(D^F = 5.0)$.

Nach der Diskussion der über das System integrierten Größen kommen wir nun zum zentralen Punkt in der Analyse der Dynamik, der Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten, die vom Zentrum beginnend mit wachsendem $|z|$ und somit Annäherung an die Wand extrem ansteigen. Die lokal aufgelösten Streufunktionen sind analog zu Gl.(4.11) definiert, die Relaxationszeiten werden wie üblich abgelesen, unabhängig davon, inwieweit eine Superposition der reskalierten Kurven vorliegt. Die so erhaltenen Daten haben wir für alle drei Filme, A-Teilchen und Temperaturen $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6$ und $T = 0.55$ in Abbildung 5.8 gegen die z -Koordinate aufgetragen, die Bulkwerte der Relaxationszeiten sind durch horizontale Linien angedeutet. Ein

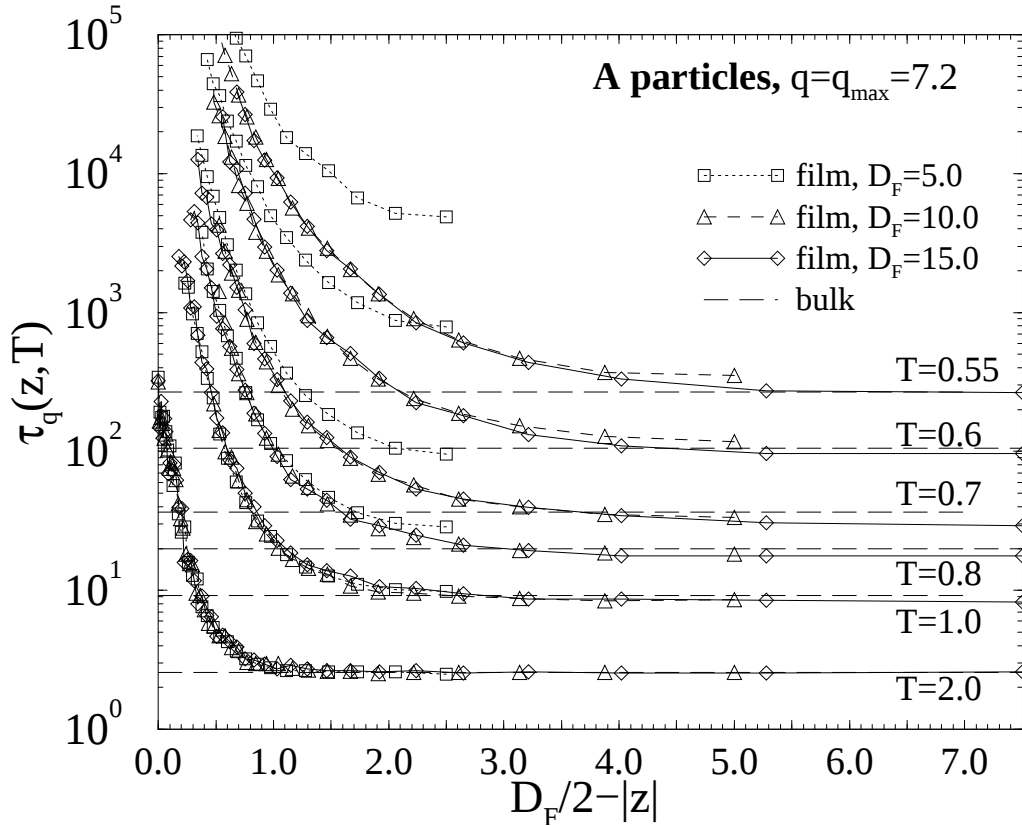


Abbildung 5.9: Ortsabhängigkeit der lokal definierten Relaxationszeiten als Funktion des Abstands von der Wand in Filmen mit $D_F = 15.0, 10.0$ und 5.0 für Temperaturen $T = 2.0, 1.0, 0.7, 0.6$ und 0.55 . Waagrechte Linien = Bulkwerte

qualitativ identisches Verhalten zeigt sich bei den B-Teilchen. Wir erkennen in den gezeigten „Relaxationszeit-Profilen“ qualitativ die extreme Verlangsamung mit Annäherung an die Wand, die mit sinkender Temperatur und Filmdicke immer größere Ausmaße annimmt.

Um die Systeme besser vergleichen zu können, tragen wir die Daten noch einmal in *einem* Plot gegen den Abstand von der Wand ($D_F/2 - |z|$) auf (Abb.5.9).

Für hohe Temperaturen zeigt sich in großem Abstand von der Wand das Relaxationsverhalten des Bulks. In Wandnähe steigen die Relaxationszeiten extrem an, wobei sie als Funktion des Abstandes zur Wand von der Filmdicke unabhängig sind. Erst mit sinkender Temperatur bilden sich Unterschiede zwischen den Systemen heraus. Für $T = 0.7$ und $T = 0.6$ scheinen die Kurven für die dickeren Filme sogar unter den Bulkwert abzufallen. Hierbei handelt es sich höchstwahrscheinlich nicht um Fehler im Rahmen der Statistik sondern physikalische Effekte, gestützt durch die Tatsache, daß wir für B-Teilchen ebenfalls kürzere Relaxationszeiten beobachten. Dies impliziert, daß die Dynamik im Zentrum des Films etwas *schneller* ist als im Bulk, obwohl die Wand die Teilchen extrem verlangsamt. Daß man dies trotzdem nicht als Hinweis darauf werten kann, daß die räumliche Beschränkung als solche, unabhängig von der Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit, zu einer Beschleunigung der Dynamik führt, beruht auf den Erfahrungen mit der Simulation in Röhren mit beweglichen Wänden (vgl. Kapitel 4.5). Auch dort war die Dynamik im Zentrum schneller. Aufgrund der extremen Abhängigkeit der Relaxationszeiten von der lokalen Dichte und den vorhandenen, wenn auch schwachen Dichteoszillationen in den

beschränkten Systemen, kann man diesen Effekt daher wohl einer veränderten lokalen Dichte zuschreiben. Zumindest aber kann man beide Effekte nicht voneinander trennen.

Die Orts- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in Wandnähe folgt dem gleichen Muster wie für die 2-dimensional beschränkten Systeme. Für die Röhrensysteme konnten die Relaxationszeiten mit einem empirischen exponentiellen Gesetz (4.14) beschrieben werden, wobei die Eindringtiefe als konstant und die Steigung Δ_q bei gegebenem Wellenvektor als unabhängig von der Temperatur angenommen werden konnten. Übersetzt in die Filmgeometrie setzen wir für die Fits daher

$$\tau_q(z) = f_q(T) \cdot \exp \left[\frac{\Delta_q}{z_p - |z|} \right] \quad (5.5)$$

an. Die einzige temperaturabhängige Größe sollte weiterhin die Amplitude $f_q(T)$ sein, die im Fall der Röhren aufgrund der unterschiedlichen Krümmung leicht vom Röhrenradius abhängig ist.

Auch im Fall der Filme erweist sich die Beschreibung mit Gl.(5.5) als sehr geeignet. In diesem Fall gelingt sie sogar noch besser, da nun die unterschiedliche Krümmung nicht mehr berücksichtigt werden muß, und so Δ_q unabhängig von der Filmdicke ist. Insbesondere für die Relaxationszeiten der A-Teilchen ist eine Separation von Orts- und Temperaturabhängigkeit gemäß Gl.(5.5) sehr gut möglich. Im unteren Teil von Abbildung 5.10 sind die mit der Amplitude $f_q(T)$ skalierten Daten direkt gegen die reduzierte z -Koordinate geplottet. Für A-Teilchen wurde die Eindringtiefe ρ_p aus den Simulationen von Röhren übernommen und auf $D_F/2 + 0.5$ gesetzt. Für B-Teilchen wurde ρ_p so angepaßt, daß sich alle Daten möglichst gut mit Gl. (5.5) beschreiben lassen ($\rho_p = D_F/2 + 1.1$). Mit sinkender Temperatur folgen die Daten, von der Wand ($[z_p - |z|]^{-1}$ groß) startend immer länger einer Masterkurve, bevor sie sich von dieser abspalten, damit im Zentrum des Films das Bulkverhalten realisiert wird. Die Masterkurve ist nun aber genau durch das mittlerweile wohl vertraute Exponentialgesetz der Form (5.5) gegeben. Wie bei den Röhren ist bemerkenswert, daß die Kurven für die intermediären Streufunktionen, bei denen die α -Relaxationszeit auf die Masterkurve fallen, eine Radius-Zeit-Temperatur-Superposition aufweisen, solche für Teilchen in der Nähe des Zentrums für die mittleren und hohen Temperaturen dagegen nicht (ohne Abbildung; qualitativer Effekt, siehe Abb.4.18 für die Röhre). Für jede Filmdicke existiert genau eine Temperatur, bei der die gesamte lokale Dynamik mit der Masterkurve beschrieben wird. Genau in der Nähe dieser Temperatur ist die Superposition am besten ausgeprägt. Unterhalb dieser Temperatur sind Teilchen massiv von der Anwesenheit *beider* Wände beeinflusst. In diesem Fall ist wie bei der dünnsten Röhre ($\rho_T = 3.0$) die Beschreibung von $\tau_q(z)$ mit Gl.(5.5) nur noch bedingt möglich, und man muß zumindest eine T -Abhängigkeit der Steigung Δ_q annehmen. In Abbildung 5.10 erkennen wir daher für $D_F = 10.0$ unterhalb von $T = 0.6$ (Dreiecke, Spitze unten) und für $D_F = 5.0$ bereits ab $T = 0.7$ (kleine gefüllte Rauten) erste Abweichungen. Für die dünnste Röhre ($D_F = 5.0$) macht eine Auftragung der Relaxationszeiten in diesem reduzierten Plot für noch tiefere Temperaturen keinen Sinn, da die Kurve dort deutlich von denen bei dickeren Filmen abweicht, wie schon bei der direkten Betrachtung von $\tau_q(z)$ bemerkt (vgl. Abb.5.9).

Die Datenpunkte für B-Teilchen liegen nicht ganz so überzeugend auf einer Masterkurve, aufgrund des größeren statistischen Fehlers passen sie jedoch durchaus ins Bild. Da die Verlangsamung nicht so stark ausgeprägt ist und die Zone, die von der Wand beeinflusst wird, deutlich kleiner ist, werden hier die Daten aber selbst bei tieferen Temperaturen noch einigermaßen von der Masterkurve beschrieben.

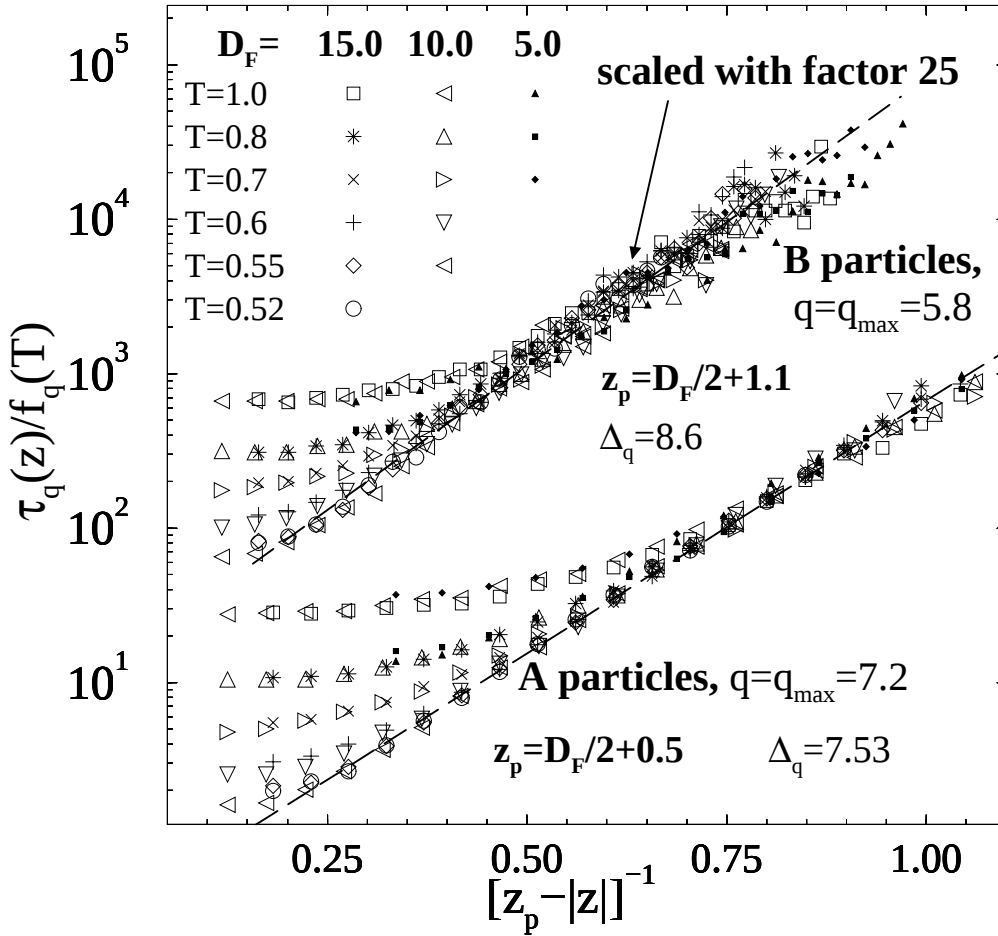


Abbildung 5.10: Superposition der mit $f_q(T)$ aus dem Fit mit Gl.(5.5) skalierten Daten für die lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ bei verschiedenen Filmen und Temperaturen gegen die reduzierte inverse z -Koordinate. Die eingezeichneten Fits für die Masterkurve (Geraden) entsprechen Gl.(5.5).

Die Kurven in Abbildung 5.10 wurden durch Skalierung der Relaxationszeiten mit den Amplituden $f_q(T)$ erzeugt, deren Temperaturabhängigkeit wir noch kurz betrachten wollen. Da die Beschreibung mit dem Potenzgesetz mit universellem Δ_q nur möglich war, solange die Teilchen nur eine Wand spüren und somit im Gültigkeitsbereich von Gl.(5.5) die Relaxationszeiten in allen Filmen den gleichen Verlauf hatten, sind diese Amplituden natürlich vom betrachteten System unabhängig. Deren Auftragung in Abbildung 5.6 zeigt hierbei in erster Näherung ein Arrheniusverhalten ($f_q(T) \propto \exp[E_A/(k_B T)]$), die gestrichelten Linien die entsprechenden Fits. Ein solches Temperaturverhalten ist charakteristisch für aktivierte Prozesse (mit Aktivierungsenergie E_A) zwischen Minima in der Potentiallandschaft des Systems. In der Nähe der Wand erfolgen effektive Bewegungen durch eben solche Hüpfprozesse (vgl. Abschnitt 6.3). Ein Übergang von einem eher fragilen Verhalten zu einem Arrheniusverhalten, welches charakteristisch für starke Glasbildner ist (vgl. Kapitel 1.1), wird auch in dielektrischen Messungen der Van-der-Waals-Flüssigkeit in Nanoporen [20] beobachtet. Dort wird ein recht scharfer Übergang von einem Vogel-Fulcher- in ein Arrheniusverhalten beobachtet. Die relevante Größe ist hierbei die Position des Maximums im dielektrischen Spektrum, welches mit der Relaxationszeit für das gesamte System verknüpft ist. Somit ist diese Größe natürlich nicht unmittelbar mit $f_q(T)$ vergleichbar, die ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Dynamik in der Nähe der Wand ist. Man könn-

te den Übergang im Experiment jedoch eventuell mit der Temperatur identifizieren, bei der das gesamte System von der Anwesenheit der Wand beeinflusst wird.

Zum Abschluß wollen wir uns noch einmal der q -Abhängigkeit der Steigung Δ_q zuwenden, die wir bei den Röhren bereits grob charakterisiert hatten. Den beobachteten Verlauf von Δ_q (Abb.5.11) können wir wie folgt deuten: Wir gehen davon aus, daß die Größe des Käfigs der Teilchen direkt an der Wand aufgrund der Unbeweglichkeit der Wandteilchen deutlich kleiner ist und eine Bewegung jenseits der Vibration weitestgehend verhindert. Dieser Effekt pflanzt sich ins Innere fort, wo die effektiven Käfige allmählich wieder größer und die Teilchen somit beweglicher werden, und er ist weitestgehend unabhängig von der Temperatur. Δ_q ist somit ein Maß dafür, wie schnell sich die Dynamik bei Entfernung von der Wand beschleunigt. Die q -Abhängigkeit reflektiert hierbei, auf welchen Längenskalen man Teilchenbewegungen betrachtet. Um die Bedeutung von Δ_q zu quantifizieren, schreiben wir die Fitfunktion (5.5) folgendermaßen um,

$$\tau_q(z) = f_q(T) \cdot \exp \left[\frac{\tilde{z}^{-1}}{\Delta_q^{-1}} \right], \quad (5.6)$$

mit $\tilde{z} = z_p - z$. Unter der Annahme der Gültigkeit von Gl.(5.6) in einem beliebig großen Bereich der Röhre entspricht nun Δ_q^{-1} gerade der inversen Längenskala, auf der die charakteristische Relaxationszeit $\tau_q(z)$ für den Zerfall von Dichtefluktuationen in Wandnähe auf einer Längenskala $2\pi/q$ um einen Faktor e ansteigt. Für große q -Werte und somit kleine Längenskalen passiert dies natürlich schnell, und wir erwarten im Grenzfall großer q , daß $\Delta_q^{-1} \xrightarrow{q \rightarrow \infty} 0$. Für kleine q und somit größere Längenskalen ist der Effekt abgeschwächt. Die einfachste analytische Funktion, die diese Randbedingungen erfüllt, ist ein Potenzgesetz. Daher werden wir testen, ob die q -Abhängigkeit von Δ_q mittels

$$\Delta_q = \mathcal{C} \cdot q^\delta \quad \text{mit} \quad \delta > 0 \quad (5.7)$$

beschrieben werden kann.

Abbildung 5.11 zeigt die Daten für Δ_q in Film- und Röhrengeometrie in einem doppelt-logarithmischen Plot, in dem wir Potenzgesetze anhand eines linearen Verlaufs direkt identifizieren können. Insbesondere für die A-Teilchen in Filmen liegen alle Punkte sehr gut auf einer Geraden, die zudem eine einfache, gebrochen rationale Steigung ($1/3$) besitzt. Diese ist auch kompatibel mit den Röhrendaten. Dort haben wir weniger Datenpunkte aufgenommen, und die Übereinstimmung ist nicht ganz so überzeugend, was wir jedoch auf den störenden Einfluß der Krümmung der Röhre zurückführen können.

Für B-Teilchen (offene Symbole) ergibt sich im Rahmen der Fehlerbalken auch ein Potenzgesetz, jedoch mit einem größeren Exponenten ($\delta_B = 0.4 = 2/5$). Δ_q fällt in diesem Fall schneller ab.

Bei genauerer Analyse haben wir festgestellt, daß die Steigung Δ_q in Erweiterung des Ansatzes (5.5) doch eine leichte Temperaturabhängigkeit besitzt. Diese ist jedoch nur schwach ausgeprägt, insbesondere wenn man bedenkt, daß die Relaxationszeiten besonders für kleine q -Werte wegen des langsamen Zerfalls der Streufunktion nur für wenige z -Werte bestimmt werden können. In Abbildung 5.11 haben wir zur Verdeutlichung des Effekts die q -Abhängigkeit von Δ_q bei $T = 0.55$ aufgetragen. Da bei Filmen mit $D_F = 10.0$ bei dieser Temperatur bereits der Einfluß der gegenüberliegenden Wand die Dynamik beeinflusst (siehe Ende dieses Abschnitts), haben wir die Daten aus Simulationen dickere Filme ($D_F = 15.0$) verwendet (gefüllte Kreise). Auch hier erhält man ein Potenzgesetz, jedoch mit etwas kleinerem Exponenten (gestrichelte Linien = Fit mit $\delta = 0.31$). Im Rahmen der Fehler stimmt die Kurve für Δ_q aber dennoch mit der bei $T = 0.6$ und $D_F = 10.0$ überein.

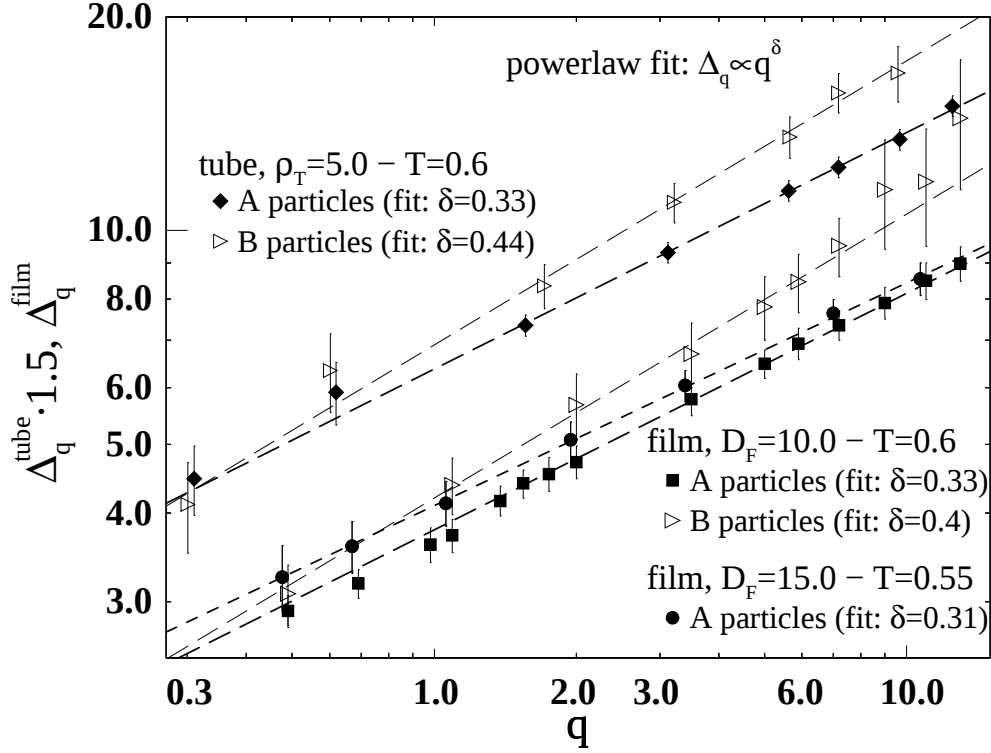


Abbildung 5.11: q -Abhängigkeit der Steigung Δ_q aus den Fits für die Relaxationszeiten τ_q gemäß Gl.(5.5) für Filme ($D_F = 10.0$) und Röhren ($\rho_T = 5.0$) für $T = 0.6$ für A- und B-Teilchen. Fits mit Potenzgesetzen sind jeweils gestrichelt eingezeichnet.

Wie bereits mehrfach erwähnt, handelt es sich bei der Beschreibung mit dem empirischen Fit entsprechend Gl.(5.5) um einen Ansatz für das Verhalten von Flüssigkeitsteilchen in der Nähe einer Wand, wobei sich dieser Bereich mit sinkender Temperatur ins Innere der Röhre ausbreitet. Zudem bricht diese Beschreibung weitestgehend zusammen, sobald die Teilchen den Einfluß beider Wände spüren.

Bei der Analyse der Dynamik von Röhren mit beweglicher Wand wurde eine ganz andere Beschreibung für die Ortsabhängigkeit der Relaxationszeiten vorgeschlagen, die dort im gesamten System recht zufriedenstellende Resultate liefert (Kapitel 4.5). Es handelt sich hierbei um eine Beschreibung des Logarithmus von $\tau_q(z)/\tau_\alpha^{\text{bulk}}$ durch ein exponentielles Gesetz der Form

$$\log \left[\frac{\tau_q(z, T)}{\tau_\alpha^{\text{bulk}}(T)} \right] = A(T) \cdot \exp \left[-\frac{D/2 - z}{\xi_0(T)} \right]. \quad (5.8)$$

Der Ansatz ist dadurch motiviert, daß man eine charakteristische Längenskala für den Einfluß der Wand auf die Dynamik in größerer Entfernung möglichst direkt ablesen will, am einfachsten aus einem exponentiellen Zerfallsgesetz wie in Gl.(5.8). Unter der Nebenbedingung, daß für große Entfernungen von der Wand natürlich $\tau_q(z) \rightarrow \tau_\alpha^{\text{bulk}}$ gelten muß, kommt für ein Exponentialgesetz daher zunächst die Differenz zum Bulkwert in Frage. Da diese jedoch deutlich stärker als exponentiell anwächst, ist Gl.(5.8) ein naheliegender alternativer Ansatz, der sich für den Moment jedoch nicht theoretisch begründen läßt.

Betrachtet man sich die Simulationsergebnisse für $\log [\tau_q(z)/\tau_\alpha^{\text{bulk}}]$ (Abb. 5.12a), so erkennt man für $T = 2.0$ im logarithmischen Plot einen linearen Verlauf, für den dicksten Film ($D_F = 15.0$,

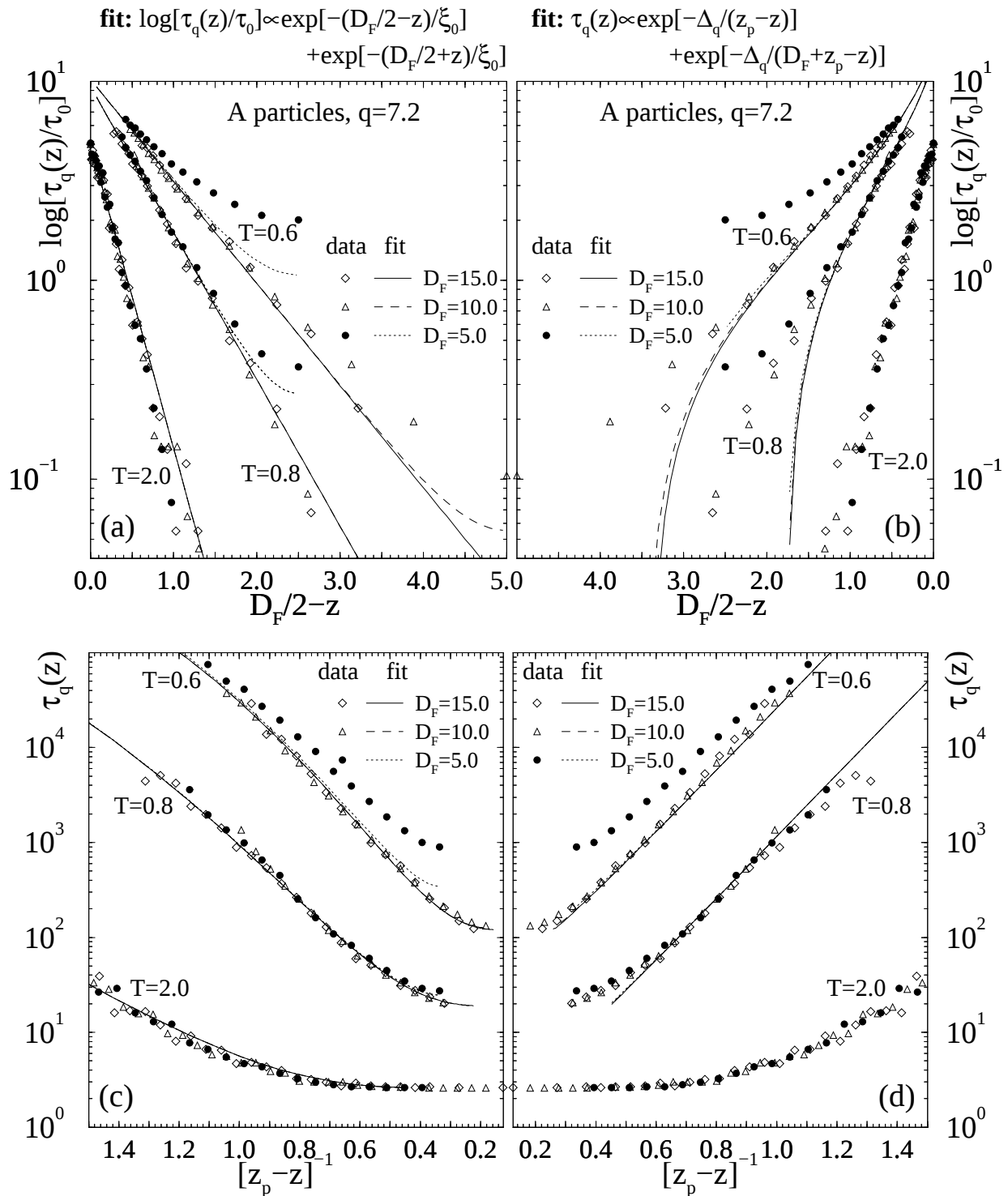


Abbildung 5.12: Ortsaufgelöste Relaxationszeiten $\tau_q(z, T)$ für Filme unterschiedlicher Dicke bei $T = 2.0, 0.8$ und 0.6 . Unterschiedliche Auftragung zur Verdeutlichung der Fitfunktionen (5.8) ((a) und (b)) bzw. (5.5) ((c) und (d)). Eingezeichnete Fits für die verschiedenen Dicken entsprechend Gl.(5.9) ((a) und (c)) bzw. Gl.(5.10) ((b) und (d)).

Rauten) auch für die tieferen Temperaturen. Die kleiner werdende Steigung mit sinkender Temperatur deutet auf eine wachsende Längenskala $\xi(T)$ hin, deren Eigenschaften wir ebenfalls an

späterer Stelle untersucht werden (Kapitel 6.6). Bei den dünneren Filmen tritt das selbe Problem auf wie bei der Beschreibung durch das empirische Gesetz (5.5): Sobald die Teilchen gleichzeitig den Einfluß beider Wände spüren, ist eine Beschreibung mit Gl.(5.8) nicht mehr möglich.

Unter der Annahme, daß es sich bei der Verlangsamung der Dynamik durch die Anwesenheit von zwei Wänden um einen additiven Effekt handelt, sollte man jedoch in der Lage sein, mit einem erweiterten Ansatz der Form

$$\log \left[\frac{\tau_q(z, T)}{\tau_\alpha^{\text{bulk}}(T)} \right] = A(T) \cdot \left(\exp \left[-\frac{D_F/2 - z}{\xi(T)} \right] + \exp \left[-\frac{D_F/2 + z}{\xi(T)} \right] \right) \quad (5.9)$$

die Relaxationszeiten auch für dünne Filme und tiefe Temperaturen zu beschreiben.

Aus den eingezeichneten Fits in Abbildung 5.12a für unterschiedliche Filmdicken wird schnell deutlich, daß solche Fits zwar für große Abstände eine Krümmung „in die richtige Richtung“ aufweisen, jedoch keinesfalls die erforderlichen Korrekturen liefern, um die Daten für $D_F = 5.0$ bei $T = 0.8$ und die für $D_F = 5.0$ und $D_F = 10.0$ bei $T = 0.6$ beschreiben zu können. Wir müssen also feststellen, daß der Einfluß einer zweiten Wand zu extrem nichtlinearen Effekten führt, die strukturelle Relaxation ist deutlich langsamer als dies aufgrund des Einfluß von nur einer Wand zu erwarten war.

Zum Schluß wollen wir noch einmal die beiden von uns betrachteten Fits für $\tau_q(z)$ miteinander vergleichen und deren Vor- und Nachteile aufzeigen. Hierzu haben wir die Daten in der für den jeweiligen Fit geeigneten Auftragung in Abbildung 5.12 eingezeichnet (oben: Auftragung von $\log [\tau_q(z)/\tau_\alpha^{\text{bulk}}]$ zur Veranschaulichung der funktionalen Form (5.8) bzw.(5.9); unten: $\tau_q(z)$ gegen $z_p - z$ gemäß Gl.(5.5) bzw. (5.10)).

Der große Vorteil des exponentiellen Ansatzes ist darin begründet, daß er sehr einfach ist und die Daten bei ausreichend dicken Filmen für alle Temperaturen über einen großen Wertebereich von z gut beschreibt. Zudem enthält er direkt eine dynamische Längenskala. Die leichten Abweichungen von einem linearen Verlauf in Abbildung 5.12a fallen kaum ins Gewicht, so daß als einzige Einschränkung die fehlende Additivität des Einflusses von zwei Wänden verbleibt.

Die Motivation für den zweiten Fit (Gl.(5.5)) lag in der Zielsetzung begründet, die Orts- und Zeitabhängigkeit der Relaxationszeiten voneinander zu separieren. Für Teilchen in der Nähe der Wand erhalten wir so die Faktorisierung $\tau_q(z, T) = f_q(T) \cdot g(z)$. Der Bereich, in dem die Daten auf diese Art und Weise beschrieben werden können, wächst mit sinkender Temperatur kontinuierlich an. Sobald er den gesamten Film durchzieht, bricht die Beschreibung aber unterhalb einer bestimmten Temperatur zusammen. Auch hier kann man versuchen, mit einem linearen Ansatz für den Einfluß von der gegenüberliegenden Wand, die Beschreibung auch für tiefe Temperaturen zu ermöglichen. Ein geeigneter Ansatz wäre in diesem Fall über

$$\tau_q(z) = f_q(T) \cdot \left(\exp \left[\frac{\Delta_q}{z_p - z} \right] + \exp \left[\frac{\Delta_q}{D_F + z_p - z} \right] \right) \quad (5.10)$$

gegeben. Aus den Abbildungen 5.12b bzw. 5.12d wird jedoch sofort deutlich, daß diese Erweiterung bei den betrachteten Temperaturen fast keinen Einfluß auf den Kurvenverlauf hat.

Um die Qualität der beiden Fits in den interessanten z -Bereichen direkt miteinander zu vergleichen, ist es hilfreich, sich auch den Fit für $\log [\tau_q(z)/\tau_\alpha^{\text{bulk}}]$ in einer Auftragung gegen $(z_p - z)^{-1}$ zu betrachten (Abb.5.12c). Hierbei fällt auf, daß dieser Fit sogar in der Nähe der Wand etwas besser zu sein scheint als der mit dem empirischen Gesetz (4.14). Für letzteres verbleibt jedoch der Vorteil der Faktorisierung und die interessante Abhängigkeit der Steigung Δ_q vom Wellenvektor

in der Streufunktion. Inwieweit die Längenskala $\xi(T)$ vom verwendeten Wellenvektor abhängt, wird in den Kapiteln 6.4.2 und 6.6 untersucht werden, ebenso deren Temperaturabhängigkeit. Es bleibt noch einmal zu betonen, daß eine zufriedenstellende Beschreibung der Beeinflussung der Dynamik in Form der strukturellen Relaxationszeiten im allgemeinen Fall unterschiedlicher Geometrien und Systemgrößen in Anwesenheit rauher Wände sich als extrem schwierig herausstellt. Insbesondere die Charakterisierung der experimentell zugänglichen Größen, die in der Regel über das gesamte System gemittelt sind (Ausnahme, z.B. [120]), ist aufgrund der starken lokalen Heterogenität in der Dynamik kaum in sinnvollem Maße möglich. Da sich die bloße Anwesenheit einer rauhen Wand, unabhängig vom Grad des Confinements, als entscheidende Ursache für die beobachteten Änderungen im Vergleich zum Bulk herausgestellt hat, werden wir diesen Punkt noch einmal genauer untersuchen. Zu diesem Zweck werden wir im folgenden Kapitel das Relaxationsverhalten an Grenzflächen zwischen flüssiger und amorpher eingefrorener Phase detailliert analysieren.

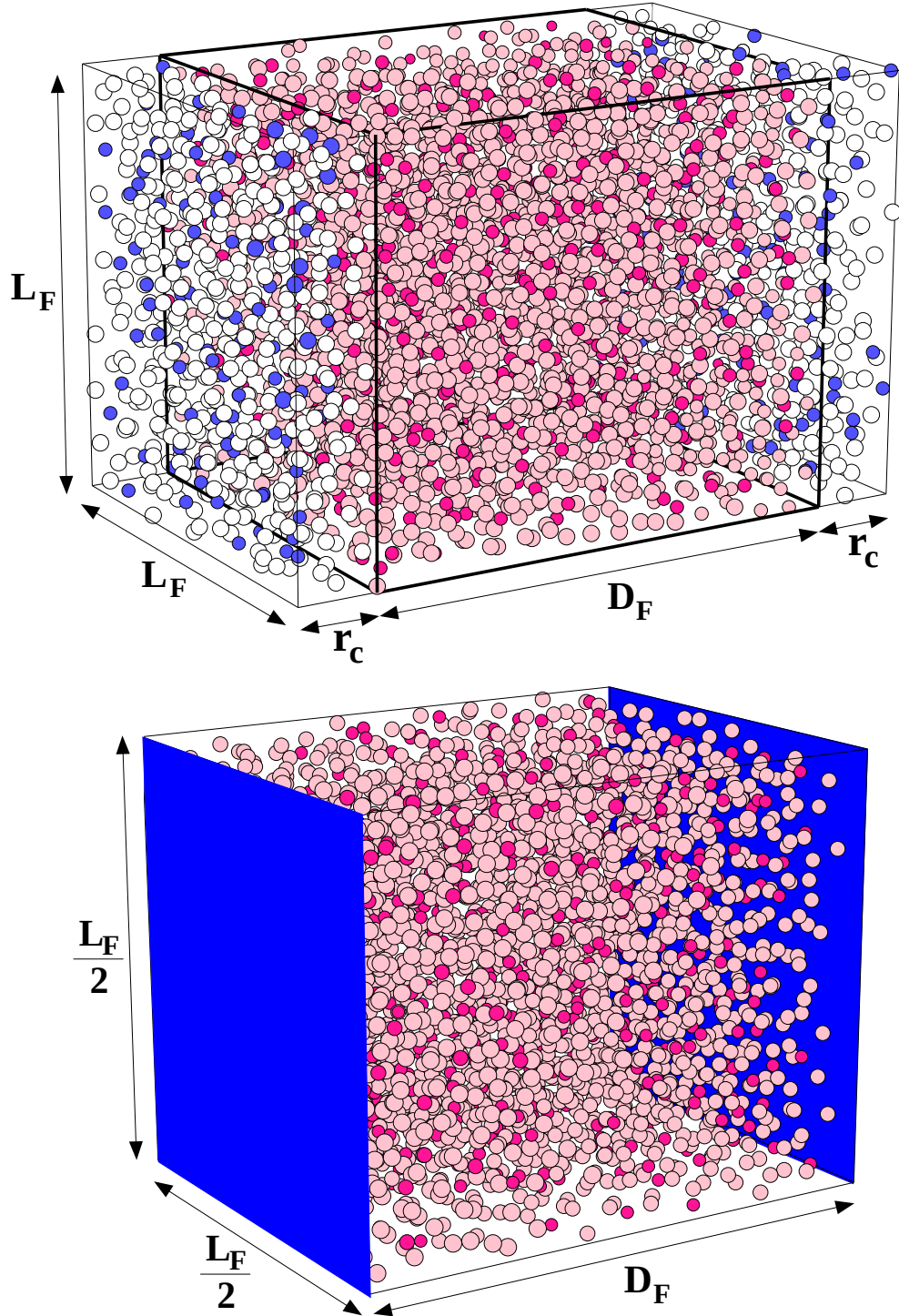


Abbildung 6.0: Äquilibrierte Konfigurationen eines LJ-Flüssigkeitsfilms zwischen rauhen Wänden ($D_F = 15.0$, $L_F = 12.88$, oben) bzw. glatten Wänden ($D_F = 16.3$, $L_F = 25.76$, unten) bei $T = 0.6$. Im unteren Bild ist nur ein Viertel der Gesamtkonfiguration gezeigt.

Kapitel 6

Dynamik und kooperative Längenskalen in der Nähe von glatten und rauen Oberflächen

Nachdem eines der zentralen Resultate der Untersuchung von unterkühlten Flüssigkeiten in Filmen mit *rauen* amorphen Wänden die Verlangsamung der Dynamik in der Nähe der Wand war, bei der genauen Analyse jedoch der Einfluß der gegenüberliegenden Wand störend war, wollen wir uns in einer weiteren Simulation auf „reine“ Grenzflächen zwischen amorpher eingefrorener und amorpher flüssiger Phase konzentrieren. Die untersuchten Filme sollten hierbei eine solch große Ausdehnung besitzen, daß die Dynamik im Zentrum bulkartig ist, d.h. die Teilchen werden dort nicht mehr von der Anwesenheit der Wand beeinflusst. Um die Äquilibration der Filme zu garantieren, modifizieren wir die Methode zur Erzeugung der Konfigurationen leicht. In Analogie zu den Resultaten in den Kapiteln 4 und 5 werden wir insbesondere die kontinuierliche Verlangsamung der Dynamik bei Annäherung an der Wand analysieren. Neben der Identifizierung dynamischer Längenskalen aus der Ortsabhängigkeit der Dynamik wollen wir zusätzlich versuchen, den Mechanismus der Teilchenbewegungen in der Nähe der Grenzfläche zu charakterisieren. Da es um die Dynamik als Funktion des Abstands zur Wand geht, wählen wir, anders als bei der Analyse der dünnen Filme, den Koordinatenursprung ($z = 0$) an der Grenzfläche und nicht im Zentrum des Films.

All diese Untersuchungen sollen gleichzeitig an einem System mit *glatten* Wänden erfolgen, bei dem wir im wesentlichen eine Umkehrung des Effekts, d.h. eine Beschleunigung mit Annäherung an die Wand, beobachten. Bei der Realisierung treten hierbei wieder die bereits in Kapitel 3 besprochenen Probleme des Layerings und Separation von A- und B-Teilchen, verknüpft mit dem Einsetzen der Kristallisation, auf. Bei relativ dicken Filmen sind die Effekte jedoch deutlich weniger dramatisch als bei den dünnen Röhren in Kapitel 3, so daß Simulationen im Gleichgewicht auch unterhalb von $T = 0.6$ noch möglich sind. Dennoch haben die starken Dichteoszillationen in der Nähe der Wand auch einen starken Einfluß auf die Dynamik, wodurch der „primäre“ Effekt der Beschleunigung allein aufgrund der Anwesenheit der Wand stark beeinflusst wird. Durch die Einführung eines Vielteilchenpotentials, welches das Auftreten von Dichtefluktuationen im System unterdrückt, erhalten wir jedoch Resultate, bei denen dieser „sekundäre“ (Dichte-)Effekt nur noch eine untergeordnete Rolle spielt.

6.1 Realisierung von rauen Oberflächen

Wie bereits mehrfach erwähnt ist die Zielsetzung bei der Simulation von rauen Oberflächen die Realisierung eines Systems, bei dem die Struktur der Flüssigkeit sich von derjenigen im Bulk möglichst wenig unterscheidet, um so rein dynamische Effekte zu studieren. Bei den bisherigen Simulationen wurde als begrenzende Wand eine amorphe Konfiguration derselben Flüssigkeit gewählt, die man durch Einfrieren der Teilchenpositionen einer äquilibrierten Flüssigkeit bei einer festen Temperatur ($T_W = 0.8$) erhalten hat. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Flüssigkeitsstruktur ist die so gewählte Wand strenggenommen nur für Simulationen bei derselben Temperatur geeignet, bei der die Struktur von Flüssigkeit und Wand identisch sind. Für $T \neq T_W$ entstehen natürlich gewisse Diskrepanzen, wenn auch die resultierenden strukturellen Unterschiede zwischen Bulk und Film wie gezeigt (vgl. Kapitel 4.1 bzw. 5.1) vernachlässigbar sind.

Ein größeres Problem hat die Frage nach der Äquilibration des Flüssigkeitsfilms hervorgerufen. Aufgrund der immens großen Relaxationszeiten in der Nähe der Wände, ist es natürlich nicht möglich, das System über einen Zeitraum zu äquilibrieren, in dem alle Korrelationsfunktionen zerfallen. Die Abwesenheit von Alterungseffekten (Abschnitt 4.3.5) deutet jedoch stark darauf hin, daß die Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht vernachlässigbar sind. In jedem Fall ist jedoch festzuhalten, daß die Äquilibrationszeiten im Vergleich mit dem Bulk enorm ansteigen, was die Simulation deutlich verlangsamt.

Durch eine leichte Modifikation in der Simulation können jedoch beide Probleme (strukturelle Änderung und Äquilibration) gleichzeitig eliminiert werden. Statt *einer* Wand mit „Temperatur“ T_W betrachten wir nun bei jeder Temperatur die Grenzfläche der Flüssigkeit zwischen flüssiger und amorpher, eingefrorener Phase bei derselben Temperatur (d.h. $T \equiv T_W$). Hierzu äquilibrieren wir bei verschiedenen Temperaturen ein Bulksystem, identifizieren dann die entsprechenden Wandteilchen und starten sofort die mikrokanonischen Produktionsläufe. Durch Addition eines zusätzlichen harten Wandpotentials $U_\infty(z)$ bei $z = 0$ und $z = D_F$ ist gewährleistet, daß sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ohne daß wir nachäquilibrieren müssen (siehe Kapitel 2.2.4). Daher entsprechen die Äquilibrationszeiten denen im Bulk, und wir sind auch bei tieferen Temperaturen noch in der Lage, Simulationen durchzuführen.

In den folgenden Abschnitten wollen wir zunächst noch einmal den prinzipiellen Unterschied zwischen Wänden mit und ohne zusätzlichem harten Potential verdeutlichen. Bei Röhren und Filmen haben wir die Oszillationen in den Dichteprofilen damit erklärt, daß die Flüssigkeitsteilchen in der Lage sind, in die Wand einzudringen. Dadurch wird die mittlere Dichte im Röhrenvolumen verringert, und Dichteoszillationen pflanzen sich ins Innere fort (Kapitel 4.1). Addiert man zur Wechselwirkung zwischen Wand und Flüssigkeit ein hartes Wandpotential, das gerade dieses Eindringen verhindert, so befindet sich das System direkt beim Einfrieren der Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Kapitel 2.2.4). Dies gilt streng genommen nur für Systeme mit ausreichend großer Ausdehnung in der Filmebene oder bei thermodynamischer Mittelung über eine große Anzahl unabhängiger Wände. An dieser Stelle wollen wir diesen Effekt noch einmal mit zusätzlichen Simulationen illustrieren und insbesondere verdeutlichen, daß es bei Abwesenheit eines solchen zusätzlichen Potentials in jedem Fall zur Ausbildung von Dichteoszillationen kommt. Hierzu haben wir ein Bulksystem bei $T = 0.7$ äquilibriert und erzeugen hieraus eine Serie von Startkonfigurationen für Simulationen in Sandwichgeometrie, indem wir den Koordinatenursprung der periodischen Box entlang der z -Achse äquidistant verschieben und jeweils diese Box mit der Flüssigkeit identifizieren. Die in z -Richtung angrenzenden gespiegel-

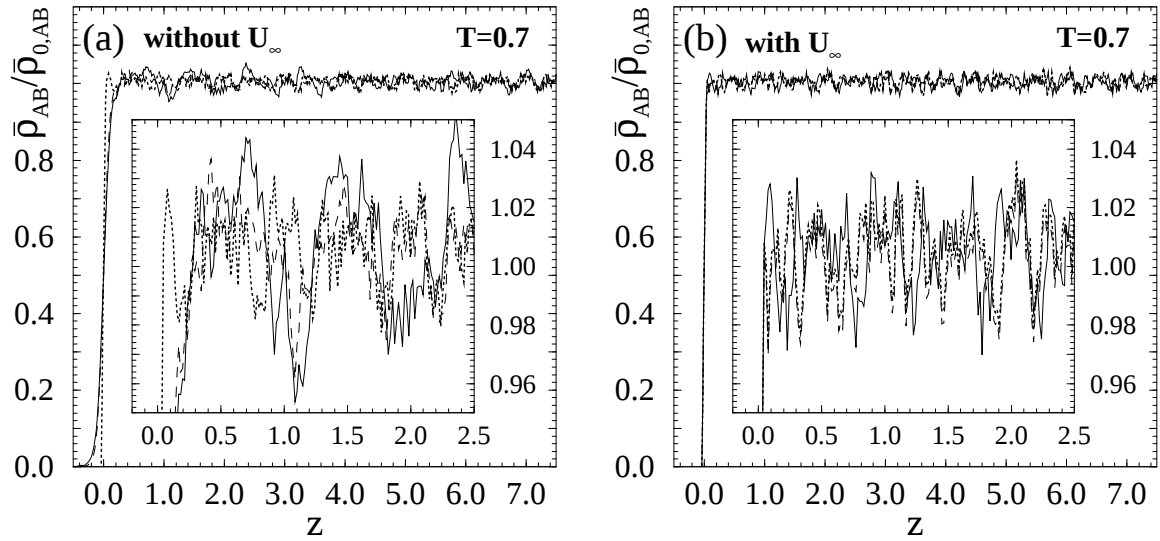


Abbildung 6.1: Dichteprofile für alle Teilchen in Filmen der Dicke $D_F = 15.0$ bei $T = 0.7$, gemittelt über 75 unabhängige Konfigurationen, nach $t = 0$ (gepunktet), $t = 100$ (gestrichelt) und $t = 10000$ (durchgezogen) (a) für reine Teilchenwechselwirkung bzw. (b) zusätzlich hartes Wandpotential U_∞ . Inset: Vergrößerung für den Bereich in Wandnähe.

ten Boxen bilden die Wand für das jeweilige System (vgl. Kapitel 2.2.4). Bei einer Filmdicke von $D_F = 15.0$ haben wir je 30 solcher Startkonfigurationen erzeugt. Für jede dieser Konfiguration wird nun ein kurzer mikrokanonischer Lauf gestartet und die zeitliche Entwicklung des Ensemblemittels für die Dichteprofile untersucht.

In Filmgeometrie berechnen wir das Dichteprofil $\bar{\rho}_\alpha(z)$ als Funktion des Abstands von der Wand in einem Film mit Grundfläche L_F^2 über

$$\bar{\rho}_\alpha(z) = \frac{1}{L_F^2} \cdot \left\langle \int_{\text{Film}} dV' \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(z' - z_i) \right\rangle \quad \text{mit } \alpha \in \{A, B, AB\}. \quad (6.1)$$

Da die Bulkflüssigkeit homogen ist, ist das Dichteprofil, für $t = 0$ per Konstruktion eine konstante Funktion für $0 \leq z \leq D_F$ (gepunktete Kurve in Abb.6.1a/b) mit scharfer Kante bei $z = 0$ bzw. $z = D_F$. Die auftretenden Schwankungen sind auf statistisches Rauschen zurückzuführen. Ohne zusätzliches Wandpotential beginnen die Teilchen schnell, leicht in die Wand einzudringen, die Kante verwischt. Zusätzlich läßt sich erkennen, daß sich bereits nach $t = 100$ (gestrichelte Kurve in Abb.6.1a) leichte Dichteoszillationen in Wandnähe ausbilden, deren Amplitude bis $t = 10000$ noch leicht ansteigt (durchgezogene Kurve). Allerdings ist dieser Effekt trotz Mittelung über 75 Systeme mit je 3000 Teilchen aufgrund der schlechten Statistik nur schwach zu erkennen.

Der Unterschied zu den Simulationen bei Addition des harten Wandpotentials ist jedoch offensichtlich. In diesem Fall sind zwischen $t = 0$ und $t = 1000$ keinerlei Veränderungen im Dichteprofil auszumachen (Abb.6.1b). Wir können also festhalten, daß allein aufgrund des Eindringens von Teilchen in die Wand dem Dichteprofil eine Struktur aufgeprägt wird. Im Fall der Simulationen der Röhren und Filme kommt als zusätzlicher Einfluß noch hinzu, daß die Wand eine Struktur besitzt, die der Temperatur $T_W = 0.8$ entspricht, und die für $T \neq T_W$ nicht perfekt kompatibel mit der Struktur in der Flüssigkeit im Bulk ist.

Abschließend wollen wir uns noch die Dichteprofile für die Systeme, bei denen wir die Dynamik an Grenzflächen untersucht haben, einmal *ohne* und einmal *mit* hartem Wandpotential

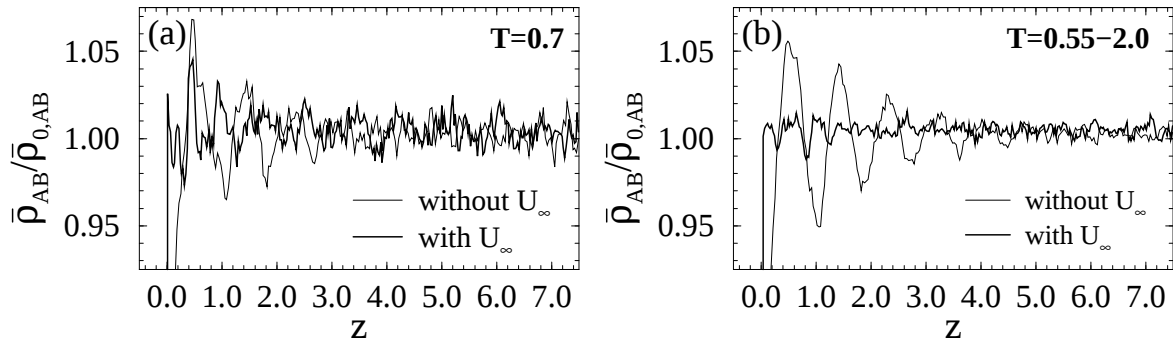


Abbildung 6.2: Dichteprofile für 16 unabhängige Konfigurationen in Sandwichgeometrie ($D_F = 15.0$), gemittelt über die gesamte Simulationsdauer, ohne (dünn) und mit (fett) zusätzlichem harten Wandpotential U_∞ : (a) für $T=0.7$ und (b) gemittelt über alle Temperaturen $T=0.55 - 2.0$ in Filmen der Dicke $D_F = 15.0$.

$U_\infty(z)$, ansehen. Bei $T = 0.7$ kann man im letzteren Fall nicht eindeutig entscheiden, ob leichte Dichteoszillationen vorliegen oder ob es sich um natürliche Schwankungen handelt (Abb.6.2a). Aufgrund der vorherigen Betrachtungen können wir jedoch sagen, daß sie verschwinden sollten, sobald über eine größere Anzahl unabhängiger Wandkonfigurationen (hier 16) gemittelt wird. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen den beiden Varianten, sobald man die Dichteprofile über alle Temperaturen, und somit über eine größere Anzahl an Konfigurationen mittelt. Obgleich eine so definierte Variable (bei unterschiedlichem T) keine direkte physikalische Relevanz hat, so verdeutlicht sie doch noch einmal den angesprochenen Effekt (Abb.6.2b). Wir erkennen ausgeprägte Oszillationen bei reiner Teilchenwechselwirkung, dagegen ein konstantes Profil bei Addition von U_∞ .

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich die mit der verwendeten Methode erzeugten Startkonfigurationen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, und insbesondere alle statischen Eigenschaften des Films bei ausreichender thermodynamischer Mittelung identisch mit denen im Bulk sind.

6.2 Realisierung von glatten Oberflächen

Bei der Simulation von Flüssigkeiten zwischen glatten Wänden besteht das Hauptproblem in dem Bestreben der Flüssigkeit, sich schichtweise an der Oberfläche anzulagern. Diese grundlegende Tendenz ist unabhängig sowohl von der verwendeten Potentialart (repulsiv oder attraktiv) als auch von der Potentialstärke. An dieser Stelle wollen wir den Fall von rein repulsiven Wänden betrachten, wobei die Wand einem Kontinuum von weichen Kugeln (mit r^{-12} -Potential wie im repulsiven Teil der LJ-Wechselwirkung) entspricht. Entsprechend Gl.(2.4) erhält man so einen abstoßenden Term $U_W \propto r^{-9}$. Die Wechselwirkungsparameter wurden für beide Teilchensorten in der Flüssigkeit identisch gewählt, um nicht das Anlagern einer Teilchensorte allein hierdurch zu favorisieren. Der Unterschied zu den Simulationen von Röhren mit glatten Wänden (Kapitel 3) besteht neben der fehlenden Krümmung im wesentlichen darin, daß auf den anziehenden Potentialterm verzichtet wurde. Die hieraus resultierenden Unterschiede werden unten besprochen werden.

Die Systemgröße wurde zunächst so gewählt, daß die Grundfläche des Films derjenigen in Si-

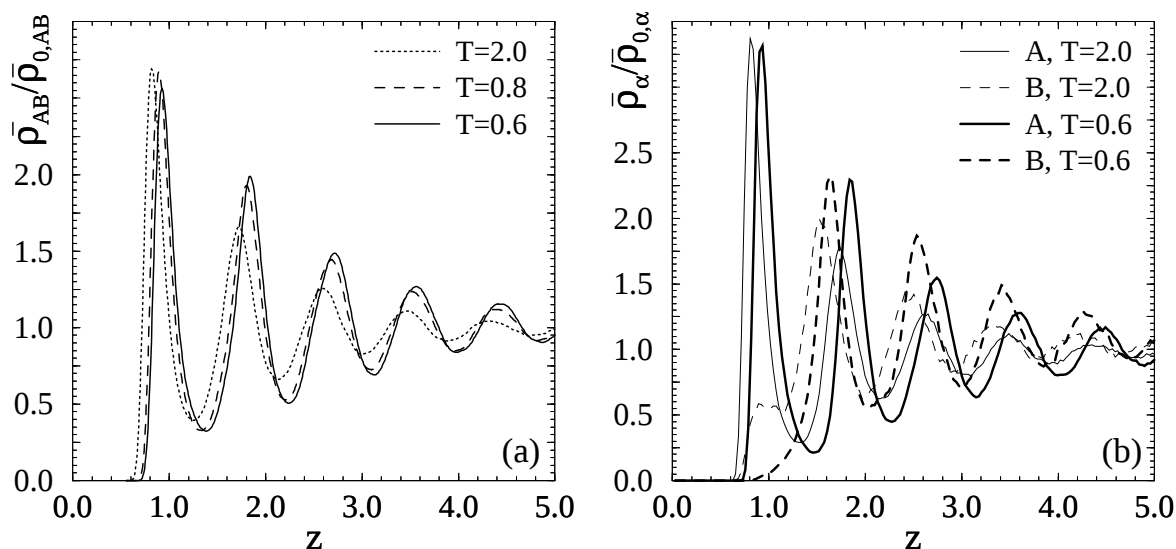


Abbildung 6.3: (a) Gesamtteilchendichte $\bar{\rho}_{AB}$ bzw. (b) partielle Teilchendichten $\bar{\rho}_A, \bar{\rho}_B$ für eine LJ-Flüssigkeit zwischen repulsiven Wänden im Abstand $D_F = 16.3$ bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Abstands von der Wand.

mulationen mit rauen Wänden entspricht. Um die gleiche mittlere Dichte in der Flüssigkeit zu realisieren, wurde ein etwas größerer Abstand zwischen den Wänden gewählt ($D_F = 16.3$), da sich die Teilchen aufgrund der starken Abstoßung nicht direkt an der Wand anlagern können. Die Breite des Bereichs, in dem das Dichteprofil der Flüssigkeit signifikant von Null verschieden ist, entspricht dagegen der Dicke der Filme mit rauen Wänden ($D_F = 15.0$).

Neben den herkömmlichen Simulationen implementieren wir eine Simulationemethode, bei der wir Dichtefluktuationen in der Flüssigkeit aktiv unterdrücken. Aus den in Kapitel 2.3 erläuterten Gründen wurde in diesem Fall die Grundfläche der Simulationsbox und somit die Teilchenzahl erhöht (Faktor 4). Obwohl die Resultate bei den Simulationen ohne Unterdrückung der Dichtefluktuationen nicht von Finite-Size-Effekten beeinflusst werden, und die statischen und dynamischen Eigenschaften daher nicht von der Grundfläche der Simulationsbox abhängen, haben wir auch diese Simulationen mit der veränderten Systemgröße (12000 statt 3000 Teilchen) durchgeführt.

6.2.1 Filme mit rein repulsiven Wänden

Bei der Betrachtung der Eigenschaften von Flüssigkeiten zwischen rauen Wänden wollen wir aufgrund der Erfahrungen in Kapitel 3 (Röhren mit glatten Wänden) mit dem Dichteprofil (6.1) beginnen. Die aus entsprechenden Simulationen erhaltenen Resultate sind in Abbildung 6.3a für verschiedene Temperaturen dargestellt, wobei die Kurven auf die mittlere Teilchendichte im Bulk ($\bar{\rho}_{0,AB} = 1.205$) normiert wurden.

Im Gegensatz zu Systemen mit rauen Wänden kommt es hier zur Ausbildung von extremen Dichteoszillationen, die von der Wand startend zum Zentrum hin gedämpft werden. Dieses Verhalten ist aus vielen Simulationen von einfachen Flüssigkeiten und Polymeren zwischen glatten Wänden bekannt [50, 66, 70, 75, 78]. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich der erste Peak etwas ins Zentrum des Films. Hierdurch wird das effektiv von der Flüssigkeit ausgefüllte Volumen kleiner und die mittlere Dichte im Zentrum steigt leicht an (von $\bar{\rho}_{AB}(z \rightarrow \infty) = 0.986$ für $T = 2.0$

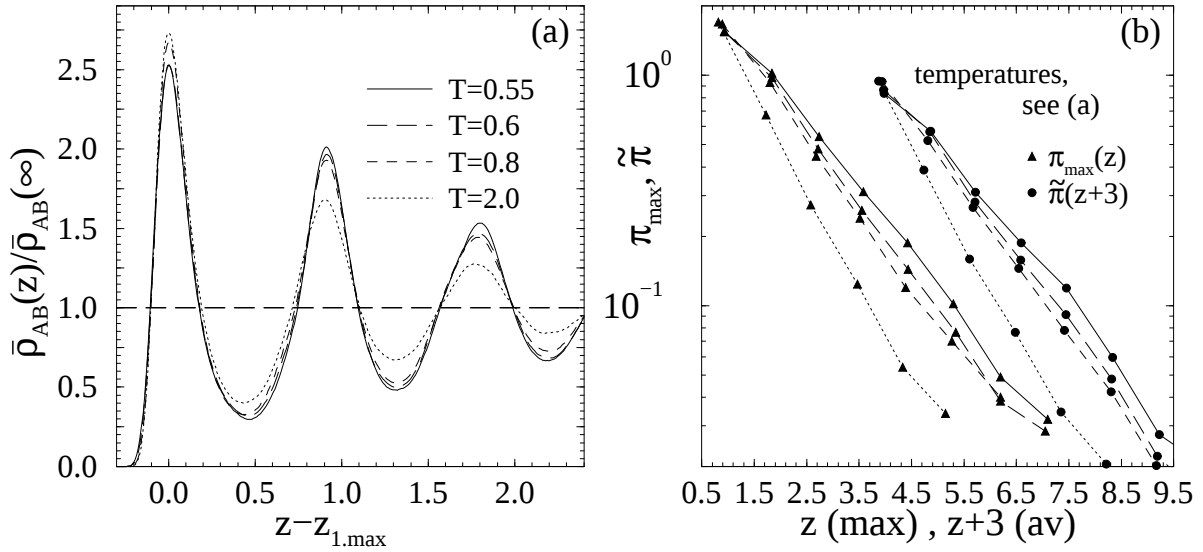


Abbildung 6.4: (a) Vergleich der ersten Peaks der Dichteprofile für eine LJ-Flüssigkeit zwischen glatten Wänden durch Auftragung des mit der mittleren Dichte in großem Abstand von der Wand normierten Dichteprofiles als Funktion des Abstands vom ersten Maximums. (b) Ortsabhängigkeit der Peakhöhe $\pi_{\max}$ und der mittleren Dichte $\tilde{\pi}$ im Peakmaximum (um 3 auf der z -Achse verschoben) für die Kurven in (a).

auf $\bar{\rho}_{AB}(z \rightarrow \infty) = 1.01$ bei $T = 0.55$). Den Wert für die mittlere Dichte im Zentrum erhalten wir aus der Extrapolation der Kurven zu $z \rightarrow \infty$.

Um die Dichteoszillationen noch besser miteinander vergleichen zu können, tragen wir in Abbildung 6.4a die Dichteprofile, normiert mit der mittleren Dichte im Zentrum, gegen die Differenz von der Position des ersten Peaks ($z - z_{1,max}$) auf. Wir erkennen nun deutlich, daß der erste Peak bis auf eine leichte Abschwächung der Amplitude nahezu temperaturunabhängig ist. Die folgenden Peaks befinden sich für alle Temperaturen nahezu im gleichen Abstand zum ersten. Die Differenz zwischen der Position des Maximums für $T = 2.0$ und $T = 0.55$ beträgt nur 0.03 und somit etwa 5% der Peakbreite. Man erkennt zudem die langsamere Reduzierung der Peakhöhe mit sinkender Temperatur.

Wenn wir die jeweiligen Peakhöhen ablesen, so lassen sich die erhaltenen Daten mit einem exponentiellen Gesetz gemäß

$$\pi_{\max}(z_i) - \bar{\rho}_{AB}(\infty) = A \cdot \exp \left[-\frac{z_i}{\xi_\rho} \right] \quad (6.2)$$

beschreiben. In der halblogarithmischen Auftragung in Abbildung 6.4b entspricht dies einem linearen Verlauf. Statt der Peakhöhe kann man auch die mittlere Dichte π_α in jedem Peak betrachten. Hierbei stellt sich jedoch heraus, daß die mittlere Dichte für alle Peaks nahezu identisch ist, wenn man sie durch die lokalen Minima voneinander abgrenzt, da sich die erhöhte Dichte in Bereichen mit $\bar{\rho}_{AB}/\bar{\rho}_{AB}(\infty) > 1.0$ und die verminderte Dichte in den anderen Bereichen ausgleichen. Betrachtet man jedoch nur die Bereiche *erhöhter* Dichte und berechnet dort die mittlere Dichte $\tilde{\pi}$, so steigt diese Größe mit Annäherung an die Wand deutlich an. Im Vergleich zum Wert im Maximum eines Peaks hängt $\tilde{\pi}$ nicht so stark von der expliziten Form des Peaks ab und weist zudem eine bessere Statistik auf. Die auf der z -Achse verschobene Auftragung beider Größen in Abbildung 6.4b, zeigt, daß beide Methoden äquivalent sind. Beschreibt man die Da-

ten mit Gl.(6.2), so liefert der entsprechende Fit eine statische Korrelationslänge im System, die den Abfall der Dichteoszillationen charakterisiert. Das Anwachsen dieser Länge mit sinkender Temperatur ist nur schwach ausgeprägt (siehe auch Abschnitt 6.6 bzw. Abb.6.62).

Betrachtet man die partiellen Teilchendichten $\bar{\rho}_A$ bzw. $\bar{\rho}_B$ (Abb.6.3b), so erkennt man daß trotz identischen Wandpotentials für beide Teilchensorten A-Teilchen an der Wand bevorzugt, und die B-Teilchen mit sinkender Temperatur komplett aus der ersten Schicht verdrängt werden, was zu einer leicht erhöhten B-Teilchendichte im Innern des Films führt. Der erste Peak in $\bar{\rho}_A$ ist noch schärfer ausgeprägt als im Fall von $\bar{\rho}_{AB}$ und besitzt keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit (wie auch bei $\bar{\rho}_{AB}$).

Gestützt durch Vergleichssimulationen für Systeme mit einem anderen Verhältnis der Teilchenzahlen können wir dieses Verhalten weitgehend erklären. Zunächst einmal ist es in jedem Fall energetisch günstiger, Teilchen in Wandnähe in Form einer Art „*wetting layer*“ im Abstand $z_{\min}$ anzulagern, da eine gleichmäßige Verteilung (der Abstände z zur Wand) energetisch ungünstiger ist. Entweder werden so mehr Teilchen ins Innere gedrückt, was dort die Teilchendichte erhöht, oder aber näher an die Wand, was die potentielle Energie dieser Teilchen enorm erhöht. Die bevorzugte Anlagerung *einer* der beiden Teilchensorten wird bei identischer Wechselwirkung mit der Wand sowohl durch die unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien in der Flüssigkeit ($\sigma_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$) als auch das Verhältnis der Teilchenzahlen verursacht. Im Zentrum des Films wird aufgrund der Wahl der Wechselwirkungsenergien (Potentialtiefe $\varepsilon_{AB} > \varepsilon_{AA} > \varepsilon_{BB}$) natürlich eine möglichst gute Mischung von A- und B-Teilchen angestrebt. Bei einer asymmetrischen Teilchenverteilung der binären Mischung ist daher das Herausdrängen der Majoritätskomponente aus dem Zentrum an die Wand energetisch begünstigt, da hierdurch im Zentrum eine gleichmäßigere Mischung vorliegt. Bei Systemen mit identischer Zahl von A- und B-Teilchen sollte sich dieser Effekt nicht bemerkbar machen, und wir stellen (zumindest bei hohen Temperaturen, $T = 2.0$) fest, daß die Amplituden der Dichteoszillationen in diesem Fall deutlich kleiner sind.

Dennoch ist die Anlagerung der A-Teilchen an der Wand weiterhin bevorzugt, was nur auf die explizite Wahl der Wechselwirkungsparameter zurückzuführen sein kann. Ähnliche Simulationen einer binären Mischung weicher Kugeln zwischen repulsiven Wänden [51] zeigen im wesentlichen die gleichen Resultate. Auch hier wird die Anlagerung der Teilchen mit größerem Wechselwirkungsradius bevorzugt. Hierdurch ist die Anzahl der Flüssigkeitsteilchen an der Wand reduziert. Die explizite Temperaturabhängigkeit der besprochenen Trends, sowie die genaue Ursache für die Bevorzugung der großen Teilchen müßte jedoch in einer systematischen Studie analysiert werden.

Die aus den Dichteoszillationen resultierenden Probleme bezüglich einer Phasenseparation sind bereits in Simulationen von Röhren mit glatten attraktiven Wänden aufgetreten und ließen sich auch nicht durch geschickte Wahl der Potentialparameter eliminieren. Dort kam es daraufhin bereits bei mittleren Temperaturen ($T = 0.6$) zu einer Kristallisation der Teilchen in der äußersten Teilchenlage im Kontakt mit der Wand. Aufgrund des geringeren Confinements und auch des Fehlens des attraktiven Potentialterms sind die Effekte bei den hier beschriebenen Simulationen jedoch geringer ausgeprägt, so daß wir in der Lage sind, auch bei $T = 0.55$ noch Gleichgewichtssimulationen in der Flüssigkeit durchzuführen. Die unterschiedlichen Auswirkungen auf das Dichteprofil sind in Abbildung 6.5 verdeutlicht. Der Vergleich zwischen Simulationen in Filmen der Dicke $D_F = 16.3$ mit rein repulsivem Wandpotential mit identischen Filmen, jedoch zusätzlich dem anziehenden Potentialterm aus Gl.(2.4), sowie den Röhren mit Radius $\rho_T = 5.0$ zeigt, daß bei $T = 2.0$ das Einschalten der attraktiven Wechselwirkung zu einem Anwachsen

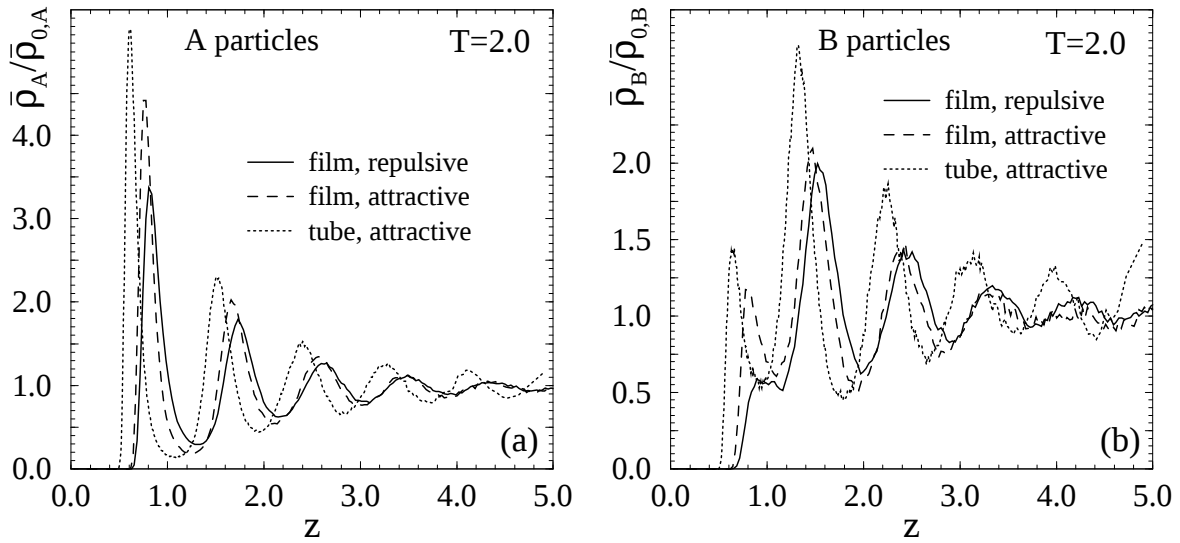


Abbildung 6.5: Partielle Teilchendichte (a) $\bar{\rho}_A$ bzw. (b) $\bar{\rho}_B$ einer LJ-Flüssigkeit bei $T = 2.0$. Vergleich zwischen Filmen ($D_F = 15.0$) mit rein repulsiven Wänden, attraktiven Wänden und Röhren mit attraktiven Wänden ($\rho_T = 5.0$).

des Dichtepeaks an der Wand führt, sowohl für A- als auch B-Teilchen. Zusätzlich befinden sich die Teilchen näher an der Wand. Das Abklingen der Oszillationen dagegen erfolgt auf ähnlichen Längenskalen. Für die dünnen Röhren spielt die starke geometrische Einschränkung (2-dimensional statt 1-dimensional und geringere Ausdehnung) eine entscheidende Rolle; die Peakhöhe wächst weiter an, und zusätzlich fallen die Peakamplituden hier nur sehr langsam ab, so daß selbst im Zentrum der Röhre noch deutliche Dichteschwankungen vorliegen. Für niedrigere Temperaturen können wir neben dem völligen Herausdrängen von B-Teilchen aus der Wandlage eine Verstärkung der restlichen Effekte erwarten.

All diese Betrachtungen zeigen schon, daß eine Untersuchung solcher Filme zwar prinzipiell möglich ist, um die Dynamik der Flüssigkeit zwischen glatten Wänden zu untersuchen, andererseits jedoch die besprochenen Dichteeffekte eine entscheidende Rolle spielen werden, wenn man bedenkt, daß die Relaxationsdynamik sehr empfindlich auf Dichteänderungen reagiert (vgl. Kapitel 4.5). Aus diesem Grund haben wir ein weiteres System implementiert, in dem diese Nachteile weitgehend eliminieren werden.

6.2.2 Filme mit repulsiven Wänden und Vielteilchenpotential

Mit der in Kapitel 2.3 im Detail beschriebenen Methode sind wir in der Lage, die im System auftretenden Dichtefluktuationen aktiv zu unterdrücken. Hierzu addiert man zum Gesamtpotential des Systems einen Zusatzterm, der groß wird, sobald sich starke lokale Dichteoszillationen ausbilden. Hierbei handelt es sich natürlich um einen starken Eingriff in die Wechselwirkungen im System, und es stellt sich die Frage, inwieweit hierdurch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit verändert werden.

Um diese Frage beantworten zu können, haben wir zunächst Bulksimulationen durchgeführt, in denen wir im gleichen Maße Dichtefluktuationen unterdrücken. Der Vergleich der statischen und dynamischen Eigenschaften mit den bekannten Bulkdaten (ohne Zusatzpotential) wird zeigen, daß hierbei nur sehr geringe Unterschiede auftreten. Hierbei ist entscheidend, daß der Algorith-

mus so implementiert ist, daß für den Wert der lokalen Teilchendichte intrinsische Fluktuationen zugelassen werden, und der Zusatzterm erst für große Abweichung von der mittleren Dichte zum Tragen kommt.

Berechnet man die lokale Dichte in Abhängigkeit des Abstands z zur Wand in diskretisierter Form, Gl.(2.25), d.h. bei Unterteilung in m identische, äquidistante Bins der Breite D/m , so ergibt sich für die mittlere Teilchenzahl in Bin k ($k \in \{1, \dots, m\}$) gerade $\bar{n} = \langle n_k \rangle = \frac{N}{m}$, mit der Gesamtteilchenzahl N . Berechnet man für viele Einzelkonfigurationen das Dichteprofil, so erhält man eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anzahl n_k von Teilchen in Bin k .

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von statischen Strukturfaktoren in einem endlichen Volumen (Kapitel 5.1) haben wir die Simulationsbox ebenfalls in dünne Schichten zerlegt. Dort konnten wir zeigen, daß im Grenzfall von Schichten mit verschwindender Dicke $d = D_F/m \rightarrow 0$ bzw. $m \rightarrow \infty$ die Teilchen in einem solchen Bin als statistisch unabhängig angesehen werden können. Das Argument ist hierbei, daß die auftretenden Teilchenabstände zwischen den wenigen Teilchen so groß sind, daß die Flüssigkeitsteilchen unkorreliert sind. Die Anzahl an Teilchen in einer Schicht ist somit ein Zufallsprozeß, der normalverteilt ist mit Erwartungswert $\langle n_k \rangle = \bar{n}$ und Standardabweichung $\sigma_k = \sqrt{\bar{n}} \equiv \sigma$ [88]. Für genügend große m ist die Wahrscheinlichkeit, genau n Teilchen in einem Bin anzutreffen, durch

$$P_k(n) = P(n_k = n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\alpha}} \exp \left[-\frac{(n - \bar{n}_\alpha)^2}{2\sigma_\alpha^2} \right] \quad (6.3)$$

$$\text{mit } \bar{n}_\alpha = \frac{N_\alpha}{m}, \quad \sigma_\alpha = \sqrt{\bar{n}_\alpha} = \sqrt{\frac{N_\alpha}{m}}, \quad \alpha \in \{A, B, AB\} \quad (6.4)$$

gegeben¹, sowohl für die Gesamtdichte als auch die Dichten von A- und B-Teilchen. Um die Verteilung partieller Teilchendichten in Bezug zueinander setzen zu können, wählen wir eine reskalierte Auftragung für die Verteilung in Abhängigkeit der Variablen

$$\xi_\alpha = \frac{n - \bar{n}_\alpha}{\sigma_\alpha} \quad (6.5)$$

$$\text{und somit } P_k(n) \rightarrow \tilde{P}(\xi) = \sigma_\alpha \cdot P_k \left(\frac{n - \bar{n}_\alpha}{\sigma_\alpha} \right), \quad \alpha \in \{A, B, AB\}. \quad (6.6)$$

Diese können wir dann direkt mit einer Standardnormalverteilung mit Erwartungswert Null und Standardabweichung 1 vergleichen.

Aus Abbildung 6.6a werden am Beispiel der Gesamtteilchendichte $\bar{\rho}_{AB}$ zwei Dinge deutlich. Zunächst einmal hängt die Verteilung bei gegebener Anzahl m von Bins nicht von der Temperatur ab, die in den oben beschriebenen Zufallsprozeß ohnehin nicht eingegangen ist. Zudem erkennt man deutlich, daß nur im Grenzfall vieler Unterteilungen (m groß) die abgeleitete (Standard-Normal-)Verteilung (durchgezogene Kurve) angenommen wird. Für eine geringere Anzahl von Bins ist die Verteilung schmaler, jedoch weiterhin mit einer Gaußverteilung geringerer Breite beschreibbar (gestrichelte Kurven = freie Fits mit einer Normalverteilung).

Die kontinuierliche Abnahme der Schwankungen in der Teilchenzahl in einem Bin haben wir bereits bei der Berechnung statischer Strukturfaktoren beobachtet (siehe Abb.5.3b). Qualitativ

¹Genaugenommen gilt dies natürlich nur für ausreichende große $\bar{n}$, so daß die Normalverteilung für negative Werte, die vom System nicht realisiert werden, vernachlässigbar klein ist. Anderenfalls erhält man die Koeffizienten einer Binomialverteilung, die nach dem Gesetz der großen Zahlen in eine Normalverteilung übergeht.

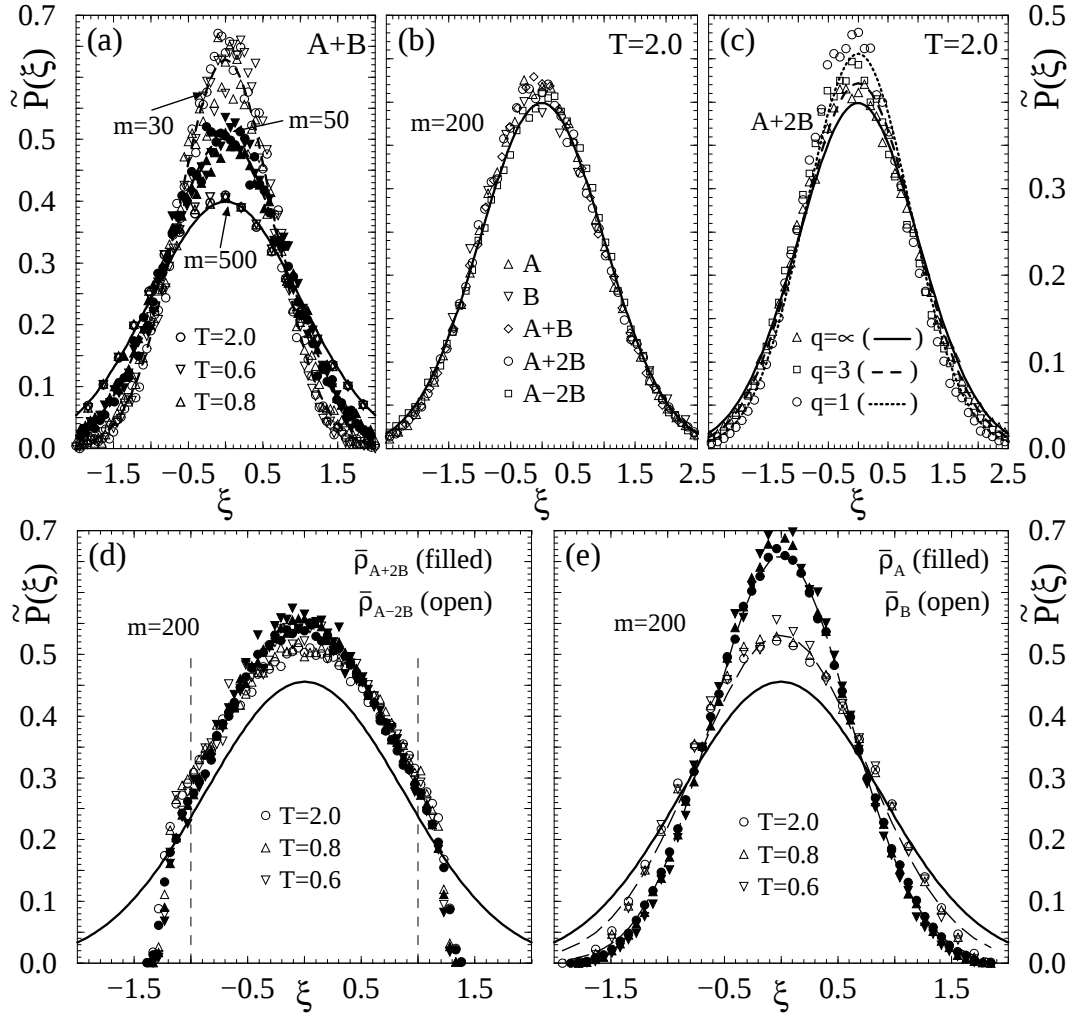


Abbildung 6.6: Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die lokale Dichte, berechnet in m äquidistanten Bins der Breite D/m ($D = 15.0$) bzw. mit Hilfe einer Überdeckung mit Glockenfunktionen (siehe Text) in Bulkssystemen bei $T = 2.0, 0.8$ und 0.6 . (a) Gesamtteilchendichte für verschiedene Werte von m , (b) partielle und kombinierte Teilchendichten für $m = 200$ und (c) Teilchendichten $\bar{\rho}_A + 2\bar{\rho}_B$ für verschiedene Exponenten q der Glockenkurven gemäß Gl.(2.29). (d) und (e) Teilchendichten in Bulkssystemen mit zusätzlichem Vielteilchenpotential zur Unterdrückung von Dichtefluktuationen, für eine Überdeckung mit $m = 200$ Glockenfunktionen und $q = 1$. Alle Kurven sind aufgetragen gegen die gemäß Gl.(6.5) normierte Variable ξ .

läßt sich dieser Effekt leicht verstehen. Im entgegengesetzten Grenzfalle $m = 1$ ist die Teilchenschwankung in einem mikrokanonischen System (mit konstanter Teilchenzahl) natürlich Null und $\sigma_\alpha(m = 1) = 0$. Für kleine Werte von m sind die Teilchenzahlen in den einzelnen Bins stark korreliert, da immer die Nebenbedingung $\sum_{k=1}^m n_k = N$ erfüllt sein muß. Die Breite der Verteilung wird dadurch geringer, und erst im Grenzfalle großer m kann man von unabhängigen Zufallsprozessen sprechen. Daher beobachtet man einen kontinuierlichen Anstieg von $\sigma_\alpha/\sqrt{n_{\bar{n}}}(m = 1) = 0$ auf $\sigma_\alpha/\sqrt{n_{\bar{n}}}(m \rightarrow \infty) = 1$ (vgl. Abb.5.3b).

Die Annäherung an eine Normalverteilung ist nicht nur für die Gesamtteilchendichte, sondern auch für die partiellen Dichten $\bar{\rho}_A$ bzw. $\bar{\rho}_B$ gegeben, die in Abbildung 6.6b als Dreiecke aufgetragen sind.

In der Simulation von Filmen zwischen glatten Wänden wollen wir intrinsische Fluktuationen der Teilchenzahl in der Größenordnung der Schwankung σ_α zulassen. In diesem Bereich werden sich dann auch die Schwankungen im Dichteprofil bewegen. Da die relative Teilchenschwankung mit $\sqrt{(N_\alpha/m)^{-1}}$ abfällt, sind wir daran interessiert, möglichst viele Teilchen pro Bin vorzufinden, ohne die Unterteilung so grob zu machen, daß sich innerhalb der Bins noch Dichteoszillationen ausbilden können.

Aus diesem Grund koppeln wir nicht an die partiellen Teilchenzahldichten, sondern stattdessen an deren Summe. Ansonsten würden insbesondere bei den B-Teilchen zu große Oszillationen im Dichteprofil zugelassen. Bei der (einfachen) Summe von A- und B-Teilchen sind diese wegen $N_A = 4 \cdot N_B$ natürlich ungleich gewichtet, eine Verdopplung der B-Teilchenzahl in einem Bin aufgrund von Dichtefluktuationen im System würde in diesem Fall die Gesamtteilchenzahl weit weniger verändern als die Verdopplung der A-Teilchenzahl. Andererseits ist eine dermaßen große Änderung (Verdoppelung) der Teilchenzahl wegen $\sigma_\alpha = \sqrt{N_\alpha}$ für B-Teilchen weitaus wahrscheinlicher. Ziel ist es daher, die partiellen Dichte von B-Teilchen genau so zu gewichten, daß die Teilchenzahlschwankungen für A-Teilchen in einem Bin genauso groß sind wie diejenigen für die mit γ gewichtete Anzahl von B-Teilchen. Wegen $\sigma(N_A) = \sqrt{N_A}$, aber $\sigma(\gamma \cdot N_B) = \gamma \cdot \sqrt{N_B}$ (und eben *nicht* $\sigma(\gamma \cdot N_B) = \sqrt{\gamma \cdot N_B}$) wählen wir daher $\gamma = 2$ und betrachten die Teilchenzahlen $N_A + 2 \cdot N_B$ bzw. die partiellen Dichten $\bar{\rho}_{A+2B}$.

Eine bloßen Ankopplung an die Summe der partiellen Dichten kann dazu führen, daß die Gesamtdichte zwar konstant bleibt, sich jedoch in A- und B-Teilchendichte Oszillationen ausbilden, die sich gegenseitig auslöschen. Um dies zu verhindern koppeln wir zusätzlich an die Differenz $\bar{\rho}_{A-2B}$ an.

In Abbildung 6.6b zeigen wir die Verteilung der partiellen und kombinierten Teilchenzahldichten in Bulksystemen bei einer Unterteilung in $m = 200$ Bins. Unter der Annahme der statistischen Unabhängigkeit von A- und B-Teilchendichte sollte die Breite der kombinierten Teilchendichten durch

$$\sigma(n_A \pm 2 \cdot n_B) = \sqrt{\sigma(n_A)^2 + \sigma(n_{2B})^2} = \sqrt{n_A + 4 \cdot n_B} \quad (6.7)$$

gegeben sein. Durch die Reskalierung mit den entsprechenden Standardabweichungen zeigt sich, daß alle gezeigten Kurven einer Standardnormalverteilung folgen, wenn auch mit einer leichten Asymmetrie an der linken Flanke. Diese erklärt sich aus der Betrachtung der unnormierten Verteilungen $P_k(n)$, die asymmetrisch werden, sobald die entsprechende Normalverteilung deutlich in den Bereich negativer Werte für n_k hineinreicht, der für das System nicht zugänglich ist. Mit steigender Anzahl von Bins und somit sinkender mittlerer Teilchenzahl wird dieser Effekt natürlich größer und wirkt der Annäherung an die Gaußverteilung für große m entgegen. Eine Ausnahme stellt hierbei die Kurve für $\bar{\rho}_{A-2B}$ (Quadrat) dar, da in diesem Fall negative Werte möglich sind. Nachdem wir Dichtefluktuationen im Bulksystem ausreichend charakterisiert haben, können wir uns nun dem Einfluß der Unterdrückung dieser Fluktuationen zuwenden. Vorher gilt es aber noch, den Unterschied zwischen der Berechnung des Dichteprofiles mittels äquidistanter Bins und der im Algorithmus verwendeten Überdeckung durch Glockenkurven (siehe Abschnitt 2.3) herauszuarbeiten.

Der Wert der lokalen Dichte berechnet sich in diesem Fall (Gln.(2.25) und (2.29)) über

$$\bar{\rho}_k = \frac{1}{L_F^2} \frac{1}{m} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \Psi_k(z_i) \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad n_k = \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \Psi_k(z_i) \right\rangle, \quad (6.8)$$

mit der Glockenfunktion Ψ_k (Gl.(2.29)) der Breite 2Δ (d.h. $\tilde{\Psi}_q(x) = 0$ für $|x| > \Delta$, wobei $\Delta = D_F/m$),

$$\Psi_k(z) = \tilde{\Psi}_q(|z - z_k|), \quad (6.9)$$

die im Grenzfall $q \rightarrow \infty$ gerade die Stufenfunktion

$$\tilde{\Psi}_\infty(x) = \Theta(x + \Delta/2) \cdot \Theta(x - \Delta/2) \quad (6.10)$$

ergibt. Letzterer Fall entspricht aber gerade der Auswertung der lokalen Dichte in einem rechteckigen Bin mit $z_i \leq z \leq z_{i+1}$. In diesem Fall erhalten wir wie oben gezeigt Normalverteilungen mit

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \Psi_k(z_i) \right\rangle = \bar{n}_\alpha \quad \text{und} \quad \sigma_\alpha = \sigma \left(\sum_{i=1}^{N_\alpha} \Psi_k(z_i) \right) = \sqrt{\bar{n}_\alpha}. \quad (6.11)$$

Für endliches q läßt sich $\tilde{\Psi}_q(x)$ in Analogie zu Ober- und Untersummen bei der Integralrechnung als Summe solcher Stufenfunktionen beschreiben. Hierzu zerlegen wir das Intervall $[-\Delta, \Delta]$ in p äquidistante Abschnitte mit $-\Delta = x_0 < x_1 < \dots < x_p = \Delta$ und schreiben

$$\tilde{\Psi}_q(x) = \lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^p \tilde{\Psi}_q(x_l) \cdot \tilde{\Psi}_\infty(x - x_l) \quad \text{bzw.} \quad (6.12)$$

$$n_k = \lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^p \sum_{i=1}^{N_\alpha} \tilde{\Psi}_q(x_l) \cdot \tilde{\Psi}_\infty(z_i - z_k - x_l). \quad (6.13)$$

Da sich in einem Bin der Breite Δ/p im Mittel $\bar{n}_\alpha/p$ Teilchen der Sorte α befinden, sind die Terme $\sum_{i=1}^{N_\alpha} \tilde{\Psi}_q(x_l) \cdot \tilde{\Psi}_\infty(z_i - z_k - x_l)$ wegen Gl.(6.11) normalverteilt mit Erwartungswert $\tilde{\Psi}_q(x_l) \cdot \bar{n}_\alpha/p$ und Standardabweichung $\sigma_l = \tilde{\Psi}_q(x_l) \cdot \sqrt{\bar{n}_\alpha/p}$. Nehmen wir erneut die statistische Unabhängigkeit der Teilchenzahlen in den einzelnen p Abschnitten an, so addieren sich gerade die Varianzen σ_l^2 und wir erhalten schließlich

$$\begin{aligned} (\tilde{\sigma}_\alpha^q)^2 &= \left[\sigma \left(\sum_{i=1}^{N_\alpha} \Psi_k(z_i) \tilde{\Psi}_q(z_i - z_k) \right) \right]^2 = \left[\lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^p \sigma_l^2 \right]^2 \\ &= \lim_{p \rightarrow \infty} \sum_{l=0}^p \tilde{\Psi}_q^2(x_l) \bar{n}_\alpha/p = \bar{n}_\alpha \cdot \int \tilde{\Psi}_q^2(x) dx = \sigma_\alpha \int \tilde{\Psi}_q^2(x) dx, \end{aligned} \quad (6.14)$$

wobei $\tilde{\sigma}_\alpha^{q \rightarrow \infty} = \sigma_\alpha$. Wegen $\tilde{\Psi}_q(x) \leq 1$ gilt $\int \tilde{\Psi}_q^2(x) dx \leq \int \tilde{\Psi}_q(x) dx = 1$, und wir erhalten somit schmalere Verteilungen als bei der Berechnung mit äquidistanten Bins, was darin begründet liegt, daß man, wenn auch gewichtet, nun Teilchen in sich überlappenden Bereichen der Breite 2Δ (statt Δ) miteinbezieht, deren Summe natürlich geringeren Schwankungen unterliegt. In Abbildung 6.6c sind die Dichtefluktuationen für $\bar{p}_{A+2B}$ aufgetragen, wie sie bei der Berechnung mittels Glockenkurven für $q=1$ bzw. $q=3$ auftreten. Die Daten sind normiert mit der Standardabweichung $\tilde{\sigma}_{A+2B}^\infty$ (im Fall Bin-weiser Berechnung). Man erkennt deutlich, wie die Verteilungen mit sinkendem q schmaler werden und mit den gemäß Gl.(6.14) reskalierten Verteilungen (gestrichelte Kurven) gut beschrieben werden, wobei wie im Fall $q = \infty$ die Datenpunkte noch ein wenig schärfer verteilt sind.

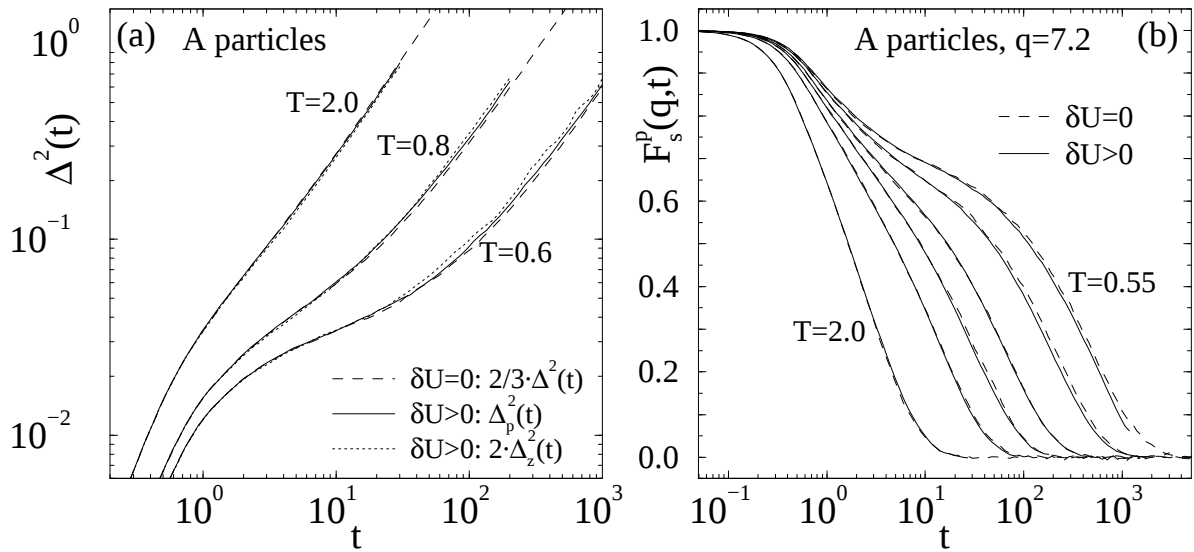


Abbildung 6.7: (a) Mittleres Verschiebungsquadrat für A-Teilchen in xy -Ebene bzw. z -Richtung in Simulationen mit Unterdrückung von Dichtefluktuationen im Vergleich mit isotropen Bulkkurven. (b) Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, t)$ mit $\mathbf{q}$ -Vektor in xy -Ebene in Simulationen mit und ohne Unterdrückung von Dichtefluktuationen.

Somit können wir uns nun dem Einfluß des zusätzlichen Vielteilchenpotentials δU auf das Bulk-system zuwenden, zunächst einmal den Veränderungen in den Dichtefluktuationen $\bar{\rho}_{A \pm 2B}$, an die δU ja gerade ankoppelt. Obwohl wir in der Simulation die Dichteprofile mittels Glockenkurven ($q=1$) berechnen, wurde als Toleranz für intrinsische Dichtefluktuationen $\tilde{\sigma}_{A+2B}^\infty$ gewählt. In Abbildung 6.6d haben wir daher die Wahrscheinlichkeitsverteilungen auch mit $\tilde{\sigma}_{A+2B}^\infty$ reskaliert, so daß die Bulk-kurven dort die Breite $\int \tilde{\Psi}_q^2(x) dx$ hätten (durchgezogene Kurve). Der Potentialterm δU wird damit genau dann von Null verschieden, sobald $|\xi| > 1$ auftritt, und er steigt für größere $|\xi|$ rasch an. Dementsprechend beobachten wir einen starken Abfall der Dichteverteilung bei etwa $|\xi| \approx 1.3$, unabhängig von der betrachteten Dichte als auch Temperatur. Da die Verteilung weiterhin auf Eins normiert sein muß, führt das „Abschneiden“ der Flanken zu einer höheren Wahrscheinlichkeitsdichte für $|\xi| < 1.0$. Die indirekten Auswirkung auf die partiellen Dichten $\bar{\rho}_A$ und $\bar{\rho}_B$ zeigen, daß diese sehr wohl noch normalverteilt sind, aufgrund des äußeren Zwangs jedoch mit kleinerer Varianz σ^2 (Abb.6.6e). Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis darauf, daß man das System durch das Hinzufügen von δU nicht allzu sehr stört, und es insbesondere nicht zu erwarten ist, daß sich unphysikalische Eigenschaften ergeben. Insbesondere zeigen auch alle anderen statischen Größen wie partielle radiale Verteilungsfunktionen und Strukturfaktoren keinerlei Abweichung vom Bulkverhalten, wie wir das auch auch im Zentrum der später analysierten Filme sehen werden (siehe Abb.6.10).

Und auch der Vergleich typischer dynamischer Größen mit den Bulkeigenschaften zeigt nur geringe Abweichungen (Abb.6.7). Da durch die Addition von δU zusätzliche Kräfte nur entlang der z -Achse auftreten, wird die Isotropie im System gebrochen, und wir müssen dynamische Größen in xy -Ebene und in z -Richtung getrennt betrachten und mit den isotropen Größen des Bulks vergleichen. Bei hohen Temperaturen wird die Dynamik nur in sehr geringem Maße gestört, die Verschiebungsquadrante sind in allen Raumrichtungen nahezu identisch (Abb.6.7a).

Für niedrige Temperaturen ist die Dynamik geringfügig langsamer, zudem zeigt sich eine leicht-

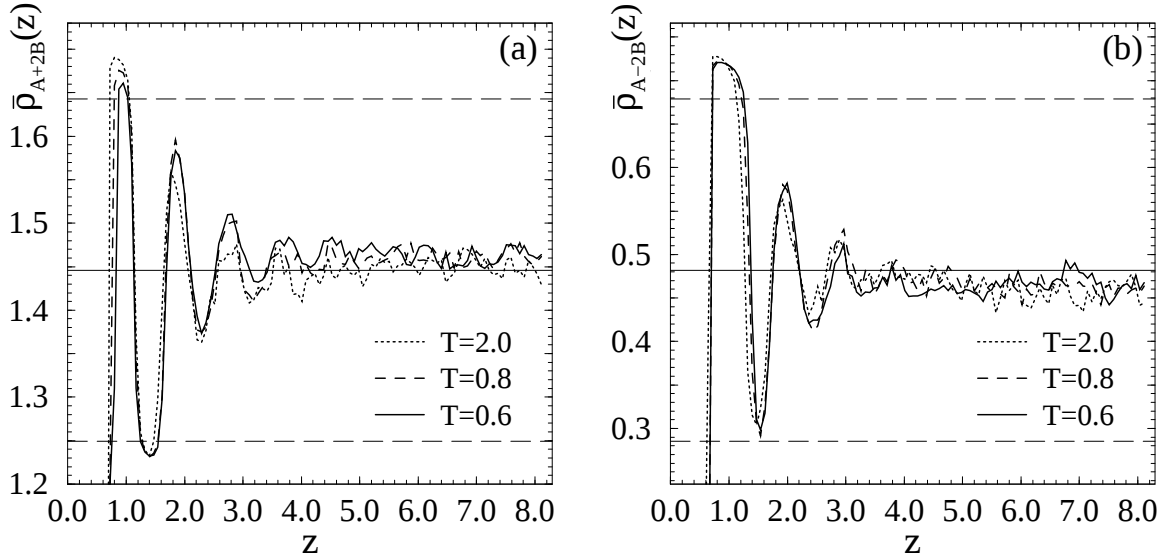


Abbildung 6.8: Dichteprofile der kombinierten Dichten (a) $\bar{\rho}_{A+2B}$ bzw. (b) $\bar{\rho}_{A-2B}$ für eine LJ-Flüssigkeit mit aktiv unterdrückten Dichtefluktuationen in einem Film mit $D_F = 16.3$ für $T = 2.0, 0.8$ und 0.6 .

te Anisotropie. Die Beweglichkeit in z -Richtung ist hierbei etwas schlechter, es handelt sich jedoch nur um Effekte im Bereich von wenigen Prozent, nicht zu vergleichen mit den großen Unterschieden, die in Systemen mit eingeschränkten Geometrien, sowohl mit rauen als auch glatten Wänden, auftreten. Insbesondere zeigt die intermediäre Streufunktion, aufgenommen in der xy -Ebene, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zentrale Größe zur Charakterisierung der Dynamik, selbst bei niedrigen Temperaturen keine nennenswerten Abweichungen vom Bulkverhalten (Abb.6.7b).

Zusammenfassend können wir also sagen, daß durch die im Algorithmus implementierte Unterdrückung von Dichtefluktuationen die Bulkeigenschaften im wesentlichen erhalten bleiben, so daß wir die Dynamik der so modifizierten Flüssigkeit auch im Confinement untersuchen und die Resultate wieder direkt mit den bekannten Bulkeigenschaften (für $\delta U = 0$) vergleichen können.

Bei der Analyse einer LJ-Flüssigkeit zwischen glatten Wänden ($D_F = 16.3$) und $\delta U > 0$ wollen wir mit dem Dichteprofil beginnen, dessen starke Oszillationen gerade unterdrückt werden sollen. Zunächst einmal betrachten wir die Dichteprofile für $\bar{\rho}_{A\pm 2B}$, an die der Vielteilchenpotentialterm direkt ankoppelt (Abb.6.8). Die gestrichelten Linien markieren die Grenzen, innerhalb derer natürliche Dichtefluktuationen zugelassen werden. Deutlich größere Fluktuationen werden durch den Einfluß von δU verhindert, was sich in den Kurven widerspiegelt. Aufgrund des oben besprochenen Bestrebens der Flüssigkeit, sich schichtweise an der Wand anzulagern, bilden sich natürlich auch hier Dichteoszillationen aus, allerdings nur innerhalb der gesetzten Grenzen. Diese Oszillationen klingen schnell ab, so daß im Abstand $z \geq 4.0$ von der Wand eine konstante Dichte vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit des Dichteprofiles ist nur sehr schwach ausgeprägt, wie im Fall $\delta U = 0$ erkennt man die Tendenz, daß sich die Position des ersten Peaks mit sinkender Temperatur leicht ins Innere des Films verschiebt.

Im Zentrum ist außerdem zu beobachten, daß die Summe $\bar{\rho}_{A+2B}$ leicht oberhalb (Abb.6.8a), die Differenz dagegen leicht unterhalb (Abb.6.8b) des „Sollwerts“ (durchgezogene Linie) liegt. Die B-Teilchendichte ist demnach im Zentrum leicht erhöht, was noch deutlicher aus der direkten

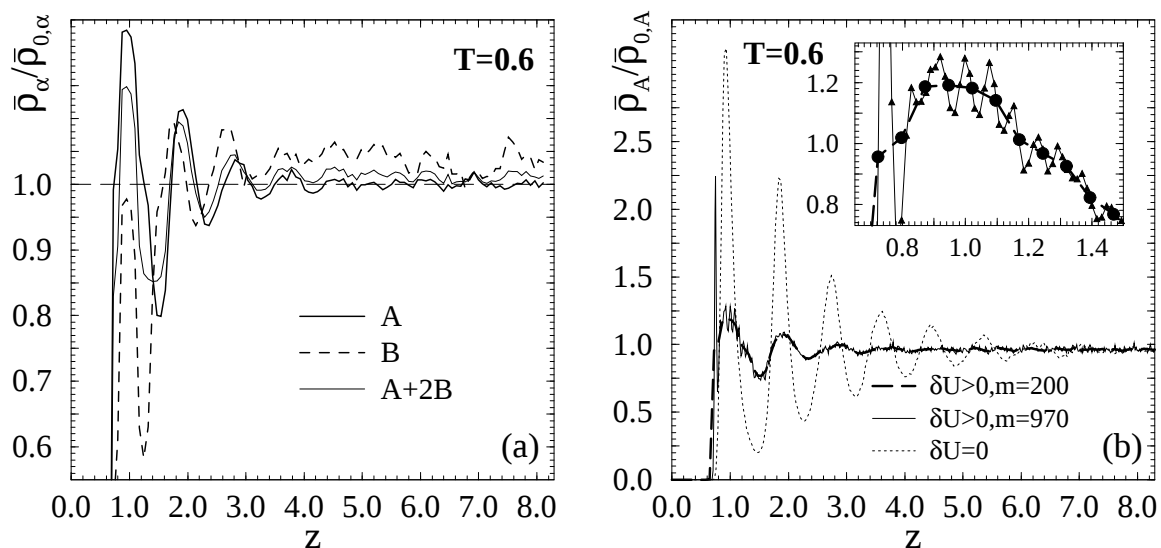


Abbildung 6.9: (a) Vergleich der normierten Profile der partiellen Teilchendichten $\bar{\rho}_{A,B}$ mit der kombinierten Dichte $\bar{\rho}_{A+2B}$ in einem LJ-Flüssigkeitsfilm mit unterdrückten Dichtefluktuationen bei $T = 0.6$. (b) Vergleich des A-Teilchen-Dichteprofiles eines LJ-Flüssigkeitsfilms mit und ohne Unterdrückung von Dichtefluktuationen. Berechnung des Dichteprofiles mit unterschiedlicher Anzahl an Bins. Inset: Vergrößerung des ersten Dichtepicks.

Auftragung der partiellen Teilchendichten wird (Abb.6.9a). Neben der erhöhten B-Teilchendichte (gestrichelt) stellen wir fest, daß die Dichte der A-Teilchen (dick) im Zentrum exakt den gewünschten Wert annimmt. In der Nähe der Wand kann man wieder die Auswirkungen der Tendenz erkennen, daß sich verstärkt A-Teilchen dort „ansiedeln“ wollen. Die B-Teilchen werden dementsprechend aus der Wandlage herausgedrängt, woraus die höhere Dichte im Zentrum resultiert. Allerdings wirkt die Randbedingung für $\bar{\rho}_{A+2B}$ dem entgegen, und der Effekt ist nicht so stark ausgeprägt. Die Positionen des zweiten und dritten Peaks sind wie im Fall $\delta U = 0$ leicht verschoben gegenüber den Peaks in der A-Teilchendichte. Wie im Fall der kombinierten Teilchendichten können wir auch für die partiellen Dichteprofile keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit feststellen.

Wir konnten bereits hier sehen, daß das System natürlich versucht, die aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsteilchen und denen mit der Wand bevorzugte Konfiguration (d.h. Layering) auch in Anwesenheit des äußeren Zwangs (δU) noch zu realisieren. Da wir an die kombinierten Dichteprofile $\bar{\rho}_{A+2B}$ ankoppeln, die mittels einer Überdeckung des z -Bereichs durch m Glockenkurven berechnet werden, sind daher „Substrukturen“ durchaus denkbar. Oben (Abb.6.9a) haben wir dies bei den partiellen Dichten $\bar{\rho}_{A,B}$ gesehen. Berechnet man das Dichteprofil mit feinerer Auflösung, so zeigt sich, daß in der äußersten Schicht den relevanten Bins Oszillationen überlagert sind, d.h. es gibt dort z -Bereiche kleinerer und solcher größerer Dichte, die im Mittel gerade wieder in der erlaubten Toleranz liegen (siehe Inset von Abb.6.9b)).

Eine weitere Substruktur in Form eines scharfen Peaks können wir erkennen, wenn wir den äußeren Rand des Films in feinerer Auflösung betrachten (siehe Hauptfigur von Abb.6.9b)). Dieser kommt dadurch zustande, daß wir durch die Zwangsbedingungen (δU) ein konstantes Profil bis zu einem festen z -Wert z_0 (Abstand von der Wand) vorgeben. Für noch kleinere z -Werte wird das System im Fall einer Konzentration vieler Teilchen energetisch nicht „bestraft“. In diesem Fall könnte man natürlich z_0 weiter erniedrigen, wobei jedoch eine zu kleine Wahl ebenso negative

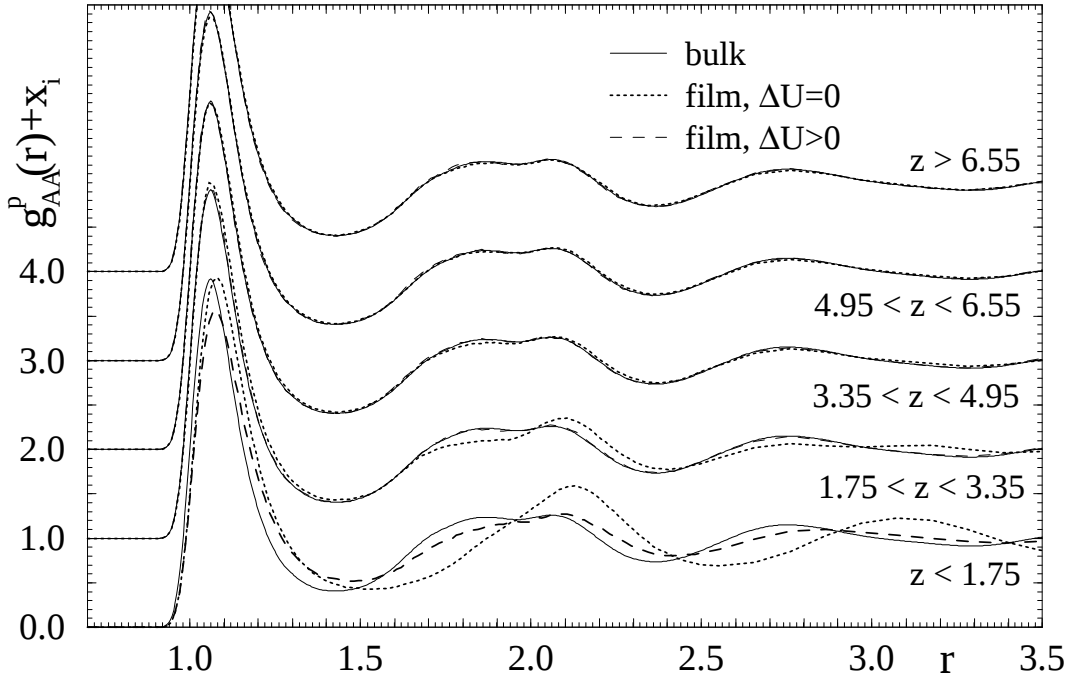


Abbildung 6.10: Partielle radiale Verteilungsfunktion g_{AA}^p in Schicht i einer Flüssigkeit zwischen glatten Wänden mit (gestrichelt) und ohne (gepunktet) Zusatzpotential δU im Vergleich mit der Bulk-kurve. Schichtabhängiger Offset auf der y -Achse: $x=0.0, 1.0, \dots, 4.0$.

Folgen hätte. Während im ungestörten System im Abstand z_0 keine Teilchen mehr vorkommen würden, zwingt man nun dennoch Teilchen in dieses Gebiet, um eine konstante Dichte bis hinunter zu z_0 zu gewährleisten. Die Kante für den Abfall von $\bar{\rho}_{AB} = \bar{\rho}_{0,AB}$ auf $\bar{\rho}_{AB} = 1$ exakt zu treffen erweist sich als unmöglich, da es sich zudem nicht um einen stufenförmigen, sondern stetigen Übergang handeln muß.

Man muß also feststellen, daß sich diese beiden Nebeneffekten nicht vollständig eliminieren lassen. Die physikalischen Eigenschaften des Systems werden hierdurch jedoch nicht stark beeinflusst, denn jenseits des ersten Dichtepeaks sind die berechneten Dichteprofile stabil bezüglich der Wahl der Bins. In der Interpretation der Simulationsergebnisse müssen wir daher nur die Resultate für die äußerste Schicht mit gewisser Vorsicht genießen, im Innern sollte tatsächlich eine Flüssigkeit zwischen zwei glatten Wänden mit nahezu konstantem Dichteprofile realisiert sein. Der Wert der Dichte liegt etwa 1% über der Teilchendichte im Bulk. Die Betrachtung der radialen Verteilungsfunktion in xy -Ebene als Funktion des Abstands zur Wand im Vergleich mit Bulkkurven liefert eine Bestätigung dafür, daß man im Innern Bulkverhalten vorfindet. In Abbildung 6.10 ist stellvertretend die partielle radiale Verteilungsfunktion für AA-Korrelationen bei $T = 0.6$ für verschiedene Schichten aufgetragen. In Wandnähe entsprechen die Unterteilungen in etwa der Breite einer Dichteoszillation, im Zentrum ist die Wahl der Grenzen beliebig. Zum Vergleich haben wir auch $g_{AA}(r)$ für Filme mit $\delta U = 0$ aufgetragen. In beiden Fällen lassen sich für die inneren zwei Schichten ($z > 4.95$) keine Unterschiede zum Bulk ausmachen. Im Film mit $\delta U = 0$ und dementsprechend extremen Dichteoszillation, die bis weit in den Film hineinragen, zeigen sich in der dritten Schicht bereits leichte Abweichungen, die bei Annäherung an die Wand stärker werden und in der äußersten Schicht zu einer vollkommen anderen Struktur führen. Durch die Unterdrückung von Dichtefluktuation ist es uns dagegen gelungen, mit Ausnahme der

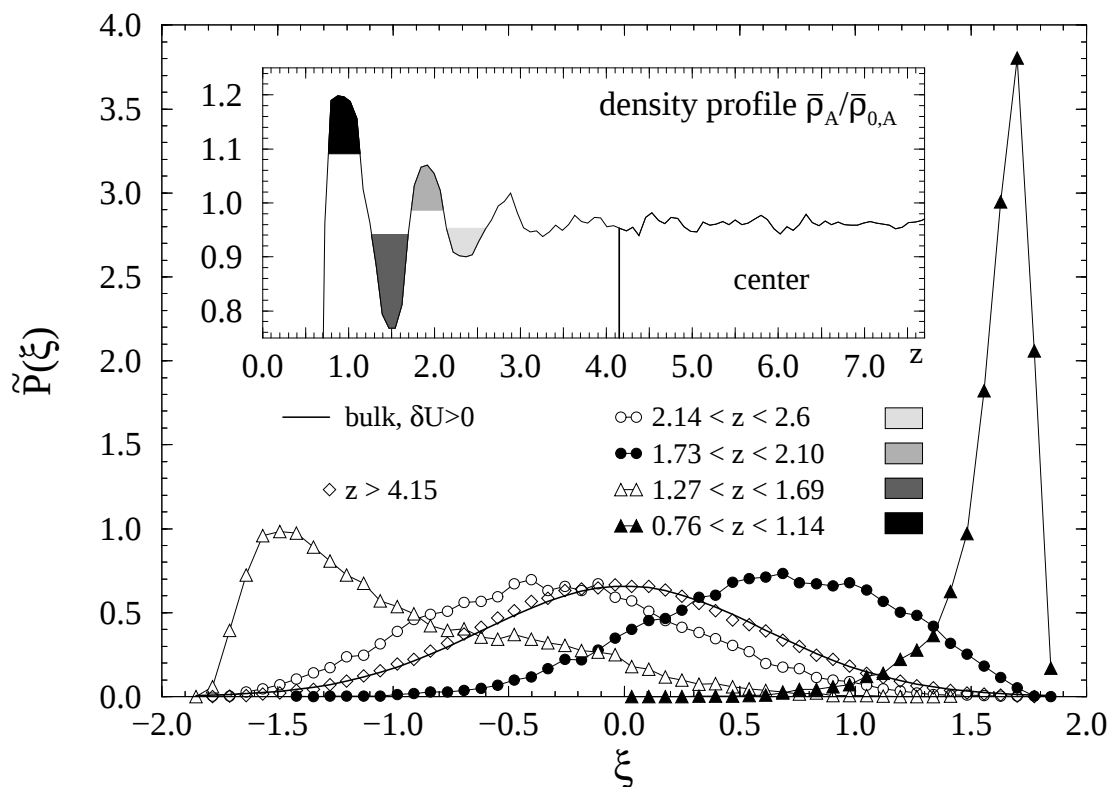


Abbildung 6.11: Verteilung der Dichtefluktuationen für A-Teilchen in verschiedenen Bereichen eines Flüssigkeitsfilms zwischen zwei glatten Wänden im Abstand $D_F = 16.3$ und Unterteilung in 200 Bins bei $T = 0.6$. Reskalierte Auftragung gegen $\xi = (n - \bar{n})/\bar{\sigma}_A$. Inset: Illustration der gewählten Bereiche anhand des Dichteprofiles $\bar{\rho}_A(z)$.

äußersten Schicht im gesamten Film eine einheitliche Struktur, und zwar die des Bulks, zu realisieren. Bei den anderen partiellen radialen Verteilungen sind selbst in der äußersten Schicht im Rahmen der Fehler keine Unterschiede zum Bulk erkennbar. Da das Dichteprofil kaum von der Temperatur beeinflusst wird, sind jenseits des Dichtepeaks an der Wand, also für $z \geq 1.75$, bei keiner Temperatur Abweichungen vom Bulkverhalten auszumachen.

Insgesamt wurde also die Zielsetzung erfüllt, eine Flüssigkeit zwischen zwei Wänden zu implementieren, deren statische Eigenschaften denen im Bulk entsprechen, so daß die Veränderungen in der Dynamik nun nicht mehr an Änderungen in der Struktur gekoppelt sind. Die Filmdicke wurde wie im Fall der rauen Wände so groß gewählt, daß im Zentrum Bulkverhalten vorliegt, so daß es nicht zu einer Überlagerung des Einflusses von beiden Wänden kommt; wir können so die Dynamik der Flüssigkeit an der Grenzfläche zu einer glatten repulsiven Wand untersuchen. Bevor wir uns der Dynamik zuwenden, wollen wir noch einmal kurz die Verteilung der Dichtefluktuationen, als Beispiel diejenigen der A-Teilchen, im Film charakterisieren (Abb.6.11). Da in diesem Fall im Film Bereiche hoher und niedriger Dichte existieren, macht es nur wenig Sinn, den Film als Ganzes zu betrachten. Stattdessen wollen wir ausgesuchte Bereiche untersuchen, deren Superposition dann gerade die Kurve für den Gesamtfilm ergibt. Im Zentrum finden wir wie erwartet das Verhalten des Bulks (bei eingeschaltetem Potentialterm δU) wieder (Rauten für Filmzentrum bzw. durchgezogene Linie für den Bulk), d.h. eine Normalverteilung mit etwas reduzierter Breite. Zusätzlich betrachten wir Regionen hoher und niedriger lokaler Dichte,

wie sie im Inset von Abbildung 6.11 angedeutet sind. Für nur leicht unterschiedliche mittlere Dichten, d.h. jenseits der ersten vollständigen Dichteoszillation ($z \leq 6.42$) ergibt sich auch hier näherungsweise eine Normalverteilung, die zu größeren bzw. kleineren Werten verschoben ist. Für die äußerste Schicht ist das Verhalten wie bei fast allen anderen physikalischen Größen im System deutlich anders. Die Verteilung ist stark asymmetrisch mit einer relativ scharfen Kante, die die maximal möglichen Dichtefluktuations repräsentiert. Die Ursache liegt auch hierbei in der Tendenz der Flüssigkeit zum Layering. Für die inneren Teilchen zeigen sich keinerlei Besonderheiten, die auf einen zu starken Eingriff in die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit hindeuten.

6.3 Charakterisierung der Teilchendynamik in der Nähe von Grenzflächen

In diesem Abschnitt wollen wir versuchen, den Mechanismus der veränderten Teilchendynamik an Grenzflächen unterschiedlicher Beschaffenheit zu charakterisieren. Im wesentlichen kann dieser auf den Käfigeffekt zurückgeführt werden. Neben der expliziten Betrachtung der Dynamik einzelner Teilchen in der Simulation betrachten wir hierzu gemittelte dynamische Größen im Ortsraum, insbesondere die Van-Hove-Korrelationsfunktion und das (hieraus ableitbare) mittlere Verschiebungsquadrat. Alle Untersuchungen sollen im wesentlichen parallel an den drei in den Kapiteln 6.1 und 6.2 vorgestellten Systemen erfolgen, um ähnliches und gegensätzliches Verhalten direkt aufzeigen zu können. Im Fall der rauhen Oberflächen werden hierbei einige der Resultate aus den vorherigen Kapiteln noch einmal kurz angesprochen werden. Bei der Charakterisierung der Dynamik in der Nähe glatter Oberflächen werden wir uns weitgehend auf Systeme mit unterdrückten Dichtefluktuations beschränken, um Dichteeffekte auszuschließen. Nur in Einzelfällen, in denen deutliche Unterschiede auszumachen sind, werden wir auch Simulationsergebnisse für das andere System (mit vollständigen Fluktuations) diskutieren.

Außerdem werden wir fast ausschließlich die Dynamik von A-Teilchen beschreiben, wobei jedoch bis auf explizit angeführte Ausnahmen das Verhalten der B-Teilchen, die in deutlich geringerer Konzentration vorliegen, qualitativ identisch ist. Diese sind wie im Bulk grundsätzlich beweglicher.

6.3.1 Qualitative Beschreibung der Einteilchendynamik

Beginnen wollen wir mit der Betrachtung des mittleren Verschiebungsquadrats in Abhängigkeit des Abstands zur Grenzfläche, zunächst einmal nur die Komponenten in der xy -Ebene, die aufgrund der periodischen Randbedingungen unbegrenzt sind, wodurch es nicht zu Sättigungseffekten kommen kann. Um die Vergleichbarkeit mit den isotropen Kurven im Bulk zu gewährleisten, reskalieren wir die Bulkkurven mit dem Faktor $2/3$.

Das Verhalten für rauhe Wände ist uns bereits aus den Simulationen der Filme und Röhren in den Kapiteln 4 und 5 bekannt, wir erkennen auch hier eine kontinuierliche Verlangsamung der Dynamik mit Annäherung an die Wand (Abb. 6.12a). Die Einzelkurven entsprechen Teilchen aus Schichten mit unterschiedlichem Abstand zur Wand, wobei alle 5 Schichten gleich dick gewählt wurden. Im Zentrum des Films finden wir wie gefordert Bulkverhalten, und mit sinkender Temperatur wird die Verlangsamung stärker.

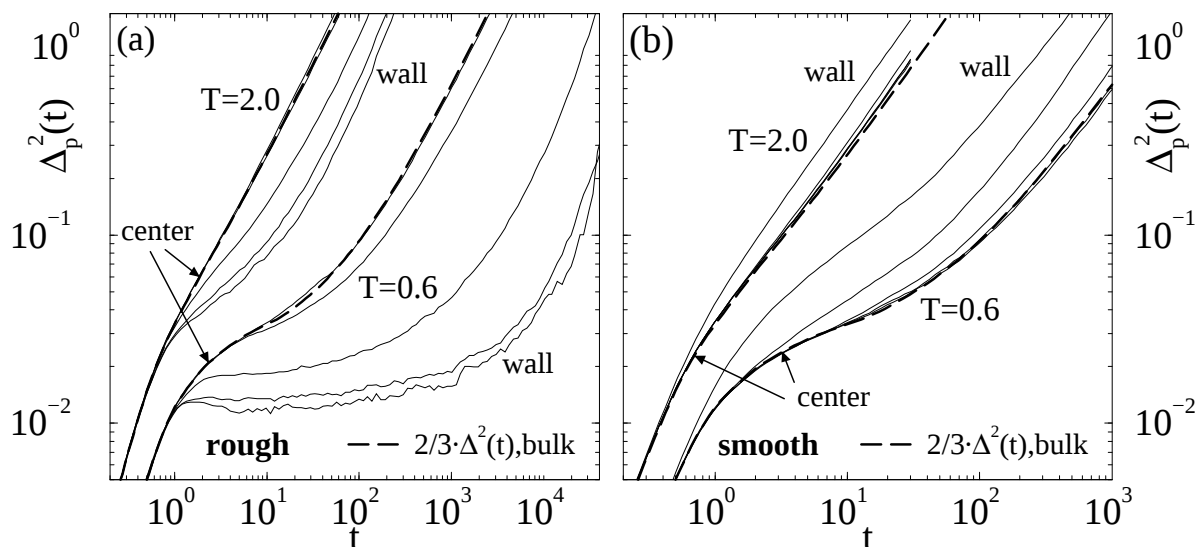


Abbildung 6.12: Mittleres Verschiebungsquadrat in xy -Ebene für A-Teilchen bei $T = 2.0$ und $T = 0.6$ in Anwesenheit von (a) rauhen Wänden bzw. (b) glatten Wände als Funktion des Abstands zur Wand. Unterteilung der Simulationsbox in 10 gleich dicke Schichten und Mittelung über je zwei Schichten mit gleichem Abstand zu einer der beiden Wände. Vergleich mit der isotropen Bulkcurve (fett).

Während wir bei den Simulationen von Röhren mit glatten Wänden zwei gegenläufige Prozesse beobachten konnten, d.h. Beschleunigung aufgrund der Anwesenheit der glatten Wand gegenüber Verlangsamung aufgrund der hohen lokalen Dichte, spielt der zweite Effekt nun keine Rolle mehr, und das Resultat entspricht genau der Umkehrung des Verhaltens für raue Wände (Abb.6.12b). Ausgehend von der Bulkdynamik im Zentrum ergibt sich nun eine kontinuierliche Beschleunigung mit Annäherung an die Grenzfläche. Ähnliche Resultate finden sich auch in Simulationen von Polymeren zwischen glatten Wänden [50, 81]. Der Effekt nimmt wiederum bei niedrigen Temperaturen zu. Allerdings ist er hier nicht ganz so stark und man erhält beispielsweise für $T = 0.6$ „nur“ eine Beschleunigung um den Faktor 5, während sich die Verlangsamung über mehrere Dekaden erstreckt. Beschleunigungen in dieser Größenordnung sind bei diesen Temperaturen jedoch ohnehin nicht möglich, eine obere Grenze ist durch diejenige Kurve gegeben, die vom ballistischen Regime bis etwa $t = 1$ direkt in das diffusive Regime übergeht.

Größere prinzipielle Unterschiede zwischen glatten und rauhen Wänden ergeben sich, wenn man die Anisotropie der Dynamik in der äußersten Schicht betrachtet. Hierzu wollen wir die Verschiebungsquadrate in xy -Ebene mit denen in z -Richtung (multipliziert mit Faktor 2) vergleichen (Abb.6.13). Für raue Wände zeigen sich große Unterschiede nur im Bereich des effektiven Käfigs aus den benachbarten Teilchen, der in z -Richtung eine kleinere Ausdehnung hat, worauf wir später noch eingehen werden. Sobald das Teilchen aus dem Käfig entkommen ist, findet die Bewegung auf ähnlichen Zeit- und Längenskalen statt. In der Nähe glatter Wände zeigt sich dagegen, daß die Bewegung in der xy -Ebene grundsätzlich schneller ist. Die Ursache hierfür liegt in den vorhandenen Dichteoszillationen bzw. der leichten Tendenz der Flüssigkeit zum Layering. Die Bewegung innerhalb einer solchen Schicht (also in der xy -Ebene) ist in jedem Fall leichter als das Wechseln der Schicht. Hinzu kommt noch der Effekt der reduzierten bzw. erhöhten lokalen Dichte. Für die höchste Temperatur ($T = 2.0$) führt dies sogar dazu, daß die Bewegung in z -Richtung etwas langsamer ist als im Bulk). Wenn man die Daten für glatte Wände mit und ohne Zusatzpotential und somit veränderten Dichteoszillationen vergleicht, erkennt man schnell,

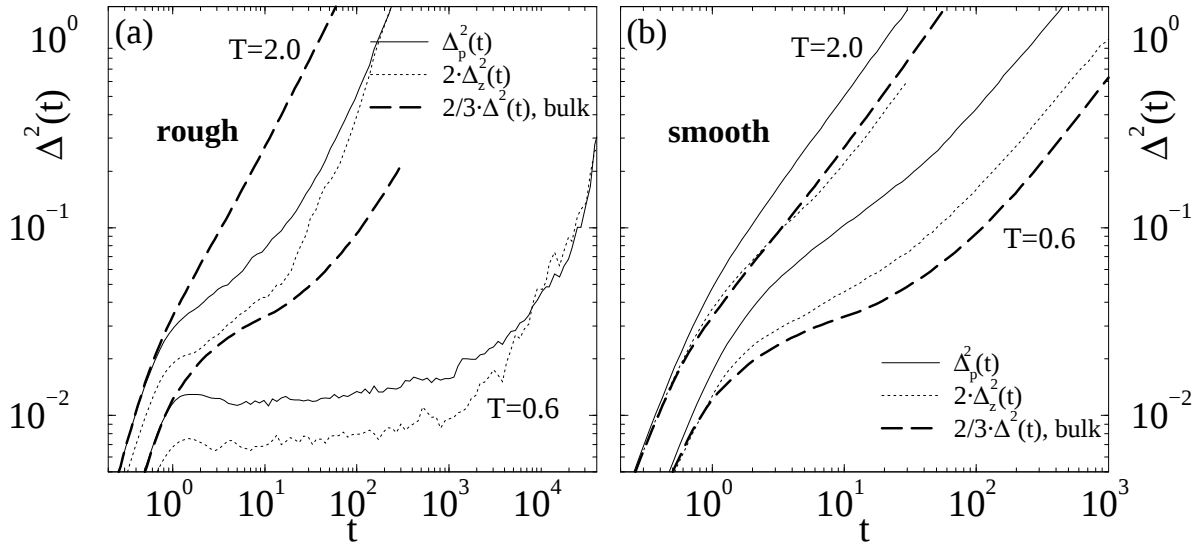


Abbildung 6.13: Anisotropie der Teilchendynamik der A-Teilchen bei $T = 2.0$ und $T = 0.6$ für A-Teilchen in der Nähe ($z \leq 1.0$) von (a) rauhen Wänden bzw. (b) glatten Wänden bei unterdrückten Dichteoszillationen ($\delta U > 0$). Auftragung von $\Delta_p^2(t)$ in der xy -Ebene und $2 \cdot \Delta_z^2(t)$ entlang der z -Achse und Vergleich mit der isotropen Bulkcurve ($2/3 \cdot \Delta^2$, fett).

daß sich die Effekte mit zunehmender Ausprägung der Oszillationen verstärken.

In Abbildung 6.14 haben wir die Verschiebungsquadrate in xy -Ebene und in z -Richtung bei $T = 0.6$ für Systeme mit $\delta U = 0$ und $\delta U > 0$ aufgetragen. Wir konzentrieren uns auf Teilchen in Wandnähe, wobei wir die Auflösung im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen erhöhen und nun feinere Unterteilungen wählen. Deren Breite entspricht gerade der halben Wellenlänge der typischen Dichteoszillationen für A-Teilchen, und wir unterscheiden so Teilchen im ersten und zweiten Dichtemaximum bzw. -minimum (siehe Inset von Abb.6.11). Die Verschiebungsquadrate in der Ebene (linke Kurven in Abb.6.14a und b) zeigen nach wie vor die kontinuierliche Beschleunigung, wobei hier jedoch eine leichte Modulation mit der mittleren Dichte in der jeweiligen Schicht vorliegt, wie wir später anhand der Streufunktionen genauer sehen werden (Kapitel 6.5.2). Insbesondere ist die Dynamik direkt an der Wand (dünne durchgezogene Linien) für das System mit großen Dichteoszillationen langsamer als im Fall mit nahezu konstanter Dichte ($\delta U > 0$). Die Verschiebungsquadrate entlang der z -Achse, die auf der x -Achse verschoben aufgetragen sind, zeigen ein deutlich komplexeres Verhalten, das wir anhand der Kurven für $\delta U = 0$ verdeutlichen wollen, bei denen das Dichteprofil stark ausgeprägt ist (Abb.6.14b). Die Dynamik im Zeitfenster der Käfigbewegung ($10^0 < t < 10^2$) wird von der lokalen Dichte dominiert, wodurch die Beweglichkeit in Regionen hoher lokaler Dichte extrem herabgesetzt ist (1. und 2. Max.). Für große Zeiten dagegen spielt die Barriere aufgrund der Abgrenzung durch die benachbarte Schicht eine immer stärkere Rolle, so daß nun die beiden außen liegenden Schichten die langsamste Dynamik aufweisen. Infolge des Crossovers zwischen beiden Bereichen kreuzt die Kurve für das mittlere Verschiebungsquadrat für Teilchen im 1. Minimum (lang gestrichelt) die Kurven für die beiden weiter innen liegenden Schichten (2. Max. und 2. Min.) bei etwa $t = 200$ bzw. $t = 500$. Sobald die Verschiebungsquadrate in z -Richtung in die Größenordnung der Abstände zwischen den Peaks liegen ($\Delta_z^2(t) \approx 1.0$, $2\Delta_z^2(t) \approx 2$), sollten sich die Kurven für die außen liegenden Schichten denen für das 2. Maximum bzw. Minimum wieder stärker annähern. Im Zeitfenster der Simulation ($t \leq 10^4$, $\Delta_z^2(1.\text{Min.}, t) \leq 0.7$) können wir dies jedoch

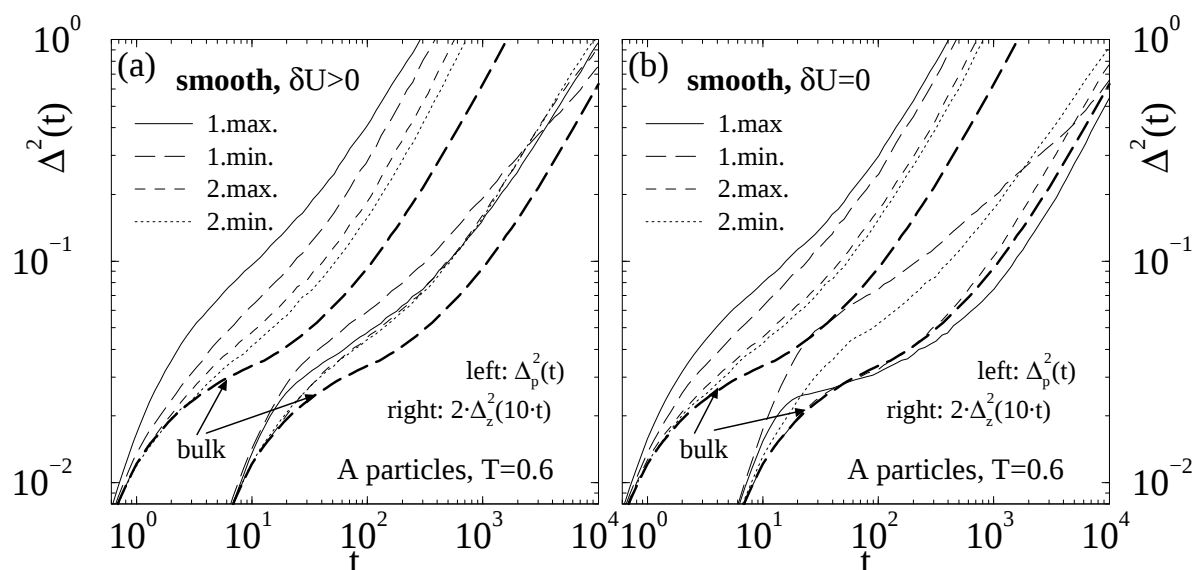


Abbildung 6.14: Ortsabhängigkeit der Anisotropie der Teilchendynamik der A-Teilchen bei $T = 0.6$ in der Nähe glatter Wände für Systeme (a) mit bzw. (b) ohne Zusatzpotential δU zur Unterdrückung von Dichtefluktuationen. Die Einzelkurven entsprechen Teilchen im ersten bzw. zweiten Maximum und Minimum der Dichteoszillationen in der Nähe der Wand. Auftragung von $\Delta_p^2(t)$ in der xy -Ebene und $2 \cdot \Delta_z^2(10 \cdot t)$ entlang der z -Achse. Vergleich mit den Bulkkurven für $\Delta^2(t)$ (fett, gestrichelt).

noch nicht beobachten.

Die Besonderheit beim Verschiebungsquadrat für Teilchen direkt an der Wand liegt nun hierin, daß der Effekt der Beschleunigung aufgrund der Anwesenheit der glatten Wand einen stärkeren Einfluß als die Dichte ausübt. Hierdurch bleibt die Dynamik über das gesamte Zeitfenster relativ schnell, wenn auch deutlich langsamer als innerhalb der Ebene. Im Fall unterdrückter Dichtefluktuationen ($\delta U > 0$) erhält man mit Ausnahme der Kurve für das erste Maximum qualitativ das gleiche Resultat, wie erwartet mit geringerer Ausprägung (Abb.6.14a).

Während man für unterdrückte Dichteoszillationen jenseits des zweiten Peaks kaum noch Unterschiede zwischen $\Delta_p^2(t)$ und $\Delta_z^2(z)$ ausmachen kann, da dort die Dichteoszillationen vernachlässigbar sind, bleibt die Dynamik im Fall $\delta U = 0$ auch bei deutlich größeren Abständen zur Wand noch anisotrop. Mit wachsender charakteristischer Zerfallslänge für die Dichteoszillationen mit sinkender Temperatur wächst auch dieser Bereich kontinuierlich an.

Qualitativ können wir die veränderte Dynamik in der Nähe der Grenzflächen unter Vernachlässigung der Dichteeffekte weitestgehend im einfachen Bild des *Käfigeffekts* verstehen, den wir bereits an früherer Stelle zur Beschreibung der Dynamik herangezogen haben (Kapitel 1.2). Im Fall einer Flüssigkeit im Bulk kann die Dynamik folgendermaßen charakterisiert werden. Jedes Flüssigkeitsteilchen wird umgeben von Nachbarpartikeln, die eine Art Käfig bilden. Bis zu mittlere Zeiten ist die Bewegung des Teilchens auf den Bereich des Käfigs beschränkt, im mittleren Verschiebungsquadrat bildet sich daher ein Plateau aus mit einer Höhe, die ein Maß für die Größe des effektiven Käfigs darstellt. Eine effektive Bewegung des Teilchens wird erst möglich, wenn der Käfig aufbricht, und das Teilchen diesen daraufhin verlassen kann. Im Fall einer dichten Flüssigkeit geschieht dies in der Regel dadurch, daß mehrere Teilchen, die den Käfig bilden, sich entsprechend bewegen (dunkelgraue Teilchen in Abb.6.15a). Hierbei handelt es sich natürlich um einen in höchstem Maße kollektiven Prozeß, d.h. um die Bewegung der Käfigteilchen zu

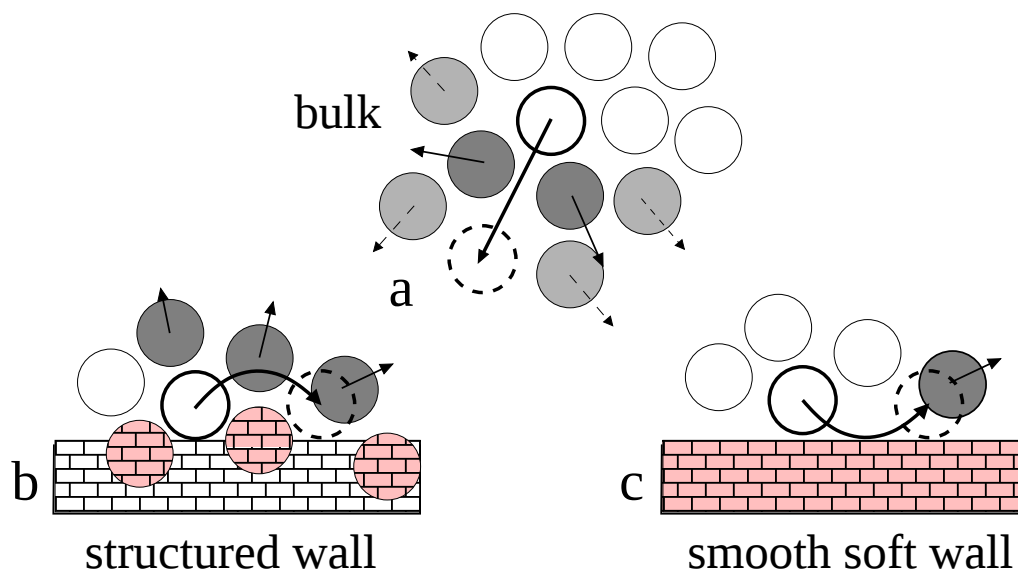


Abbildung 6.15: Veranschaulichung des Käfigeffekts (a) für Flüssigkeiten im Bulk und für Flüssigkeiten in der Nähe von (b) rauhen bzw. (c) glatten Wänden.

ermöglichen, müssen sich auch in deren Nachbarschaft Teilchen bewegen (hellgrau), usw. Man gelangt so auf einfache Art und Weise zu einem Bild für kollektive Bewegungen, das unter dem Begriff „cooperatively rearranging regions“ (CRR's) geprägt wurde (siehe z.B. [8]). Mit sinkender Temperatur und daraus resultierender größerer Viskosität und Steifigkeit kann man erwarten, daß die Größe solcher Regionen anwächst.

Bei Anwesenheit einer Wand verändern sich nun die Eigenschaften des Käfigs für Teilchen in der Nähe der Wand entscheidend. Im Fall rauher Wände (Abb.6.15b) ist der Käfig auf der einen Seite vollkommen steif, insbesondere ist ein Entkommen aus dem Käfig in diese Richtung nicht möglich. Eine effektive Teilchenbewegung erfordert somit zunächst eine Entfernung von der Wand. Die Wahrscheinlichkeit für eine Öffnung des Käfigs genau an dieser Stelle ist natürlich sehr viel kleiner, insbesondere, wenn man bedenkt, daß auch die Käfigteilchen durch die Wand stark in ihrer Bewegung gehindert werden. So ergibt sich direkt an der Wand eine extrem herabgesetzte Teilchenmobilität. Aufgrund der Kooperativität der Bewegung (siehe oben) ist zudem zu erwarten, daß sich dieser Effekt auch in Regionen mit größerem Abstand zur Wand fortpflanzt. Wächst der Bereich mit sinkender Temperatur, so ist dies ein klarer Hinweis auf die Existenz von CRR's mit wachsender Länge.

Für glatte Wände ergibt sich mehr oder weniger eine Umkehrung des Effekts (Abb.6.15c). Statt von unbeweglichen Teilchen wird die eine Seite des Käfigs nun von der glatten Wand gebildet. An dieser können die Teilchen reibungsfrei entlanggleiten, bzw. im Fall von weichen Wänden sogar leicht in diese eindringen. Dadurch sind im Mittel nur geringere Bewegungen der Nachbarpartikel nötig, um dennoch eine Bewegung eines Teilchens in Wandnähe zu ermöglichen, die bevorzugt entlang der Wand erfolgen sollte. Wiederum sollte sich die beschleunigte Dynamik auch in Bereichen mit größerem Abstand zur Wand auswirken.

Im Rahmen einer Computersimulation sind wir in der glücklichen Situation, daß wir die Existenz der oben beschriebenen Mechanismen direkt identifizieren können, in dem wir einzelne Teilchen-trajektorien verfolgen. Für den Fall rauher Wände ist zur Verdeutlichung in Abbildung 6.16 neben den Trajektorien auch die Potentiallandschaft, wie sie durch die Wandteilchen gebildet wird,

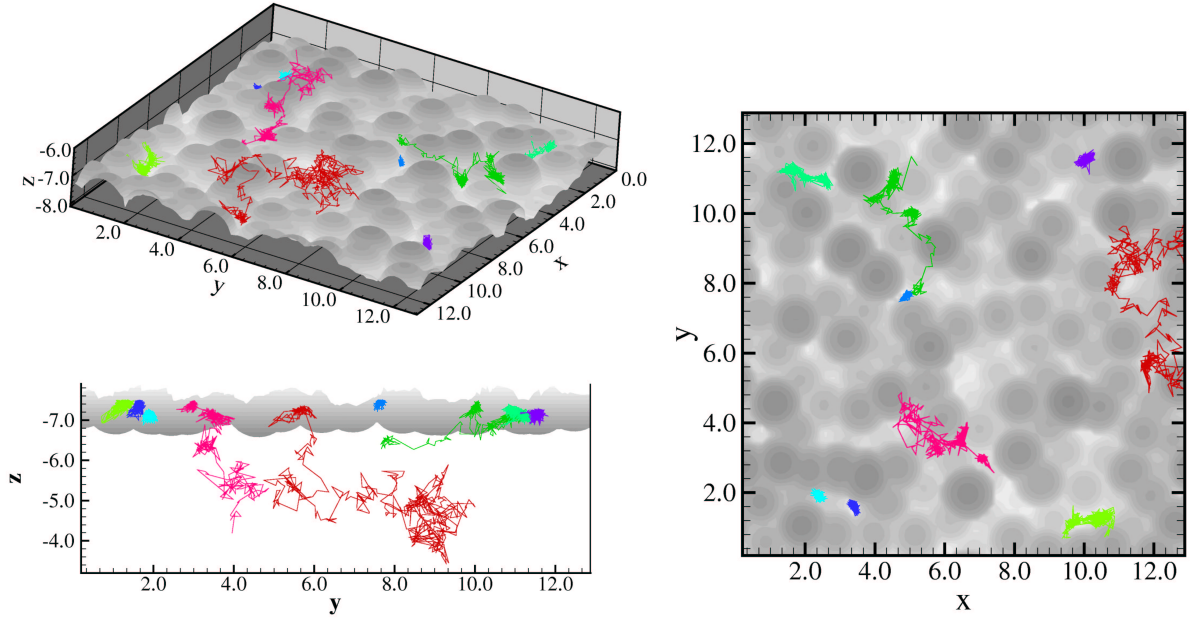


Abbildung 6.16: Trajektorien ausgewählter A-Teilchen in der Nähe einer rauen Oberfläche (a) in dreidimensionaler Darstellung bzw. Projektion (b) auf die xy -Ebene und (c) xz -Ebene bei $T = 0.6$ für $0 \leq t \leq 10000$. Die Potentiallandschaft wird repräsentiert durch die Nullstellen der z -Komponente der resultierenden Kraft der Wandteilchen auf ein Probeteilchen am Ort (x, y, z) .

angedeutet. Die abgebildete Oberfläche entspricht hierbei den Nullstellen der z -Komponente der resultierenden Kraft, die von den Wandteilchen auf ein Testteilchen am Ort (x, y, z) ausgeübt wird. Wir können hier grundsätzlich drei unterschiedliche Arten der Bewegung ausmachen. Einerseits gibt es Teilchen, die so tief in einem Potentialminimum sitzen, daß sie während der gesamten Simulationsdauer nur kleine Oszillationen um ihre mittlere Lage ausführen (blaue Kurven). Daneben existieren Teilchen, die sich entlang von „Schluchten“ in der Potentiallandschaft bewegen (grüne Teilchen). Die mit Abstand größte Beweglichkeit erhalten Teilchen jedoch erst dann, wenn sie sich von der Wand wegbewegen. Dort sind sie nicht mehr von solch einem starren Käfig umgeben, und eine diffusive Bewegung wird ermöglicht (rote Kurven).

Inwieweit dieses an gezielt ausgewählten Einzelereignissen aufgezeigte Verhalten wirklich charakteristisch für Teilchen in Wandnähe ist, läßt sich nur anhand von thermodynamisch gemittelten Größen feststellen. Hierbei muß besonderer Wert auf den lokalen Charakter gelegt werden. Daher verallgemeinern wir die grundlegende Größe zur Beschreibung der Dynamik im Ortsraum (vgl. Kapitel 1.2), die Van-Hove-Korrelationsfunktion, aus deren Selbstanteil sich nahezu alle weiteren Einteilchengrößen ableiten lassen, und führen als zusätzliche Variable den Abstand z_0 zur Wand ein. Dieser entspricht wie bei der Definition ortsabhängiger Verschiebungsquadrate und Streufunktionen dem Ort des Teilchens zum Zeitpunkt $t = 0$. Wir erhalten somit

$$\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k=1}^N \delta([\mathbf{r} - \mathbf{r}_k(t) - \mathbf{r}_k(0)]) \cdot \delta(z_k(0) - z_0) \right\rangle. \quad (6.15)$$

Während die Van-Hove-Korrelationsfunktion im Bulk natürlich isotrop ist, sind in Filmgeometrie nur Bewegungen innerhalb der xy -Ebene gleichwertig. $\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t)$ ist daher rotationssym-

metrisch bezüglich der z -Achse und läßt sich in Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z) schreiben als

$$\begin{aligned}\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) &= \hat{G}_s(z_0, \rho, z, t) \\ &= \frac{1}{2\pi\rho} \int_0^\infty \rho' d\rho' \int_{-\infty}^\infty dz' \int_0^{2\pi} d\varphi' \hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) \cdot \delta(\rho - \rho') \delta(z - z') .\end{aligned}\quad (6.16)$$

$$(6.17)$$

Das letzte Gleichheitszeichen entspricht hierbei der Mittelung, die wir bei der Analyse der Simulationsdaten durchführen.

In Abbildung 6.17 ist $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ für A-Teilchen bei $T = 0.8$ in drei Bereichen unterschiedlichen Abstands zur Wand für verschiedene Zeiten in einem Konturplot aufgetragen. Hierbei betrachten wir nur Teilchen in einer Halbebene des Films, d.h. mit Position $z_0 < D_F/2$. Bewegungen in positiver z -Richtung entsprechen somit einer Entfernung von der Wand. Die explizite Wahl der einzelnen Bereiche (Position und Breite) ist hierbei nicht entscheidend, da es zunächst ohnehin nur um qualitative Aussagen gehen soll. Die Zeiten t_i ($i = 1, \dots, 4$) repräsentieren vier unterschiedliche charakteristische Zeitdomänen, was anhand des rechts oben (Abb.6.17.0) geplotteten mittleren Verschiebungsquadrats für A-Teilchen kurz verdeutlicht werden soll. Für $t_1 = 0.4$ befindet sich das System am Ende des ballistischen Regimes, wo sich die Kurven für die verschiedenen Bereiche gerade aufzuspalten beginnen. $t_2 = 10$ liegt in einem Bereich, in dem die Dynamik aller Teilchen vom Käfigeffekt dominiert wird. Für spätere Zeiten zeigen die Teilchen im Zentrum bereits diffusives Verhalten ($t_3 = 300$), und erst für $t_4 = 2500$ zeigen sich auch für Teilchen in Wandnähe Verschiebungen über den Käfig hinaus. Bei noch schmalere Wahl des Wandbereichs und somit einer Auswahl von Teilchen direkt an der Wand wäre dies bei noch späteren Zeiten der Fall.

In der hier gewählten Auftragung entspricht eine dunkle Einfärbung einem großen Wert von $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ und somit einer hohen Wahrscheinlichkeit für eine Teilchenbewegung zu diesem Punkt. Die Abgrenzung zwischen den einzelnen Graustufen erfolgt hierbei auf einer logarithmischen Skala, damit auch extrem unwahrscheinliche, große Verschiebungen erfaßt werden. Die hellste Graustufe entspricht dementsprechend einem Einzelereignis, in dunklen Bereichen im Zentrum ist der Wert der Van-Hove-Korrelationsfunktion in bei den schmalen Verteilungen für $t = 0.4$ um 4 Größenordnungen, für die breiten Verteilungen bei langen Zeiten bis zu 9 Größenordnungen höher. Um einen möglichst großen Kontrast zu erzielen, erfolgt die Abstufung zwischen den Graustufen individuell für jedes Einzelbild.

Um die sphärische Symmetrie zu betonen, die zumindest im ballistischen Bereich vorliegt, haben wir $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ nicht nur im relevanten Wertebereich $\rho \in [0, \infty]$, sondern auch die an der z -Achse gespiegelten Daten für $\hat{G}_s(z_0, -\rho, z, t)$ eingezeichnet.

Bevor wir näher auf die Eigenschaften von $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ in Filmen eingehen, wollen wir uns noch mit einem statistischen Nebeneffekt befassen, der dazu führt, daß alle Konturbilder in Abbildung 6.17 für kleine ρ und große z einen keilförmigen Einschnitt aufweisen. Aufgrund des ρ -abhängigen Volumenelements $2\pi\rho d\rho dz$, in dem bei der Auswertung Verschiebungen mit (ρ, z) gezählt werden, ist die Anzahl der Ereignisse für $\rho \rightarrow 0$ natürlich sehr gering. Für kleine Werte von z und somit kleine Beträge des Verschiebungsvektors $|\mathbf{r}| = \sqrt{(\rho^2 + z^2)}$ wird dies jedoch dadurch aufgefangen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Gaußverteilung ($P(r) \propto \exp[-\alpha r^2]$) dort sehr hoch ist. Am Rand der Verteilung und somit für große z -Werte ist die Wahrscheinlichkeit dagegen sehr gering.

Um auszuschließen, daß bei den Daten aus der Simulation ein weiterer, physikalischer Effekt vorliegt, der z.B. die Wahrscheinlichkeit für Bewegungen entlang der z -Achse in Filmen her-

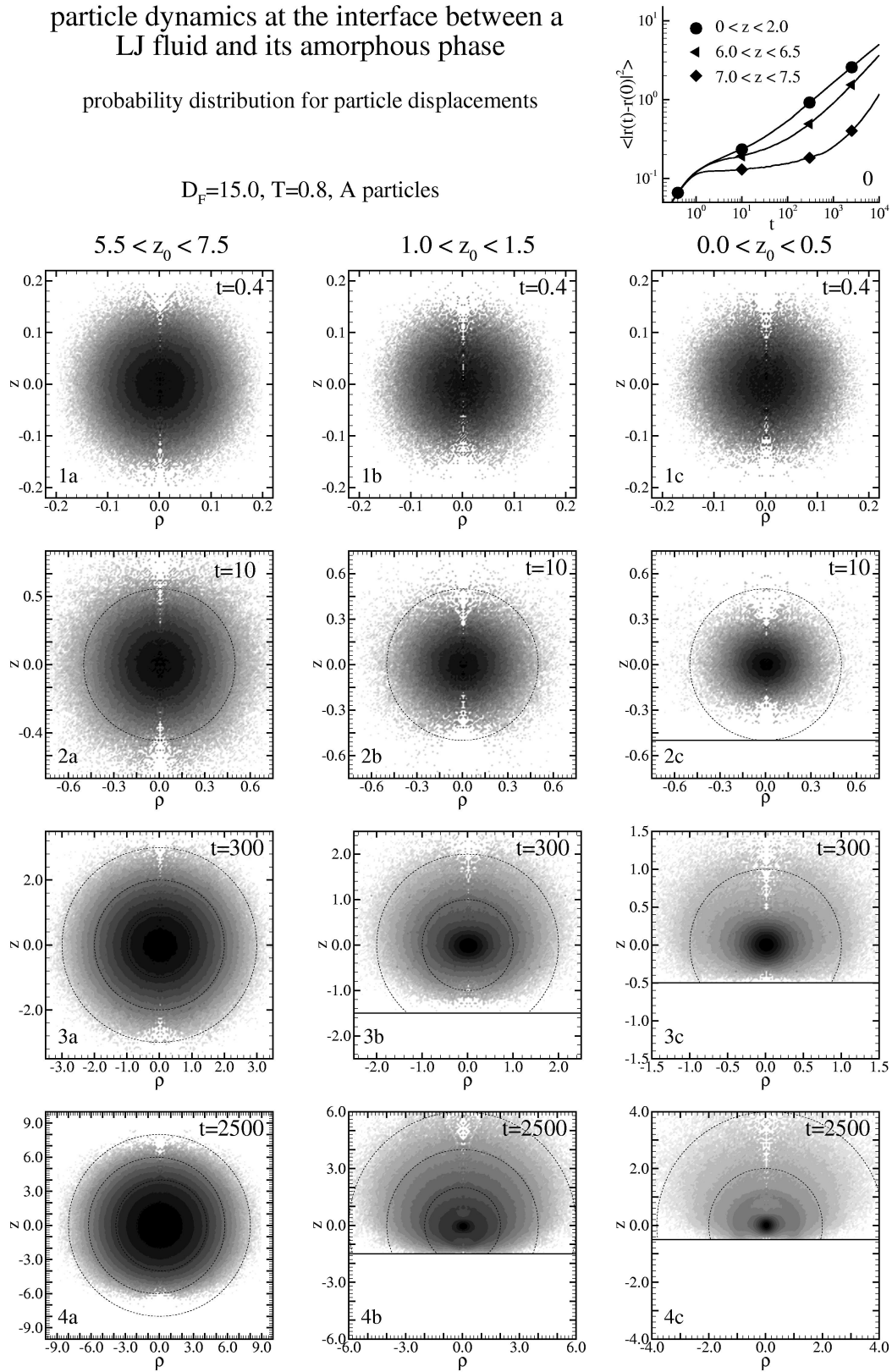


Abbildung 6.17: (0) Mittleres Verschiebungsquadrat $\Delta_z^2(t)$ und (1a - 4c) verallgemeinerte Van-Hove-Korrelationsfunktion $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ für die A-Teilchen einer LJ-Flüssigkeit zwischen rauen Wänden ($D_F = 15.0$) bei $T = 0.8$ für Teilchen in Bereichen mit unterschiedlichem Abstand zur Wand und verschiedene Zeiten.

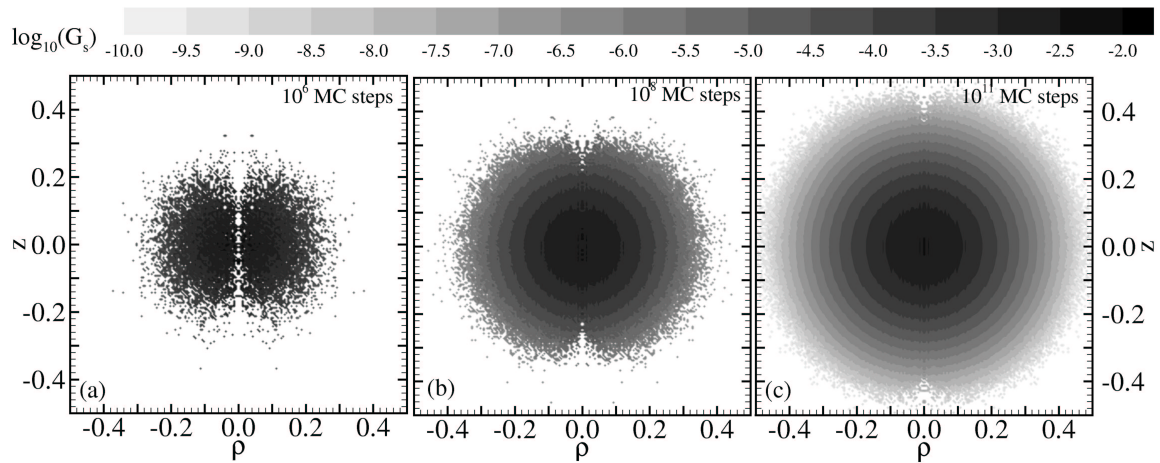


Abbildung 6.18: Auswertung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Teilchen innerhalb einer Box mit Kantenlänge Eins am Ort $\mathbf{r}$, ausgewertet in Zylinderkoordinaten. Die Teilchen wurden zufällig im Rahmen einer MC-Simulation erzeugt, wobei als Akzeptanzwahrscheinlichkeit eine Gaußverteilung $\propto \exp(-\alpha r^2)$ verwendet wurde. Die Sequenz (a) - (c) verdeutlicht die Veränderungen bei Erhöhung der Statistik durch Erhöhung der Anzahl an MC Schritten.

absetzt, werten wir eine isotropen Gaußverteilung, die wir mit statistischen Schwankungen im Rahmen einer Monte-Carlo-Simulation (MC) [121] erzeugen, auf die gleiche Art und Weise (in Zylinderkoordinaten) aus und werden das gleiche Verhalten erkennen, welches bei ausreichender Verbesserung der Statistik immer weniger stark ausgeprägt ist.

Hierzu haben wir eine zusätzliche Monte-Carlo-Simulation aufgesetzt, in der wir innerhalb einer quadratischen Box mit Kantenlänge Eins mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators Teilchenverschiebungen mit Koordinaten zwischen -0.5 und 0.5 erzeugen. Im Grenzfall vieler MC-Schritte M erhält man so eine Gleichverteilung von Teilchenverschiebungen innerhalb der Box

Führt man zusätzlich eine Bedingung für die Akzeptanz der erzeugten Position ein, in diesem Fall gerade eine Gaußverteilung $P(r) \propto \exp[-\alpha r^2]$ (mit $\alpha = 70$ in der MC-Simulation), so erhält man eine isotrope Verteilung der Teilchenverschiebungen, wobei die Dichte vom Zentrum der Box startend nach außen mit der vorgegebenen Gaußverteilung abfällt. Die Auswertung der Van-Hove-Korrelationsfunktion in einer beliebigen Raumrichtung liefert dann im Grenzfall $M \rightarrow \infty$ ebenfalls eine Gaußverteilung, wie sie in einer Flüssigkeit im ballistischen und diffusiven Regime vorliegt. Wertet man dieselbe Größe jedoch in Zylinderkoordinaten (ρ, z) aus, so zeigen sich für endliche M deutliche Anisotropieeffekte, die denen bei der Auswertung der Simulationsdaten in Filmen ganz ähnlich sind. Für kleine M (Abb.6.18a) zeigt sich das Phänomen der verringerten Wahrscheinlichkeit für kleine ρ bei allen z -Werten. In den kleinen Volumenelementen findet man entweder ein Ereignis, oder eben nicht. Im letzteren Fall vermag natürlich auch die Normierung mit dem Volumen $dV = 2\pi\rho d\rho dz$ die Verteilung nicht zu korrigieren. Verbessert man nun die Statistik durch Erhöhung der Anzahl an MC-Schritten, so erkennt man im wesentlichen folgende Entwicklung. Im Zentrum der Box ist die Anzahl der gezählten Ereignisse nun auch für den kleinsten ρ -Wert ($\rho = 0.005$) so groß, daß der Erwartungswert für die Van-Hove-Korrelationsfunktion bereits angenommen wird. Die Normierung (mit dV) liefert dann den erwarteten Verlauf für $G_s(\rho, z)$. An den Rändern der Verteilung können wir für kleine ρ nach wie vor einen keilförmigen Einschnitt erkennen (Abb.6.18b). allerdings erst bei entsprechender Erhöhung der Auflösung für kleine Werte von $G_s(\rho, z)$ (beachte logarithmische Abstufung der Graustufen). Auch hier handelt

es sich gerade wieder um Bereiche, in denen gerade ein (oder kein) Ereignis registriert wird. Eine weitere Erhöhung der Statistik (10^{11} MC-Schritte in Abbildung 6.18) bestätigen diesen Trend. Die Auflösung der Daten erfolgt nun über acht Größenordnungen, wodurch die Verteilung im Vergleich zu $M = 10^6$ und 10^8 breiter erscheint. Wir konnten somit verifizieren, daß es sich beim Auftreten der keilförmigen Einschnitte bei großen z -Werten um einen rein statistischen Effekt handelt, und wollen uns nun wieder der Analyse der Simulationsdaten im Film zuwenden.

Im ballistischen Regime (erste Zeile von Abb.6.17) unterscheidet sich das Verhalten erwartungsgemäß mit Ausnahme der schlechteren Statistik für die schmalen Bereiche in Wandnähe kaum, die Kurven entsprechen isotropen Gauß-Verteilungen sehr ähnlicher Breite. Bei der erniedrigten Wahrscheinlichkeit für Verschiebungen mit $\rho = 0$, die sich in allen Teilfiguren durch keilförmigen, heller gefärbte Einschnitte zeigt, handelt es sich um den besprochenen statistischen Effekt.

Für Teilchen im Zentrum des Films bleibt die Dynamik auch bei späteren Zeiten isotrop, solange die Teilchen nicht in Regionen wandern, in denen die Dynamik bereits aufgrund der Anwesenheit der Wand verlangsamt ist. Die Verteilung ist daher für $t = 2500$ für große Verschiebungen asymmetrisch, der äußere Ring in Abbildung 6.17.4a ist daher leicht deformiert, aufgrund des Einflusses beider Wände sowohl für positive als auch negative z .

Jenseits des ballistischen Regimes zeigt sich die Anisotropie mit Annäherung an die Wand bei immer kürzeren Zeiten. In Abbildung 6.17.3b und 2c können wir hierbei sehr gut die Anisotropie des Teilchenkäfigs erkennen, der in z -Richtung deutlich kleiner ist (vgl. mittleres Verschiebungsquadrat bzw. Abb.6.17.0). Es handelt sich hierbei jedoch keineswegs nur um eine Deformierung an der der Wand zugewandten Seite. Obwohl die Nachbarpartikel in positiver bzw. negativer z -Richtung extrem unterschiedliches dynamisches Verhalten zeigen (eingefroren gegenüber flüssig), ist die Größe des effektiven Käfigs gleichermaßen reduziert im Vergleich zur xy -Ebene.

Verlassen die Teilchen den Käfig, so kommt es aufgrund der unterschiedlichen charakteristischen Dynamik in Abhängigkeit des Abstands zur Wand, verknüpft mit der Sättigung aufgrund deren Undurchlässigkeit zu starken Veränderungen. Entsprechend dem oben motivierten qualitativen Bild können wir in Abbildung 6.17.4c erkennen, daß größere Bewegungen in der xy -Ebene für Teilchen in Wandnähe sehr unwahrscheinlich sind. Der entscheidende Mechanismus für die Diffusion eines solchen Teilchens ist das Hineinwandern ins Innere des Films in Bereiche, in denen eine gute Beweglichkeit gegeben ist. Daß ein solches Teilchen zu einem späteren Zeitpunkt wieder zur Wand zurückkehrt, ist sehr unwahrscheinlich. Für Teilchen mit $z_0 < 0.5$ (Abb.6.17.4c) bildet sich so ein nahezu verbotener Bereich für Teilchenverschiebungen aus. Dieser breitet sich, bei $(\rho, z) = (1.5, i - 0.5)$ startend, keilförmig aus. Daß parallele Verschiebungen bis zu $|\Delta\rho| \leq 2.0$ vorkommen, liefert ein Maß für die typische Größe der „Schluchten“ in der durch die Wandteilchen gegebenen Potentiallandschaft, entlang derer sich die Flüssigkeitsteilchen bewegen können.

Die gleichen Betrachtungen können wir nun auch im Fall glatter Wände anstellen. Die Schichten wählen wir in diesem Fall entsprechend den Oszillationen im Dichteprofil aus. Die beiden Bereiche in Wandnähe entsprechen gerade den Bereichen hoher Dichte und somit dem ersten bzw. zweiten Peak im Dichteprofil (vgl. Inset von Abb.6.11). Die gewählten Zeitpunkte wurden entsprechend der Symbole im Teilbild 0 gewählt. Da wir eine im Vergleich zu den rauen Wänden niedrigere Temperatur ($T = 0.6$) gewählt haben, sind die Zeitskalen nicht direkt miteinander vergleichbar. Im Zentrum zeigt sich für alle Zeiten isotropes Verhalten, da selbst für $t_4 = 500$ noch kein Teilchen bis in Bereiche des Films vorgedrungen ist, in denen die Dynamik sich deutlich vom Bulk unterscheidet. Für Teilchen in der zweiten Teilchenschicht (zweite Spalte) zeigen

particle dynamics at the interface between a
LJ fluid and a smooth repulsive wall

probability distribution for particle displacements

$D_F=16.3$, $T=0.6$, A particles

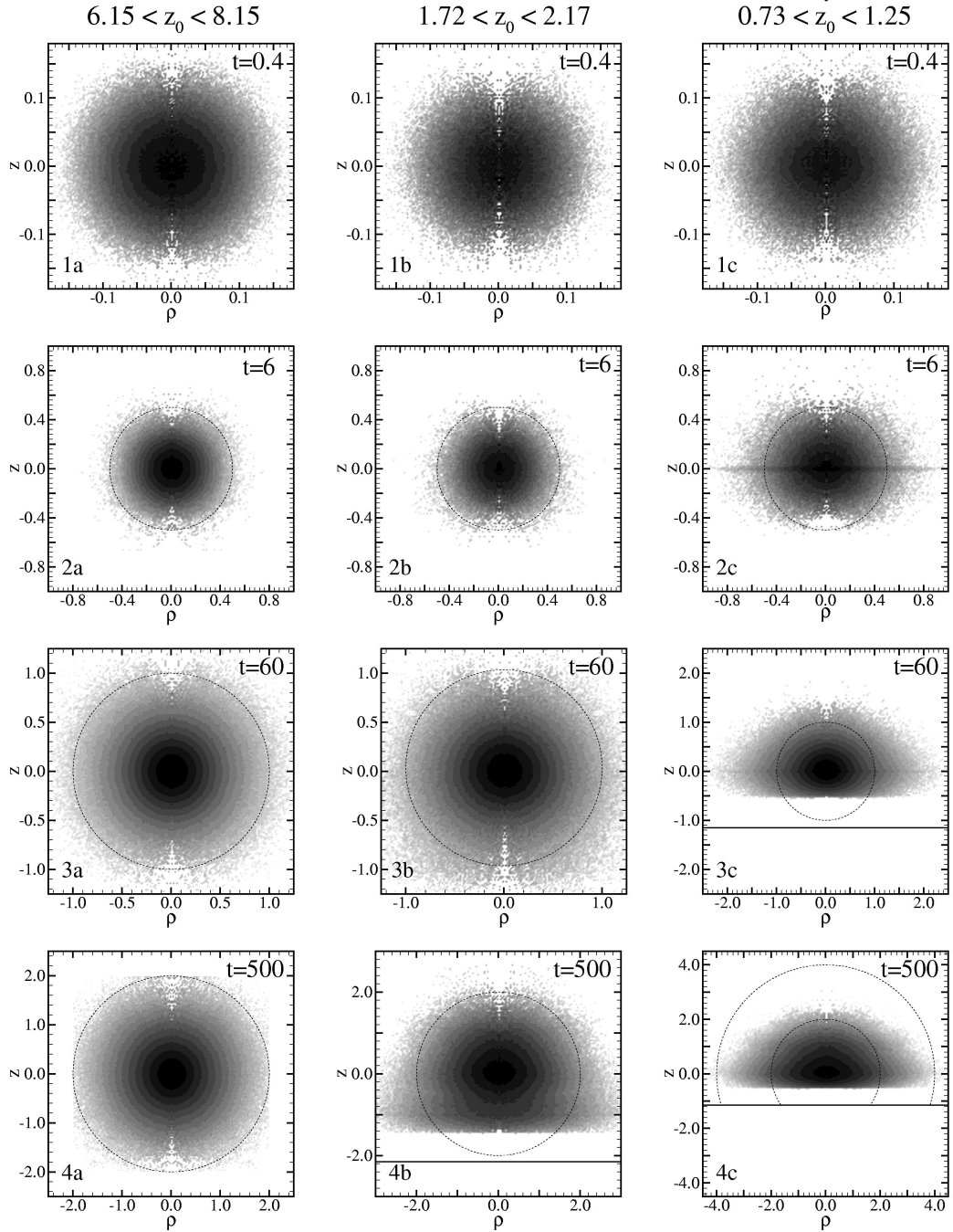


Abbildung 6.19: (0) Mittleres Verschiebungsquadrat $\Delta_z^2(t)$ und (1a - 4c) verallgemeinerte Van-Hove-Korrelationsfunktion $\hat{G}_s(z_0, \rho, z, t)$ für die A-Teilchen einer LJ-Flüssigkeit zwischen glatten repulsiven Wänden ($D_F = 16.3$) bei $T = 0.8$ für Teilchen in Bereichen mit unterschiedlichem Abstand zur Wand und verschiedene Zeiten.

sich die ersten leichten Abweichungen von der sphärischen Geometrie für $t_3 = 60$. Teilchen, die sich in Richtung der Wand (negatives z) bewegen, gelangen in Bereiche erhöhter Mobilität, wodurch die Wahrscheinlichkeitsdichte für größere Verschiebungen erhöht wird (Abb.6.19.3b). Für $t_4 = 500$ dominiert schließlich der Sättigungseffekt. Teilchen bewegen sich in Richtung der undurchdringlichen Wand, von wo aus sie sich bevorzugt entlang der Wand ausbreiten. Dieses „Entlanggleiten“ an der Wand zeigt sich noch deutlicher für die äußerste Teilchenlage und große Zeiten (t_3 und t_4). Die größten Verschiebungen ergeben sich parallel zur Wand. Ursache ist hierfür neben dem ungehinderten Entlanggleiten natürlich auch die etwas verminderte Mobilität in z -Richtung (siehe oben). Die Form der Höhenlinien, die in den Abbildungen 6.19.4b und 4c als Abgrenzung zwischen den Graustufen auftauchen, verdeutlichen dieses Verhalten noch einmal.

Ein weiterer interessanter Effekt ist für Teilchen an der Wand auf der Zeitskala der Käfigbewegung festzustellen (Abb.6.19.2c)). Dort zeigt sich eine überhöhte Wahrscheinlichkeitsdichte für $z = 0$. Diese ist auf Teilchen direkt an der Wand zurückzuführen, die bei Bewegung in negativer z -Richtung ganz einfach von dieser reflektiert werden. Dementsprechend verschwindet der Effekt nahezu, sobald man diese Teilchen bei der Auswertung ausschließt (z.B. durch Wahl von $0.83 < z_0 < 1.25$).

Aus diesen eher qualitativen Analysen ergibt sich dennoch ein recht deutliches Bild bezüglich des Bewegungsmusters, welches Flüssigkeitsteilchen in Anwesenheit von Grenzflächen aufweisen. Im Bild des Käfigeffekts können wir so insbesondere die Grundtendenz zur Beschleunigung bei glatten und Verlangsamung bei rauen Oberflächen erklären.

6.3.2 Ortsabhängigkeit und Anisotropie der Van-Hove-Korrelationsfunktion

Nachdem wir mit den bisherigen Betrachtungen der lokal aufgelösten Van-Hove-Korrelationsfunktionen die Anisotropie der Dynamik qualitativ charakterisiert haben, soll nun die genaue Zeit- und Ortsabhängigkeit studiert werden. Wir wollen mit dem typischen Verlauf von isotropen Bulkkurven beginnen, und haben hierzu in Abbildung 6.20 die normierte Größe $4\pi G_s(r, t)$ als Funktion der Teilchenverschiebung r für unterschiedliche Zeitpunkte für die A-Teilchen einer Flüssigkeit bei mittlerer Temperatur $T = 0.6$ aufgetragen. Dies entspricht gerade der Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen innerhalb der Zeit t um einen Vektor mit Betrag r von seinem Ursprung bei $t=0$ entfernt hat. Man erkennt deutlich, wie das Teilchen für kurze Zeiten stark lokalisiert ist, die Kurven sich mit wachsendem t immer weiter verbreitern und zu größeren Abständen verschieben. Um die Einzelkurven zu charakterisieren, bietet sich der Vergleich mit entsprechenden Gaußverteilungen an. Für kurze Zeiten (ballistisch) als auch im diffusiven Langzeitlimit wissen wir, daß die Kurven einer mit r^2 multiplizierten Gaußverteilung entsprechen müssen (Gln.(1.18)). Handelt es sich bei $G_s(r, t)$ bei gegebenem Zeitpunkt t um eine Gaußverteilung, so entspricht die Breite einer solchen Verteilung gerade dem mittleren Verschiebungsquadrat. Aus dem Ansatz

$$G_s(r, t) = \mathcal{N}_\delta \cdot \exp \left[-\frac{r^2}{\delta(t)} \right], \quad \text{mit der Normierung} \quad \int dV G_s(r, t) = 4\pi \mathcal{N}_\delta \int_0^\infty G_s(r, t) r^2 dr = 1 \quad (6.18)$$

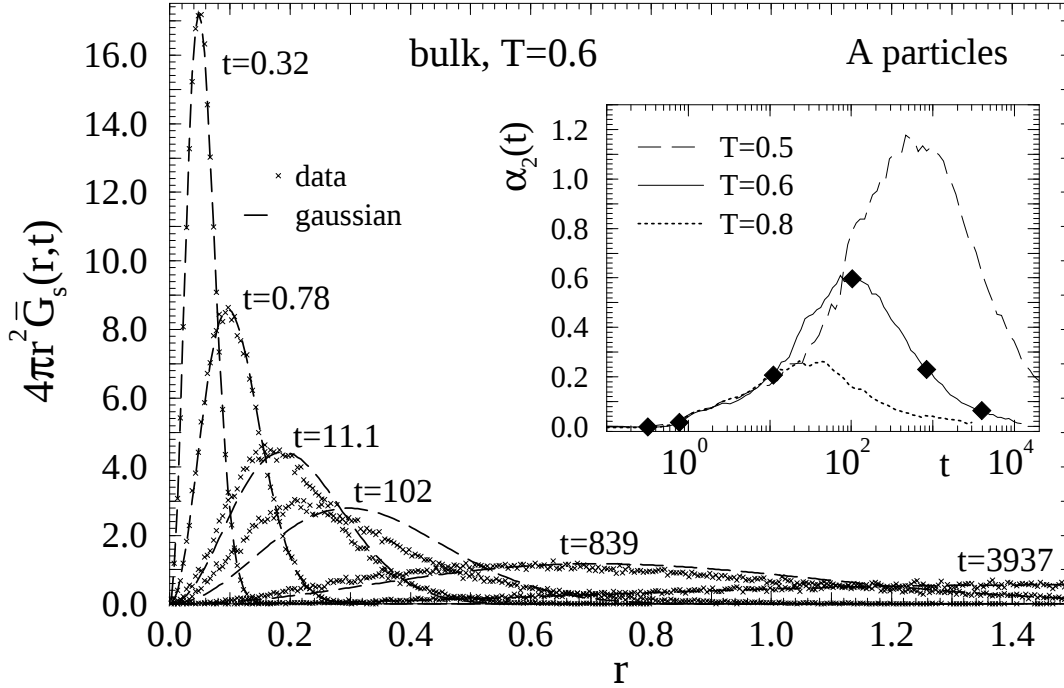


Abbildung 6.20: Van-Hove-Korrelationsfunktion $G_s(r, t)$ für A-Teilchen im Bulk bei $T = 0.6$ für verschiedene Zeiten t . Inset: Nicht-Gaußscher Parameter $\alpha_2(t)$ für $T = 0.8, 0.6$ und 0.5 .

erhält man mittels partieller Integration

$$\begin{aligned} \Delta^2(t) &= \int_{3d} G_s(r, t) r^2 dV = 4\pi \mathcal{N}_\delta \int_0^\infty G_s(r, t) r^4 dr \\ &= \frac{3}{2} \delta(t) \cdot \left[4\pi \mathcal{N}_\delta \int_0^\infty G_s(r, t) r^2 dr \right] = \frac{3}{2} \delta(t). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Wir haben daher für jeden Datensatz das mittlere Verschiebungsquadrat bestimmt und die entsprechende Gaußverteilung in Abbildung 6.20 eingezeichnet, um so einen direkten Vergleich anzustellen. Wie gefordert erkennt man im ballistischen Regime, wie die Daten exakt der Gaußverteilung folgen, bei langen Zeiten ebenso. Für mittlere Zeiten ist der Peak zu kürzeren Abständen verschoben. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeitsdichte jedoch für sehr große Verschiebungen überhöht. Dies können wir erneut mit dem Käfigeffekts erklären. Ein Großteil der Teilchen ist noch im Käfig „gefangen“, die Bewegung ist daher eingeschränkt und der Erwartungswert für die Verschiebung dementsprechend kleiner. Gleichzeitig existieren auch einige Teilchen, die den Käfig bereits verlassen haben und entsprechend große Strecken zurücklegen können, wodurch die Verteilung im Vergleich zu einer Gaußverteilung asymmetrisch erscheint. Für große Zeiten ist die Bewegung jedes Teilchens diffusiv und entsprechend Gl.(1.18) erhält man wiederum eine Gaußverteilung.

Ein Maß für die Abweichung von einer Gaußverteilung ist der in Kapitel 1.2 abgeleitete Nicht-Gaußsche Parameter $\alpha_2(t)$, der über

$$\alpha_2(t) = \frac{3}{5} \frac{\Delta^4(t)}{[\Delta^2(t)]^2} - 1 \quad (6.20)$$

definiert ist und bei Vorliegen einer Gaußverteilung gerade verschwindet.

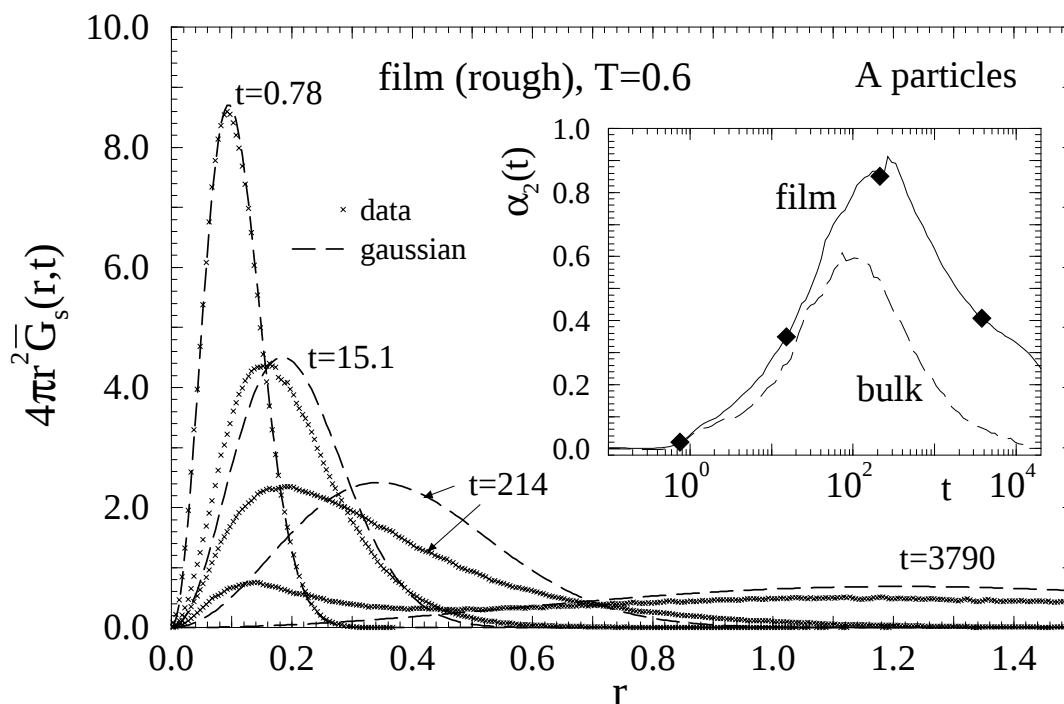


Abbildung 6.21: Van-Hove-Korrelationsfunktion $\overline{G}_s(r, t)$ für A-Teilchen zwischen rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) bei $T = 0.6$ für verschiedene Zeiten t . Inset: Nicht-Gaußscher Parameter $\alpha_2(t)$ im Vergleich mit der Bulkcurve.

Im Inset ist $\alpha_2(t)$ für drei verschiedene Temperaturen aufgetragen, die Symbole entsprechen den Zeiten in der Hauptfigur. Wie nicht anders zu erwarten verschwindet $\alpha_2(t)$ für kurze und lange Zeiten. Für mittlere Zeiten bekommen die großen Verschiebungen, die mit höherer Wahrscheinlichkeit vorkommen, ein größeres Gewicht im 4. Moment $\Delta^4(t)$, $\alpha_2(t)$ ist daher größer als Null und durchläuft ein Maximum. Erstaunlicherweise ist die Kurvenform sehr regelmäßig, insbesondere folgen die aufsteigenden Flanken für unterschiedliche Temperaturen in erster Näherung einer Masterkurve. Dieses Verhalten wurde sowohl für die vorliegende LJ-Flüssigkeit [89] als auch in anderen Simulationen an weichen Kugeln [122] festgestellt. Dasselbe qualitative Verhalten wird zudem im Rahmen der MCT [123] vorhergesagt.

Die Temperaturabhängigkeit von $\alpha_2(t)$ zeigt sich am Anwachsen der Höhe des lokalen Maximums, begleitet von einer Verschiebung der Position, die dem Bereich des β -Regimes (im Rahmen der MCT) der Flüssigkeit entspricht. Diese Zeiten entsprechen gerade dem Zeitregime des Käfigeffekts, wodurch noch einmal bestätigt wird, daß hierin die Ursache für große Abweichungen vom Gaußschen Verhalten zu suchen ist.

Die Änderungen der Eigenschaften der Van-Hove-Korrelationsfunktion durch die Einführung einer Wand in das System sind natürlich, wie bereits an den Konturplots gesehen, sehr vielfältig. Neben der Abhängigkeit von $\hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t)$ vom Abstand z_0 zur Wand haben wir es nun mit anisotropen Größen zu tun. Dennoch wollen wir mit der über das gesamte System und alle Raumrichtung gemittelten Größe (d.h. in Kugelkoordinaten über die Winkel $\varphi \in [0, 2\pi]$ und $\vartheta \in [0, \pi]$ bzw. Zylinderkoordinaten über alle $\varphi \in [0, 2\pi]$ und (ρ, z) mit $\rho^2 + z^2 = r^2$) beginnen:

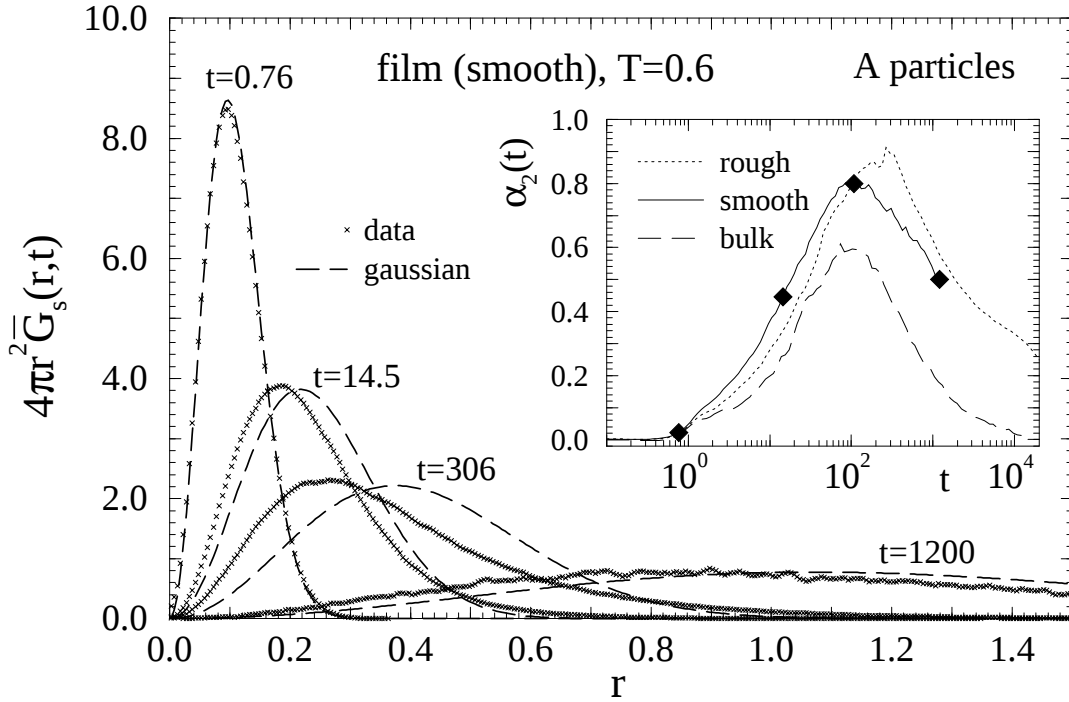


Abbildung 6.22: Van-Hove-Korrelationsfunktion $\bar{G}_s(r, t)$ für A-Teilchen zwischen glatten Wänden ($D_F = 16.3$) bei $T = 0.6$ für verschiedene Zeiten t . Inset: Nicht-Gaußscher Parameter $\alpha_2(t)$ im Vergleich mit Filmen mit rauhen Wänden und der Bulkcurve.

$$\bar{G}_s(r, t) = \left\langle \hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) \right\rangle_{\varphi, \rho^2 + z^2 = r^2} = \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{D_F} dz'_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-z_0}^{D_F - z_0} dz \delta(r^2 - \rho^2 - z^2) \hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t). \quad (6.21)$$

Diese tragen wir wieder mit dem dreidimensionalen Volumenelement $4\pi r^2$ normiert² auf, um so die direkte Vergleichbarkeit mit den Bulkcurven zu gewährleisten (Abb. 6.21 für raue Wände und 6.22 für glatte Wände).

Der ballistische Bereich ist für alle drei Systeme äquivalent, da die mikroskopische Bewegung dort allein durch die mittlere kinetische Energie und somit die Temperatur bestimmt wird (siehe Gl. (1.15)). Die Abweichungen vom Gaußverhalten für größere Zeiten wollen wir direkt am Nicht-Gaußschen Parameter in den entsprechenden Insets klarmachen. $\alpha_2(t)$ unterscheidet sich von der Bulkcurve hauptsächlich in der Ausprägung des Maximums. Dessen Höhe liegt für beide Filme in der gleichen Größenordnung, ist aber jeweils deutlich größer als im Bulk. Aufgrund der stark verlangsamten Dynamik für raue Oberflächen und somit einer Ausdehnung des Käfigbereichs liegt das lokale Maximum in diesem Fall bei späteren Zeiten. Der diffusive Bereich wird in beiden Fällen im Zeitfenster der Simulation nicht erreicht, da dies bei Betrachtung der gemittelten Größen ein mehrmaliges Durchlaufen aller Teilchen aller Bereiche des Films, die durch unterschiedliche Dynamik gekennzeichnet sind, erfordern würde.

²Das so berechnete Volumenelement ist natürlich nur korrekt, solange man keine Teilchen in direkter Umgebung der Wand betrachtet, für die die entsprechende Kugelschale über die Ausdehnung des Films hinausreicht. Die hieraus entstehenden Fehler sind jedoch weitestgehend vernachlässigbar, zumal wir in diesem Abschnitt hauptsächlich qualitative Aussagen machen wollen.

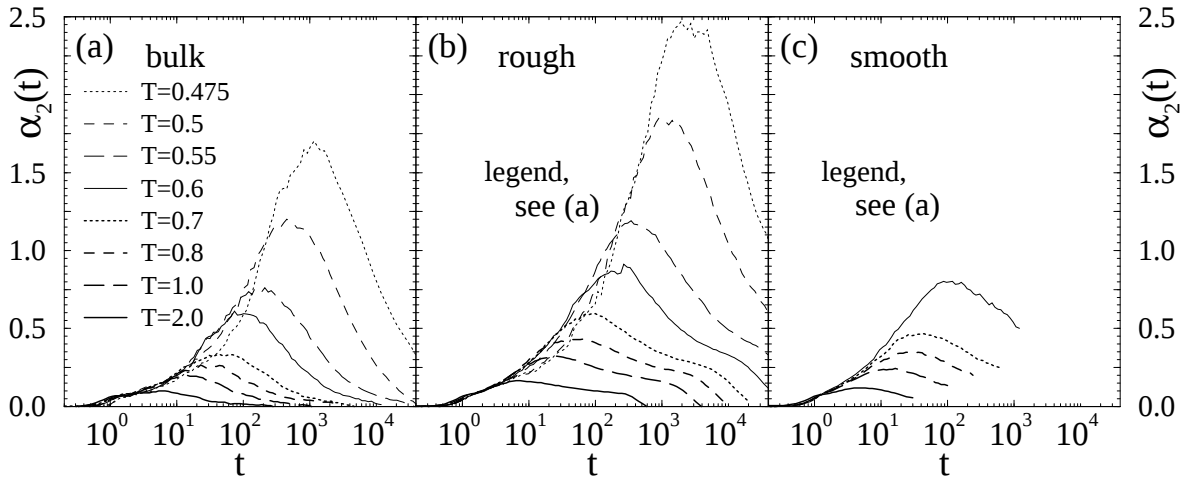


Abbildung 6.23: Temperaturabhängigkeit des Nicht-Gaußschen Parameters $\alpha_2(t)$ für A-Teilchen. Vergleich der Daten für eine Flüssigkeit (a) im Bulk, (b) zwischen rauhen Wänden im Abstand $D_F = 15.0$ und (c) zwischen glatten Wänden im Abstand $D_F = 16.3$

Betrachtet man sich die Einzelkurven für $\overline{G}_s(r, t)$, so sind neben der prinzipiell größeren Abweichung von den Gaußverteilungen weitere qualitative Unterschiede je nach Beschaffenheit der Oberfläche auszumachen. Aufgrund der Unbeweglichkeit von Teilchen in Wandnähe sind diese auch für große Zeiten stark lokalisiert und ein erster Peak in $\overline{G}_s(r, t)$ verbleibt für alle Zeiten bei etwa 0.15, was der Größe des Käfigs entspricht. Von diesem Peak beginnt sich ein zweiter abzuspalten, der den deutlich beweglicheren Teilchen in größerem Abstand zur Wand entspricht. Für glatte Wände dagegen sind die Kurven denen im Bulk sehr ähnlich, wobei der nicht-gaußsche Charakter bei Filmen etwas stärker ausgeprägt ist.

In der Temperaturabhängigkeit der Nicht-Gaußschen Parameter findet sich kein Hinweis darauf, daß der Einfluß der räumlichen Beschränkung mit sinkender Temperatur wesentlich größer wird (siehe Abb.6.23). Insbesondere ist der Quotient der Peakhöhen zwischen Bulk und einem der Filme mit rauhen Wänden im Temperaturbereich $0.475 < T < 0.8$ nahezu konstant. Die Tatsache, daß sich die Kurven in Abbildung 6.23b und c trotz des deutlich unterschiedlichen Verhaltens der Einzelkurven in den Abbildungen 6.21 und 6.22 kaum unterscheiden, macht den Nicht-Gaußschen Parameter zu einer wenig aussagekräftigen Größe, zumindest wenn er aus den gemittelten Kurven berechnet wird.

Da viele der angesprochenen Effekte auf die Heterogenitäten in der Dynamik zurückzuführen sind, ist es natürlich notwendig, sich die Van-Hove Korrelationsfunktion für Teilchen in unterschiedlichem Abstand zu den Wänden zu betrachten, wobei wir weiterhin über alle Raumrichtungen mitteln wollen, d.h. wir betrachten nun

$$\tilde{G}_s(z_0, r, t) = \left\langle \hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t) \right\rangle_{\varphi, \rho^2 + z^2 = r^2} = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \rho d\rho \int_{-z_0}^{D_F - z_0} dz \delta(r^2 - \rho^2 - z^2) \hat{G}_s(z_0, \mathbf{r}, t). \quad (6.22)$$

In Abbildung 6.24 ist $\tilde{G}_s(z_0, r, t)$ hierzu für raue Wände (obere Zeile) und glatte Wände (untere Zeile) für drei charakteristische Zeitpunkte abgebildet. Diese entsprechen gerade dem Ende des ballistischen Regimes, dem Maximum in $\alpha_2(t)$, gemittelt über den gesamten Film, und einem weiteren, deutlich späteren Zeitpunkt. Die Unterteilung des Films in jeweils fünf verschiedene

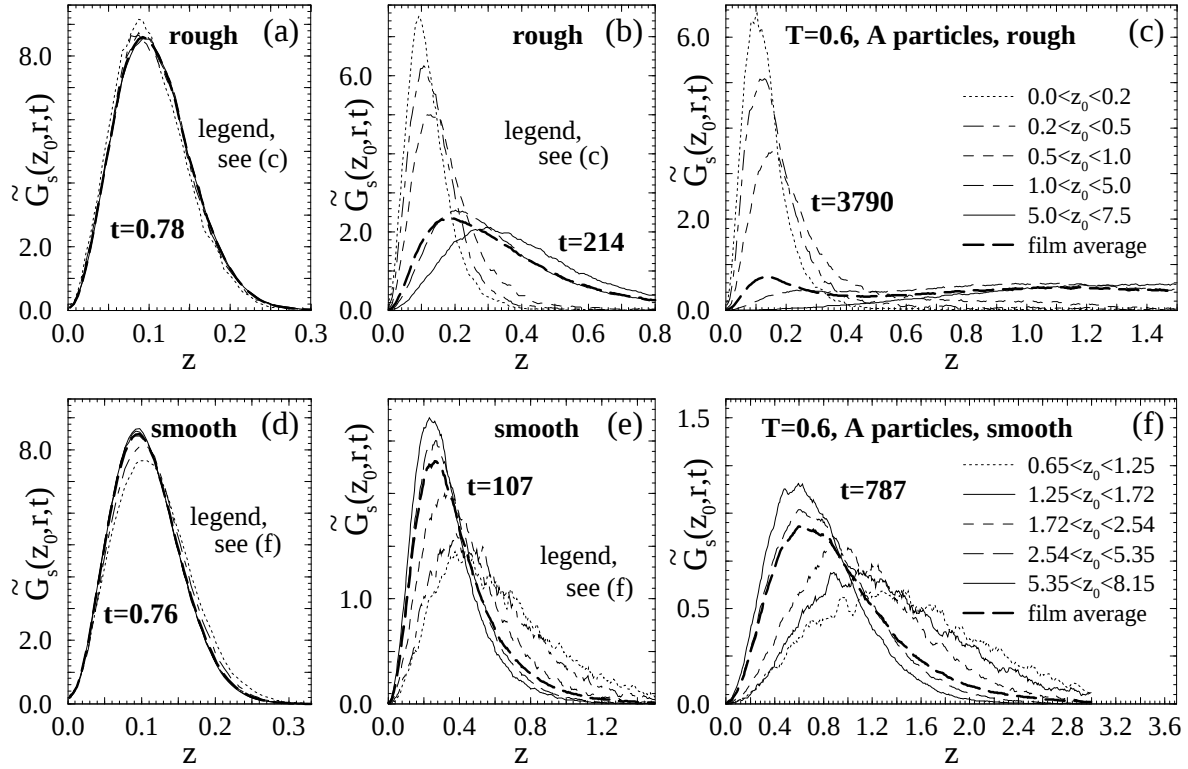


Abbildung 6.24: Van-Hove-Korrelationsfunktion in Flüssigkeitsfilmen (a-c) zwischen rauhen und (d-f) glatten Wänden für A-Teilchen, aufgelöst nach verschiedenen Schichten für unterschiedliche Zeitpunkte.

Schichten ist im Fall der rauhen Wände so erfolgt, daß sich das Verhalten von $\tilde{G}_s(z_0, r, t)$ jeweils deutlich ändert (z_0 -Werte, siehe Legende von Abb.6.24c bzw. f), im Fall der glatten Wände dienen die Dichteoszillationen als Richtwerte. So entsprechen die ersten beiden Schichten dem ersten Maximum und Minimum und der dritte der nächsten Dichteoszillation. Zusätzlich sind die über den Film gemittelten Kurven eingezeichnet (fett, gestrichelt). Im Zentrum der Filme liegt die Dynamik des Bulks vor.

Bereits am Ende des ballistischen Regimes zeigen die Kurven für Teilchen in direktem Kontakt mit der Wand leichte Abweichungen zu langsamerer (Abb.6.24a) bzw. schnellerer (Abb.6.24d) Dynamik. In der Nähe rauher Wände ist die Dynamik derart gehemmt, daß fast kein Teilchen den Käfig verlassen kann. Die Van-Hove-Korrelationsfunktion bleibt im wesentlichen bei $r! \approx 0.15$ lokalisiert (gepunktete Kurven in Abb.6.24a-c). Mit wachsender Entfernung von der Wand wird die Lokalisierung vermindert und es bilden sich „Schwänze“ für große z aus, die einigen wenigen Teilchen mit großen Verschiebungsquadraten entsprechen. Die Verteilungen werden hierdurch extrem asymmetrisch, was sich direkt im Wert von $\alpha_2(t)$ bemerkbar machen wird (siehe unten). Das Verhalten von Teilchen in Anwesenheit von glatten Wänden (Abb.6.24d-f) ähnelt dagegen wesentlich mehr dem Bulk. Mit Annäherung an die Wand erkennen wir eine immer schnellere Ausbreitung der Verteilung zu größeren Abständen.

Aus diesen Verteilungen lassen sich natürlich wieder die Nicht-Gaußschen Parameter ablesen, wodurch die Beobachtungen bezüglich der starken qualitativen Unterschiede zwischen glatten und rauhen Wänden noch einmal bestätigt werden. Während $\alpha_2(t)$ für das gesamte System sehr ähnlich ist, unterscheiden sich die Kurven für die einzelne Bereiche des Films immens. Wie bereits aus den Kurvenformen für $\tilde{G}_s(z_0, r, t)$ zu erahnen war, ähnelt das Verhalten in einzelnen

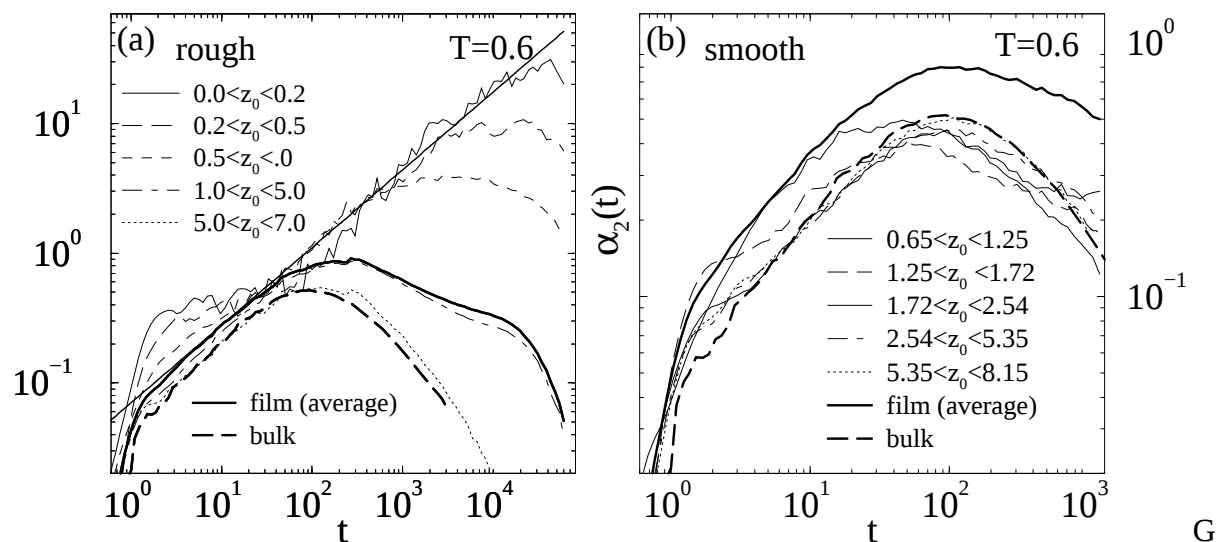


Abbildung 6.25: Nicht-Gaußscher Parameter $\alpha_2(t)$ für die Dynamik von A-Teilchen (a) zwischen rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) bzw. (b) zwischen glatten Wänden ($D_F = 16.3$) für verschiedene Schichten. Vergleich mit der gemittelten Kurve und den Bulkdaten. Gerade in (a) = Potenzgesetz mit Exponent $\mu = 0.6$.

Schichten im Fall der glatten Wände dem im Bulk (Abb.6.25b). Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß wir es ausschließlich mit schnellen Teilchen zu tun haben. Der Käfigeffekt spielt noch keine allzu große Rolle. Leichte Unterschiede ergeben sich natürlich aufgrund der Heterogenitäten in der Dynamik (Beschleunigung mit Annäherung an die Wand), wodurch die Position des Maximums für die äußerste Schicht zu kürzeren Zeiten verschoben ist. Der Nicht-Gaußsche Charakter der gemittelten Kurve ist, hervorgerufen durch die Heterogenität, größer als die der Einzelkurven.

In der Nähe rauher Wände ändert sich das Verhalten aufgrund der Unbeweglichkeit der Teilchen grundlegend (Abb.6.25a). Der Käfigeffekt dominiert nun das Verhalten, durch das Entkommen nur weniger Teilchen wird die Van-Hove-Korrelationsfunktion extrem asymmetrisch, und man erhält Nicht-Gaußsche Parameter, die um eine Größenordnung höher liegen. Die aufsteigende Flanke läßt sich in erster Näherung durch ein Potenzgesetz $\alpha_2(t) \propto t^\mu$, mit Exponent $\mu = 0.6 \pm 0.1$ beschreiben (eingezeichnete Gerade in Abb.6.25a). Abweichungen zeigen sich vor allem in der Ausbildung einer Schulter bei kurzen Zeiten, die man bei sehr tiefen Temperaturen auch im Bulk und Filmen mit glatten Wänden erkennen kann. Wir können daraus folgern, daß in der Flüssigkeit eine weitere typische Zeitskala existiert, die weitgehend unabhängig von der Temperatur ist, und auf der ein anderer Bewegungsmechanismus vorherrscht.

Während die Nicht-Gaußschen Parameter im Bulk, in Filmen (gemittelt) und im Zentrum der Filme mit sinkender Temperatur kontinuierlich ansteigen, gibt es bei sehr tiefen Temperaturen Anzeichen dafür, daß für Teilchen direkt an der Wand eine Sättigung auftritt. Allerdings ist die Statistik der Daten für diese Teilchen in der sehr dünn gewählten Schicht an der Wand besonders bei den tiefsten Temperaturen sehr schlecht, da wir dort weniger unabhängige Simulationsläufe durchgeführt haben. Daher ist kein deutliches lokales Maximum mehr zu erkennen, und α_2 könnte außerhalb des Zeitfensters der Simulation weiter ansteigen. Eine Sättigung in der Höhe von $\alpha_2(t)$ zeigt sich jedoch auch in numerischen Lösungen der Modenkopplungsgleichungen für $\alpha_2(t)$ [123] sehr nahe an der Modenkopplungstemperatur. Wir können dieses Verhalten

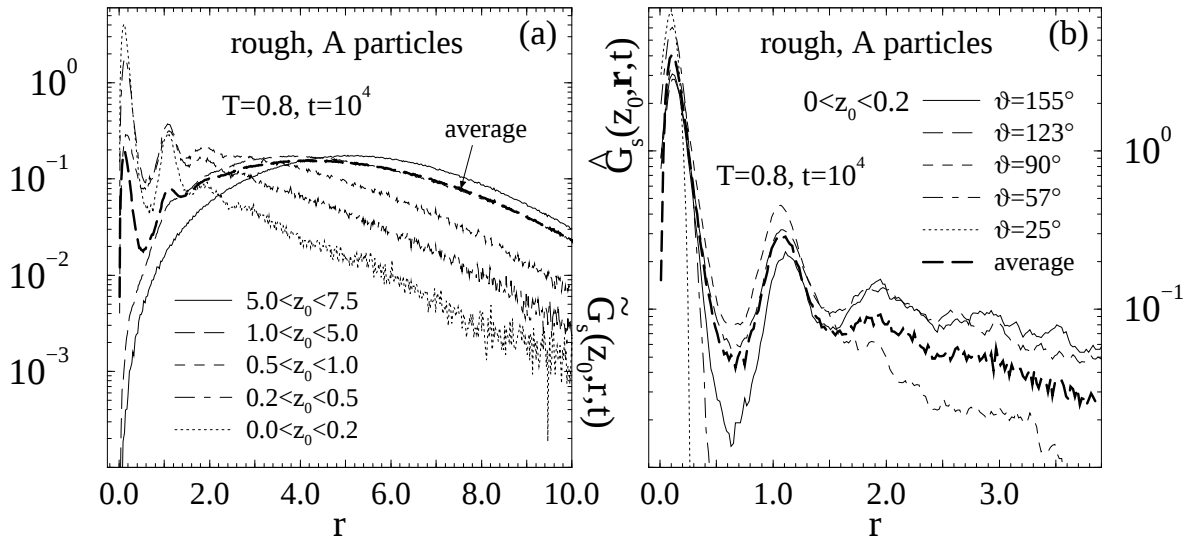


Abbildung 6.26: Verallgemeinerte Van-Hove-Korrelationsfunktion für A-Teilchen zwischen rauhen Wänden im Abstand $D_F = 15.0$ bei Temperatur $T = 0.8$ zum Zeitpunkt $t = 10^4$. (a) $\hat{G}_s(z_0, r, t)$ als Funktion des Abstandes z_0 zur Wand. (b) $\hat{G}_s(z_0, r \cos \vartheta, r \sin \vartheta, t)$ für Teilchen in der äußersten Schicht als Funktion des Winkels ϑ zur z -Achse.

so interpretieren, daß die Bewegung bei sehr tiefen Temperaturen im Bulk bzw. für Teilchen in direkter Umgebung der Wand derart unterdrückt ist, daß ein weiteres Absenken der Temperatur zu keinen großen Veränderungen mehr führt.

Für Filme mit rauhen Wänden entspricht das Verhalten der gemittelten Kurve mehr oder weniger einem gewichteten Mittel über die verschiedenen Bereiche. $\alpha_2(t)$ ist in diesem Fall deutlich kleiner als die Einzelkurve für kleine z . Um die Bewegung der Teilchen in Wandnähe möglichst gut zu charakterisieren, sollte man deren Dynamik auf der Zeitskala des Maximums in $\alpha_2(t)$ für die äußerste Schicht untersuchen. Ein grundsätzliches Problem besteht hierbei darin, daß sich ein Großteil der Teilchen kaum bewegt, während einige wenige schon beträchtliche Verschiebungen aufweisen. Es ist in diesen Fällen schwierig, eine ausreichende statistische Auflösung bei den Daten zu erzielen. Daher haben wir für die Filme bei jeweils einer Temperatur jeweils einen zusätzlichen Simulationslauf aufgesetzt, während dem wir sehr viele Konfigurationen abspeichern, um die Statistik zu verbessern. Diese Daten wurden bereits in den Abbildungen 6.17 und 6.19 verwendet, und sollen nun genauer untersucht werden. Für das System mit rauhen Wänden betrachten wir eine relativ hohe Temperatur ($T = 0.8$), um innerhalb der Simulationsdauer auch größere Bewegungen von Teilchen an der Wand erfassen zu können. Für glatte Wände wählen wir erneut $T = 0.6$, eine Temperatur, bei der die Beschleunigung aufgrund der Anwesenheit der Wand schon deutlich ausgeprägt ist.

Für Teilchen in der Nähe von rauhen Wänden erkennen wir aus diesen Simulationen erstmalig, daß die Bewegung durch Hüpfprozesse erfolgt, und das nicht nur direkt an der Wand. Als Zeitpunkt haben wir das Maximum von $\alpha_2(t)$ für die äußerste Teilchenschicht ($t = 10^4$) gewählt, und $\hat{G}_s(z_0, r, t)$ für die verschiedenen Schichten halblogarithmisch aufgetragen, um vorhandene Strukturen besser herauszuarbeiten (Abb. 6.26a). Während die Dynamik für innere Teilchen diffusiv bulkartig ist (durchgezogene Kurve), bilden sich für Teilchen in Wandnähe mehrere Peaks aus. Neben dem ersten Peak für Teilchen, die noch immer an ihrem Ursprungsort lokalisiert sind, erkennen wir in periodischen Abständen weitere Peaks. Die Teilchen entkommen ihrem Käfig al-

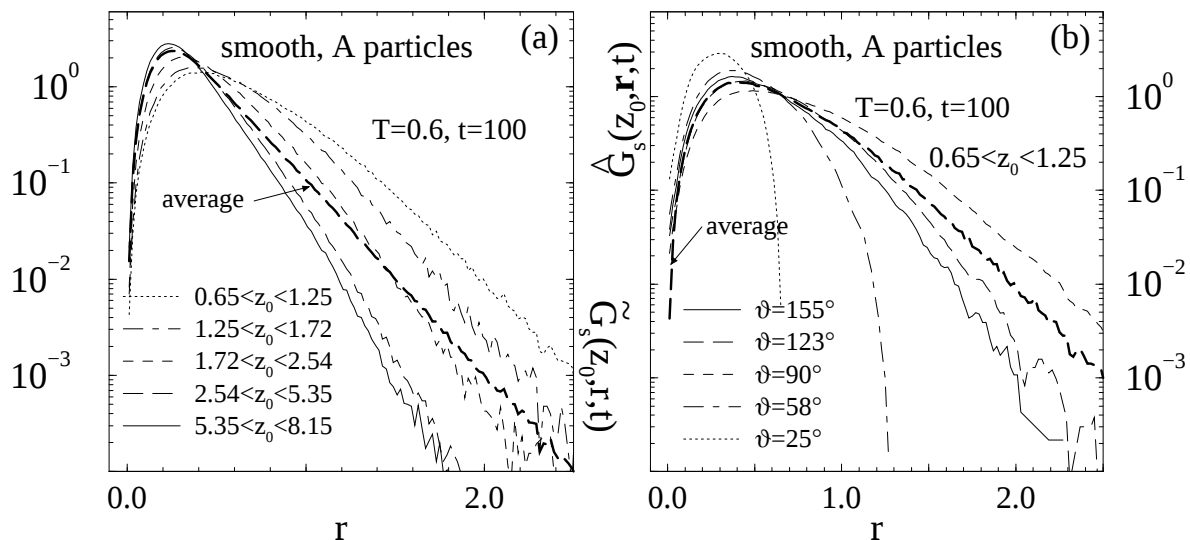


Abbildung 6.27: Verallgemeinerte Van-Hove-Korrelationsfunktion für A-Teilchen zwischen glatten Wänden im Abstand $D_F = 16.3$ bei Temperatur $T = 0.6$ zum Zeitpunkt $t = 100$. (a) $\hat{G}_s(z_0, r, t)$ als Funktion des Abstand z_0 zur Wand. (b) $\hat{G}_s(z_0, r \cos \vartheta, r \sin \vartheta, t)$ für Teilchen in der äußersten Schicht als Funktion des Winkels ϑ zur z -Achse.

so dadurch, daß sie auf den nächsten „freien Platz“ in der Flüssigkeit hüpfen und dort erst einmal wieder für längere Zeit verharren. Die typische Länge eines solchen Sprungs entspricht dem Abstand zweier benachbarter A-Teilchen ($r! \approx 1.1$). Wir können bis zu drei solcher Peaks erkennen, wobei selbst bei Teilchen mit $z > 1$ noch die Ausbildung einer kleinen Schulter an der Position des zweiten Peaks zu erkennen ist. Die Hüpfprozesse sind also nicht nur auf Teilchen direkt an der Wand beschränkt.

Dies wird noch einmal bestätigt wenn wir in der äußersten Schicht die Van-Hove-Korrelationsfunktion für verschiedene Winkel ϑ zur z -Achse miteinander vergleichen (Abb.6.26b). Hierzu werten wir $\hat{G}_s(z_0, r \cos \vartheta, r \sin \vartheta, t)$ in einem Bereich $\vartheta \pm d\vartheta$ aus, wobei $d\vartheta$ in diesem Fall 8° gewählt wurde. $\vartheta = 0^\circ$ entspricht hierbei einer Bewegung in Richtung der Wand, $\vartheta = 90^\circ$ der Bewegung in der Filmebene und $\vartheta = 180^\circ$ einem Entfernen von der Wand. Für kleine Winkel ist $\hat{G}_s(z_0, r \cos \vartheta, r \sin \vartheta, t)$ durch die Anwesenheit der Wand auf Werte unterhalb von $r = z_0 \cdot [\cos \vartheta]^{-1}$ beschränkt, die Kurven für $\vartheta = 25^\circ$ und $\vartheta = 57^\circ$ zerfallen dementsprechend schnell. Für $\vartheta \geq 90^\circ$ bilden sich die beschriebenen Peaks aus, wobei man jeweils bis zu drei davon erkennen kann. Da die Bewegung in Richtung des Zentrums bevorzugt wird, fallen die Kurven mit steigendem ϑ immer langsamer ab. Selbst für den größten betrachteten Winkel $\vartheta = 155^\circ$ bilden sich zumindest zwei Peaks aufgrund der Hüpfprozesse. Der zweite Peak entspricht hierbei immerhin einer Bewegung bis zu einem Abstand von $z = 1.8$ von der Wand. Selbst in diesem Bereich wird die Dynamik also noch von Hüpfprozessen dominiert.

Für Flüssigkeiten zwischen glatten Wänden bleibt das Verhalten auch bei Auflösung nach z_0 und ϑ sehr regulär, da die langsame Dynamik, begleitet vom Käfigeffekt und Hüpfprozessen, dort keine große Rolle spielt. Für verschiedene Abstände von der Wand erkennen wir im wesentlichen eine Beschleunigung der Dynamik mit Annäherung an die Wand (Abb.6.27a). In der äußersten Schicht zeigt die Van-Hove-Korrelation für kleine Winkel ϑ die erwartete Sättigung, da die Teilchen sich der Wand nicht weiter nähern können. Für $\vartheta \geq 90^\circ$ ist die Beweglichkeit unbegrenzt, und die Kurven fallen mit steigendem ϑ immer schneller ab, da das Teilchen in Regionen

wandert, die von langsamerer Dynamik gekennzeichnet sind.

6.4 Strukturelle Relaxation in der Nähe rauher Wände

Im Zentrum des letzten Abschnitts stand die Charakterisierung der veränderten Dynamik von Flüssigkeitsteilchen in der Nähe von Grenzflächen, die im wesentlichen von der Rauigkeit der Oberfläche bestimmt wird. Während sich dort die meisten unserer Betrachtungen auf das Zeitregime des Käfigeffekts beschränkt haben, soll es im folgenden Abschnitt mehr um die strukturelle (α -)Relaxation der Flüssigkeit auf langen Zeitskalen gehen. Diese werden wir anhand des Zerfalls von dynamischen Dichtekorrelationsfunktionen untersuchen. Hierbei konzentrieren wir uns auf intermediäre Streufunktionen. Analoge Untersuchungen an Überlappfunktionen, die Teilchenkoordinaten im Ortsraum korrelieren, zeigen jedoch die gleichen Eigenschaften.

Zur Analyse der Daten ziehen wir Konzepte aus der Beschreibung von Flüssigkeiten im Bulk heran, präsentieren jedoch auch eigene empirische Ansätze, die sehr geeignet erscheinen, insbesondere die Ortsabhängigkeit (Abstand zur Wand) der Dynamik zu beschreiben. Insbesondere sind wir hierdurch in der Lage, aus den vorliegenden Daten dynamische Längenskalen abzulesen, die mit sinkender Temperatur ansteigen. Anders als im vorherigen Abschnitt soll die Analyse an den Systemen mit rauhen und glatten Wänden zur besseren Übersicht nacheinander erfolgen. Unser Hauptaugenmerk wird auf der Charakterisierung der Systeme mit rauhen Wänden liegen. Viele der dort verwendeten Konzepte können wir jedoch trivial auf die Dynamik in der Nähe glatter Wände übertragen.

Wir sind so in der Lage, in Abschnitt 6.6 die auftretenden dynamischen Längenskalen für beide Systeme miteinander zu vergleichen.

6.4.1 Räumliche Heterogenität in der intermediärer Streufunktion

Nachdem wir in Kapitel 5.2 die strukturelle Relaxation einer Flüssigkeit zwischen planaren, amorphen Wänden bereits ausgiebig untersucht haben und sich die dort erhaltenen Resultate weitgehend übertragen lassen, wollen wir an dieser Stelle nur die zentralen Resultate wiederholen und gegebenenfalls Unterschiede aufzeigen. Beginnen wollen wir direkt mit der Analyse des Selbstanteils der intermediären Streufunktion mit q -Vektor in der Filmebene, der das folgende (aus den Betrachtungen an Filmen und Röhren bereits bekannte) Verhalten zeigt:

In Wandnähe ist die Relaxation extrem verlangsamt, und die Korrelatoren zerfallen kaum vom entsprechenden Plateauwert. Mit steigendem Abstand von der Grenzschicht wird die Dynamik schneller und nähert sich langsam dem Bulkverhalten an (gestrichelte Kurve in Abb.6.28a), wobei die Längenskala, auf der dies passiert, mit sinkender Temperatur anwächst. Die über das System gemittelte Kurve (fett) zeigt daher die Ausbildung eines Langzeitschwanzes. Während die Streufunktion als Funktion des Abstands zur Wand bei ausreichender Systemgröße (in z -Richtung) nicht von der Dicke des Films abhängt, ist dies bei der gemittelten Kurven natürlich nicht der Fall, da bei kleinerem Abstand der Wände die Bereiche mit langsamer Dynamik stärker gewichtet werden.

Nachdem eine Zielsetzung bei der Realisierung einer Grenzfläche zwischen amorpher eingefrorener und flüssiger Phase diejenige war, daß der Einfluß der Wand im Zentrum des Films verschwindet, wollen wir die entsprechenden Kurven mit Bulkdaten vergleichen, die wir ebenfalls nur in der xy -Ebene berechnet haben (Abb.6.28b). Für hohe Temperaturen ($T \geq 0.7$) zeigt

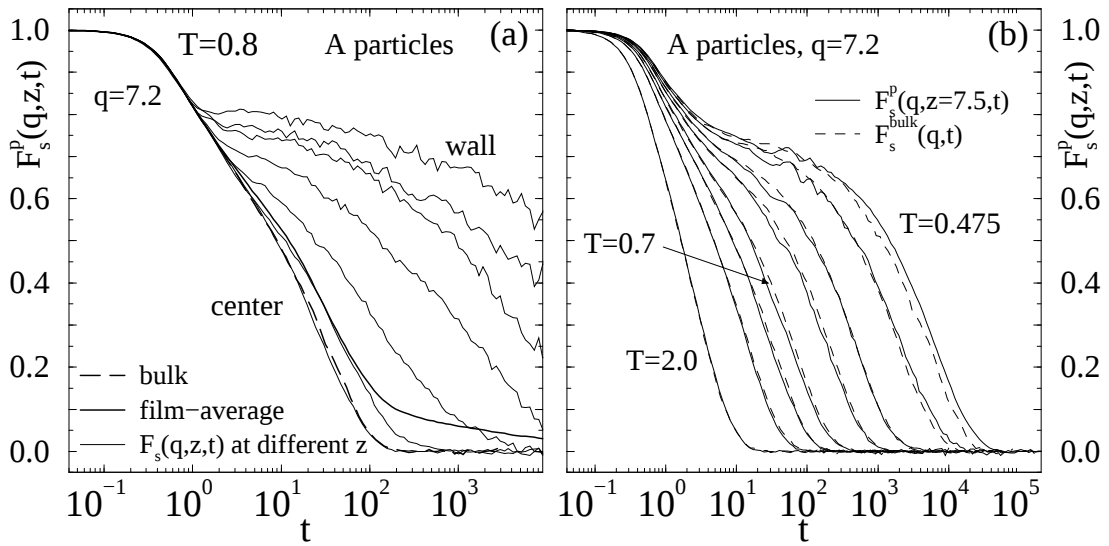


Abbildung 6.28: (a) Ortsabhängigkeit des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen rauhen Wänden im Abstand $D_F = 15.0$ bei $T = 0.8$ (dünne Kurven für $z = 0.0, 0.07, 0.16, 0.28, 0.46, 0.75, 1.29$); Vergleich mit der Bulkkurve (gestrichelt) und der über den Film gemittelten Kurve (fett). (b) Vergleich von $F_s^p(q, z, t)$ im Zentrum des Films mit den Bulkkurven (gestrichelt) für $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55, 0.5$ und 0.475 .

sich für alle Zeiten eine sehr gute Übereinstimmung der Daten im Rahmen der Fehler. Auf der Zeitskala der späten α -Relaxation, also deutlich unterhalb des Plateaus, gilt dies auch noch herunter bis zu $T = 0.5$. Für $T = 0.475$ ist die Relaxationszeit im Zentrum des Films mit $D_F = 15.0$ größer als im Bulk, da in diesem Fall die Teilchendynamik bereits von beiden Wänden beeinflusst wird. Die Resultate für $T = 0.475$ können daher nur unter Vorbehalt herangezogen werden. Ein weiterer Finite-Size-Effekt zeigt sich im Zeitfenster zwischen $t = 50$ und $t = 500$. Unterhalb von $T = 0.6$ erkennt man deutlich, wie sich Oszillationen in $F_s^p(q, z, t)$ ausbilden, deren Eigenschaften wir in Abschnitt 6.4.4 diskutieren werden. Für $T \leq 0.5$ ändert sich hierdurch auch die Form des Korrelators merklich (im Vergleich zum Bulk). Wie üblich können wir aus dem Zerfall der Streufunktionen strukturelle Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ ablesen, aus der Zeit, zu der die Kurven auf $1/e$ zerfallen sind. Bevor wir uns deren Ortsabhängigkeit zuwenden (Abschnitt 6.4.2), werden wir zunächst den Verlauf der Streufunktionen bei verschiedenen Abständen z zur Wand im α -Relaxationsregime untersuchen, insbesondere, in welchem Maße eine Superposition der Kurven möglich ist.

Reskaliert man die Einzelkurven mit der Relaxationszeit $\tau_q(z)$, so wird aus dem Inset von Abbildung 6.29 direkt deutlich, daß man für Teilchen in unterschiedlichem Abstand zur Wand nur noch sehr bedingt von einer „Ort-Zeit-Superposition“ sprechen kann. Stattdessen sind die Kurven im Vergleich zur Bulkkurve (gestrichelt) mit Annäherung an die Wand mehr und mehr gestreckt. Dieses Verhalten läßt sich gut mit einem gestreckt exponentiellen Ansatz (KWW) beschreiben, wie er auch im Bulk verwendet wird. Hierbei setzen wir in

$$F_s^p(q, z, t) = f_c(z) \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1(z)} \right)^{\beta(z)} \right] \quad (6.23)$$

sowohl den Nichtergodizitätsparameter f_c als auch den Stretchingexponenten β als eine Funktion des Abstands zur Wand an. Bei niedrigen Temperaturen konvergieren solche Fits mit den

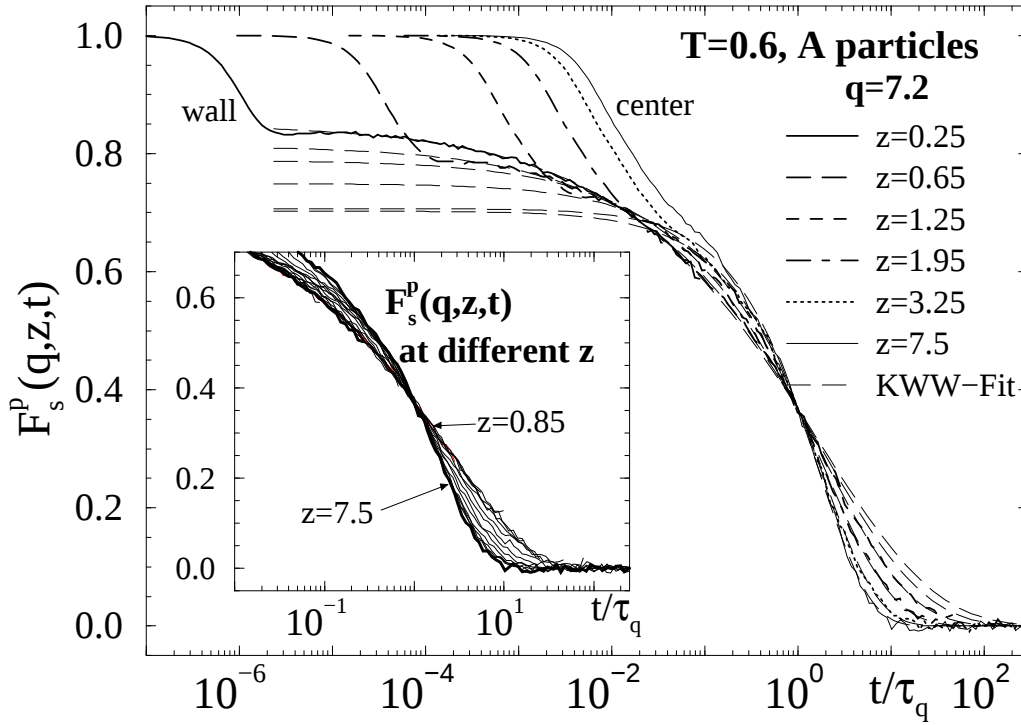


Abbildung 6.29: Test des Ort-Zeit-Superpositionsprinzips für den Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen rauhen Wänden im Abstand $D_F = 15.0$ bei $T = 0.6$ durch Auftragung gegen die reduzierte Zeit $t/\tau_q(z)$ mit $F_s^p(q, \tau_q) = e^{-1}$. Dünne gestrichelte Linien = KWW Fits entsprechend Gl.(6.23). Inset: Vergrößerung der Simulationsdaten im späten α -Relaxationsregime.

drei freien Parametern τ_1 , f_c und β bei gegebenem z schnell gegen eine Lösung, die die Kurven sehr gut beschreibt. Für die am schnellsten zerfallenden Korrelatoren (im Zentrum) ist die Bestimmung der Plateauhöhe f_c aus den Daten recht schwierig. Für hohe Temperaturen, für die das Plateau nur sehr gering bzw. überhaupt nicht ausgebildet, sind die Fits häufig nicht mehr eindeutig, so daß wir uns bei der Betrachtung der Ortsabhängigkeit von f_c und β auf Temperaturen $T \leq 0.7$ konzentrieren wollen. Hierzu haben wir den Flüssigkeitsfilm in 300 äquidistante Bins der Breite 0.005 eingeteilt, die Streufunktionen für Teilchen mit gleichem Abstand zu einer der beiden Wände berechnet und einen Fit gemäß Gl.(6.23) durchgeführt. Die für ausgewählte z -Werte in Abbildung 6.29 eingezeichneten Fits zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten. Die am stärksten gestreckten Kurven entsprechen den Teilchen an der Wand, die im Laufe der Simulationsdauer noch nicht ausreichend relaxiert sind. Daten stehen uns daher nur bis leicht unterhalb des Plateaus zur Verfügung. Aufgrund der Erfahrungen mit den anderen Kurven und durchgeführten Fits bei höheren Temperaturen, bei denen auch die Korrelatoren für die Teilchen an der Wand deutlich weiter zerfallen, ist jedoch anzunehmen, daß die Daten auch für größere Zeiten den eingezeichneten Fits folgen werden.

Die Ortsabhängigkeit der Fitparameter ist nun in Abbildung 6.30 für vier Temperaturen aufgetragen. Obwohl die Resultate recht stark fehlerbehaftet sind, läßt sich doch für $T \leq 0.6$ ein kontinuierlicher Verlauf von $\beta(z)$ und $f_c(z)$ erkennen. Für $T = 0.7$ läßt aus den Daten aus oben genannten Gründen insbesondere die Plateauhöhe nur schlecht bestimmen (gepunktete Kurven).

Für $z = 7.5$ haben wir ebenfalls die Parameter für einen KWW-Fit an die entsprechenden Bulk-

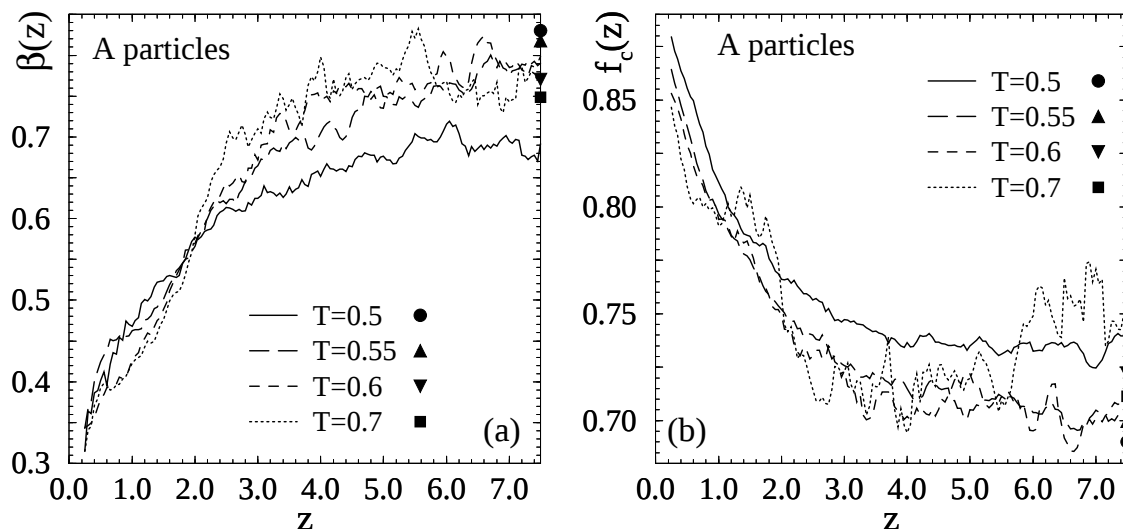


Abbildung 6.30: Ortsabhängigkeit der Fitparameter (a) $\beta(z)$ bzw. (b) $f_c(z)$ aus KWW Fits gemäß Gl.(6.23) an den Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für $T = 0.7, 0.6, 0.55$ und 0.5 . Gefüllte Symbole = Bulkwerte.

daten als gefüllte Symbole aufgetragen. Wir erkennen, daß für $T \geq 0.55$ im Zentrum das Bulkverhalten realisiert wird, während dies bei $T = 0.5$ nicht mehr der Fall ist. Dort ist die Amplitude für $z = 7.5$ größer und der Exponent kleiner als im Bulk. Es handelt sich hierbei um einen Finite-Size-Effekt, der dazu führt, daß den Korrelatoren für sehr tiefe Temperaturen Oszillationen überlagert werden, die die Kurvenform deutlich ändern und schließlich dazu führen, daß sich auch die KWW-Fitparameter im Bulk und im Film bei $z = 7.5$ unterscheiden. Die Ortsabhängigkeit des Stretchingexponenten ist dadurch gekennzeichnet, daß $\beta(z)$ mit Annäherung an die Wand kontinuierlich abnimmt, was wir mit der Heterogenität in der Dynamik erklären können.

In Bulksystemen können gestreckt exponentielle Zerfälle von Korrelationsfunktionen in einem „heterogenen Szenario“ folgendermaßen verstanden werden. Die Relaxation eines einzelnen Teilchens sei im einfachsten Fall gegeben durch einen rein exponentiellen Zerfall. Ist das System nun dynamisch heterogen, d.h. existieren Regionen mit hoher und niedriger Teilchenmobilität, so liefert die thermodynamische Mittelung über alle Teilchen und somit Relaxationsprozesse mit unterschiedlicher Relaxationszeit eine Kurve, die im Vergleich zu den Einzelkurven gestreckt ist, und die sich in der Regel durch ein KWW-Gesetz beschreiben läßt. Die Existenz solcher dynamischer Heterogenität wurde sowohl in Experimenten [11, 124] als auch Computersimulationen [92, 125, 126] nachgewiesen. Der Ursprung für den nichtexponentiellen Zerfall der Korrelatoren muß jedoch nicht zwangsläufig auf die Existenz dynamischer Heterogenitäten zurückzuführen sein, da es in einem „homogenen“ Szenario genauso denkbar ist, daß bereits elementare Relaxationsprozesse einen gestreckt exponentiellen Zerfall aufweisen (siehe z.B. Reviewartikel [127, 128]).

Aus dem zuerst vorgestellten „heterogenen Szenario“ wird klar, daß die Streufunktionen in Filmgeometrie aufgrund der starken Heterogenität in der Dynamik mehr gestreckt sein müssen, selbst wenn die Relaxation innerhalb einer einzelnen Schicht (bezüglich des Stretchingexponenten) bulkartig verläuft. Hierbei ist bereits im Bulk der KWW-Exponent deutlich kleiner als Eins. Da wir bei der Berechnung von $F_s^p(q, z, t)$ Teilchen betrachten, die zur Zeit $t = 0$ einer bestimmten Schicht angehören, werden diese innerhalb der Beobachtungsdauer in der Regel auch Schichten

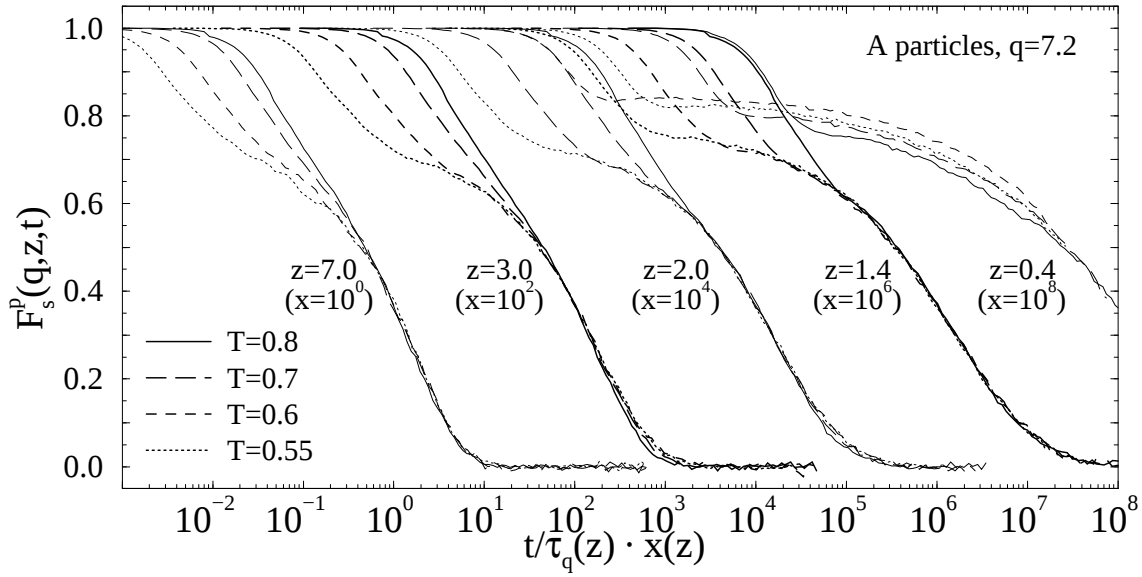


Abbildung 6.31: Test des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips für den Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ bei unterschiedlichen Abständen z zur Wand durch Reskalierung der entsprechenden Kurven mit $\tau_q(z)$. Horizontale Verschiebung der Kurvenscharen für verschiedene z .

mit anderer charakteristischer Mobilität „besuchen“. Wir erhalten also wiederum eine „effektive“ Relaxation, die natürlich stärker gestreckt ist. Da der relative Anstieg der intrinsischen Relaxationszeiten bei Annäherung an die Wand immer stärker wird, ist zu erwarten, daß auch die Kurven mehr gestreckt sind und $\beta(z)$ somit abnimmt.

Dieses Resultat unterscheidet etwas sich von den Schlußfolgerungen, die wir bei der Analyse der Streufunktionen in Röhren mit rauen Wänden und Radius $\rho_T = 5.0$ (Abschnitt 4.2) gezogen haben. Bei hohen Temperaturen wurde dort zwar ebenfalls die Abnahme von $\beta(z)$ festgestellt, für $T \leq 0.6$ haben sich bei den Kurven für verschiedene Abstände zur Wand jedoch nur geringe Unterschiede gezeigt. Allerdings wurde dort aufgrund des starken Confinements an keinem Ort in der Röhre das Bulkverhalten (charakterisiert durch einen großen Wert von β) realisiert. Daher sind alle Teilchen stark von den Wänden beeinflusst und zeigen ein gestreckt exponentielles Verhalten.

Bezüglich der Höhe des Plateaus läßt sich ebenfalls eine systematische Ortsabhängigkeit ausmachen. Bei Annäherung an die Wand wächst dieses an, der effektive Teilchenkäfig wird aufgrund der Unbeweglichkeit der Teilchen kleiner.

In Temperaturbereichen, in denen im Bulk eine Zeit-Temperatur-Superposition gegeben ist und im Film noch keine Finite-Size-Effekte auftreten, d.h. $1.0 \geq T \geq T = 0.55$ ist die z -Abhängigkeit der Parameter $\beta(z)$ und $f_c(z)$ sehr ähnlich. Wir können daher vermuten, daß bei gegebenem Abstand z zur Wand eine Zeit-Temperatur-Superposition vorliegt. Dies wollen wir in Abbildung 6.31 überprüfen, indem wir für 5 unterschiedliche z -Werte Streufunktionen bei den entsprechenden Temperaturen gegen die reskalierte Zeit $\tau_q(z)^3$ auftragen. $\tau_q(z)$ ist hierbei unter Annahme eines KWW-Verlaufs der Kurven durch

$$\tau_q(z) = \tau_1(z) [\log(e \cdot f_c(z))]^{\frac{1}{\beta(z)}} \quad (6.24)$$

³Hierdurch schneiden sich die Kurven *per definitionem* bei t/τ_q . Solange das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip erfüllt ist, liefert eine Auftragung gegen $t/\tau_1(z)$ natürlich ein äquivalentes Ergebnis.

gegeben. Zur besseren Übersicht sind die Kurven für verschiedene z auf der Zeitachse gegeneinander verschoben.

Wir erkennen, daß für $z \geq 1.0$ die Kurven hervorragend aufeinander fallen, das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist demnach bei festgehaltenem z erfüllt. Der Vergleich zwischen den Kurvenscharen für verschiedene z zeigt hierbei deutliche Unterschiede zwischen den Kurvenformen, die mit sinkendem z stärker gestreckt sind und vor allem einen höheren Plateauwert besitzen. Für $z = 0.4$ kann man nicht mehr von einer Übereinstimmung der Kurven sprechen, dennoch sind die Unterschiede zwischen ihnen deutlich geringer als im Vergleich zu anderen z -Werten. An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, daß die lokal aufgelösten Streufunktionen bei festem z zwar eine Zeit-Temperatur-Superposition aufweisen, die über das gesamte System gemittelten Kurven dagegen nicht. Dies liegt daran, daß der Anstieg der Relaxationszeiten $\tau_1(z)$ mit Annäherung an die Wand eine starke Temperaturabhängigkeit besitzt, im Gegensatz zu den anderen Fitparametern $\beta(z)$ und $f_c(z)$.

Eine Ort-Zeit-Superposition ist daher in Wandnähe nicht gegeben. Trotzdem wollen wir daran festhalten, die α -Relaxationszeiten allein über $F_s^p(q, z, \tau_q) = e^{-1}$ aus den Kurven abzulesen. Dies vereinfacht zum einen die Analyse, zum anderen zeigt sich ohnehin, daß das Ablesen von $\tau_1(z)$ aus Fits über Gl.(6.23) im wesentlichen eine äquivalente Ortsabhängigkeit aufweist. Diesem Punkt werden wir beim Vergleich mit den Ergebnissen bei glatten Wänden (Kapitel 6.5.2) noch einmal detailliert betrachten.

6.4.2 Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten

In diesem Abschnitt soll die Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten, wie wir sie aus Streufunktionen, aber auch Überlappfunktionen ablesen, quantitativ beschrieben werden. Hierbei verwenden wir die aus Kapitel 5.2 bekannten Methoden zur Analyse der Daten.

In einem ersten Zugang wollen wir testen, ob eine Faktorisierung der z - und T -Abhängigkeit und die empirische Beschreibung mit einem exponentiellen Gesetz wie in Gl.(4.14), von der Form

$$\tau_q(z) = f_q(T) \cdot g(z) = f_q(T) \cdot \exp \left[\frac{\Delta_q}{z - z_p} \right], \quad (6.25)$$

erneut möglich ist.

Wir stellen hierbei jedoch sehr schnell fest, daß eine Separation der Variablen z und T hier nicht möglich ist, da der Quotient aus Relaxationszeiten für verschiedene Temperaturen bei allen T - und z -Werten kontinuierlich mit Annäherung an die Wand ansteigt.

Erweitert man den Ansatz (6.25) jedoch um eine Temperaturabhängigkeit im exponentiellen Term, so lassen sich die Daten ähnlich gut wie in Kapitel 5.2 beschreiben, wo wir immer dieselbe Wand (bei $T_W = 0.8$) und kein hartes Wandpotential verwendet haben. Neben dem Verlust der Faktorisierungseigenschaft besitzt der Fit in diesem Fall natürlich deutlich mehr Freiheiten, wenn man sowohl die Δ_q als auch z_p temperaturabhängig ansetzt. Hierbei sei betont, daß die Eindringtiefe in den vorliegenden Simulationen seine physikalische Relevanz verliert, da das Potential U_∞ ja gerade dieses Eindringen verhindert.

Um die Freiheiten bei den Fits an die Daten etwas zu reduzieren, wollen wir zumindest einen der Parameter Δ_q bzw. z_p aus den Untersuchungen in Kapitel 5.2 übernehmen und den jeweils anderen temperaturabhängig ansetzen, d.h.

$$\tau_q(z) = f_q(T) \cdot \exp \left[\frac{\Delta_q(T)}{z - z_p} \right] \quad \text{bzw.} \quad \tau_q(z) = f_q(T) \cdot \exp \left[\frac{\Delta_q}{z - z_p(T)} \right]. \quad (6.26)$$

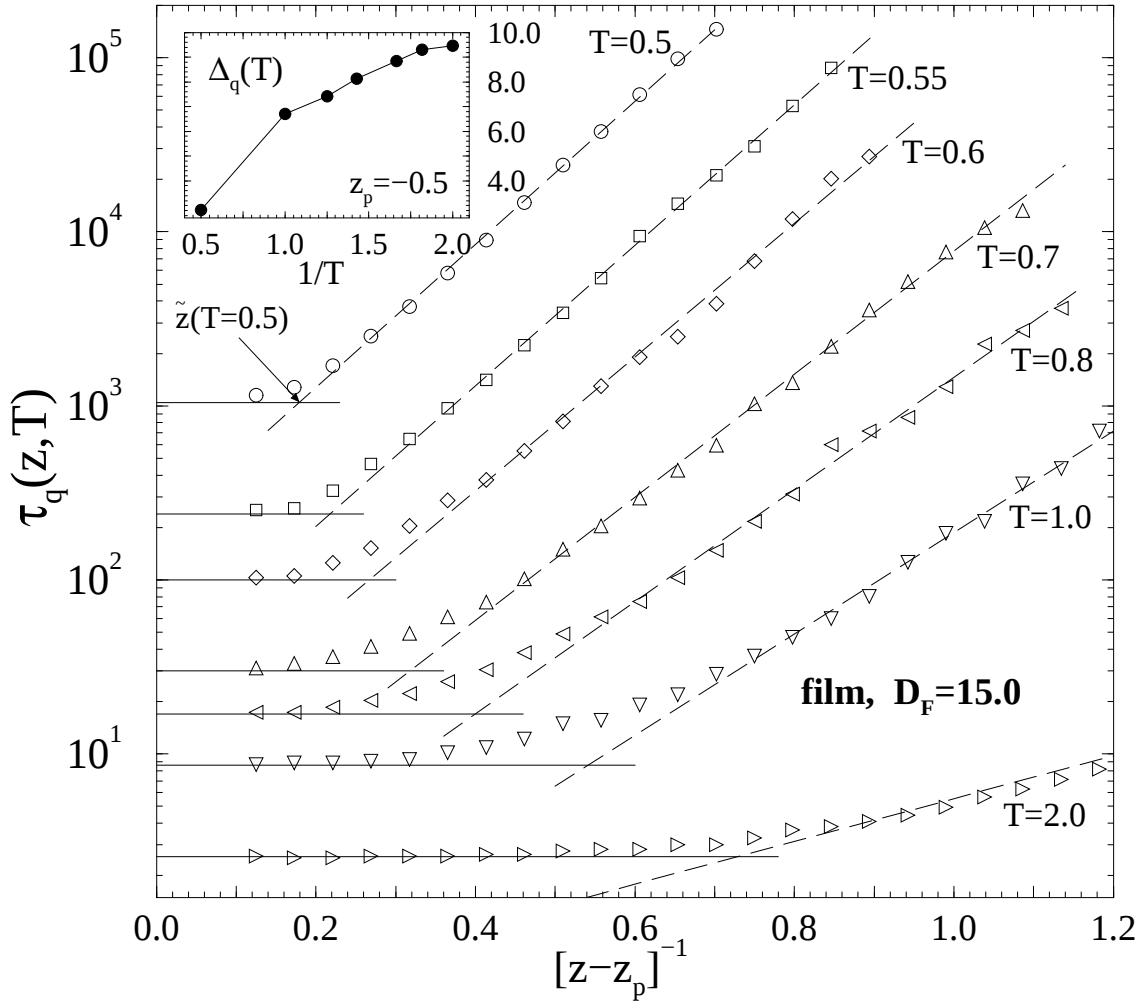


Abbildung 6.32: Lokale Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ der intermediären Streufunktion $F_s^p(z, q, t)$ für A-Teilchen im Film ($D_F = 15.0$), aufgetragen gegen die reduzierte inverse z -Koordinate, $(z - z_p)^{-1}$. Waagerechte Linien = Bulkwerte; gestrichelte Geraden = Fits gemäß Gl.(6.26) bei festgehaltenem $z_p = -0.5$. Inset: Temperaturabhängigkeit der Steigung $\Delta_q(T)$.

Die Steigung haben wir dort (für $q = 7.2$) als $\Delta_q = 7.53$, die Eindringtiefe als $z_p = 0.5$ bestimmt. Aufgrund des verschobenen Ursprungs des Koordinatensystems (Wand: $z = 0$) entspricht dies hier dem Wert $z_p = -0.5$.

Tatsächlich liefert eine Auftragung der lokalen Relaxationszeiten, gegen $(z - z_p)^{-1}$ in beiden Fällen (Abb.6.32: $z_p = \text{const.}$; Abb.6.33: $\Delta_q = \text{const.}$) im logarithmischen Plot eine lineare Abhängigkeit, die bei größeren Abständen aufgrund ein Crossovers zum Bulkverhalten zeigt. Die Fits mit Gl.(6.26) an die Daten sind als gestrichelte Linien eingezeichnet, ebenso die Bulkwerte als waagerechte Linien.

Im Unterschied zu den Systemen, in denen wir die bei der Temperatur $T_W = 0.8$ aus einer äquilibrierten Bulkkonfiguration erzeugte Wand bei allen Temperaturen beibehalten haben, erkennen wir bei den vorliegenden Simulationen mit „variabler Wandtemperatur“ eine deutliche Abhängigkeit des zweiten Faktors in Gl.(6.26) von der Temperatur. Im ersten Fall ($z_p = \text{const.}$) kann man also sagen, daß $\Delta_q(T)$ eine Funktion des Wellenvektors *und* der Struktur der Wand, hier charakterisiert durch T_W ist. $\Delta_q(T)$ steigt hierbei mit sinkender Temperatur kontinuierlich

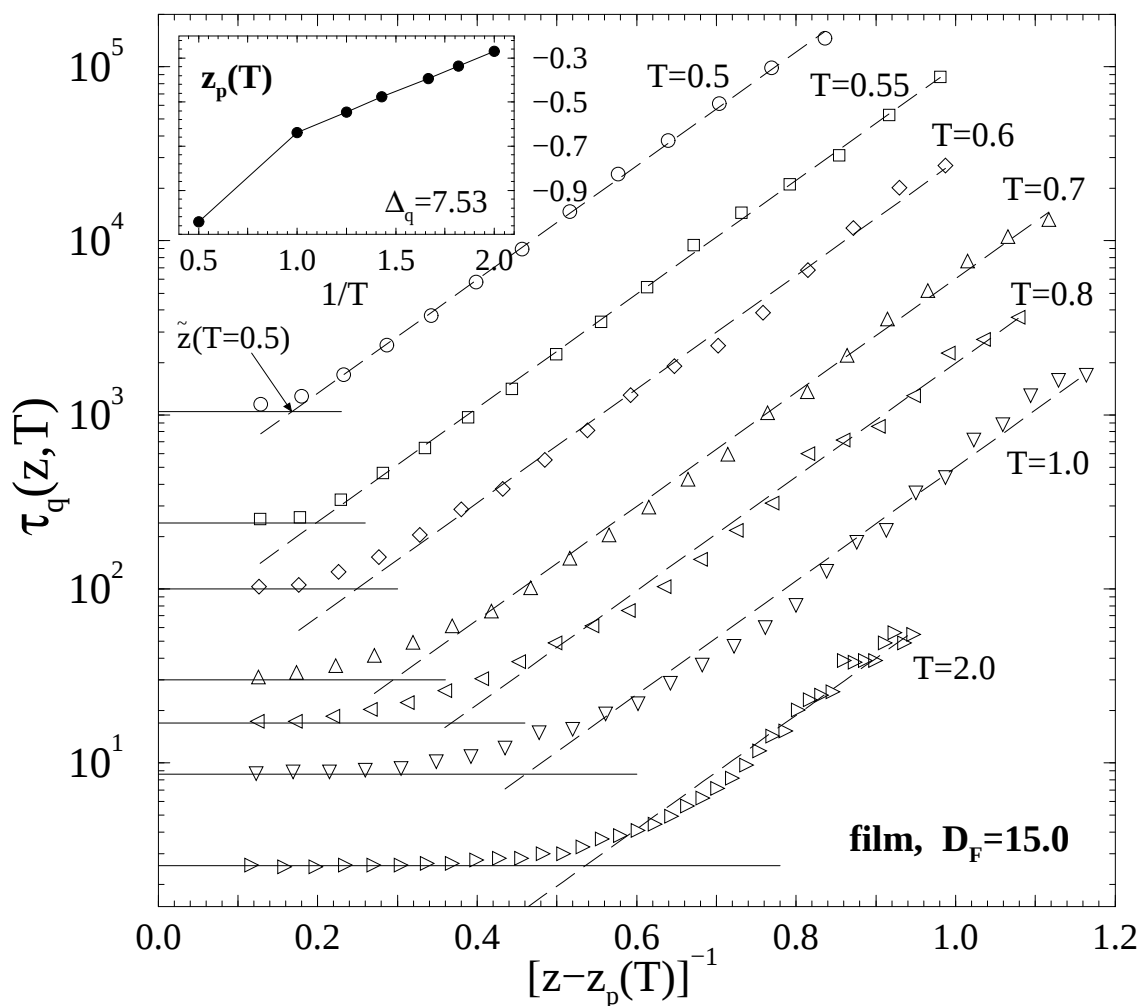


Abbildung 6.33: Lokale Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ der intermediären Streufunktion $F_s^p(z, q, t)$ für A-Teilchen im Film ($D_F = 15.0$), aufgetragen gegen die reduzierte inverse z -Koordinate, $(z - z_p(T))^{-1}$. Waagerechte Linien = Bulkwerte; gestrichelte Geraden = Fits gemäß Gl.(6.26) bei festgehaltenem $\Delta_q = 7.53$. Inset: Temperaturabhängigkeit des Parameters $z_p(T)$.

an (Auftragung von $\Delta_q(T)$ gegen die inverse Temperatur, siehe Inset von Abb.6.32).

Auch bei festgehaltenem Δ_q zeigt sich ein kontinuierlicher Verlauf von $z_p(T)$, das bei Verminderung der Temperatur proportional zu T^{-1} ansteigt. Der Betrag von z_p wird also bei hohen Temperaturen größer.

Der Schnittpunkt aus beiden Geraden für Bulkwert und die Extrapolation des Fits für die Relaxationszeiten bei verschiedenen Temperaturen ist ein Maß für die Ausdehnung des Bereichs, der in seiner Dynamik noch von der Wand beeinflusst wird. Den Kehrwert der aus den Abbildungen 6.32 bzw. 6.33 für den Schnittpunkt abgelesenen Werte auf der Abszisse (Pfeil für $T = 0.5$) identifizieren wir mit $\tilde{z}(T) - z_p$. Die Temperaturabhängigkeit der Länge $\tilde{z}(T)$ wird dabei von der Art des Fits nicht stark beeinflusst. Aufgrund der etwas besseren Beschreibung der Daten im Fall $z_p = \text{const.}$ werden wir bei der späteren Analyse der Längenskalen (Abschnitt 6.6) nur diesen Fall betrachten.

Wir haben bereits bei früheren Analysen festgestellt, daß eine Charakterisierung der Daten über das empirische Gesetz (6.26) keinesfalls zwingend ist. Insbesondere entfällt für die hier betrach-

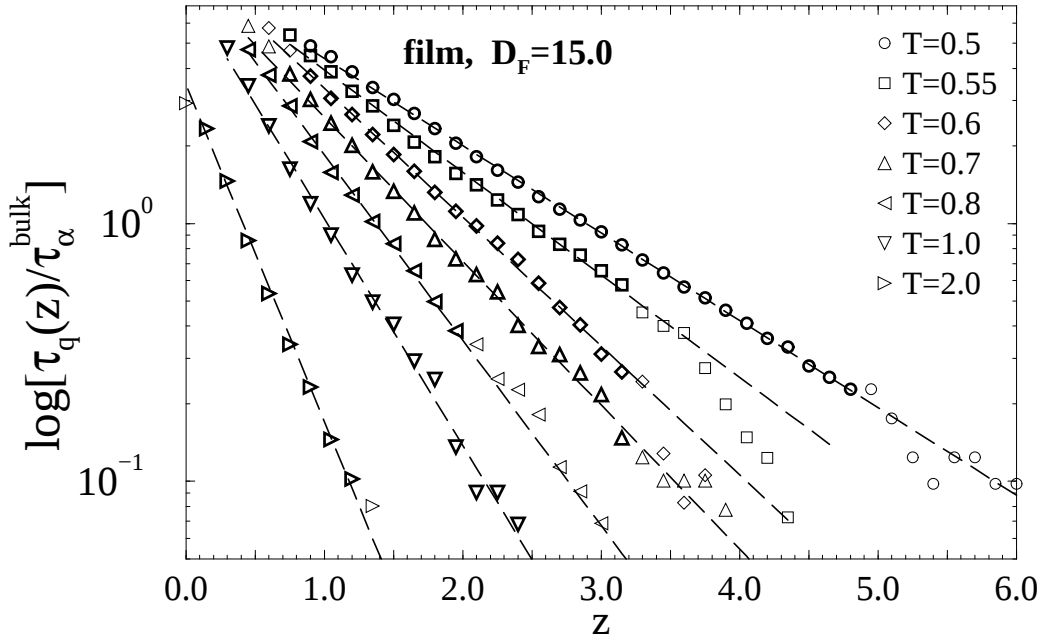


Abbildung 6.34: Logarithmus der lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ der intermediären Streufunktion $F_s^p(z, q, t)$ für A-Teilchen im Film ($D_F = 15.0$), normiert mit dem entsprechenden Bulkwert $\tau_\alpha^{\text{bulk}}$. Lineare Fits an die fett eingezeichneten Datenpunkte entsprechend dem Exponentialgesetz (6.27) mit $\tau_0 = \tau_\alpha^{\text{bulk}}$.

teten Systeme mit variabler Wandtemperatur T_W die überzeugendste Eigenschaft der Faktorisierung im Gültigkeitsbereichs des Fits. Bei der Untersuchung von Längenskalen ist zudem ein rein exponentieller Ansatz der Form $e^{-z/\xi}$ der weitaus naheliegendere. Wie bei den Filmen (vgl. Ende von Abschnitt 5.2) betrachten wir auch hier $\log[\tau_q(z)/\tau_0]$ und verwenden folgenden Ansatz:

$$\log \left[\frac{\tau_q(z)}{\tau_0} \right] = A(T) \cdot e^{-z/\xi_0(T)}. \quad (6.27)$$

Hierbei sollte τ_0 wegen $\tau_q(z) \rightarrow \tau_\alpha^{\text{bulk}}$ für $z \rightarrow \infty$ dem Bulkwert entsprechen. Eine genauere Betrachtung der Originalkurven zeigt jedoch, daß die Relaxationszeiten selbst im Rahmen der Fehler für große Abstände von der Wand teilweise gegen einen leicht anderen Wert als $\tau_\alpha^{\text{bulk}}$ streben. Trotz des (eigentlich) vorliegenden thermodynamischen Gleichgewichts mit konstantem Dichteprofil kann dies auf verbliebene Oszillationen aufgrund von lokalen Dichteschwankungen zurückzuführen sein, die einen starken Einfluß auf die Dynamik haben (vgl. Abschnitt 4.5). Eine andere mögliche Ursache sind kleine Unterschiede in der eingestellten Temperatur für Bulk- und Filmsystem. In diesem Fällen erscheint eine Normierung mit $\tau_0 = \tau_q(z \rightarrow \infty)$ geeigneter. Die Fits der entsprechenden Kurven für $\tau_q(z)/\tau_0$ reagieren hierbei durchaus empfindlich auf die Wahl von τ_0 , sowohl bei hohen als auch bei sehr niedrigen Temperaturen, im letzterem Fall verursacht durch Finite-Size-Effekte (siehe Kapitel 6.4.4).

Die Auftragung von $\log[\tau_q(z)/\tau_0]$ mit $\tau_0 = \tau_0^{\text{bulk}} := \tau_\alpha^{\text{bulk}}$ liefert bereits einen erstaunlich guten linearen Verlauf entsprechend Gl.(6.27), besser als bei Filmen mit $T_W = \text{const.}$ und insbesondere als bei den Röhren. In Abbildung 6.34 sind die Kurven für A-Teilchen bei $q = q_{\text{max}} = 7.2$, normiert mit den Relaxationszeiten aus Bulksimulationen, abgebildet. Die Geraden sind Fits an die fett eingezeichneten Datenpunkte.

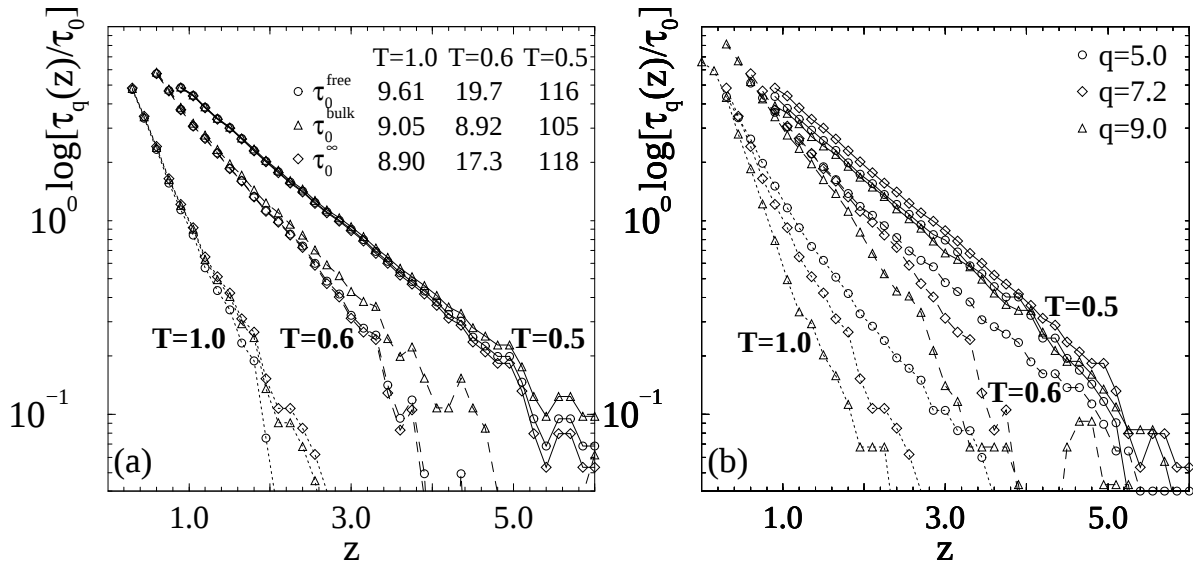


Abbildung 6.35: (a) Abhängigkeit der Fits von $\log[\tau_q(z)/\tau_0]$ von der Wahl von τ_0 in Fits mit Gl.(6.27); τ_0^{free} aus freien Fits, Bulkwert τ_0^{bulk} und τ_0^∞ aus der Extrapolation der Kurven für $\tau_q(z)$ für $z \rightarrow \infty$. (b) q -Abhängigkeit der lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(z)$, mit τ_0 aus der Extrapolation von $\tau_q(z)$ für $z \rightarrow \infty$ ($q=7.2$).

Für eine andere Wahl von τ_0 ergeben sich leichte Abweichungen. In Abbildung 6.35a sind für drei Temperaturen Relaxationszeiten eingezeichnet, die mit unterschiedlichem τ_0 normiert wurden, zum einen mit dem Bulkwert, desweiteren mit der Extrapolation ($\tau_0 = \tau_0^\infty := \tau_q(z \rightarrow \infty)$) und zusätzlich mit einem Fit der Daten über Gl.(6.27) mit freien Parametern τ_0^{free} , A und ξ_0 . Für große Quotienten $\tau_q(z)/\tau_0$, d.h. in Wandnähe, sind die Daten nahezu gleichwertig, mit Entfernung von der Wand werden die Unterschiede mit Ausnahme von $T = 0.5$ jedoch größer. Bei höheren Temperaturen wird hier auch ein grundsätzliches Problem der Fits in gewissen T - und q -Bereichen deutlich. Die Kurven sind hier leicht gebogen, so daß man für große bzw. kleine z -Werte unterschiedliche Steigungen ablesen kann. Wir haben aus Konsistenzgründen in jedem Fall alle Datenpunkte mit $\log[\tau_q(z)/\tau_0] \geq 0.1$ in den Fit miteinbezogen und erhalten so eine mittlere Steigung. Der Krümmungseffekt verstärkt sich noch bei der Auswertung der Streufunktionen für anderen Wellenvektoren q (Abb.6.35b). Wiederum bildet die tiefste Temperatur die Ausnahme, bei der ein linearer Verlauf sehr gut gegeben ist, zudem mit q -unabhängiger Steigung. Bei allen höheren Temperaturen dagegen ändert sich die Steigung der Fitgeraden mit q .

Kommen wir nun zur expliziten Auswertung der erhaltenen Fitparameter, insbesondere der Längenskala $\xi_0(T)$. Die Abbildungen 6.36a und b zeigen für zwei unterschiedliche Ansätze für τ_0 den Verlauf von $\xi_0(q, T)$ für die Temperaturen $T = 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ und 2.0 (von oben nach unten). Wir erkennen deutlich, wie die Längenskala in jedem Fall mit sinkender Temperatur ansteigt, die teilweise starken Unterschiede zwischen den Daten in 6.36a und b liefern ein Maß für den als recht groß anzunehmenden Fehler für die Fitparameter. Dennoch kann man die Systematik erkennen, daß für $T \geq 0.55$ $\xi_0(q, T)$ mit wachsendem q leicht abfällt. Bemerkenswert ist die Stabilität der Daten für $T = 0.5$. Die Längenskala hängt hier für $q \leq 10.0$ nicht vom Wellenvektor ab (Abb.6.36c), in der logarithmischen Auftragung von $\log[\tau_q(z)/\tau_0]$ erhält man um die Amplitude A verschobene Geraden (vgl. Abb.6.35b). Hierbei ist jedoch gewisse Vorsicht geboten, da wir aus dem Verlauf von $F_s^p(q, z, t)$ und insbesondere den KWW-Fits deutliche Finite-Size-Effekte bei dieser Temperatur ausmachen konnten.

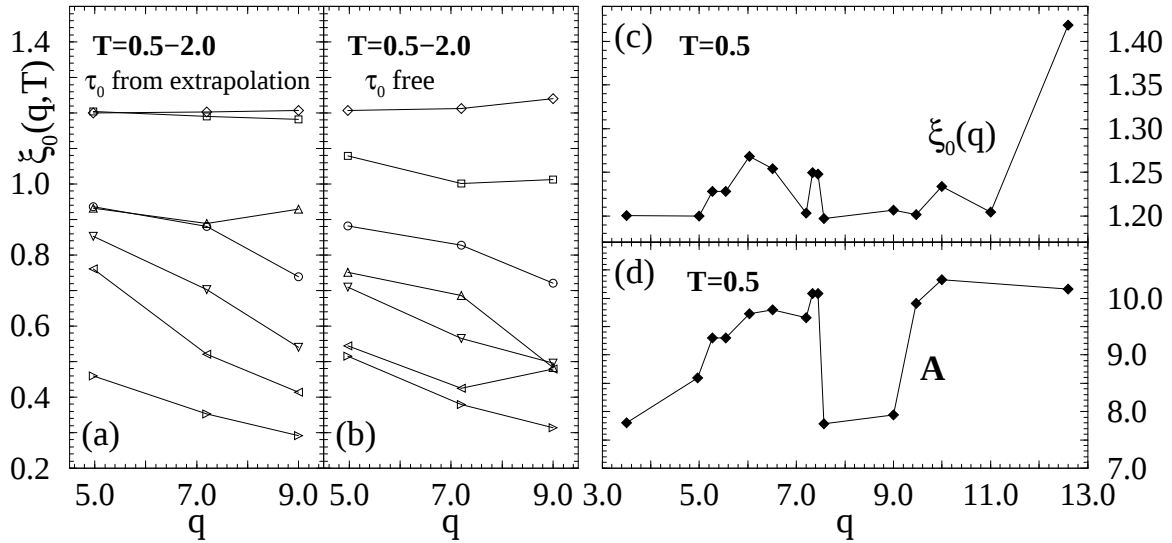


Abbildung 6.36: (a) und (b) Temperatur- und Wellenvektorabhängigkeit der Längenskala ξ_0 bei unterschiedlichen Fits und $T = 0.5, 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 1.0$ und 2.0 (von oben nach unten). (c) und (d) q -Abhängigkeit der Länge $\xi_0(q)$ (in einem größerem q -Bereich) und der Amplitude A für $T = 0.5$ mit Gl. (6.27).

Dennoch wollen wir die q -Abhängigkeit dieser Amplitude in diesem Fall ($\xi_0(q, T) = \xi_0(T)$) für ein Vielzahl von Wellenvektoren explizit untersucht (Abb.6.36d). Im Rahmen der Statistik ist jedoch nur schwer eine Aussage zu treffen, ob es sich beim beobachteten Peak für $q \approx 7.0$, der in etwa dem Maximum des statischen Strukturfaktors entspricht, um einen physikalischen Effekt handelt. Auf die Temperaturabhängigkeit von A werden wir im Zusammenhang mit dem Vergleich der dynamischen Längenskalen (Kapitel 6.6) eingehen. Abschließend können wir uns nun noch einmal das Anwachsen der aus dem zweiten Fit erhaltenen Längenskalen für verschiedene Wellenvektoren betrachten (Abb.6.37).

Aus der eben besprochenen Methode haben wir $\xi_0(T)$ für A- und B-Teilchen und verschiedene Wellenvektoren extrahiert. Im Rahmen der Fehler aufgrund der Freiheiten beim Fitten zeigen hierbei alle Kurven ein sehr ähnliches Verhalten; wir erhalten so durchweg schwach anwachsende Längenskalen. Die Amplituden im Fit (6.27) sind jedoch für A-Teilchen merklich größer. Diese werden also absolut gesehen stärker verlangsamt, die Längenskala wächst jedoch auch bei den mobileren B-Teilchen in ähnlichem Maße an, alle Kurven verlaufen in erster Näherung parallel. Aufgrund der einfachen und relativ einsichtigen funktionalen Abhängigkeit der Fitfunktion (6.27) erscheint diese Beschreibung sehr geeignet zu sein. Wie bei der Analyse von Filmen bereits bemerkt, bricht sie jedoch schnell zusammen, sobald eine stärkere Einschränkung in dünnen Filmen vorliegt (siehe Kapitel 5.2). Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß der Einfluß von zwei gegenüberliegenden Wänden nicht einfach additiv ist.

6.4.3 Empirischer Ansatz zur vollständigen Beschreibung dynamischer Korrelatoren

In Abschnitt 6.4.1 haben wir uns bereits darum bemüht, den Verlauf ortsabhängig definierter dynamischer Korrelationsfunktionen durch empirische KWW-Gesetze mit ortsabhängigen Fitparametern $\tau_1(z)$, $f_c(z)$ und $\beta(z)$ zu beschreiben. In der dreidimensionalen Darstellung von

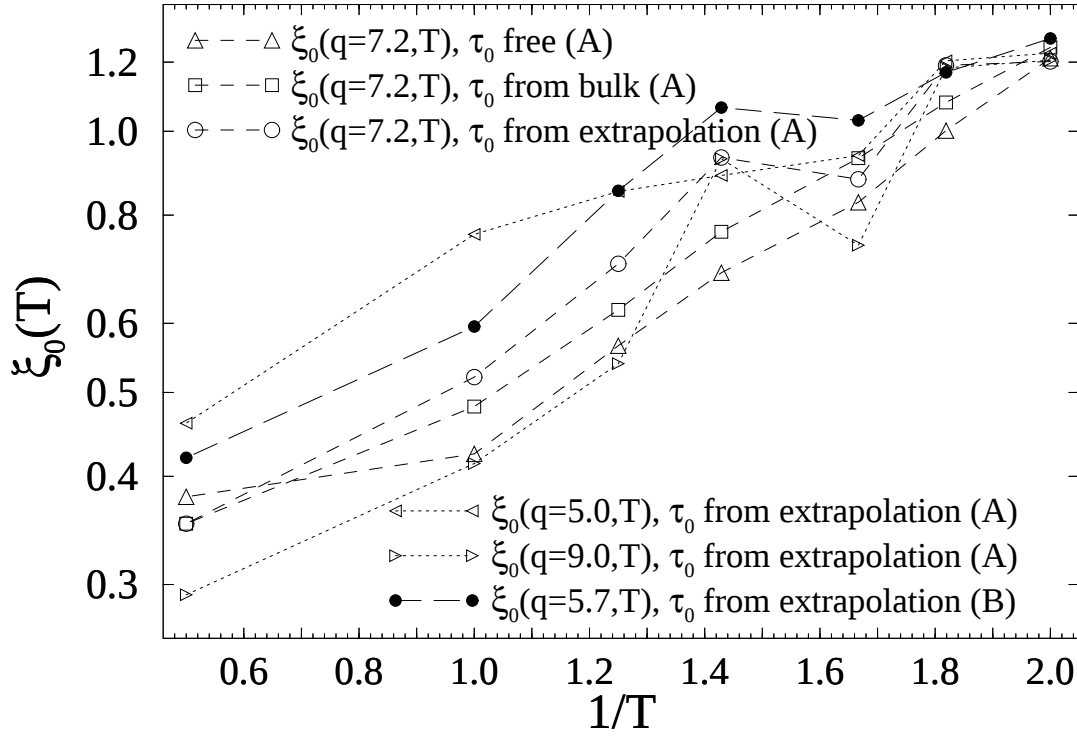


Abbildung 6.37: Temperaturabhängigkeit dynamischer Längenskalen ξ_0 in Filmen mit rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) für A- und B-Teilchen, gewonnen aus unterschiedlichen Vorgehensweisen beim Fit mit Gl.(6.27).

$F_s^p(q, z, t)$ in Abbildung 6.38 entspricht dies separaten Fits an die dünn eingezeichneten Kurven bei verschiedenen z -Werten. Es zeigt sich jedoch gleichzeitig, daß auch die Ortsabhängigkeit der Kurven bei gegebener Zeit t (fett) ein regelmäßiges Verhalten aufweist. Es liegt daher nahe, zu untersuchen, inwieweit man durch einen möglichst einfachen universellen Ansatz dieses Verhalten charakterisieren kann. Man erhält in diesem Fall statt einem Satz von Fitfunktionen mit ortsabhängigen Parametern $\{f_c(z), \tau_q(z), \beta(z)\}_{z \leq D_F/2}$ Parameter, die für eine gegebene Zeit die Ortsabhängigkeit repräsentieren.

Um einen geeigneten Ansatz zu erhalten, können wir uns zunächst den Verlauf der gestrichelten Kurven in Abbildung 6.38 ansehen. Da die Flüssigkeit in großem Abstand z von der Wand Bulkverhalten zeigt, gilt

$$F_s^p(q, z, t) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} F_s^{\text{bulk}}(q, t). \quad (6.28)$$

Da wir auf der Suche nach dynamischen Längenskalen sind, vermuten wir in einer geeigneten Variablen x das Auftreten eines exponentiellen Zerfalls der Form $x(z) \propto \exp[-z/\xi]$. Aufgrund der Eigenschaft (6.28) sind hierbei folgende zwei Ansätze für einen beliebigen dynamischen Korrelator $\Phi(t)$ naheliegend; entweder

$$\Phi(z, t) = \Phi^{\text{bulk}}(t) + a(t) \exp\left[-\frac{z}{\xi(t)}\right] \quad (6.29)$$

oder in Anlehnung an den doppelt-logarithmischen Ansatz (6.27)

$$\log\left[\frac{\Phi(z, t)}{\Phi^{\text{bulk}}(t)}\right] = a(t) \exp\left[-\frac{z}{\xi(t)}\right]. \quad (6.30)$$

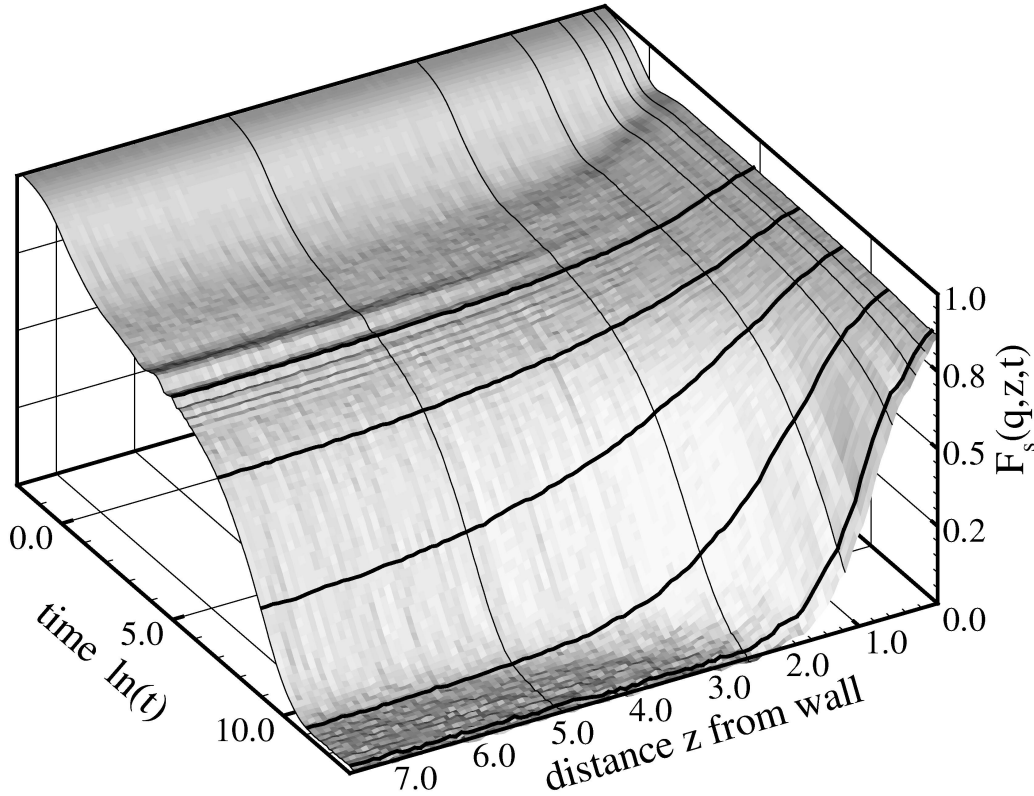


Abbildung 6.38: Dreidimensionale Darstellung der Orts- und Zeitabhängigkeit des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen rauen Wänden bei $T=0.475$ ($D_F = 15.0$). Dünne Linien = Zeitabhängigkeit der Streufunktion bei gegebenem Abstand z zur Wand. Fette Linien = Ortsabhängigkeit der Streufunktion zu gegebenem Zeitpunkt t .

Der zweite Ansatz erscheint bei genauerem Hinsehen jedoch weniger geeignet, wenn man bedenkt, daß für große Zeiten die Korrelatoren im Bulk nahezu verschwinden, während die Korrelatoren für Teilchen an der Wand noch auf dem Plateauwert verweilen. Dies müßte durch ein extrem starkes Anwachsen des Fitparameters $a(t)$ kompensiert werden, was diesen Ansatz eher ungeeignet erscheinen läßt.

Der erste Ansatz wurde von *Parisi* [129] aufgrund von Beobachtungen an Simulationen von amorph-flüssig Grenzflächen bei weichen Kugeln, in einer etwas verallgemeinerten Form vorgeschlagen. Die Realisierung solcher Systeme erfolgt dort weitgehend wie in unserem Fall, d.h. Äquilibration eines Bulksystems mit anschließendem Einfrieren der Wandteilchen. Mit diesem Ansatz konnte *Parisi* die Zeit- und Ortsabhängigkeit von Überlappfunktionen (siehe Abschnitt 6.4.6, Gl.(6.38)) gut beschreiben und die Zeitabhängigkeit der Fitparameter entspricht qualitativ unseren Beobachtungen (siehe unten).

Zunächst muß natürlich untersucht werden, ob eine Beschreibung der Simulationsdaten mit dem Ansatz

$$G(z, t) = \Phi(z, t) - \Phi^{\text{bulk}}(t) = a(t) \cdot \exp \left[-\frac{z}{\xi(t)} \right], \quad (6.31)$$

mit Parametern $a(t)$ und $\xi(t)$, die jeweils eine Funktion der Zeit sind, überhaupt möglich ist. Hierzu betrachten wir uns zunächst einmal wieder die lokal aufgelösten Streufunktionen, d.h. $\Phi(z, t) = F_s^p(q, z, t)$. Deren qualitativer Verlauf ist hinreichend bekannt (Abb.6.39a), so daß wir

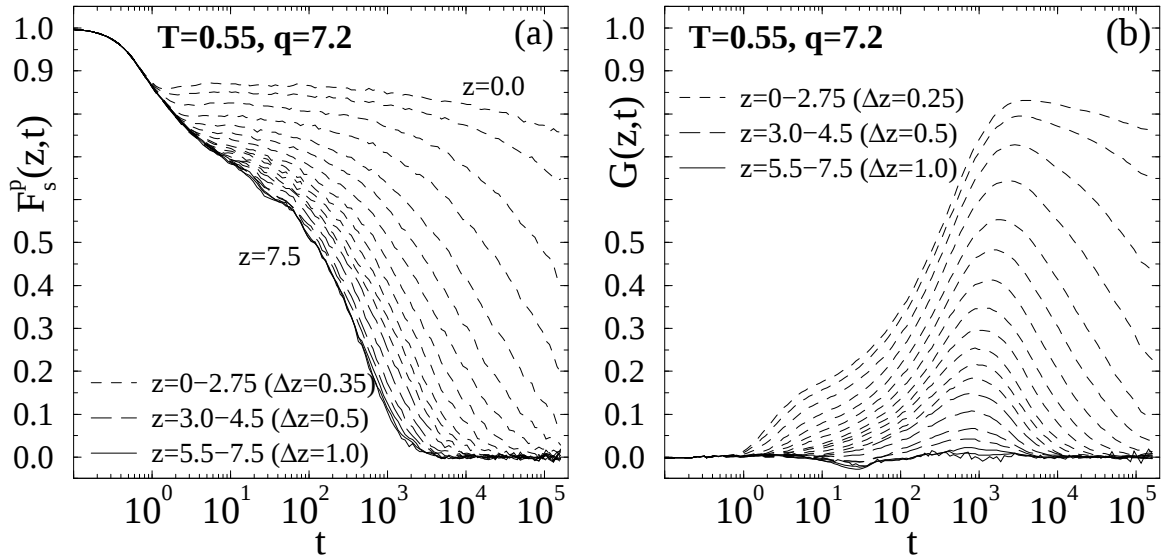


Abbildung 6.39: Ortsabhängigkeit der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für $T = 0.55$ und $q = 7.2$, für ausgewählte Abstände z von der Wand, (a) Originaldaten, (b) Differenz zur Bulkcurve $F_s^p(q, t)$.

an dieser Stelle direkt die Daten für $T = 0.55$ betrachten wollen, bei denen die Bulkcurve bereits abgezogen wurde, um so zu verstehen, welchen Kurvenverlauf der Fit beschreiben soll.

Die unteren Kurven in Abbildung 6.39b entsprechen denen im Zentrum des Films und somit gerade den Bulkkurven. Da die Bulkcurve jenseits von $4 \cdot 10^3$ bereits auf Null zerfallen ist, spiegeln die reduzierten Kurven dort gerade die Originalkurven aus Abbildung 6.39a wider. Das Kurzzeitverhalten ($t \leq 1$) ist für alle Kurven identisch und die Differenz verschwindet. Im β -Regime der Bulkcurve (früher Abfall vom Plateau) sind die Kurven in Wandnähe weitgehend konstant, so daß sich in der reduzierten Auftragung gerade die Differenz der Bulkcurve vom entsprechenden Plateauwert zeigt. Im Langzeitlimit zerfallen natürlich alle Korrelatoren, so daß sich für jede Kurve ein lokales Maximum ausbildet. Dies ist genau der interessante Zeitbereich, in dem die Fitfunktionen eine besonders ausgeprägte Zeitabhängigkeit aufweisen sollten.

Um zu entscheiden, ob eine Beschreibung der Daten mit Gl.(6.31) überhaupt möglich ist, tragen wir nun die Streufunktionen zu verschiedenen Zeiten in Abhängigkeit des Ortes logarithmisch auf (Abb.6.40). Wir erkennen, daß zumindest für mittlere Zeit- und Ortsbereiche ein ansatzweise linearer Verlauf vorliegt. Die Fits mit Gl.(6.31) an die Daten erfolgen jeweils für Datenpunkte mit $G(z, T) \geq 0.01$ und $z \geq 0.5$ (eingezeichneter Fit für $t = 119$: lang gestrichelte Gerade). Für größere Abstände z von der Wand ist der Wert von $G(z, t)$ kleiner, allerdings bewegt sich der statistischen Fehler dort in derselben Größenordnung, weshalb wir diese Datenpunkte vernachlässigen. Wir erkennen, daß die Kurven systematisch gekrümmt sind, wobei diese Krümmung für kleine und große Zeiten besonders stark ist.

Aufgrund der beobachteten Systematik haben wir den Ansatz (6.31) um einen Stretchingexponenten β erweitert, auf Kosten eines weiteren Fitparameters, und wir erhalten

$$G(z, t) = a(t) \cdot \exp \left[- \left(\frac{z}{\xi(t)} \right)^{\beta(t)} \right]. \quad (6.32)$$

Hierbei handelt es sich um einen phänomenologischen Fit, der allerdings in allen Zeit- und z -

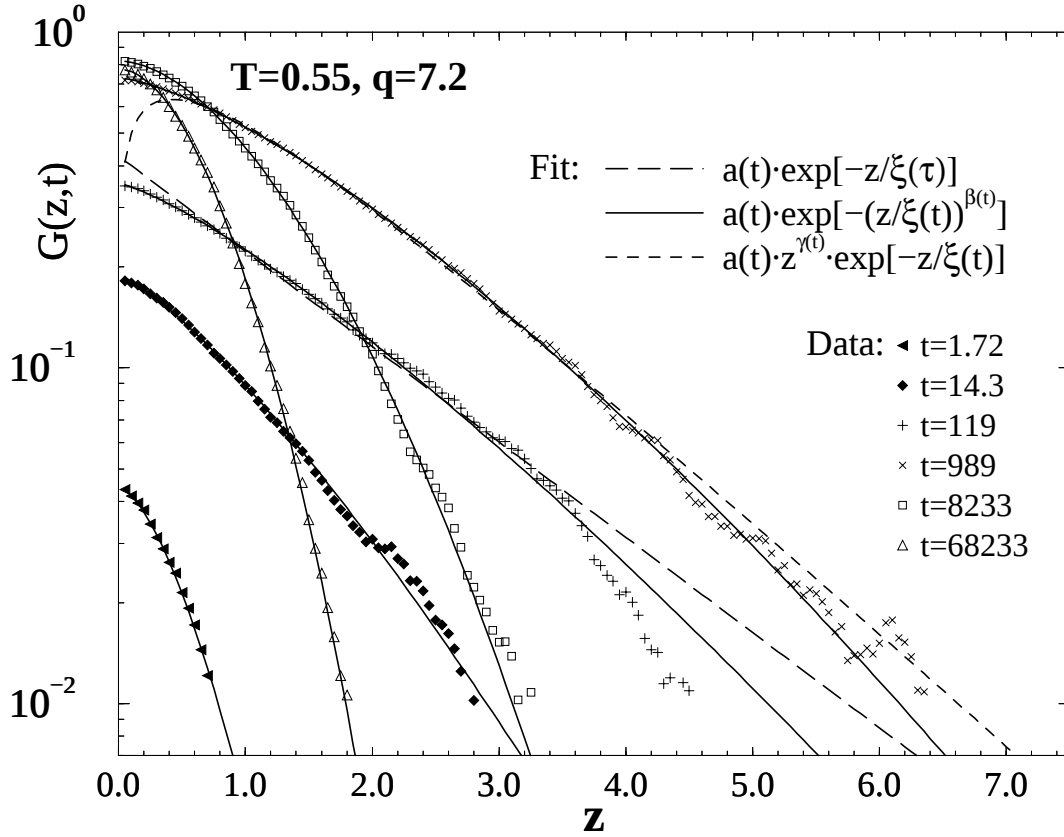


Abbildung 6.40: Differenz aus der lokal aufgelösten intermediäre Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ und der Bulkcurve für ausgewählte Werte von t in einem logarithmischen Plot. Unterschiedliche Fits an die Daten entsprechend Gl.(6.31), Gl.(6.32) und Gl.(6.33).

Bereichen erstaunlich gut funktioniert (durchgezogenen Linien in Abb.6.40), insbesondere für kleine Abstände von von der Wand.

In der Literatur ist die Beschreibung *ortsabhängiger* Größen und Längenskalen mit einem gestreckten Exponentialgesetz allerdings vollkommen unüblich. Insofern läge eine Modifikation des Fits (6.31) um eine analytische Funktion in z , d.h.

$$G(z, t) = a(t) \cdot z^{\gamma(t)} \cdot \exp \left[-\frac{z}{\xi(t)} \right], \quad (6.33)$$

mit zeitabhängigem Exponenten $\gamma(t)$, näher. Hierdurch kann zwar die Krümmung für große z beschrieben werden, für kurze Zeiten dagegen fällt der Fit definitionsgemäß auf Null ab und zeigt dort erhebliche Abweichungen von den Daten (gestrichelte Kurve in Abb.6.40: Fit für $G(z, t = 989)$ für $z \geq 1.0$).

Nach der Vorstellung der diversen Fitfunktionen und deren Vor- bzw. Nachteilen kommen wir nun zur Auswertung der Fits, d.h. der Zeitabhängigkeit der Amplitude $a(t)$, der Längenskala $\xi(t)$ und im Fall des erweiterten Ansatzes des Stretching-Exponenten $\beta(t)$. Hierbei wollen wir den letztgenannten Fit (6.33) außer acht lassen. Die Fitparameter erhalten aus Fits der Ortsabhängigkeit von $\log G(z, t)$ im Bereich $G(z, t) \geq 0.01$. In Abbildung 6.40 sind die Daten nur für diesen Bereich aufgetragen. Für den rein exponentiellen Fit wurden zudem z -Werte mit $z \leq 0.5$ nicht berücksichtigt, da die Krümmung der Kurven in Abbildung 6.40 in diesem Bereich nicht mehr dem Fit genügen kann. Abbildung 6.41 zeigt die Zeitabhängigkeit der Fitparameter, in der linken

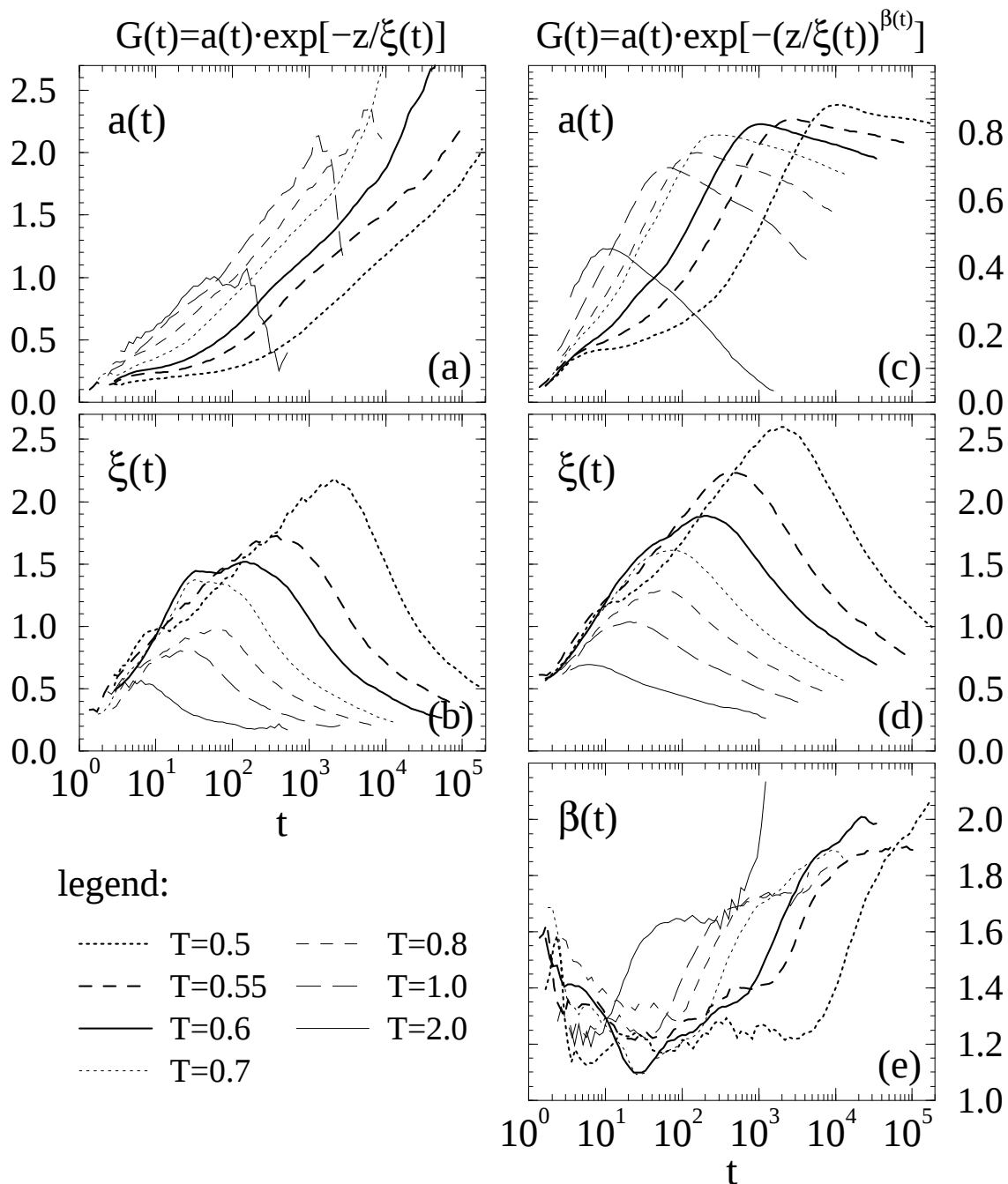


Abbildung 6.41: Zeitabhängigkeit der Fitparameter aus den Fits von $F_s^p(q, t)$ für A-Teilchen bei $q=7.2$ gemäß Gl.(6.31) (linke Spalte) bzw. Gl.(6.32) (rechte Spalte).

Spalte (Abb.6.41a,b) aus dem rein exponentiellen Fit (6.31), in der rechten Spalte (Abb.6.41c-e) aus dem Fit mit einer gestreckten Exponentialfunktion (6.32). Insbesondere die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Längenskala $\xi(t)$ reagiert erfreulicherweise nicht sehr empfindlich auf die Art des verwendeten Fits. Wir erkennen die Ausbildung eines lokalen Maximums für mittlere Zeiten, dessen Position $t_{\max}$ und Amplitude $\xi_{\max}$ sich mit sinkender Temperatur zu größeren Werten verschiebt. Im Bild wachsender dynamischer Längenskalen gesprochen kann man sagen, daß es ein Zeitregime gibt ($t! \approx t_{\max}$), in dem Teilchen in maximaler Entfernung $\xi_{\max}$ in ihrem Relaxationsverhalten noch massiv von der Wand beeinflusst werden. In Referenz [120] wird

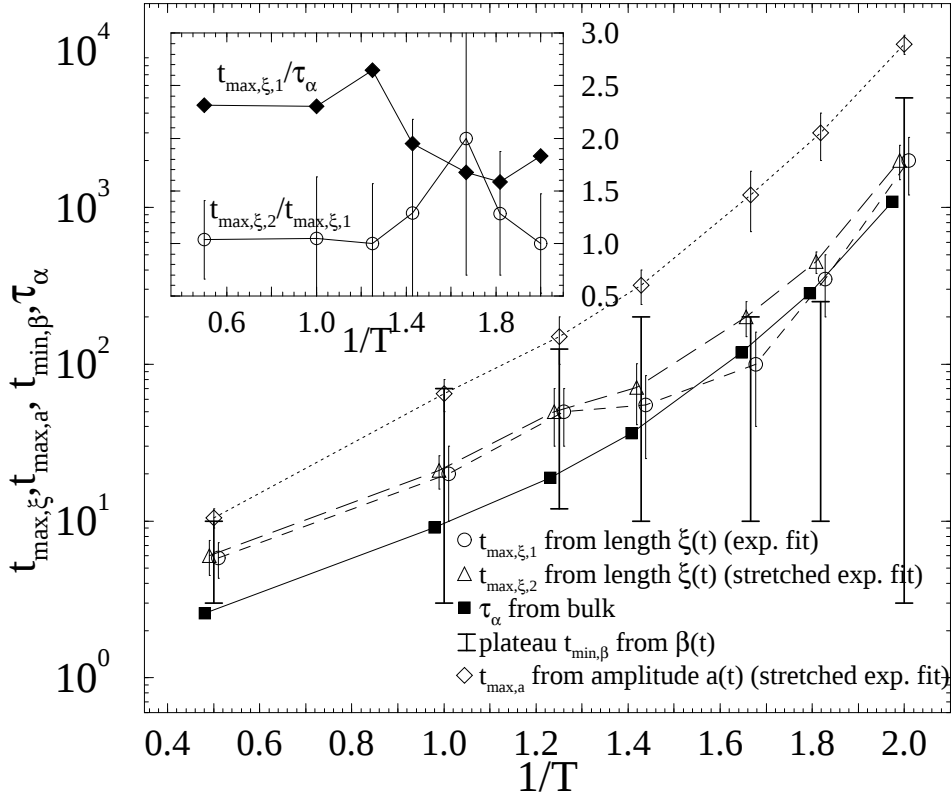


Abbildung 6.42: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der im Zusammenhang mit den Fits des Selbstanteils der intermediären Streufunktion auftretenden charakteristischen Zeitskalen (Film, $D_F = 15.0$, A-Teilchen). Lokales Maximum in $\xi(t)$ für exponentielle (Kreise) und gestreckt exponentielle Fits (Dreiecke), lokales Maximum in $a(t)$ für $\beta = \beta(t)$ (Rauten) und das Plateau in $\beta(t)$ (Fehlerbalken). Vergleich mit den α -Relaxationszeiten im Bulk (Quadrate). Obwohl die Daten bei denselben Temperaturen vorliegen, wurden sie auf der Abszisse leicht gegeneinander verschoben, um die Fehlerbalken besser voneinander trennen zu können. Inset: Quotient der Position des Maximums in $\xi(t)$ für den exponentiellen und den gestreckt exponentiellen Fit (offen) und Quotient aus dieser Position (bei gestreckt exponentiellem Fit) und der α -Relaxationszeit im Bulk (gefüllt).

ebenfalls das Anwachsen einer Korrelationslänge gefunden, dort steigen die Korrelationen jedoch mit der Zeit kontinuierlich an ($\xi(t) \propto \log t$). Die (maximale) Längenskala $\xi_{\max}$ wächst wie erwartet mit sinkender Temperatur. Auf der ansteigenden Flanke scheinen alle Kurven für $\xi(t)$ einer Masterkurve zu folgen. Beim ersten Fit sind die Daten etwas stärker verrauscht und die Höhe der Maxima etwas abgeschwächt.

Der Verlauf der Amplituden sollte nach Definition der Fitfunktion (6.31) bzw. (6.32) gerade

$$a(t) = G(z=0, t) = F_s^p(q, z=0, t) - F_s^{\text{bulk}}(q, t) \quad (6.34)$$

entsprechen. Dies kann beim rein exponentiellen Fit natürlich nicht erfüllt sein, da die Fits die Kurve bei $z=0$ nur ungenügend beschreiben (vgl. Abb. 6.40). Unter Einbeziehung des Stretchingparameters $\beta(t)$ zeigt $a(t)$ dagegen das erwartete Verhalten. Die ansteigende Flanke entspricht gerade dem Zerfall der Bulkcurve. Dort ist der Wert des Korrelators für $z=0$ nahezu konstant, und man erhält $a(t) = f_c(z=0) - F_s^{\text{bulk}}(q, t)$. Auf langen Zeitskalen verschwindet die Bulkcurve und man erkennt den langsamen Zerfall von $a(t) = F_s^p(z=0, t)$ vom Plateau. Die Ausbildung eines lokalen Maximums in $a(t)$ ist somit Resultat des Crossovers zwischen beiden

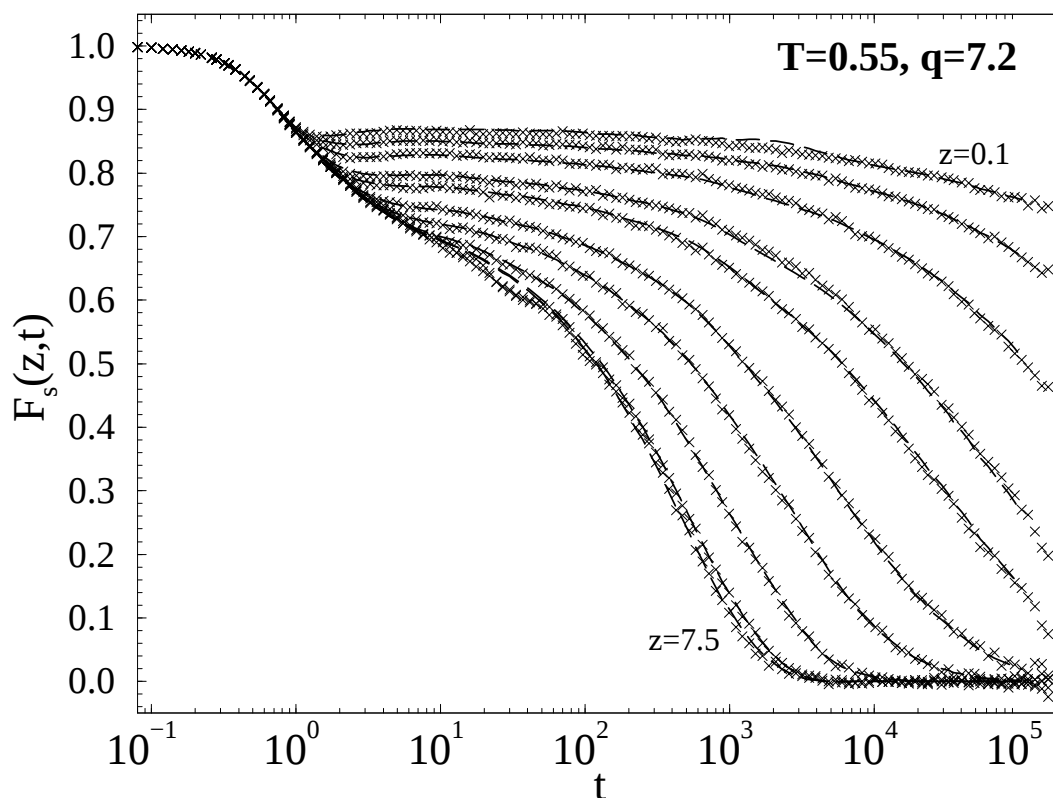


Abbildung 6.43: Lokal aufgelöste intermediäre Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für ausgewählte Abstände $z = 0.1, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0, 7.5$ von der Wand (Kreuze) und Fits (gestrichelt) gemäß Gl.(6.32).

Zeitregimes.

Die Zeitabhängigkeit der Krümmung $\beta(t)$ spiegelt unsere Beobachtungen der Daten in Abbildung 6.40 wider. Eine gewisse Krümmung ($\beta \geq 1.1$) ist immer zu beobachten. Nach kurzer Zeit ($t \leq 10$) erreicht der Exponent $\beta(t)$ im Rahmen des doch recht großen Rauschens ein Minimum bei etwa $\beta = 1.2$. Für große Zeiten erfolgt dann wieder ein monotoner Anstieg, wobei die Länge des Plateaus mit sinkender Temperatur ansteigt und sich bei $T = 0.5$ über nahezu 4 Größenordnungen in der Zeit erstreckt. Wir wollen nun noch einmal die verschiedenen Zeitskalen für die lokalen Extremwerte der Fitparameter untereinander und mit der α -Relaxationszeit im Bulk-system vergleichen (Abb.6.42). Zunächst einmal sehen wir, daß die Position des Maximums in $\xi(t)$ im Rahmen der Fehler nicht vom verwendeten Fit abhängt (Dreiecke und Kreise in der Hauptfigur bzw. Quotient im Inset). Der Vergleich mit der strukturellen Relaxationszeit im Bulk ($\tau_\alpha = \tau_q(z \rightarrow \infty)$) zeigt, daß das Maximum in $\xi(t)$ zwar bei etwas größeren Zeiten liegt, die Temperaturabhängigkeit derjenigen von τ_α jedoch sehr ähnlich ist (siehe Quotient im Inset, gefüllte Symbole). Das lokale Maximum in der Amplitude bei gestreckt exponentiellen Fits liegt bei deutlich größeren Zeiten, da es dem Zeitfenster entspricht, in dem die Kurven im Zentrum (=Bulk) bereits komplett zerfallen sind und man den Zerfall der Kurve für $z = 0$ erhält (siehe oben). Die Temperaturabhängigkeit der Längenskala $\xi_0(T)$ werden wir beim Vergleich verschiedener dynamischer Längenskalen in Kapitel 6.6 diskutieren. Da der Fit mit einem gestreckt exponentiellen Gesetz die Daten deutlich besser beschreibt und die Temperaturabhängigkeit von $\xi_0(T)$ nicht zu sehr vom verwendeten Fit beeinflusst wird, werden wir uns dort auf diesen Fall beschränken.

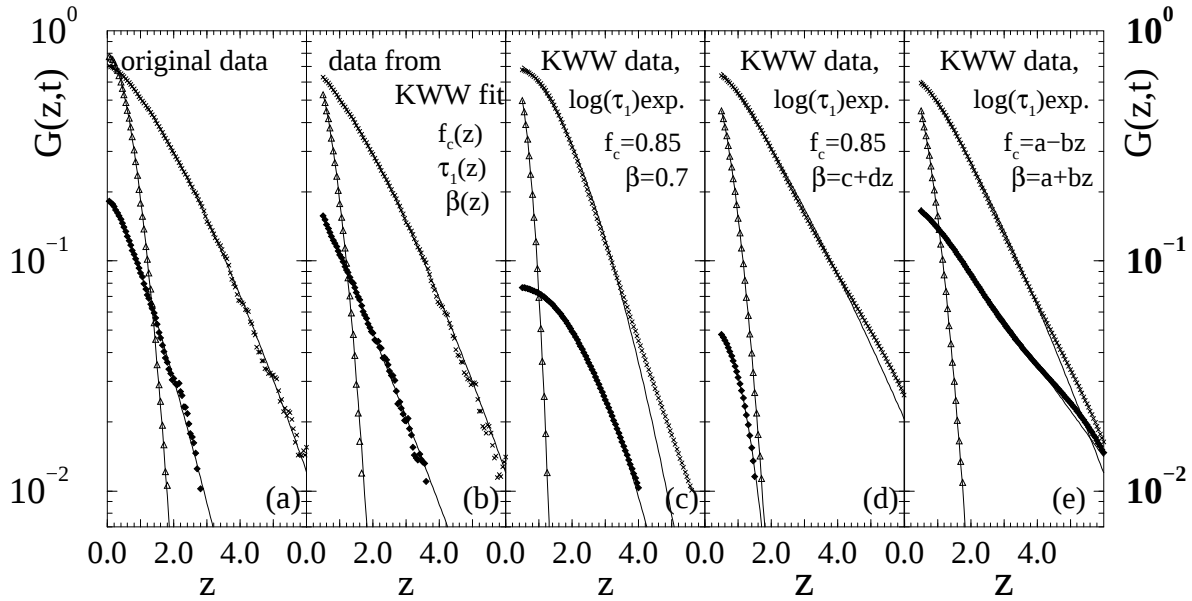


Abbildung 6.44: Halblogarithmische Auftragung von $G(z, t)$ zum Test, inwieweit eine Beschreibung der Daten mit Gl.(6.32), stellvertretend für $t = 14.3$ (Rauten), $t = 989$ (Kreuze) und $t = 68233$ (Dreiecke), möglich ist. (a) Originaldaten aus der Simulation, (b-e) Daten aus einem Satz von KWW-Funktionen mit unterschiedlichen Parametern $\beta(z)$ und $f_c(z)$ (vgl. Legende und Text).

Eine Besonderheit der vorliegenden Fits liegt sicherlich in der Tatsache, daß wir den zeitabhängigen Verlauf der Streufunktionen im Ortsraum mit einem gestreckt exponentiellen Gesetz gefittet haben. Es stellt sich daher nun noch einmal die Frage, wie gut die ursprünglichen Kurven für $F_s^p(q, t)$ überhaupt mit den erhaltenen Fitparametern beschrieben werden. Hierzu haben wir in Abbildung 6.43 noch einmal die Streufunktion für ausgewählte Abstände z von der Wand zusammen mit dem Fit aufgetragen. Aufgrund der hohen Qualität der Fits zeigen die Kurven das erwartete Resultat. Die Simulationsdaten werden von den Fits für Zeiten $t \geq 20$ extrem gut beschrieben.

Obleich wir mit der beschriebenen Methode in der Lage sind, eine dynamische Längenskala im System zu identifizieren, verbleibt noch immer die Frage nach einer Motivation von Gl.(6.32) im Rahmen einer theoretischen Betrachtung. Diese können wir an dieser Stelle leider nicht geben. Wir können jedoch zumindest zeigen, daß die Beschreibung dynamischer Korrelatoren mit einem solchen Ansatz und damit die Extrahierung einer dynamischen Längenskala keineswegs trivial ist.

In Abschnitt 6.4.1 haben wir $F_s^p(q, z, t)$ an verschiedenen Orten z durch einen Satz von KWW-Funktionen mit ortsabhängigen Parametern beschrieben. Hierbei läßt sich auch die Relaxationszeit $\tau_1(z)$ in Gl.(6.23) mit dem doppelt-exponentiellen Ansatz (6.27) beschreiben, und die Parameter $f_c(z)$ und $\beta(z)$ zeigen eine monotone Ortsabhängigkeit wie in Abbildung 6.30 für verschiedene Temperaturen gezeigt.

Wir können nun überprüfen, inwieweit die beiden grundverschiedenen Ansätze für die Beschreibung der Orts- und Zeitabhängigkeit miteinander kompatibel sind. Wir sind zwar nicht in der Lage, die Gln. (6.23) und (6.27) analytisch in Gl.(6.32) zu überführen, können jedoch zumindest testen, inwieweit eine Beschreibung der mit der ersten Methode (Zeitabhängigkeit bei gegebenem z) gefitteten Daten im Rahmen der zweiten Methode möglich ist.

In den Abbildungen 6.44a und b haben wir daher bei $T = 0.55$ für 3 charakteristische Zeitpunkte

die Kurven für $G(z, t)$ in Abhängigkeit von z halblogarithmisch aufgetragen; die Originaldaten in Teilfigur a, und in Teilfigur b Fits, die wir erhalten, wenn wir jeden Ort z die Fitparameter $\tau_1(z)$, $f_c(z)$ und $\beta(z)$ direkt übernehmen.

Aufgrund der guten Qualität der hier verwendeten Fits ist es nicht verwunderlich, daß auch in Abbildung 6.44b die Datenpunkte gut mit Gl.(6.32) beschreibbar sind.

Es ist durchaus denkbar, daß ein solcher Fit mit einer großen Zahl von Fitparametern (3 Stück für jeden Zeitpunkt t) trivial ist, d.h. auch zeit- und ortsabhängige Korrelationsfunktionen mit einem deutlich unterschiedlichen qualitativen Verlauf können ebenso gut mit Gl.(6.32) beschrieben werden. Um die Frage zu beantworten, wiederholen wir die beschriebene Vorgehensweise unter der Annahme einer veränderten Form für $F_s^p(q, z, t)$ bei gegebenem z . Naheliegender ist hier die Erzeugung einer Schar von Korrelationsfunktionen bei unterschiedlichen z -Werten, die alle einen gestreckt exponentiellen Verlauf mit identischem Exponenten β und identischer Amplitude f_c aufweisen, d.h.

$$F_s^p(q, t) = f_c \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_q(z)} \right)^\beta \right] \quad (6.35)$$

Hierbei setzen wir die Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ mit dem empirischen Gesetz (6.27) und $\xi_0 = 1.0$ an und setzen die anderen Parameter auf $\beta = 0.7$ und $f_c = 0.85$ fest. Diese Werte liegen im Bereich derer, die man für Korrelationsfunktionen im Film vorfindet. Abbildung 6.44c zeigt, daß die z -Abhängigkeit von $F_s^p(q, z, t)$ bei kurzen und langen Zeiten noch immer gut mit dem Ansatz (6.32) beschrieben wird, während sich bei mittleren Zeiten ein qualitativ anderes Verhalten zeigt. Für große Abstände von der Wand ändert die Krümmung der Kurven ihr Vorzeichen, und eine Beschreibung mit Gl.(6.32) kann daher nur noch bedingt funktionieren. Nicht anders verhält es sich, wenn man den Verlauf von $F_s^p(q, z, t)$ ein wenig komplexer ansetzt, in dem man eine z -Abhängigkeit von β und f_c miteinbezieht.

Die Daten in den Abbildungen 6.44d und e wurden erzeugt, in dem der Verlauf von $\beta(z)$ und f_c linear approximiert wurde (siehe Inset von Abb.6.45). Daß auch mit diesen Erweiterungen der Kurvenverlauf für mittlere Zeiten ein anderer ist als vom Fit impliziert, liefert ein deutliches Anzeichen dafür, daß der Fit mit einem gestreckten Exponentialgesetz sehr spezifisch für den tatsächlichen, komplexen Verlauf der orts aufgelösten Streufunktionen ist.

Natürlich sind auch in den Abbildungen 6.44c-e die eingezeichneten Fits wenigstens eingeschränkt kompatibel mit den Datenpunkten, so daß wir die Zeitabhängigkeit der Länge $\xi(t)$ in den verschiedenen Fällen miteinander vergleichen können (Abb.6.45).

Wir erkennen, daß zur Ausbildung eines lokalen Maximums für $\xi(t)$ ein z -abhängiger Stretchingexponent Voraussetzung ist. Der leichte Anstieg des Plateaus f_c scheint dagegen nicht entscheidend zu sein. Daß die Peakform für linear approximiertes $\beta(z)$ und konstantes $f_c(z)$ (dünn, gestrichelt) derart gut mit den Originaldaten (durchgezogen) übereinstimmt, ist jedoch mehr als zufällige Koinzidenz anzusehen. Insbesondere, da eine Erweiterung auf eine linear ansteigende Plateauhöhe und somit eine größere Annäherung an die Originaldaten eine Verschlechterung bringt (Punkt-Strich).

Wir können festhalten, daß es uns mit der Beschreibung der Orts- und Zeitabhängigkeit mit dem universellen Ansatz (6.32) gelungen ist, die Eigenschaften der Korrelatoren nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gut zu charakterisieren. Insbesondere erhalten wir aus dem Ablesen des lokalen Maximums in der Korrelationslänge $\xi(t)$ eine weitere dynamische Längenskala, deren Temperaturabhängigkeit in Abschnitt 6.6) analysiert werden wird. Diese Art des Fits ist kompatibel mit der an früherer Stelle behandelten Beschreibung durch eine Schar von KWW-Funktionen

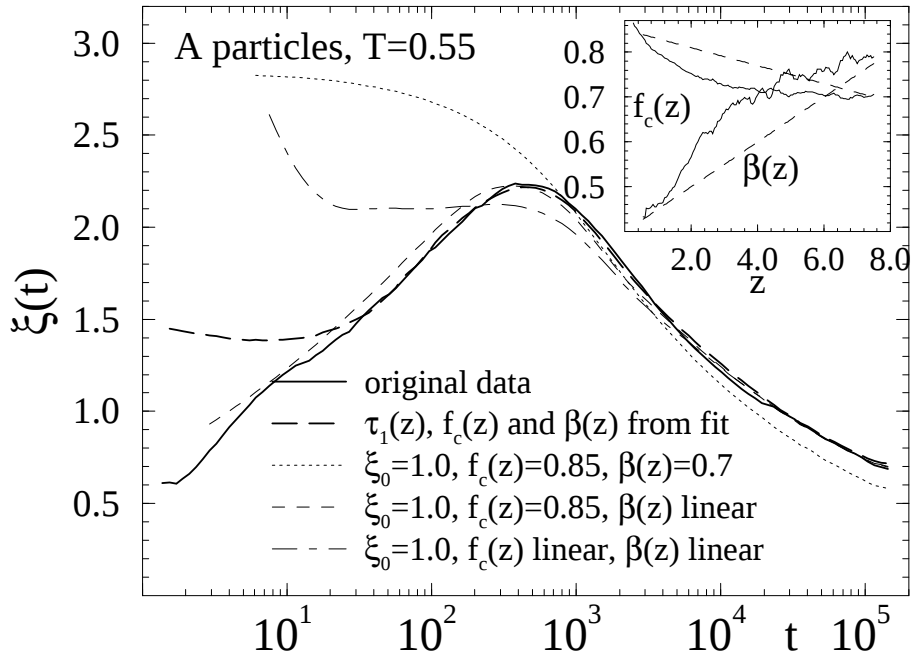


Abbildung 6.45: Zeitabhängigkeit des Fitparameters $\xi(t)$ aus Gl.(6.32) für verschiedene Datensätze (Originaldaten aus der Simulation bzw. Sätze von KWW-Funktionen mit der im Inset eingezeichneten z -Abhängigkeit von β und f_c , siehe auch Text).

und scheint zudem sehr spezifische für die Beschreibung der vorliegenden Korrelatoren zu sein.

6.4.4 Finite-Size Effekte bei tiefen Temperaturen

Beim Vergleich der strukturellen Relaxation im Zentrum des Films mit dem Bulkverhalten (Beginn von Abschnitt 6.4.1) konnten wir bereits die Existenz zweier unterschiedlicher Finite-Size-Effekte ausmachen. Zum einen handelt es sich um das Problem, daß bei kleinen Systemgrößen und tiefen Temperaturen Teilchen im Zentrum des Films in ihrer Dynamik von *beiden* Wänden beeinflusst werden. Daraufhin liegen die Relaxationszeiten im Zentrum deutlich über denen im Bulk. Die Untersuchung von Filmen verschiedener Dicke in Kapitel 5.2 hat zudem gezeigt, daß dieser Effekt nicht additiv ist und daher nicht durch eine triviale Erweiterung des exponentiellen Fits um einen Beitrag von der zweiten Wand erweitert werden kann. Damit sind die Daten mit den verschiedenen empirischen Ansätzen nur noch unzureichend zu beschreiben. Im doppelt exponentiellen Fit mit Gl.(6.27) kann man die Daten zwar weiterhin einigermaßen gut beschreiben, der Parameter τ_0 sollte hierbei jedoch auf den Wert des Bulks festgelegt werden, und nicht auf den Wert der Relaxationszeiten im Zentrum, die etwa 15% darüber liegen. Die erhaltenen Resultate sind jedoch mit Vorsicht zu genießen. Um aussagekräftige Fits bei noch tieferen Temperaturen zu erhalten, muß man Systeme mit deutlich größerem Abstand zwischen den Wänden simulieren, wodurch der Rechenaufwand neben den extrem langen Äquilibrierungsdauern durch große Teilchenzahlen weiter in die Höhe getrieben wird.

Ein ganz anderer Finite-Size-Effekt zeigt sich bereits bei Temperaturen unterhalb von $T = 0.6$. Hierbei handelt es sich um Oszillationen, die dem Zerfall der Streufunktionen im Bereich $10 \leq t \leq 500$ überlagert sind. Diese sind teilweise nur schwer vom statistischen Rauschen zu trennen, so daß man sie bei zu feiner Unterteilung des Films in viele Schichten mit wenigen Teilchen

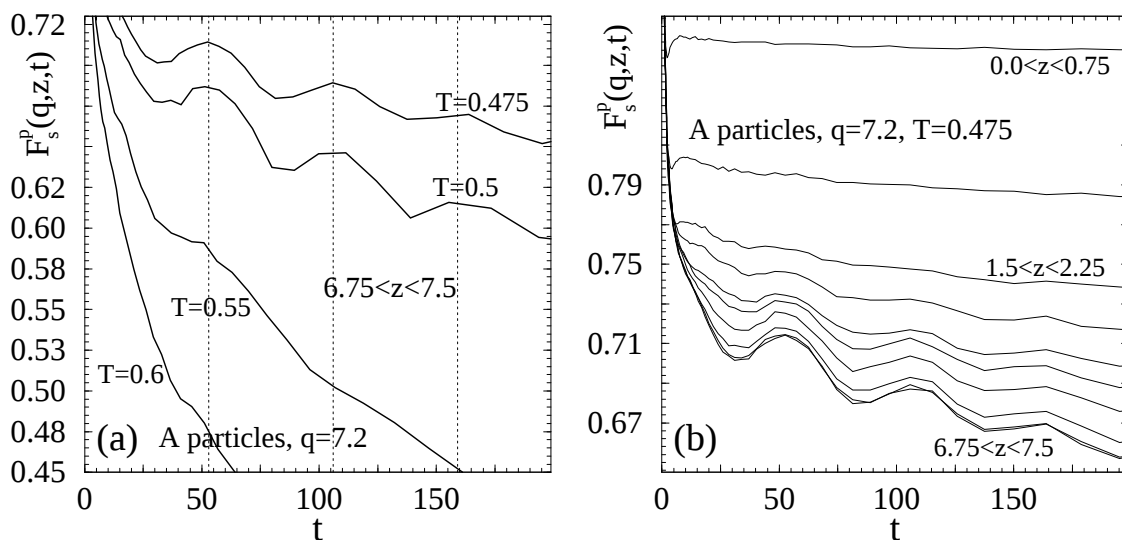


Abbildung 6.46: (a) Temperaturabhängigkeit der Oszillationen im Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen im Zentrum eines Films mit rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) bei $q = 7.2$. (b) Ortsabhängigkeit derselben Größe für $T = 0.475$.

nicht auflösen kann. Die im Folgenden gezeigten Daten wurden durch Unterteilung des Films in 20 Schichten mit äquidistantem Abstand zur Wand und Zusammenfassung von je zwei Schichten mit gleichem Abstand zu einer der Wände erzeugt.

Betrachten wir uns $F_s^p(q, z, t)$ in einem linearen Plot, so wird sofort klar, daß es sich um gleichmäßige Oszillationen mit einer Wellenlänge λ handelt, die ebenso wie die Phase der Oszillationen nicht von der Temperatur abhängt (Abb.6.46a, Kurven für Teilchen im Zentrum des Films). Mit steigender Temperatur werden die Oszillationen stärker gedämpft, so daß sie für $T = 0.6$ nur noch zu erahnen sind. Ein Nebeneffekt besteht darin, daß sich als Folge der Oszillationen der gesamte Verlauf der Streufunktion etwas ändert. Insbesondere erhält man aus KWW-Fits an die α -Relaxation andere Werte für die Plateauhöhe f_c und den Stretchingexponenten β als im Bulk. Mit stärkerer Ausbildung der Oszillationen wird auch dieser Effekt größer, wodurch für tiefe Temperaturen die KWW-Parameter anders als im Bulk temperaturabhängig sind, so daß keine Zeit-Temperatur-Superposition mehr vorliegt (siehe auch Abschnitt 6.5.1).

Um dem Ursprung dieser Oszillationen auf die Spur zu kommen, wollen wir zunächst die Abhängigkeit vom Abstand zur Wand untersuchen (Abb.6.46b). Auch hier erkennen wir, daß die Positionen der Maxima und Minima an den gleichen Stellen liegen, λ ist also auch unabhängig vom Ort z im Film. Die Oszillationen werden jedoch mit Annäherung an die Wand gedämpft, und verschwinden für $z < 0.75$ völlig. Auch eine Veränderung des q -Vektors führt zu keiner Verschiebung (Abb.6.47a-c).

Da ein solches Verhalten im Bulk nicht beobachtet wird, liegt es nahe, die Ursache in der endlichen Ausdehnung des Systems in z -Richtung zu suchen, da in Filmebene ebenso wie im Bulk periodische Randbedingungen angewendet werden. Tatsächlich beobachten wir bei einer Halbierung der Filmdicke eine Halbierung der Wellenlänge λ (Abb.6.47d).

Über den Ursprung des beobachteten Effekts können wir zum jetzigen Zeitpunkt nur Spekulationen anstellen. So könnte es sich zum Beispiel um Anregungsmoden für die lokale Dichte handeln, ähnlich einem „Breathing Mode“ bei einem sphärischen Tropfen. In dieser Richtung sind jedoch noch weitergehende Untersuchungen notwendig.

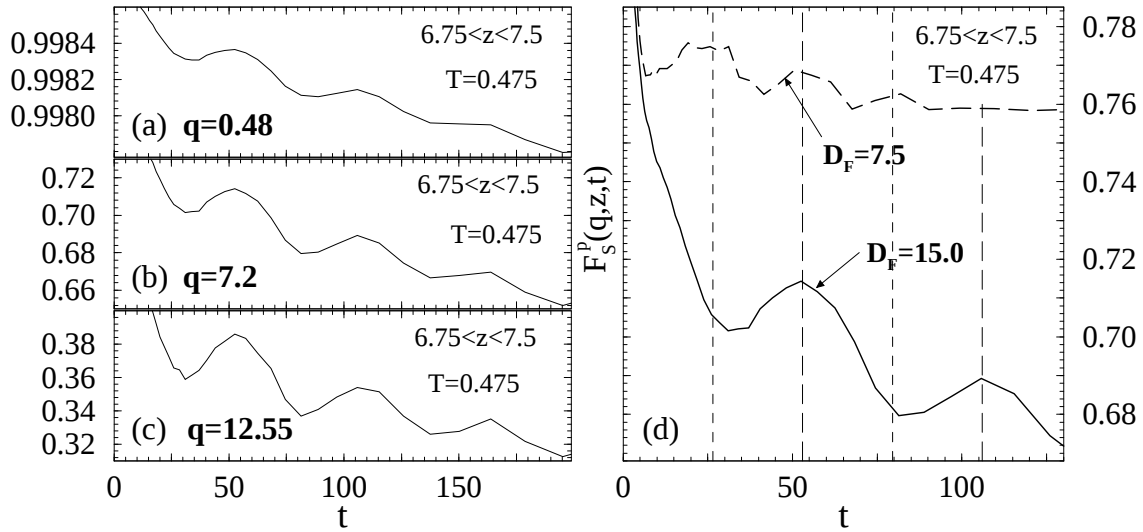


Abbildung 6.47: (a-c) q -Abhängigkeit der Oszillationen im Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen im Zentrum eines Films mit rauen Wänden ($D_F = 15.0$) bei $T = 0.475$. (d) Einfluß der Filmdicke auf dieselbe Größe bei $q = 7.2$.

6.4.5 Kollektive Teilchendynamik

Bisher haben wir uns ausschließlich mit dynamischen Einteilchengrößen beschäftigt, um das Relaxationsverhalten eines einzelnen Teilchens zu charakterisieren. Von ebenso großer Bedeutung sind natürlich die Eigenschaften der kollektiven Dynamik der gesamten Flüssigkeit, unabhängig von der Teilchensorte. Aufgrund der Kooperativität der Bewegung sind hieraus weitere interessante Einsichten zu erwarten. In Bulksystemen ist das qualitative Verhalten von kollektiven Größen recht ähnlich zu den Selbstanteilen, was wir anhand der intermediären Streufunktion $F(q, t)$ (Gl.(1.19)) in der Filmebene ($F^p(q, t)$) für AA-Korrelationen kurz demonstrieren wollen (Abb.6.48a). Um die Resultate für verschiedene Temperaturen besser mit dem Selbstanteil vergleichen zu können, renormieren wir alle Kurven mit dem statischen Strukturfaktor $S(q)$, so daß $F^p(q, t = 0) = 1.0$ erfüllt ist.

Ebenso wie im Selbstanteil $F_s^p(q, t)$ erkennen wir den Zerfall der Korrelatoren in einem Zweistufenprozeß. Die Kurvenform läßt sich im α -Regime durch ein KWW-Gesetz beschreiben, die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten ist derjenigen des Selbstanteils äquivalent und sie läßt sich im Rahmen der MCT gut beschreiben (vgl. [101]).

Die Hauptunterschiede bei den gezeigten Kurven bestehen darin, daß der Plateauwert leicht unterschiedlich ist, die Kurven für den Selbstanteil etwas stärker gestreckt sind, und sich die Relaxationszeiten leicht unterscheiden. Die Verlangsamung der Relaxation mit abnehmender Temperatur erfolgt dagegen in gleichem Maße, d.h. der Quotient aus den Relaxationszeiten für $F^p(q, t)$ und $F_s^p(q, t)$ bleibt nahezu konstant. Im Unterschied zum Selbstanteil zeigt der Absolutwert der Relaxationszeiten für $F^p(q, t)$ bei gegebener Temperatur eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Wellenvektor. Während die Relaxationszeiten für $F^p(q, t)$ wegen Gl.(1.23) in nullter Ordnung einem q^2 -Gesetz folgen, taucht beim kohärenten Anteil eine Modulation mit dem Strukturfaktor auf. Für q -Werte, bei denen der Strukturfaktor groß ist, sind die Relaxationszeiten hierbei länger und umgekehrt. Dieser Effekt, der denselben Ursprung hat wie das sogenannte *de Gennes Narrowing* [103, 130] der Lorentzlinie in Spektren für den dynamischen Strukturfaktor, erklärt sich dadurch, daß im Maximum des Strukturfaktors die Teilchen stark korreliert sind und die

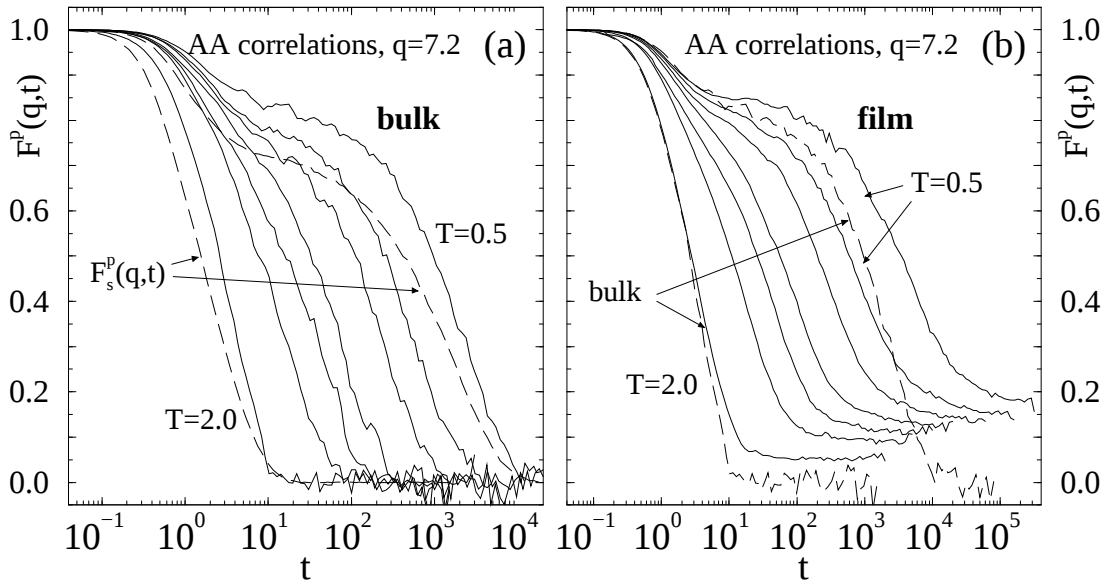


Abbildung 6.48: (a) Intermediäre Streufunktion $F^p(q, t)$ für A-Teilchen in Bulksystemen bei $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55$ und 0.5 . Vergleich mit dem Selbstanteil $F_s^p(q, t)$ für die höchste und niedrigste Temperatur. (b) $F^p(q, t)$ für Flüssigkeiten zwischen rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) bei den gleichen Temperaturen; Mittelung über das gesamte System und Vergleich mit zwei Bulkkurven.

Relaxation daher verlangsamt ist. Dieses Verhalten wird sowohl in Experimenten [131], Computersimulationen [132] und auch numerischen Lösungen der MCT [133] gefunden. Qualitativ hat sich dies auch in Bulksimulationen der vorliegenden LJ-Flüssigkeit gezeigt [114], wurde jedoch nicht systematisch untersucht.

Der Vergleich zwischen $F^p(q, t)$ (durchgezogen) und $F_s^p(q, t)$ (gestrichelt) in Abbildung 6.48a für die niedrigste und höchste Temperatur zeigt, daß im ersten Peak des statischen Strukturfaktors die Relaxation des Selbstanteils schneller vonstatten geht. Aufgrund der unterschiedlichen Plateauhöhe lassen sich die Kurven jedoch ohnehin nur schlecht direkt miteinander vergleichen. Sieht man sich nun den Verlauf von $F^p(q, t)$ im Flüssigkeitsfilm zwischen rauhen Wänden an, so fallen zwei Besonderheiten auf (Abb.6.48b). Zum einen beobachten wir wie im Selbstanteil (bei Filmen) die Ausbildung eines Langzeitschwanzes, dessen Existenz wieder auf die Heterogenität in der Dynamik zurückzuführen ist. Zudem zerfallen die Korrelatoren, selbst für hohe Temperaturen und lange Zeiten nicht auf Null, sondern auf einen endlichen Wert f_∞ . Diesen Effekt wollen wir im Zusammenhang mit den lokal aufgelösten Kurven diskutieren.

Die Streufunktion für Teilchen im Abstand z von der Wand definieren wir über

$$F_{\alpha\beta}^p(q, z, t) = \left\langle \sum_{j=1}^{N_\alpha} \sum_{k=1}^{N_\beta} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(0))] \delta(z_k(0) - z) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{A, B\}, \quad (6.36)$$

wobei wir die Größen erneut auf $F^p(q, z, t=0) = 1.0$ normieren. Wir korrelieren also die Koordinaten von Teilchen, die zur Zeit $t_0 = 0$ einen Abstand z zur Wand besitzen, mit den Positionen beliebiger Teilchen zu einem späteren Zeitpunkt t .

In Abbildung 6.49 ist die ortsauflöste Streufunktion für verschiedene Abstände zur Wand bei $T = 0.6$ aufgetragen. Für Teilchen im Zentrum erhalten wir erwartungsgemäß die Bulkcurve (fett gestrichelt), die auf Null zerfällt, d.h. die Positionen beliebiger Teilchen im Zentrum des Films zu einem späten Zeitpunkt t sind komplett dekorreliert von der Verteilung (in der Regel

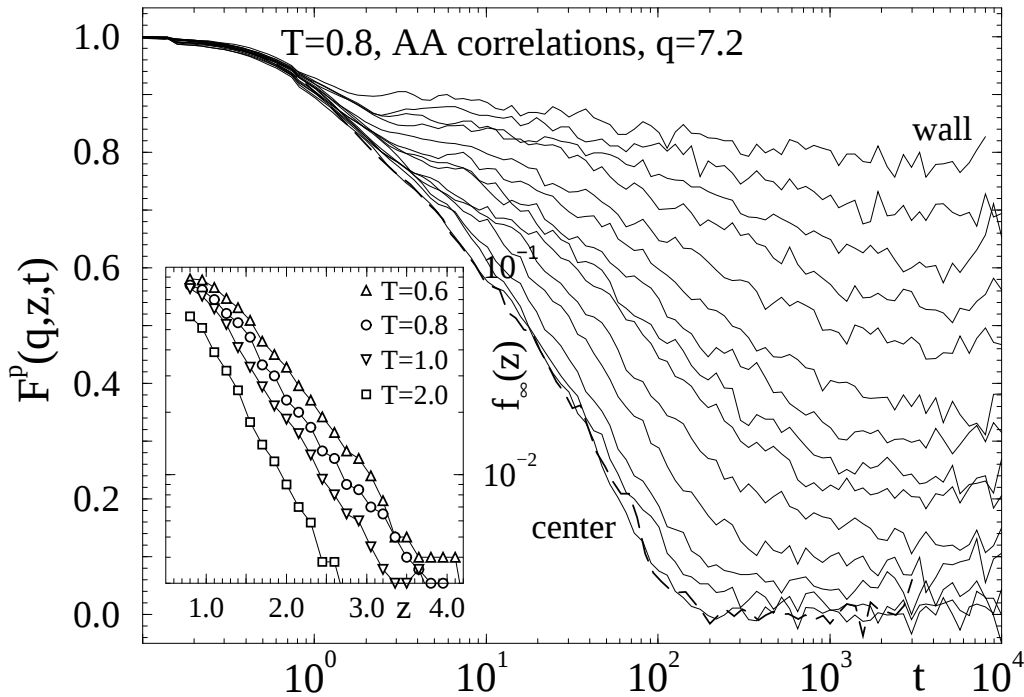


Abbildung 6.49: Ortsaufgelöste intermediäre Streufunktion $F^p(q, z, t)$ für A-Teilchen in einer binären LJ-Flüssigkeit zwischen rauhen Wänden ($D_F = 15.0$) bei $T = 0.8$ (durchgezogen) und unterschiedlichen Abständen zur Wand ($z = 0.95, 1.1, 1.25, 1.4, 1.55, 1.7, 1.85, 2.0, 2.15, 2.45, 2.9, 3.5, 4.55$, und 7.5); Bulkcurve=gestrichelt. Inset: Orts- und Temperaturabhängigkeit des Niveaus f_∞ , auf das die Kurven für $t \rightarrow \infty$ zerfallen.

anderer) Teilchen bei $t = 0$. Dieses Verhalten ändert sich grundsätzlich, sobald man sich der Wand annähert. Die Korrelationsfunktionen zerfallen nun nicht mehr vollständig, sondern verharren auf einem Plateau f_∞ , das mit Annäherung an die Wand immer größer wird. Um zu einem anschaulichen Verständnis dieses Effektes zu gelangen, betrachten wir zunächst Teilchen in unmittelbarer Nähe der Wand. Aufgrund der Anwesenheit von unbeweglichen Wandteilchen ist der Konfigurationsraum für diese Teilchen natürlich stark eingeschränkt. Sie halten sich im wesentlichen in den Mulden des Potentials auf, das durch die Überlagerung der einzelnen Potentiale der Wandteilchen gebildet wird. Die Bewegung solcher Teilchen erfolgt wie in Abschnitt 6.3.2 gezeigt in Form von Hüpfprozessen, wobei ein benachbartes Teilchen den frei gewordenen Platz auffüllt. Sind die Teilchen nicht unterscheidbar, so sind Teilchenkonfigurationen bei $t = 0$ und $t \gg 1$ folglich nahezu identisch. Die Streufunktion zerfällt dementsprechend kaum. Die Höhe des Plateaus $f_\infty(z=0) = \lim_{t \rightarrow \infty} F^p(q, z=0, t)$ wird im wesentlichen davon bestimmt, wie starr die Struktur der Flüssigkeit ist. Mit sinkender Temperatur erkennen wir, wie die Plateauhöhe ansteigt, die Streufunktion für $z = 0$ also immer weniger zerfällt (siehe Datenpunkte für $z = 0$ im Inset von Abb.6.49).

Natürlich sind auch die Positionen von Teilchen mit $z > 0$ mit denen der Wandteilchen korreliert, so daß auch in endlichem Abstand von der Wand die Kurven nicht komplett zerfallen. Aus den Daten für verschiedene z kann man durch Ablesen von $F^p(q, z, t)$ beim letzten zur Verfügung stehenden Zeitpunkt (z.B. $t = 10^4$ für $T = 0.8$) die Ortsabhängigkeit von $f_\infty(z)$ bestimmen. Bei tiefen Temperaturen haben die Kurven für kleine z wegen der größeren Relaxationszeiten den Plateauwert noch nicht erreicht. Diese Daten sind daher stark fehlerbehaftet. Die abgelesenen

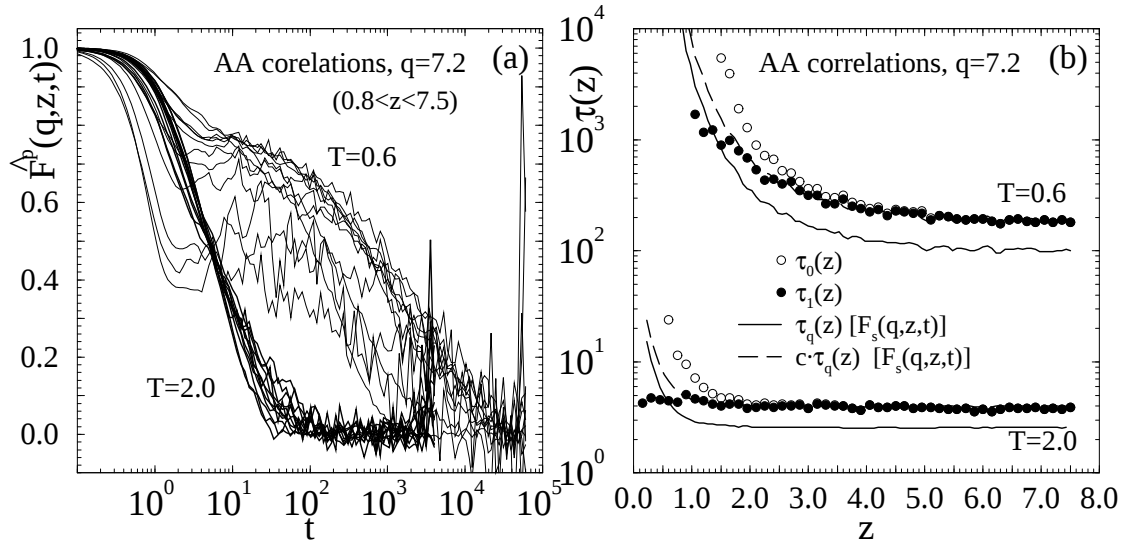


Abbildung 6.50: (a) Ortsabhängigkeit der um $f_\infty(z)$ verschobenen und normierten Kurven für die intermediäre Streufunktion $F^p(q, z, t)$ für $T = 2.0$ und $T = 0.6$. (b) Vergleich der Relaxationszeiten $\tau_1(z)$ und $\tau_0(z)$ mit den Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ des Selbstanteils; Skalierungsfaktor $c(T = 2.0) = 1.55$, $c(T = 0.6) = 1.86$.

Werte haben wir im Inset von Abbildung 6.49 aufgetragen. Der nahezu lineare Verlauf in halblogarithmischer Auftragung impliziert einen exponentiellen Zerfall von f_∞ . Die charakteristische Zerfallslänge beschreibt hierbei den Abstand von der Wand, in dem die Positionen der Flüssigkeitsteilchen noch mit denen der Wandteilchen korreliert sind. Es handelt sich demnach um eine *statische* Korrelationslänge, die sich aus den Korrelationen zwischen den Teilchenpositionen in zwei Flüssigkeitsschichten im Abstand z berechnen läßt.

Diese Längenskala ist vergleichbar mit der typischen Zerfallslänge für die Peaks in den statischen Korrelationsfunktionen und wächst daher mit sinkender Temperatur kaum an. Die Kurven verlaufen zumindest im Rahmen der Fehler, die deutlich größer als die eingezeichneten Symbole anzunehmen sind, nahezu parallel.

Die Existenz eines z -abhängigen Plateaus erschwert natürlich die Bestimmung charakteristischer Relaxationszeiten. Da die Kurven nicht auf Null zerfallen, ist die einfache Definition über den Abfall der Kurven auf $1/e$ ungeeignet. Stattdessen kann man die normierten Kurven

$$\hat{F}^p(q, z, t) = \frac{F^p(q, z, t) - f_\infty(z)}{1 - f_\infty(z)} \quad (6.37)$$

untersuchen.

Deren Verlauf bei verschiedenen z -Werten ist sehr ähnlich (Abb. 6.50a), so daß das Ablesen einer Relaxationszeit hier sinnvoll erscheint. Bei $T = 2.0$ (fett) fallen die Kurven nahezu aufeinander, doch auch die Streufunktionen bei $T = 0.6$ können im späten α -Relaxationsregime aufeinander skaliert werden. Das Problem besteht hier jedoch im Absinken des Plateaus für kleine z -Werte, d.h. nahe an der Wand. Da dort die Kurven nach dem ersten Abfall für kurze Zeiten, den man auch in den Bulkkurven und Kurven im Zentrum beobachtet, kaum noch zerfallen, wird die relative Stärke dieses „Sprungs“ in der renormierten Größe $\hat{F}^p(q, z, t)$ immer größer und die Plateauhöhen sehr unterschiedlich. In Wandnähe lassen sich die Kurven daher nur noch schlecht miteinander vergleichen und bei der Interpretation der abgelesenen Relaxationszeit $\tau_1(z)$ aus dem Zerfall von $\hat{F}^p(q, z, t)$ auf $1/e$ muß man daher vorsichtig sein.

Vergleicht man die Relaxationszeiten $\tau_1(z)$ mit den lokal ausgelösten Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ für den Selbstanteil, so stellt man fest, daß die Ortsabhängigkeit das gleiche Verhalten zeigt, solange man sich der Wand nicht zu sehr nähert (Abb.6.50b). Die Kurven für $\tau_1(z)$ (gefüllte Kreise) und $\tau_q(z)$ (durchgezogen) sind nur um einen konstanten Faktor verschoben, der gerade dem Verhältnis der Relaxationszeiten von $F^p(q, t)$ und $F_s(q, t)$ im Bulk entspricht.

Betrachtet man also den Abfall der Korrelationen auf das Plateau f_∞ und somit $\hat{F}^p(q, z, t)$ statt $F^p(q, z, t)$, so ist das Verhalten von Einteilchengrößen und kollektiven Größen im wesentlichen äquivalent. Daß die Relaxationszeiten $\tau_1(z)$ für Teilchen direkt an der Wand nicht weiter ansteigen und sich die Kurven daher aufsplitten, können wir damit erklären, daß man dort aufgrund der Steifigkeit des Systems im Grunde keine kollektive Relaxation des Systems mehr beobachten kann.

Zum Vergleich haben wir in Abbildung 6.50b auch Relaxationszeiten $\tau_0(z)$, die man aus den Kurven für $F^p(q, z, t)$ über $F^p(q, z, \tau_0) = 1/e$ ablesen würde, aufgetragen. Dort addieren sich die Effekte der Verlangsamung der Relaxation und des Anwachsens des Plateaus, so daß $\tau_0(z)$ mit Annäherung an die Wand deutlich schneller anwächst.

6.4.6 Beschreibung der Teilchendynamik mit Überlappfunktionen

Im Zusammenhang mit der von *Parisi* [129] vorgeschlagenen Methode zur Beschreibung der strukturellen Relaxation als Funktion des Abstands zur Wand (vgl. Abschnitt 6.4.3) wurde bereits angemerkt, daß dieser das beschriebene Verhalten anhand von sogenannten Überlappfunktionen beobachtet hat. Um uns bei unseren Untersuchungen nicht zu sehr auf eine Größe, die intermediäre Streufunktion, zu konzentrieren, haben wir einen Teil der Analysen auch für Überlappfunktionen durchgeführt. Diese sind ein Maß für den Überlapp zwischen zwei Teilchenkonfigurationen zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ und t . Hierbei wird ein Teilchen durch eine Kugel mit Radius a_0 repräsentiert. Überlagern sich bei der Superposition der beiden Konfigurationen zwei solcher Kugeln, so erhält man einen Beitrag zur Überlappfunktion.

In einer Verallgemeinerung auf ortsabhängige Korrelatoren können wir den Selbstanteil der Überlappfunktion schreiben als

$$h_s(z, t) = \left\langle \frac{1}{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\alpha} a(|\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)|) \delta(z_j(0) - z) \right\rangle \quad \alpha \in \{A, B\}, \quad (6.38)$$

wobei man $a(x)$ entweder als Stufenfunktion der Breite $2a_0$ wählen kann, oder aber wie in unserem Fall als stetige Funktion, die bei $x = a_0$ eine scharfe Kante besitzt. In Anlehnung an den abstoßenden Term des LJ-Potentials wählen wir eine Funktion in x^{12} ,

$$a(x) = \left[1 + \left(\frac{x}{a_0} \right)^{12} \right]^{-1}. \quad (6.39)$$

Für die Größe der Kugel wählen wir bei der Betrachtung von AA -Korrelationen $a_0 = 0.5$, also gerade den halben Wechselwirkungsradius. Die explizite Wahl der Funktion $a(x)$ als auch des Parameters a_0 beeinflusst jedoch nicht die qualitativen Ergebnisse. Allerdings zerfallen die Kurven umso schneller, je kleiner a_0 gewählt wird (gepunktete Kurven in Abb.6.51a).

Das Verhalten von Überlappfunktionen und Streufunktionen ist natürlich sehr ähnlich, da wir in beiden Fällen den Zerfall von Dichtekorrelationen betrachten, einmal im Orts- und das andere

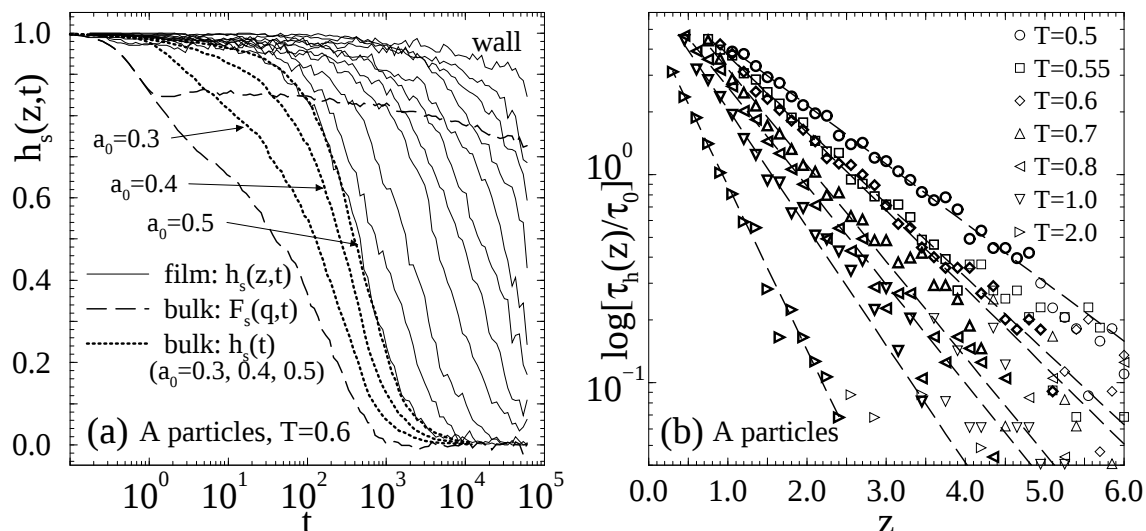


Abbildung 6.51: (a) Selbstanteil der Überlappfunktion $h_s(z, t)$ mit $a_0 = 0.5$ für A-Teilchen in unterschiedlichem Abstand ($z = 0.3, 0.45, 0.6, 0.75, 0.9, 1.05, 1.2, 1.5, 2.1, 2.85$ und 7.5) zu einer rauhen Wand (durchgezogen). Vergleich mit der Bulkcurve für unterschiedliche Radien a_0 und dem Selbstanteil der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für $q = 7.2$. (b) Doppelt-logarithmischer Fit der Relaxationszeiten $\tau_h(z)$ von $h_s(t)$ mit Gl.(6.27) an die fett gezeichneten Symbole.

mal im Impulsraum. In Abbildung 6.51a haben wir zur Illustration $h_s(z, t)$ für AA-Korrelationen für verschiedene Abstände zur Wand bei $T = 0.6$ aufgetragen. Wir erkennen wie üblich die kontinuierliche Verlangsamung der Dynamik mit Annäherung an die Wand. Der Hauptunterschied im Vergleich zu den Streufunktionen besteht darin, daß man in der Überlappfunktion keine Plateaubildung aufgrund des Käfigeffekts ausmachen kann. Dies liegt daran, daß für ein Teilchen, welches sich nur innerhalb des Käfigs bewegt, noch eine Überlappung vorliegt; ein Zerfall der Korrelationsfunktion ist daher erst zu beobachten, sobald die Teilchen den Käfig verlassen. Die leicht verschobene Zeitskala ist auf den relativ groß gewählten Radius a_0 zurückzuführen; für $a_0 = 0.3$ dagegen sind die Relaxationszeiten im Bulk bereits recht ähnlich (fette gestrichelte und gepunktete Kurven in Abb.6.51a).

In Analogie zur Untersuchung der Streufunktionen können wir auch hier Relaxationszeiten $\tau_h(z)$ über den Abfall auf $1/e$ definieren, deren Orts- und Temperaturabhängigkeit dann untersucht werden kann. Abbildung 6.51b zeigt, wie auch $\tau_h(z)$ gut durch den doppelt exponentiellen Ansatz (6.27) beschrieben wird. Die hieraus abgelesenen dynamischen Längenskalen sind denen für die Streufunktion sehr ähnlich und werden in Abschnitt 6.6 gezeigt.

Insgesamt fällt auf, daß die Statistik für Überlappfunktionen schlechter ist, und daher die Resultate mit einem recht großen Fehler behaftet sind. Innerhalb dieses Fehlers können wir jedoch auch die gesamte Orts- und Zeitabhängigkeit von $h_s(z, t)$ mit dem Ansatz aus Kapitel 6.4.3 beschreiben. Auch hier erhalten wir zeitabhängige Fitparameter $a(t)$, $\xi(t)$ und $\beta(z)$, wobei sich in $\xi(t)$ auch hier ein lokales Maximum ausbildet. Dieses ist breiter als bei den Streufunktionen, wächst aber ebenso mit sinkender Temperatur an.

Auch die kollektive Größe $h(z, t)$ zeigt im wesentlichen das gleiche Verhalten wie der kohärente Anteil der Streufunktion. Auf eine genauere Analyse wollen wir jedoch aufgrund der Redundanz der Resultate an dieser Stelle verzichten.

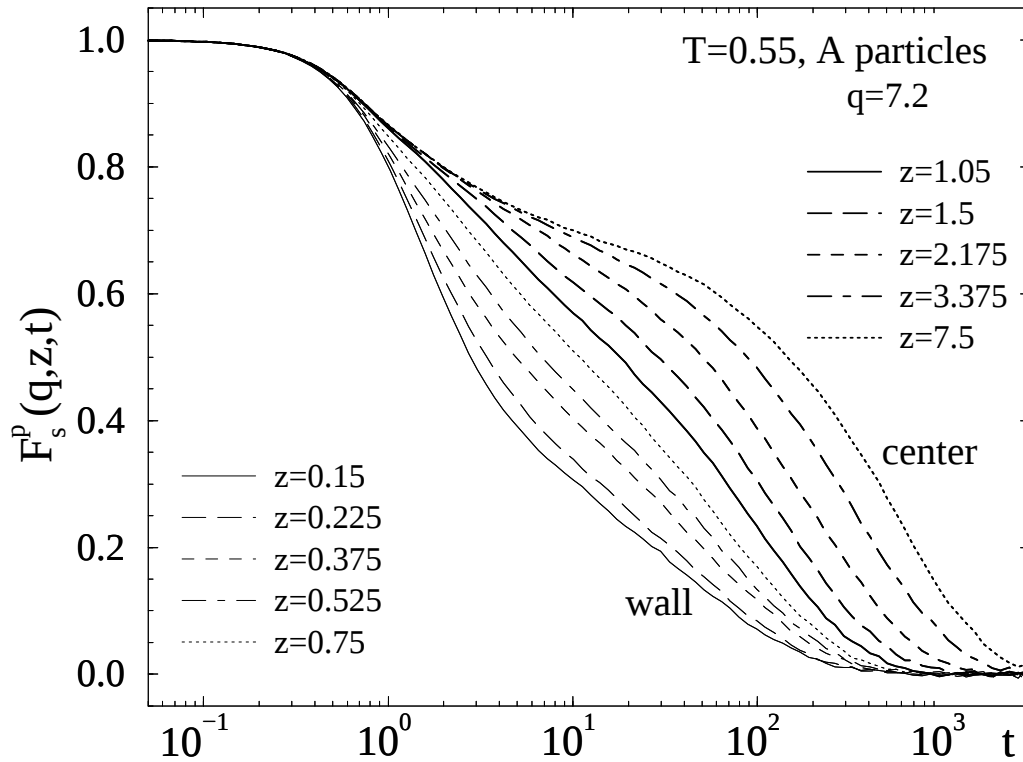


Abbildung 6.52: Ortsabhängigkeit des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen glatten Wänden ($D_F = 16.3$) mit Zusatzpotential δU zur Unterdrückung von Dichtefluktuationen für $q = 7.2$ in der xy -Ebene und $T = 0.55$.

6.5 Strukturelle Relaxation in der Nähe glatter Wände

Im folgenden Abschnitt wollen wir testen, welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede bezüglich der Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxation auftauchen, wenn man die raue Wand durch die in Abschnitt 6.2 beschriebene repulsive glatte Wand ersetzt. Wir werden sehen, daß sich hierbei viele Konzepte übertragen lassen, insbesondere, daß die Relaxationszeiten empirisch mit den gleichen Gesetzen beschreibbar sind, indem man einfach das Vorzeichen umdreht, um so der Beschleunigung statt der Verlangsamung Rechnung zu tragen. An anderen Stellen tauchen dagegen grundsätzliche qualitative Unterschiede auf, die man insbesondere bei der Interpretation gemittelter Kurven in Betracht ziehen muß. Durch die detaillierte Analyse der Ortsabhängigkeit struktureller Relaxationszeiten gelingt es uns, den sekundären Effekt aufgrund von Dichteoszillationen klar vom Effekt, der durch die erhöhte Teilchenmobilität an der glatten Wand hervorgerufen wird, zu trennen.

6.5.1 Räumliche Heterogenität in der intermediären Streufunktion

Aus der Charakterisierung des Bewegungsmechanismus (Kapitel 6.3) wurde schon klar, daß wir es auch in diesem Fall mit einem dynamisch extrem heterogenen System zu tun haben, d.h. die strukturelle Relaxation hängt in starkem Maße vom Abstand eines Teilchens von der Wand ab. Daher betrachten wir direkt die orts aufgelöste intermediäre Streufunktion, erneut nur den Selbstanteil für A-Teilchen und q -Vektoren in der Filmebene. Erwartungsgemäß zeigt sich in

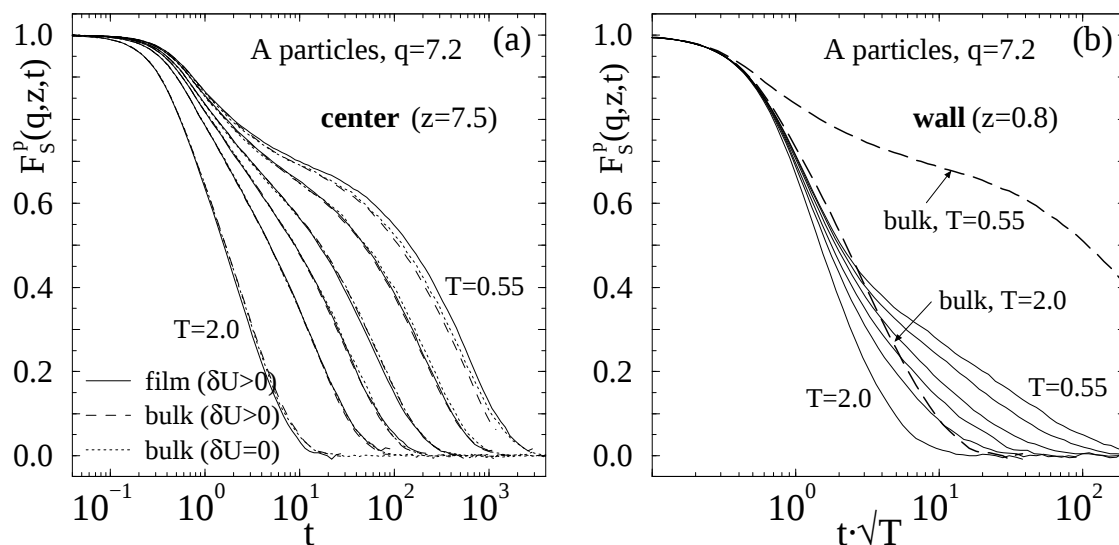


Abbildung 6.53: (a) Vergleich des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen und $q = 7.2$ zwischen glatten Wänden mit Zusatzpotential δU zur Unterdrückung von Dichtefluktuationen im Zentrum des Films mit den entsprechenden Bulkkurven (mit und ohne Zusatzpotential) für $T = 2.0, 1.0, 0.8, 0.7, 0.6$ und 0.55 . (b) Vergleich der mit $\sqrt{t}$ reskalierten Kurven für Teilchen direkt an der Wand ($z = 0.8$) für die gleichen Temperaturen (gestrichelt=Bulkkurven bei $T = 2.0$ und $T = 0.6$).

Abbildung 6.52 bei $T = 0.55$ eine kontinuierliche Beschleunigung mit Annäherung an die Wand. Bis auf weiteres konzentrieren wir uns hierbei auf die Systeme mit unterdrückten Dichtefluktuationen ($\delta U > 0$).

In Abbildung 6.53 vergleichen wir die Dynamik im Zentrum und direkt an der Wand für alle Temperaturen mit den Bulkkurven. Es zeigt sich, daß die Systemgröße ausreichend gewählt war, um bei allen simulierten Temperaturen im Zentrum des Films im wesentlichen Bulkverhalten vorzufinden. Die Unterschiede zwischen Bulksystemen (gepunktet), Bulksystemen mit unterdrückten Dichtefluktuationen (gestrichelt) und den Kurven im Zentrum des Films (durchgezogen) sind minimal.

Es stellt sich nun die Frage, wie groß der Effekt der Beschleunigung durch die Wand ist. Hierzu betrachten wir die Dynamik für Teilchen mit $z \approx 0.8$. Dies entspricht Teilchen in der äußeren Wandlage, da das Dichteprofil bei Filmen mit $D_F = 16.3$ aufgrund der abstoßenden Wirkung der Wand bei etwa $z = 0.73$ auf Null abfällt (vgl. Abschnitt 6.2.2). Bei allen Temperaturen stellt man fest, daß kaum ein Plateau ausgebildet ist und somit der Käfigeffekt keine wichtige Rolle spielt. Für Teilchen, die sich parallel zur Wand bewegen, erwarten wir einen einigermaßen direkten Übergang vom ballistischen ins diffusive Bewegungsregime. Erst Teilchen, die sich von der Wand weg bewegen und in Bereiche mit langsamerer Dynamik eindringen, spüren den Einfluß eines Teilchenkäfigs.

Um den Übergang vom Kurzzeit- ins Langzeitverhalten der Dynamik für verschiedene Temperaturen besser miteinander vergleichen zu können, haben wir die Zeiten mit dem Faktor $\sqrt{t}$ reskaliert, so daß entsprechend Gl.(1.23) die Kurven im ballistischen Regime kollabieren. Für Zeiten $t \geq 1.0$ spalten sich die Kurven auf und der Zerfall ist vor allem für tiefe Temperaturen extrem gestreckt. Letzteres ist erneut eine Konsequenz der Heterogenität in der Dynamik. Direkt an der Wand ist die Dynamik extrem beschleunigt, insbesondere ist sie selbst für die tiefste

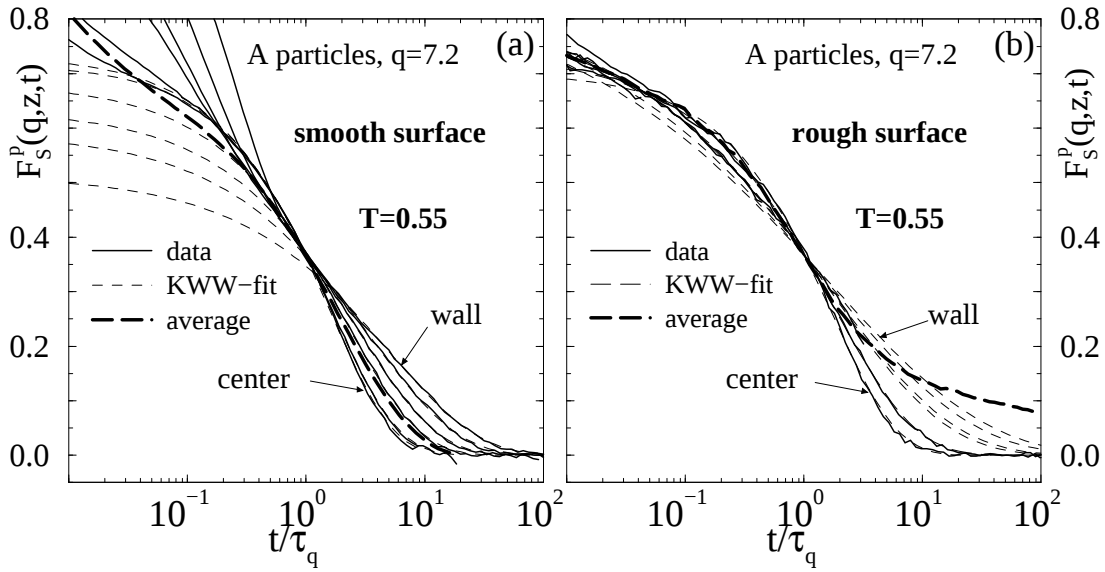


Abbildung 6.54: Test der Ort-Zeit-Superposition des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen Wänden mit (a) glatten und (b) rauhen Wänden bei $T = 0.55$ und $q = 7.2$ in xy -Ebene. Die Relaxationszeiten sind über $F_s^p(q, z, \tau_q) = 1/e$ definiert. (gestrichelte Kurven=KWW-Fit, fett-gestrichelt=über den gesamten Film gemittelte Streufunktion).

Temperatur ($T = 0.55$) zunächst noch deutlich schneller als die Bulkrelaxation für $T = 2.0$. Die schnellen Teilchen bewegen sich jedoch nicht nur entlang der Wand, sondern wandern auch ins Innere des Films und somit in Bereiche, die durch eine deutlich weniger beschleunigte Dynamik charakterisiert sind. Für tiefe Temperaturen findet eine solche Verlangsamung früher statt, so daß die Kurven sich schnell verbreitern. Eine bei 0.2 abgelesenen Relaxationszeit wächst daher aufgrund der Mittelung über die Trajektorie eines Teilchens (durch Gebiete unterschiedlicher Mobilität) mit sinkender Temperatur schneller an als eine bei einem höheren Plateau abgelesene.

Im Folgenden wollen wir noch einmal die funktionale Form der Korrelatoren im α -Regime als Funktion des Abstands von der Wand untersuchen. Für $T = 0.55$ haben wir hierzu in Abbildung 6.54a die Kurven für verschiedene z -Werte, reskaliert mit der Relaxationszeit $\tau_q(z)$, aufgetragen. Offensichtlich liegt keine Superposition vor. Stattdessen zeigt sich mit Annäherung an die Wand immer stärker die Ausbildung eines Langzeitschwanzes. Die Erklärung hierfür ist die gleiche wie im Fall rauher Wände. Das Durchlaufen von Regionen mit unterschiedlicher charakteristischer Relaxationszeit führt zu einer Aufweitung der Kurven. Da die Änderung der Relaxationszeiten mit Annäherung an die Wand stärker wird, wird dementsprechend auch der Effekt größer. Quantitativ wollen wir dieses Verhalten durch Fits mit einem KWW-Gesetz belegen. Im Gegensatz zu Systemen mit rauhen Wänden ist eine Beschreibung der Daten mit einem solchen Gesetz wie im Bulk möglich. Im Unterschied zu den Kurven für rauhe Wände kann man hier nur für wenige Kurven ein deutliches Plateau ablesen. Die Dynamik in der Nähe der Wand ist so schnell, daß kein Plateau auszumachen ist. Für niedrige Temperaturen ergibt sich das starke Stretching der Kurven wie oben erwähnt aufgrund der Bewegung von Teilchen von der Wand weg. In diesem Fall läßt sich zwar eine Plateauhöhe ablesen, dessen direkte Interpretation mit der Größe des Käfigs ist jedoch nur sehr bedingt möglich.

Dennoch ergibt sich aus den KWW-Fits nicht nur eine z -Abhängigkeit des Stretchingexponenten $\beta(z)$, sondern auch der Plateauhöhe $f_c(z)$, die mit Annäherung an die Wand abnimmt (fette

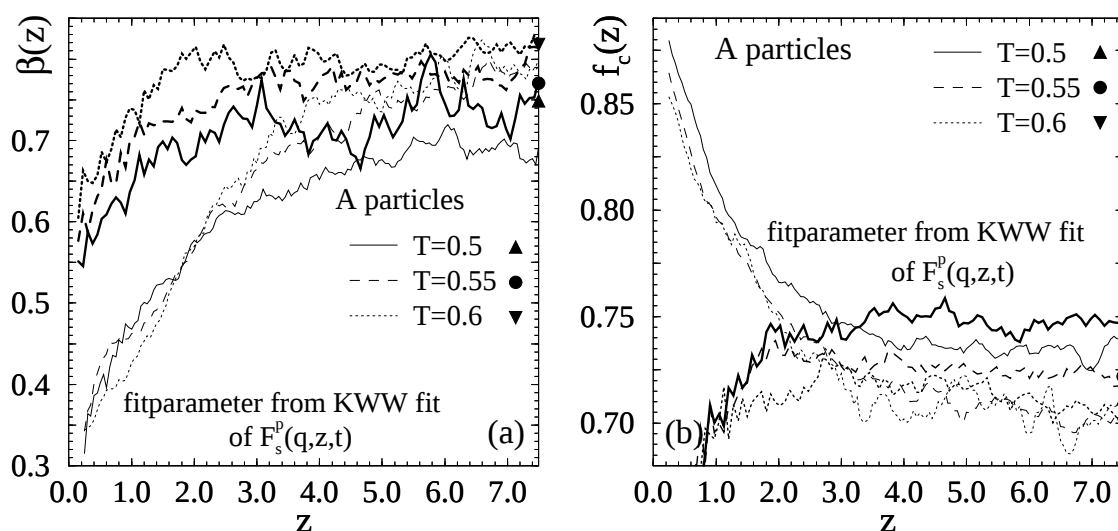


Abbildung 6.55: Ortsabhängigkeit (a) des Stretchingexponents β und (b) des Plateaus f_c aus KWW-Fits an die Simulationsdaten für die intermediäre Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen in Filmen mit glatten Wänden (fette Kurven) bzw. rauhen Wänden (dünne Kurven) bei $T = 0.6, 0.55$ und 0.5 . Gefüllte Symbole = Bulkwerte.

Kurven in Abb.6.55a und b). Aufgrund fehlender Datenpunkte im Plateaubereich (der KWW-Funktion) sind die erhaltenen Werte natürlich nur bedingt aussagekräftig, auch wenn sie ein sehr regelmäßiges Verhalten zeigen.

Die Betrachtung der zur Verfügung stehenden Einzelkurven (für verschiedene z) impliziert zunächst, daß diese deutlich mehr gestreckt sind als die bei den rauhen Wänden (durchgezogene Kurven in Abb.6.54a und b). Dies liegt jedoch allein daran, daß die Simulationsdauer zu kurz war, um auch dort (rauhe Wände) für Teilchen direkt an der Wand die komplette α -Relaxation abzudecken. Für $F_s^p(q, z, t)$ sehen wir daher nur die Kurven mit $z \geq 7.0$. Anhand der eingezeichneten Fitfunktionen (gestrichelt) erkennt man jedoch, daß für entsprechend kleine z -Werte die Kurven sehr wohl ebenso gestreckt sind wie im Fall der glatten Wände. Die beiden am meisten gestreckten Fits (gestrichelt) in Abbildung 6.54b beschreiben die Daten nur im Bereich der Plateaus, im gezeigten Wertebereich für $F_s^p(q, z, t)$ tauchen diese Kurven daher gar nicht auf. Natürlich ist ein KWW-Fit an Daten allein im Plateau-Bereich und etwas darüber hinaus mit großer Vorsicht zu genießen. Im vorliegenden Fall haben sich diese Fits jedoch bzgl. der Werte von f_c und β als durchaus stabil erwiesen.

Die Auftragung der Fitparameter in Abbildung 6.55a zeigt sogar, daß der Stretchingexponent, bei $z = 7.5$ für beide Systeme vom Bulkwert startend, bei Annäherung an die raue Wand noch stärker absinkt. Deutliche Unterschiede ergeben sich bezüglich der Plateauhöhe (Abb.6.55b). Während das Plateau für raue Wände demjenigen des Käfigeffekts entspricht, und daher an der Wand etwas kleiner wird, ist die Interpretation hier etwas schwieriger. Teilchen, die an der Wand starten, „spüren“ zunächst einmal nahezu keinen Teilchenkäfig, und die Bewegung wird erst behindert, wenn sich die Teilchen von der Wand weg und damit in Bereiche verringerter Mobilität bewegen. In den Kurven in Abbildung 6.55b Wir beobachten wir jedoch ein Absinken bei der Annäherung an die Wand.

Obwohl das lokal aufgelöste dynamische Verhalten sehr starke Parallelen zwischen beiden Systemen aufweist, so zeigt sich doch ein grundsätzlicher Unterschied. Trotz der extremen Heterogenität in der lokalen Dynamik ähnelt der Verlauf der Streufunktion für alle A-Teilchen im

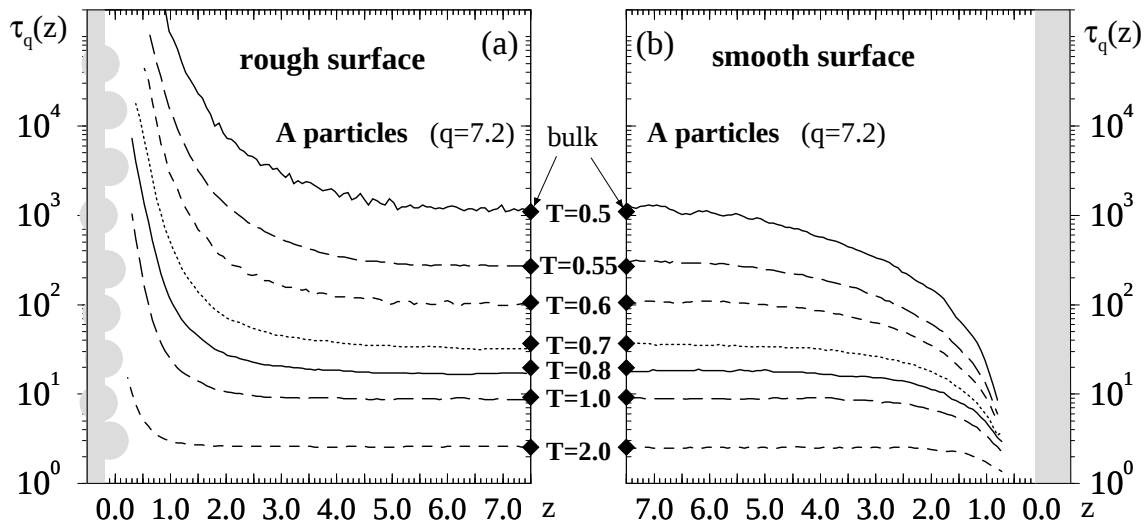


Abbildung 6.56: Direkter Vergleich des Einflusses von glatten und rauhen Wänden auf die Dynamik von A-Teilchen im Abstand z von der Wand anhand der Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ bei $q = 7.2$ in Filmen der Dicke $D_F = 7.5$ (rau) bzw. $D_F = 16.3$ (glatt).

Film (fett, gestrichelt in Abb.6.54a) qualitativ sehr stark der Bulkcurve (fett, gepunktet). Es handelt sich um einen gestreckt exponentiellen Zerfall mit leicht erniedrigtem Exponenten. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier die Kurven mit der schnellsten Relaxation (an der Wand) am stärksten verbreitert sind, diejenigen mit großen Relaxationszeiten (im Zentrum) dagegen nicht. Der Langzeitschwanz für kleine z ragt daher nur in Bereiche hinein, in denen andere Korrelatoren ohnehin noch nicht zerfallen sind. Der Bereich, in dem die individuellen Kurven zerfallen, bleibt daher beschränkt und die gemittelte Kurve läßt sich mit einem KWW-Gesetz beschreiben. Die gemittelte Kurve für Filme mit rauhen Wänden dagegen zeigt den bereits mehrfach beschriebenen extrem gestreckten Verlauf mit einem Langzeitschwanz, der durch ein KWW-Gesetz nicht beschrieben werden kann. In diesem Fall sind es gerade die langsamsten Kurven, die eine starke Streckung aufweisen, so daß die gemittelte Kurve weiter verbreitert wird. Hinzu kommt, daß die Verlangsamung sich über mehrere Dekaden erstreckt, während der Effekt bei der Beschleunigung in der Nähe glatter Wände deutlich geringer ist. Die Streckung⁴ der gemittelten Kurven erweist sich zudem als sehr empfindlich bezüglich der Temperatur, die Unterschiede zwischen den Kurven bei verschiedenen Temperaturen sind so groß, daß eine sinnvolle Definition von Relaxationszeiten kaum noch möglich ist. Insbesondere fällt es daher sehr schwer die temperaturabhängige Verlangsamung der gemittelten Dynamik (z.B. durch eine Arrheniusgesetz oder Potenzgesetze der MCT) zu charakterisieren (vgl. Ende von Kapitel 4.4).

6.5.2 Ortsabhängigkeit struktureller Relaxationszeiten

Um auch für Systeme mit glatten Wänden dynamische Längenskalen identifizieren zu können, werden wir erneut die Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeiten untersuchen. Obwohl der qualitative Effekt schon mehrfach beschrieben wurde, wollen wir den Unterschied zwischen

⁴Wir sprechen hier von einer Streckung der Kurven, obwohl sie statt einem KWW-Verhalten die Ausbildung eines Langzeitschwanzes zeigen.

rauen und glatten Wänden noch einmal im direkten Vergleich verdeutlichen. Die Auftragung der über den Abfall auf $1/e$ definierten Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ ⁵ verdeutlicht, wie die veränderte Beschaffenheit der Oberflächen den Effekt der Verlangsamung gerade umkehrt (Abb.6.56). Für jede Temperatur erhalten wir im Zentrum der Filme das Bulkverhalten. Mit Annäherung an die Wand kommt es in der Nähe rauher Oberflächen (Abb.6.56a) zu einer extremen Verlangsamung, in der Nähe glatter Oberflächen (Abb.6.56b) dagegen zu einer Beschleunigung. Eine kontinuierliche Beschleunigung der Dynamik mit Annäherung an die Wand wird auch in Simulationen von Metallschmelzen an freien Oberflächen [74] gefunden.

Natürlich ist aufgrund der fehlenden Superposition der Kurven für unterschiedliche Abstände von der Wand Vorsicht bezüglich der geeigneten Definition einer Relaxationszeit geboten. Insbesondere ist denkbar, daß auf unterschiedliche Art definierte Relaxationszeiten eine ganz unterschiedliche z -Abhängigkeit zeigen.

Grundsätzlich gibt es viele Möglichkeiten, eine Relaxationszeit für eine Korrelationsfunktion zu definieren, die jedoch bei einer Superposition der einzelnen Kurven alle mehr oder weniger äquivalent sind, d.h. der Quotient ist als Funktion von z bzw. T konstant. Neben dem bekannten Ablesen der Zeit τ_q^y , bei der die Streufunktionen auf ein gewisses Niveau y abgefallen ist, kann man ebenso den Fitparameter $\tau_1(z)$ aus den KWW-Fits an die Daten verwenden. Hierbei muß natürlich eine solche Beschreibung der Daten möglich und die entsprechenden Fits stabil sein. In unserem Fall ist dies möglich, und wir können die Unterschiede, die sich aufgrund der verschiedenen Methoden ergeben, aus den Fitparametern direkt über die Beziehung

$$F_s^p(q, z, \tau_q^y) = y = f_c(z) \cdot \exp \left[- \left(\frac{\tau_q^y}{\tau_1(z)} \right)^\beta \right] \quad (6.40)$$

bestimmen. Zerfallen die Korrelatoren vollständig, so besteht eine weitere Möglichkeit darin, das Integral unter der Kurve zu berechnen.

$$\tau_2(z) = \int_0^\infty dt F_s^p(q, z, t) \quad (6.41)$$

ist dann ebenso ein Maß für die charakteristische Relaxationszeit. Aufgrund der extrem langsamen Relaxationsprozesse bei rauhen Wänden ist dies nur für die Simulationen mit glatten Wänden möglich.

In Abbildung 6.57a zeigen wir für $T = 0.55$ die Unterschiede zwischen den Methoden zur Bestimmung der Relaxationszeit auf. Da bei den KWW-Fits die Daten nur im späten α -Regime beschrieben werden und daher insbesondere die Plateauhöhe ein schlecht definierter Parameter ist, erscheint diese Beschreibung nicht sonderlich geeignet. Die Berechnung des Integrals ist dagegen zu bevorzugen, da dort nicht die mehr oder weniger willkürliche Wahl eines Niveaus y eingeht. Wir wollen daher alle Relaxationszeiten mit $\tau_2(z)$ vergleichen. Gezeigt ist der Quotient aus den jeweiligen Relaxationszeiten für verschiedene Abstände zur Wand, normiert mit dem Quotienten im Bulk (bzw. $z \rightarrow \infty$). In Anbetracht der Tatsache, daß die Relaxationszeiten bei dieser Temperatur bei Annäherung an die Wand um zwei Größenordnungen anwachsen, sind die auftretenden Unterschiede nicht allzu groß. Dennoch zeigt sich, daß das Ablesen der Relaxationszeit bei $y = 1/e$ in diesem Fall nicht sinnvoll ist, da sich $\tau_q^{1/e}(z)$ doch deutlich von $\tau_2(z)$

⁵Eine Definition der Relaxationszeiten über den Abfall auf $1/e$ wird sich später im Fall glatter Wände als eher ungeeignet erweisen, wird hier aber dennoch verwendet, um einen direkten Vergleich mit den Daten für raue Wände zu erhalten, da es ohnehin nur um die Verdeutlichung des qualitativen Effekts gehen soll.

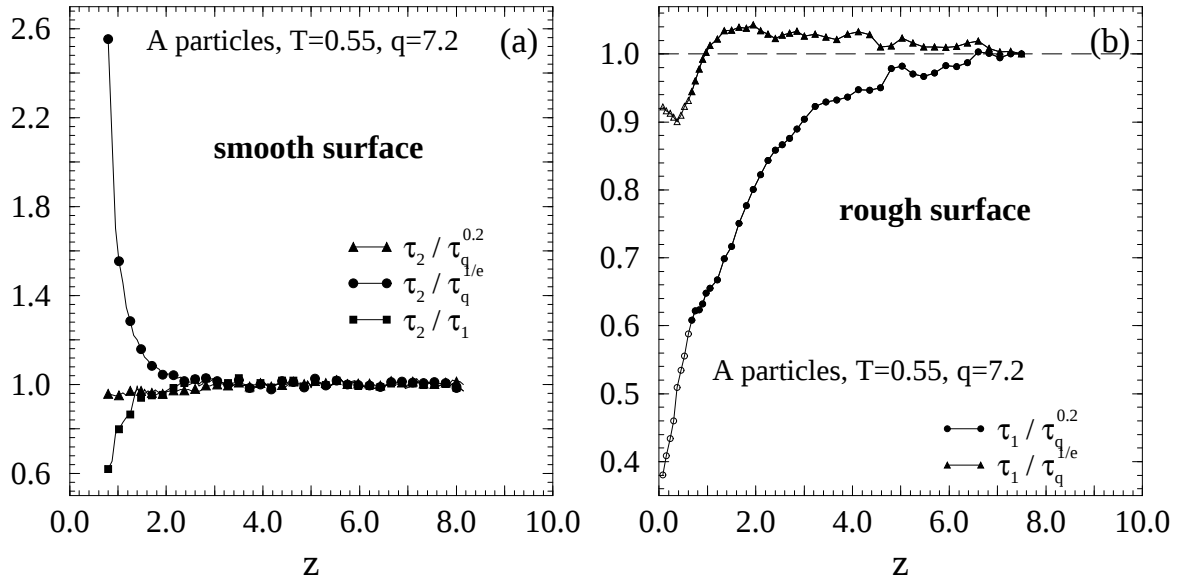


Abbildung 6.57: Auftragung der Quotienten zwischen Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion, die auf unterschiedlichen Arten definiert sind (siehe Legende und Text). Filme mit (a) glatten und (b) rauhen Wänden bei $T = 0.55$ und $q = 7.2$. Die offenen Symbole repräsentieren Datenpunkte, bei denen wir aus den Kurven Relaxationszeiten nicht mehr direkt ablesen konnten, da die Korrelatoren nicht ausreichen zerfallen sind. Dort wurde der Wert für $\tau_q(z)$ aus KWW-Fits bestimmt und die Werte für $\tau_q^y(z)$ über Gl.(6.40) bestimmt.

und $\tau_q^{0.2}(z)$ unterscheidet. Dies ist aufgrund des Verlaufs von $F_s^p(q, z, t)$ naheliegend (siehe z.B. Abb.6.52), da die Kurven für Teilchen in Wandnähe gerade oberhalb des Niveaus $y = 1/e$ einen Knick aufweisen, so daß man die α -Relaxation erst später (und somit bei einem niedrigeren Wert von $F_s(q, z, t)$) ablesen sollte. Wir werden daher in den folgenden Analysen hauptsächlich den Verlauf von $\tau_q^{0.2}$ diskutieren, da diese Relaxationszeit einfach zu berechnen ist und keinen vollständigen Zerfall der Streufunktion erfordert.

Da wir in allen Analysen für Flüssigkeiten zwischen rauhen Wänden bisher ausschließlich $\tau_q(z) = \tau_q^{1/e}(z)$ betrachtet haben, wollen wir diese Wahl nachträglich rechtfertigen. Hierzu vergleichen wir, ebenfalls für $T = 0.55$, die Relaxationszeiten $\tau_q^{1/e}(z)$ mit $\tau_q^{0.2}(z)$ und $\tau_1(z)$ (Abb.6.57b). In diesem Fall charakterisiert der KWW-Fit die Daten sehr gut und die Relaxationszeit $\tau_1(z)$ erscheint am geeignetsten. Über Gl.(6.40) können wir jedoch den Unterschied zwischen $\tau_1(z)$ und $\tau_q^y(z)$ bestimmen, und erkennen, daß sich für $y = 1/e$ die Unterschiede im Prozentbereich bewegen. Aufgrund der einfacheren Berechnung und in Anlehnung an die Definition von Relaxationszeiten in Bulksimulation, konzentrieren wir uns daher auf $\tau_q^{1/e}(z)$. Die Abweichungen bei der Wahl von $y = 0.2$ sind in diesem Fall deutlich größer.

Nachdem wir uns auf eine spezielle Wahl der Relaxationszeiten festgelegt haben, wollen wir uns nun deren Ortsabhängigkeit zuwenden. Hierbei werden wir versuchen, diese auch für glatte Wände mit einem doppelt exponentiellen Gesetz zu beschreiben. Wir übernehmen daher den Ansatz und modifizieren ihn, indem wir auf der linken Seite von Gl.(6.27) das Vorzeichen umdrehen,

$$\log \left[\frac{\tau_0}{\tau_q(z)} \right] = A(T) \cdot e^{-z/\xi_0(T)} . \quad (6.42)$$

τ_0 ist hierbei durch den Bulkwert für die Relaxationszeit gegeben. In einer halblogarithmischen

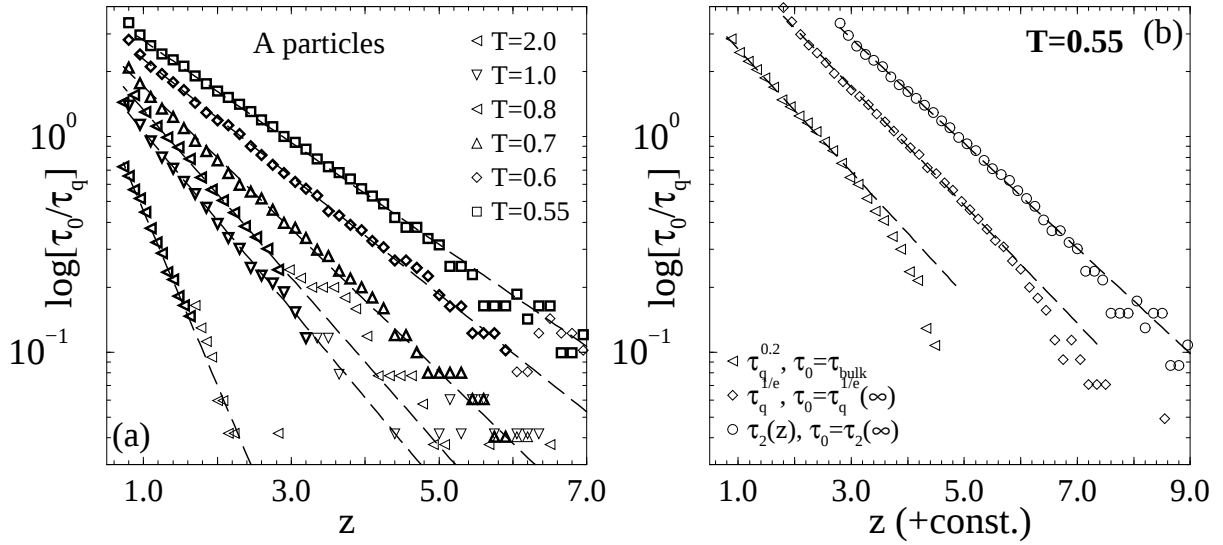


Abbildung 6.58: (a) Logarithmus der lokalen Relaxationszeiten $\tau_q(z)$ der intermediären Streufunktion $F_s^p(z, q, t)$ für A-Teilchen im Film ($D_F = 16.3$) mit glatten Wänden, normiert mit $\tau_0 = \tau_0^\infty$; lineare Fits mit dem Exponentialgesetz (6.42) an die fett gezeichneten Symbole. (b) Einfluß der Wahl von τ_0 und der Definition der Relaxationszeit auf die Qualität des Fits (Verschiebung der Kurven auf der z -Achse um 2.0 für $\tau_q^{1/e}$ und 4.0 für τ_2).

Auftragung entspricht Gl.(6.42) gerade einem linearen Verlauf von $\log[\tau_0/\tau_q(z)]$.

Abbildung 6.58a zeigt deutlich, daß der Ansatz auch im Fall glatter Wände sehr gut funktioniert. Über große Bereiche von z folgen die Daten dem Fit. Zudem nimmt die Steigung der Geraden mit sinkender Temperatur ab; wir erhalten also erneut eine wachsende Längenskala. Spätere Untersuchungen (siehe Kapitel 6.6) werden zeigen, daß die Längenskalen in Systemen mit rauen und glatten Wänden sehr ähnlich sind.

Für niedrige Temperaturen ist die Bestimmung von τ_0 über das Bulkverhalten nicht mehr sehr geeignet. Für $\tau_0 = \tau_\alpha^{\text{bulk}}$ zeigen die Kurven nur in der Nähe der Wand einen linearen Verlauf, für größere Abstände knickt die Kurve ab (Dreiecke in Abb.6.58b). In diesem Fall muß man τ_0 deutlich größer wählen, um einen linearen Verlauf über den gesamten z -Bereich zu erhalten. Dieser Wert ist jedoch kompatibel mit einer Extrapolation der Relaxationszeiten zu $z \rightarrow \infty$. Der resultierende, etwas größere Wert für τ_0 läßt sich jedoch damit erklären, daß die mittlere lokale Dichte im Zentrum des Film etwas größer ist und bei Anwendung des Zusatzpotentials δU größeren Schwankungen unterliegt. Die auf der z -Achse verschobenen Kurven in Abbildung 6.58b zeigen, daß sich auch mit anderen Methoden definierte Relaxationszeiten mit demselben empirischen Gesetz und ähnlichen Fitparametern beschreiben lassen. Hierbei verbleibt für $\tau_q^{1/e}$ aber unabhängig vom verwendeten Wert für τ_0 eine gewisse Krümmung der Kurve.

Die letzten Ausführungen haben gezeigt, daß Verlangsamung und Beschleunigung in Anwesenheit von Oberflächen mit unterschiedlicher Beschaffenheit in Abwesenheit von Dichteeffekte eng einhergehen. Wir können nun noch einmal zu den Simulationen von LJ-Teilchen zwischen glatten Wänden ohne Zusatzpotential zurückkehren, um den Einfluß der Dichteschwankungen zu untersuchen. Hierzu tragen wir die Relaxationszeiten $\tau_q^{0.2}(z)$ für verschiedene Temperaturen als Funktion des Abstands z zur Wand auf (Abb.6.59a). Es fällt direkt auf, daß der kontinuierlichen Beschleunigung der Dynamik bei Annäherung an die Wand Oszillationen überlagert sind. Diese können wir auf die Dichteschwankungen im Film zurückführen. Natürlich lassen sich die Daten

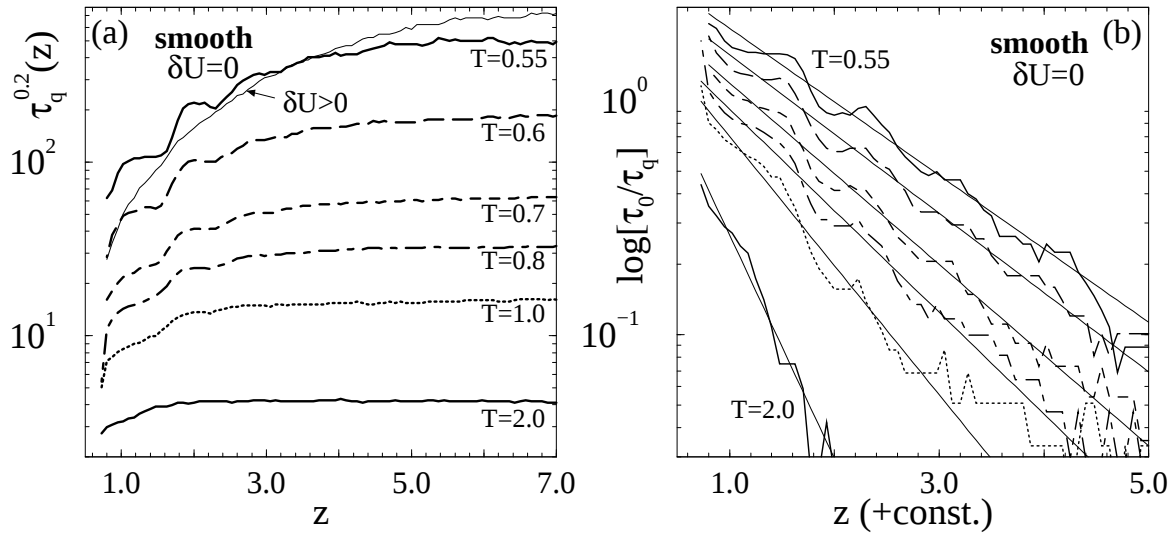


Abbildung 6.59: (a) Orts- und Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion $F_s^p(q, z, t)$ für A-Teilchen zwischen glatten Wänden ($\delta U = 0$). Vergleich mit der Kurve für Systeme mit unterdrückten Dichtefluktuationen bei $T = 0.55$ (dünn, durchgezogen). (b) Reduzierte Auftragung der Daten für $\tau_q^{0,2}(z)/\tau_0$ und lineare Fits entsprechend dem empirischen Gesetz (6.42).

auch in einem reduzierten Plot aufrufen, um die Gültigkeit von Gl.(6.42) zu testen (Abb.6.59b). Hierbei unterliegt der Fit jedoch recht großen Freiheiten. Nach Festlegung von τ_0 über die Extrapolation von $\tau_q^{0,2}(z)$ lassen sich die in Abbildung 6.60b dargestellten Kurven durch Geraden mit unterschiedlichen Steigungen repräsentieren, die noch kompatibel mit den Daten (bei Vernachlässigung der Oszillationen) sind. Trotz des großen Einflusses der Dichte läßt das Verhalten in 1.Näherung jedoch immer noch durch Gl.(6.42) charakterisieren.

Wir können jedoch auch das Relaxationsverhalten direkt mit dem System mit unterdrückten Dichteoszillationen vergleichen. Die Unterschiede spiegeln dann gerade den Einfluß der Dichte wider. Es zeigt sich jedoch auch hier, daß das Verhalten weit über eine bloße Modulation mit der lokalen Dichte hinaus geht (Abb.6.60). Schon in Abbildung 6.59a zeigt sich beim Vergleich der Kurven für $T = 0.55$ zwischen Systemen mit (fett) und ohne (dünn) Dichteoszillationen, daß die Dynamik an der Wand nicht ganz so schnell, im Zentrum des Films dagegen schneller ist. Eine systematische Untersuchung zeigt, daß diese Tendenz bei allen Temperaturen festzustellen ist. Der Quotient aus den entsprechenden Relaxationszeiten ist für kleine z -Werte größer als Eins und fällt mit wachsendem Abstand zur Wand auf einen Wert unterhalb von Eins ab (Abb.6.60). Die diesem Verhalten überlagerten Oszillation stimmen bezüglich ihrer Position exakt mit den Dichteoszillationen überein. Das Ansteigen der Relaxationszeiten bei Annäherung an die Wand können wir auf die wachsende mittlere Dichte π_α in den Maxima⁶ der Dichteoszillationen (eingezeichnet im Inset) zurückzuführen. Die Teilchen liegen hier sehr konzentriert vor und die strukturelle Relaxation ist daher im Vergleich zu Systemen mit konstantem Dichteprofil verlangsamt. Mit Ausnahme der äußersten Schicht steigt die Peakhöhe bzw. die mittlere Dichte im Peak mit sinkender Temperatur an, da die Oszillationen immer langsamer abfallen. Obwohl die Höhe des ersten Peaks nahezu temperaturunabhängig ist, beobachtet man selbst für diesen

⁶Diese berechnen wir durch Integration über den Bereich des Peaks, der oberhalb der mittleren Dichte liegt (vgl. Abschnitt 6.2.1).

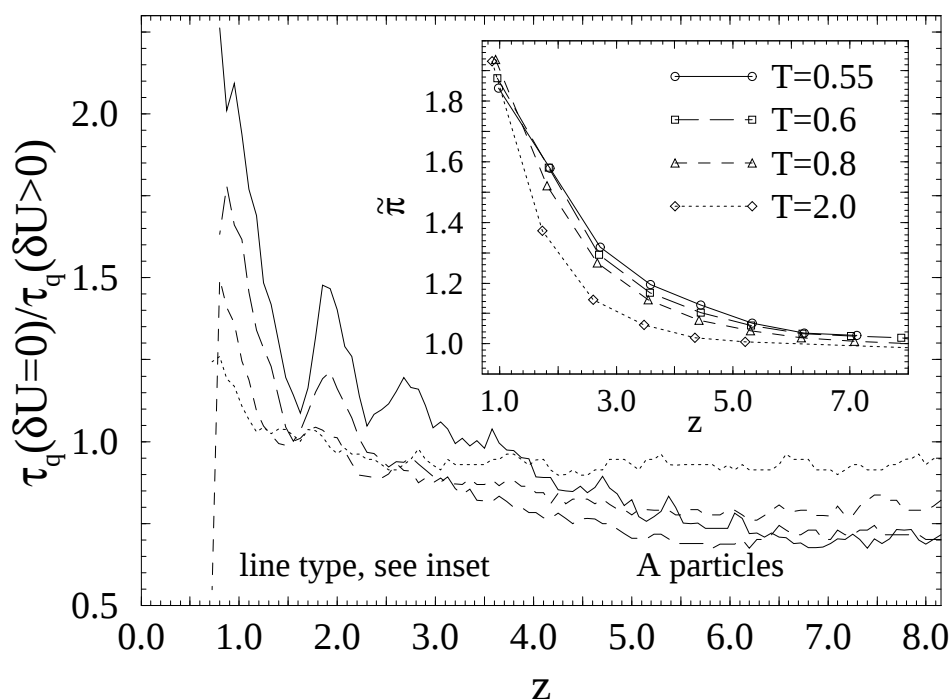


Abbildung 6.60: Quotient der Relaxationszeiten des Selbstanteils der intermediären Streufunktion für A-Teilchen in Filmen mit glatten Wänden mit und ohne Unterdrückung von Dichtefluktuationen. Inset: Mittlere Dichte $\bar{\rho}$ in den Peakmaxima der Dichteprofile für alle Teilchen bei den entsprechenden Temperaturen.

Peak die Tendenz, daß die Verlangsamung im Vergleich zu Systemen mit konstanter Dichte bei niedrigen Temperaturen größer wird. Eine Ursache hierfür könnte darin liegen, daß ein gewisser Anteil der Teilchenbewegungen in Richtung des zweiten Peaks erfolgt. Dort ist jedoch für niedrige Temperaturen die Dichte stärker erhöht, was auch die Dynamik im ersten Peak beeinflusst.

Das Verhalten im Innern der Flüssigkeit läßt sich nicht mehr aus dem Verlauf des Dichteprofiles allein ableiten. Obwohl die *mittlere* Dichte im Zentrum des Films für niedrige Temperaturen sogar leicht oberhalb derjenigen im Bulk (und Systemen ohne Dichtefluktuationen) liegt, ist die Dynamik für Systeme *mit* ausgeprägten Dichteoszillationen schneller als im Fall unterdrückter Dichteoszillationen.

Dies läßt sich nur dadurch verstehen, daß die beschleunigte Dynamik an der Wand in Anwesenheit von Dichteoszillationen deutlich weiter ins Innere des Films propagiert. Im Grenzfall eines sehr dicken Films und $z \rightarrow \infty$ wird in jedem Fall das Bulkverhalten realisiert. Den verantwortlichen Mechanismus könnte man sich folgendermaßen vorstellen. Die Ausbildung von Dichtepicks führt einerseits zu einer Verlangsamung der Dynamik aufgrund der hohen lokalen Dichte. Andererseits existieren hierdurch jedoch auch Bereiche niedriger Dichte zwischen den Dichtemaxima. Entlang einer solchen „Grenzfläche“ zwischen Bereichen hoher und niedriger Dichte können sich die Teilchen daher leicht bewegen. Die Konkurrenz beider Effekt kann so in der gemittelten Dynamik sowohl zu einer Beschleunigung (im Zentrum) als auch zu einer Verlangsamung (an der Wand), relativ zu Systemen ohne Dichteoszillationen, führen.

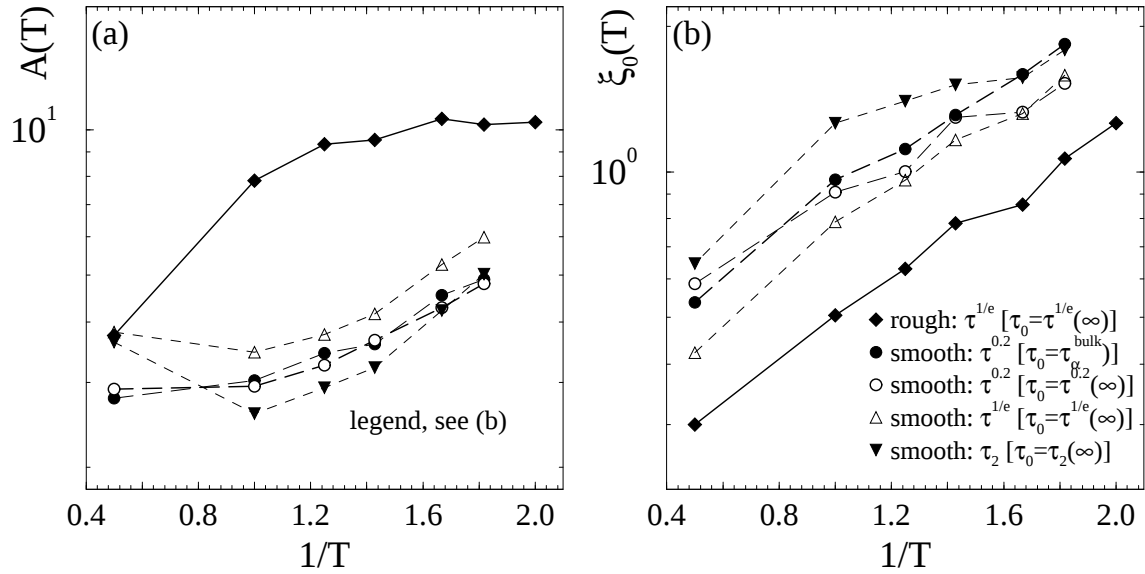


Abbildung 6.61: Temperaturabhängigkeit der Parameter $A(T)$ und $\xi_0(T)$ aus den doppel-exponentiellen Fits (6.27) bzw. (6.42) für Filme mit rauhen und glatten Wänden bei unterschiedlichen Definitionen für die Relaxationszeiten und verschiedene Wahl von τ_0 .

6.6 Wachsende dynamische Längenskalen in Flüssigkeiten in Anwesenheit von Wänden

Nachdem die vorangegangenen Kapitel überwiegend dazu gedient haben, aus den Eigenschaften der Flüssigkeit Längenskalen dynamischen Ursprungs herauszuarbeiten, sollen all diese Längenskalen in diesem Kapitel miteinander verglichen werden. Zudem werden wir versuchen, Aussagen über eine mögliche Divergenz dieser Längenskalen treffen zu können. Beginnen wollen wir mit einem Vergleich der Fits der Relaxationszeiten über den doppelt exponentiellen Ansatz (6.27) bzw. (6.42). Hierin taucht neben der Länge $\xi_0(T)$ die Amplitude $A(T)$ auf, die die relative Stärke der Veränderungen in der Dynamik charakterisiert.

Für glatte Wände haben wir hier die Ergebnisse aus Fits über Gl.(6.42) mit unterschiedlich definierten Relaxationszeiten und auch unterschiedlicher Festlegung von τ_0 in den Fits (vgl. voriger Abschnitt) eingezeichnet (Abb.6.61). Weder in der Amplitude $A(T)$, noch in der Länge $\xi_0(T)$ zeigen sich hierbei allzu große Unterschiede. Hierbei erweisen sich die Fits für $\tau_q^{0.2}$ und $\tau_0 = \lim_{z \rightarrow \infty} \tau_q(z)$ als deutlich stabiler als die übrigen. Zudem ist die Temperaturabhängigkeit in diesem Fall sehr kontinuierlich. Wir werden uns daher im Folgenden auf die fett gestrichelt eingezeichnete Kurve konzentrieren.

Qualitativ haben wir bereits festgestellt, daß der Effekt der Verlangsamung deutlich größer ist als der der Beschleunigung. Dementsprechend ist die Amplitude $A(T)$ im Fall rauher Wände für mittlere Temperaturen deutlich größer (fette und fett-gestrichelte Kurve in Abb.6.61a). Für tiefe Temperaturen erkennen wir eine Sättigung von $A(T)$, ein Effekt, den wir bereits mehrfach angemerkt haben. Die Bewegung in der Nähe der Wand ist dermaßen behindert, daß hier bei weiterem Absenken der Temperatur kaum noch eine weitere Verlangsamung der Dynamik in direkter Umgebung der Wand möglich ist.

Für glatte Wände erkennen wir den gegenteiligen Effekt einer Sättigung in $A(T)$ bei hohen Temperaturen. Diese liegt darin begründet, daß hier eine untere Schranke für die Relaxationszeiten

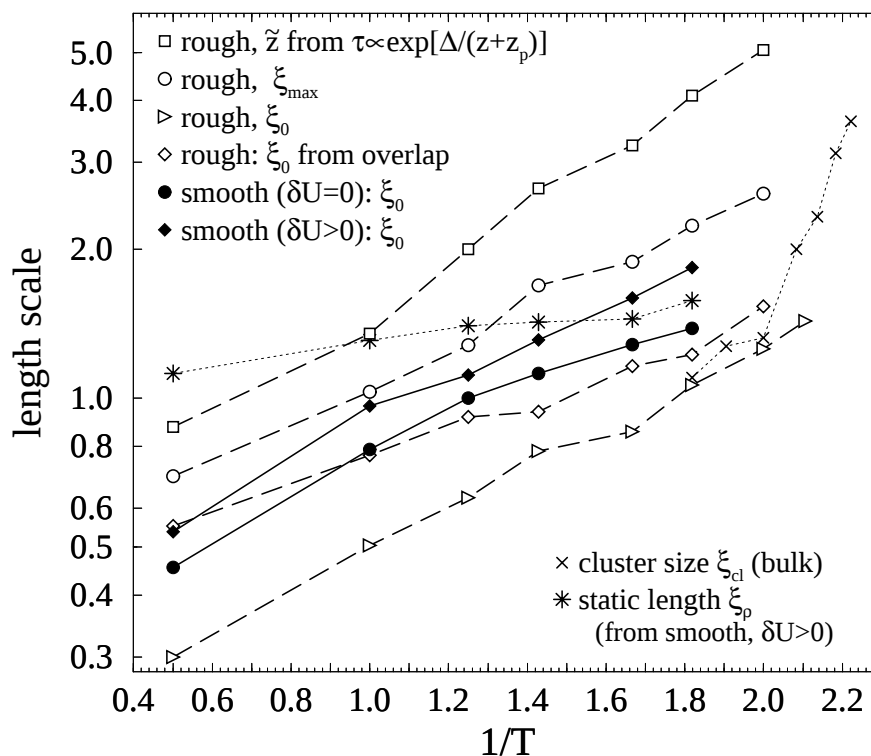


Abbildung 6.62: Temperaturabhängigkeit statischer und dynamischer Längenskalen für A-Teilchen einer binären LJ-Flüssigkeit im Bulk und Filmen mit glatten bzw. rauen Wänden. Daten für ξ_{cl} aus Referenz [12].

dadurch gegeben ist, daß die Dynamik nicht schneller werden kann als bei einem Teilchen, das vom ballistischen Regime direkt ins diffusive übergeht. Für mittlere Temperaturen steigt die Amplitude in beiden Fällen kontinuierlich an.

Die dynamische Längenskala $\xi_0(T)$ beschreibt, wie weit die veränderte Dynamik an der Oberfläche ins Innere des Systems propagiert. Während sich für hohe Temperaturen Flüssigkeitsteilchen in relativ kleiner Entfernung zur Wand bereits wieder bulkartig verhalten, findet man bei niedrigen Temperaturen auch in großem Abstand zur Wand noch eine veränderte Dynamik vor (beschleunigt bzw. verlangsamt). Der Bereich, der aufgrund der Kooperativität der Teilchenbewegung (vgl. Abschnitt 6.3.1) von der Wand indirekt beeinflusst wird, breitet sich also ins Innere des Films aus.

Wir stellen fest, daß dieses Anwachsen für rauhe und glatte Wände sehr ähnlich ist, in halb-logarithmischer Auftragung verlaufen, die fett gezeichneten Kurven nahezu parallel. Während die Amplitude $A(T)$ und somit die Stärke des Effekts an der Oberfläche für glatte Wände kleiner ist, ist die relevante Längenskala $\xi_0(T)$ dort größer. Die Größe von Bereichen kooperativer Bewegung ist für eine beschleunigte Dynamik demnach größer als für rauhe Wände.

Hieraus wird klar, daß man bei glatten Wänden deutlich früher mit Finite-Size-Effekten konfrontiert ist. Für Simulationen unterhalb von $T = 0.5$ müßte man daher eine größere Filmdicke wählen. Bereist für $T = 0.5$ stellen wir fest, daß die Fits mit dem Ansatz (6.42) nicht mehr gut funktionieren, weshalb wir die Daten für die hieraus resultierende Längenskala $\xi_0(T = 0.5)$ nicht auftragen.

In Abbildung 6.62 haben wir noch einmal alle von uns aus den Simulationen von Flüssigkeiten an Grenzflächen bestimmten Längenskalen zusammengefaßt. Hierbei fällt zunächst einmal auf,

daß die Temperaturabhängigkeit aller *dynamischer* Längenskalen, wie wir aus unseren Simulationen erhalten haben, ähnlich ist, während die *statische* Korrelationslänge ξ_ρ , die wir aus dem Abklingen des Dichteprofiles bei Filmen mit glatten Oberflächen bestimmt haben (Kapitel 6.2.1), deutlich schwächer anwächst. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da in der Bulkflüssigkeit jegliche langreichweitigen statischen Korrelationen fehlen. Die Amplituden in radialen Verteilungsfunktionen und statischen Strukturfaktoren fallen auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell ab. Andererseits wurde in Simulationen an weichen Kugeln zwischen repulsiven Wänden [78] gefunden, daß die Verlangsamung der gemittelten Diffusionskonstante in dünnen Filmen mit der gleichen Längenskala anwächst, wie sie aus dem exponentiellen Abfall der Höhe der Dichtepicks abzulesen ist⁷.

Zusätzlich haben wir in Abbildung 6.62 die Simulationsergebnisse von *Donati et al.* [12] für die mittlere Größe von Clustern mobiler Teilchen aufgetragen. Diese wurden bestimmt, indem in Bulksystemen zunächst schnelle Teilchen identifiziert wurden, für die sich zeigt, daß sie die Tendenz zur Bildung von Clustern besitzen. Ein Teilchen gilt hierbei als schnell, wenn es innerhalb einer charakteristischen Zeit zu den Teilchen gehört, die das größte Verschiebungsqadrat aufweisen (siehe [92]). Solche Untersuchungen haben wir auch für Flüssigkeiten zwischen rauhen Wänden durchgeführt. Markiert man im gesamten System die schnellsten Teilchen, so sind dies aufgrund der großen Heterogenität der Dynamik nur Teilchen im Zentrum des Films, die langsamsten befinden sich dementsprechend direkt an der Wand. Man muß daher stattdessen verschiedene Schichten definieren, und in jeder Schicht z.B. die 5% schnellsten und 5% langsamsten Teilchen identifizieren. In diesem Fall bilden sich auch im Flüssigkeitsfilm Cluster schneller und langsamer Teilchen, deren Größe mit sinkender Temperatur anwächst. Da die Bildung von Clustern nur im Zusammenhang mit langsamer Dynamik von Bedeutung ist, spielt der Effekt bei glatten Wänden keine Rolle. Die explizite Definition der Schichten bei der Identifizierung der Cluster hat natürlich große Auswirkungen auf die Resultate. Insofern ist es schwer, eine quantitative Analyse durchzuführen. Wir beschränken uns daher auf die Resultate aus Bulksimulationen und halten fest, daß das Verhalten in Filmen zumindest qualitativ sehr ähnlich ist. Eine Identifizierung der Clustern ist nur bei niedrigen Temperaturen möglich, dort erweist sich diese deren Größe ξ_{cl} aus Referenz [12] jedoch als am stärksten anwachsende dynamische Längenskala (Kreuze in Abb.6.62)

Die Analyse von Überlappfunktionen in Systemen mit rauhen Wänden liefert ebenfalls ähnliche Werte für $\xi_0(T)$. Beim Vergleich von $\xi_0(T)$ mit Längenskalen, die aus anderen Fits gewonnen wurden ($\xi_{max}, \tilde{z}$), kann man natürlich nur noch die Temperaturabhängigkeit, nicht aber den Absolutwert der Größen miteinander vergleichen. Obwohl die Längenskalen mit Hilfe ganz unterschiedlicher Ansätze gewonnen wurde, sind die Unterschiede selbst in diesem Fall nicht sehr groß. Die Länge $\tilde{z}$ wächst jedoch etwas schneller an.

Am Ende steht die Frage nach der expliziten Temperaturabhängigkeit und einer möglichen Divergenz der dynamischen Längenskalen, wobei wir nur noch ξ_0 betrachten, das wir aus Streufunktionen bestimmt haben. Hierbei ist *a priori* nicht klar, nach welchem Gesetz und bei welcher Temperatur eine solche Divergenz erfolgen sollte. Die Auftragung von $\xi_0(T)$ in einem Arrheniusplot gegen $1/T$ in Abbildung 6.62 impliziert bereits, daß ein Arrheniusgesetz, repräsentiert durch Geraden, durchaus mit den Daten kompatibel ist.

Aufgrund des kompletten Einfrierens der Dynamik muß jede dynamische Längenskala spätestens

⁷Im dort untersuchten System ist die lokale Dichte in den Peakmaxima so hoch, daß die Dynamik effektiv verlangsamt wird.

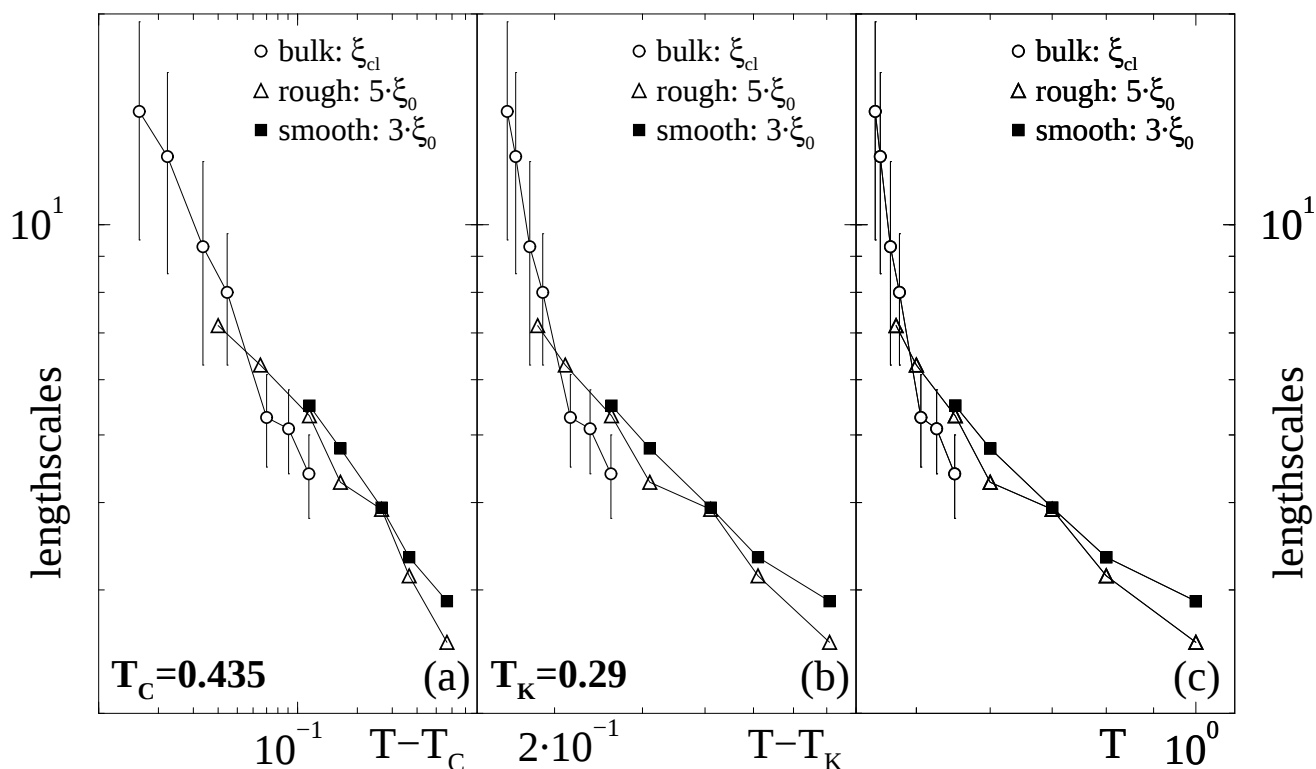


Abbildung 6.63: Test der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Längenskalen $\xi_{cl}(T)$ und $\xi_0(T)$ im Bulk und in Filmen mit glatten bzw. rauen Wänden auf eine Divergenz mit einem Potenzgesetz (a) bei $T = T_C$, (b) bei $T = T_K$ und (c) bei $T = 0$. In doppeltlogarithmischer Auftragung entspricht ein solcher Verlauf einer Geraden.

bei $T = 0$ divergieren. Denkbar ist jedoch auch eine Divergenz bei einer endlichen Temperatur, was wir in Abb.6.63 testen wollen. Obwohl die MCT als Theorie für Bulksysteme nicht in der Lage ist, die Dynamik in eingeschränkten Geometrien explizit zu beschreiben, ist die kritische Modenkopplungstemperatur zweifellos eine ausgezeichnete Temperatur, bei der sich zumindest im Bulk das dynamische Verhalten grundsätzlich ändert. Im Gegensatz zur idealisierten Theorie friert in realen Systemen hier die Dynamik jedoch nicht komplett ein, sondern geht über in eine von aktivierten Hüpfprozessen dominierte. Insofern ist nicht zu erwarten, daß die Größe von CRR's bereits dort divergiert. Da dies jedoch in Referenz [134] für das Anwachsen der Cluster mobiler Teilchen vorgeschlagen wurde, wollen wir unsere Daten auch diesbezüglich testen (Abb.6.63a). Obwohl die Kurven für $\xi_0(T)$ mit einem recht großen Fehler behaftet sind, so läßt sich doch zumindest im Fall rauer Wände eine deutliche Krümmung der Kurven in doppeltlogarithmischer Auftragung gegen $T - T_C$ erkennen. Eine Divergenz mit einem Potenzgesetz $\xi_0(T) \propto (T - T_C)^\gamma$ erscheint daher wenig wahrscheinlich. Der Vergleich mit den Daten für $\xi_{cl}(T)$ impliziert allerdings, daß diese Daten durchaus mit einem solchen Potenzgesetz kompatibel sind. Insofern können wir natürlich nicht ausschließen, daß eine Divergenz von $\xi_0(T)$ bei T_C vorliegt, sich ein Potenzgesetz jedoch erst für Temperaturen in direkter Umgebung von T_C zeigt.

Gut möglich erscheint dagegen eine Divergenz bei einer niedrigeren Temperatur. Eine weitere ausgezeichnete Temperatur im betrachteten System ist die sogenannte *Kauzmann-temperatur*, die der Temperatur entspricht, bei der die Konfigurationsentropie der Flüssigkeit verschwindet [135]. Diese wurde ebenfalls im Rahmen von Computersimulationen aus der Analyse inhärenter

Strukturen [136, 137] gewonnen.

Die Abbildungen 6.63b und c zeigen jedoch, daß weder für $T = 0.29$ noch für $T = 0$ deutliche Hinweise darauf zu finden sind, daß gerade dort eine Divergenz vorliegt. Insbesondere sind auch die Daten für die Clustergröße im Rahmen der Fehler mit einer Divergenz bei beiden Temperaturen kompatibel.

Wir müssen also feststellen, daß es ohne deutliche Verbesserung der Statistik und auch Untersuchung von Systemen bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich ist, eine Aussage bezüglich einer möglichen Divergenz dynamischer Längenskalen zu machen. Solche Simulationen würden zudem maßgeblich von Finite-Size-Effekten beeinflusst (vgl. Abschnitt 6.4.4), so daß man deutlich größer Systeme untersuchen müßte.

Als Hauptresultat bleibt daher festzuhalten, daß wir aus der lokal aufgelösten Dynamik einer Flüssigkeit in der Nähe von glatten und rauen Wänden dynamische Längenskalen identifizieren konnten, die bis hinunter zu einer Temperatur von $T = 0.475$ kontinuierlich anwachsen.

6.7 Direkter Vergleich von Simulation und Experiment

Im letzten Abschnitt wollen wir unsere Simulationsdaten noch einmal aus dem Blickwinkel eines Experimentators analysieren. Diesem stehen in der Regel dynamische Größen nur gemittelt über die gesamte Probe zur Verfügung. Die Messung des Zerfalls von dynamischen Korrelatoren erfolgt zudem in den meisten Fällen im Frequenzraum. Die relevanten Größen sind dort dynamische Suszeptibilitäten, z.B. ε in dielektrischen Messungen, und dynamische Strukturfaktoren $S(q, \omega)$ in (Licht-, Röntgen-, Neutronen-) Streuexperimenten. Ausnahmen hiervon sind z.B. das Einbringen fluoreszierender Moleküle in die Probe und die zeitabhängige Messung der Emissionsspektren (*Solvation Dynamics*) [138] oder die Messung von Streufunktionen an Kolloiden [10, 11]).

Wir werden daher versuchen, den Selbstanteil der intermediären Streufunktion, gemittelt über das gesamte System, zu charakterisieren und das Verhalten von Flüssigkeitsfilmen mit verschiedenen Oberflächen mit dem Bulk zu vergleichen. Weiterhin wollen wir sehen, inwieweit die Resultate Analogien zu experimentellen Befunden aufweisen, d.h. inwieweit unsere Simulationsdaten die qualitativen Effekte in realen Systeme reproduzieren und erklären können.

Beginnen wir mit dem Bulksystem. Dort läßt sich der Zerfall der Dichtefluktuationen bekanntermaßen (siehe z.B. [89] oder Kapitel 1) gut durch ein KWW-Gesetz beschreiben, wobei der Kohlrauschexponent β und die Plateauhöhe f_c bei tiefen Temperaturen nur wenig von der Temperatur abhängen. Die Kurven lassen sich daher aufeinander skalieren und es gilt das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Abbildung 6.64a zeigt die entsprechenden Kurven für verschiedene Temperaturen zusammen mit den KWW-Fits (gestrichelt).

Aufgrund der Analyse der lokalen Dynamik in Filmen mit glatten Wänden wissen wir, daß das Einführen einer Wand in das System zu einer enormen Veränderung der Relaxationsdynamik führt. Diese wird mit Annäherung an die Wand stark beschleunigt und ist bezüglich des Teilchenabstands zur Wand extrem heterogen. Dennoch sind qualitative Unterschiede im Kurvenverlauf für die gemittelte Größe $F_s^p(q, t)$ kaum auszumachen (Abb. 6.64b). Aufgetragen sind hier die Daten aus den Simulationen mit unterdrückten Dichteoszillationen ($\delta U > 0$, siehe Kapitel 6.2). Auch hier beschreiben KWW-Gesetze die Daten hervorragend (gestrichelte Kurven), und die Parameter der Fits unterscheiden sich nicht stark von denen im Bulk (genauere Untersuchung, siehe unten, Abb. 6.65).

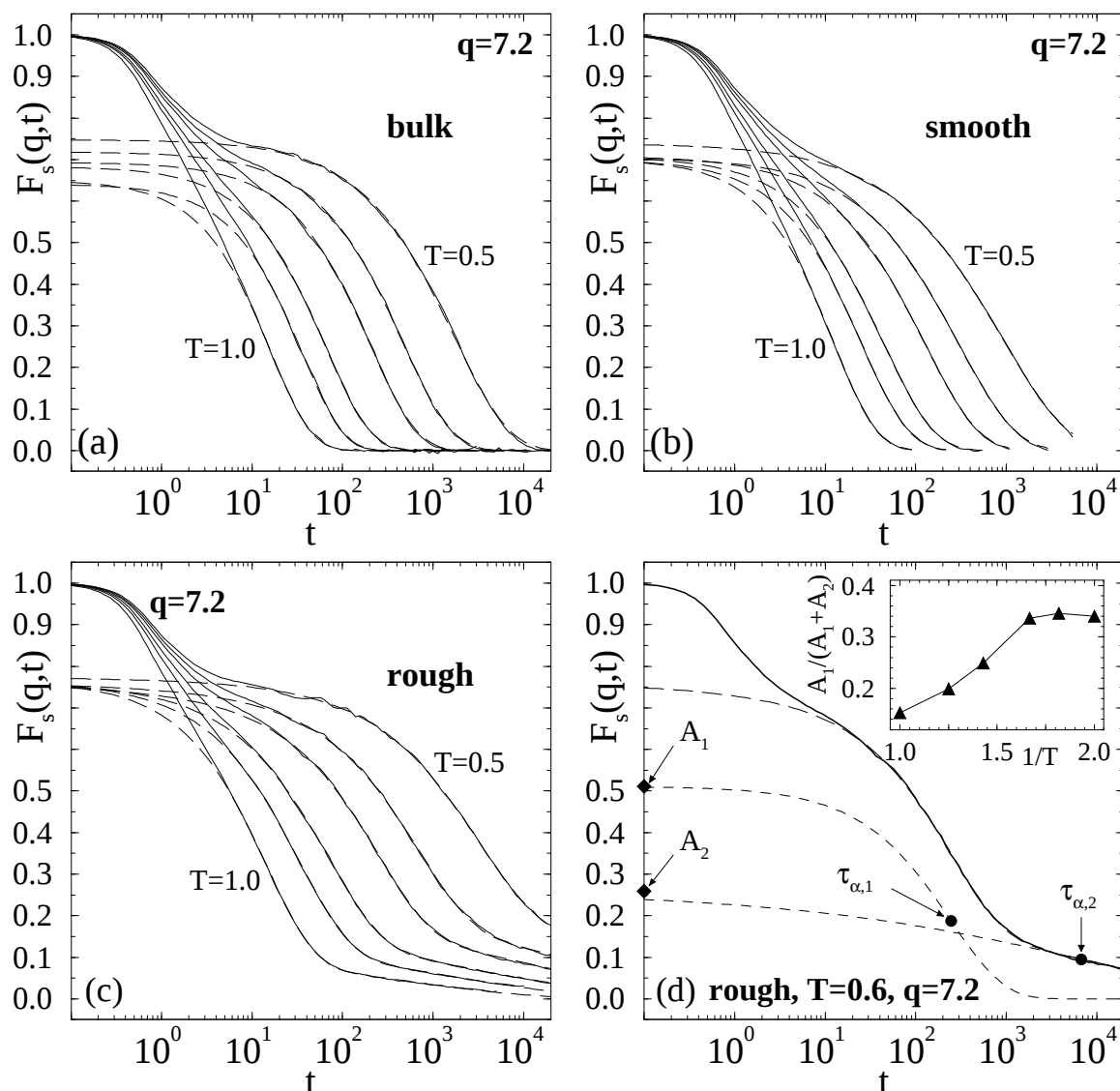


Abbildung 6.64: Selbstanteil der intermediären Streufunktion für A-Teilchen bei $q = 7.2$ und $T = 1.0, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55$ und 0.5 , gemittelt über alle Teilchen im System (a) im Bulk, (b) in Filmen mit glatter Oberfläche und unterdrückten Dichteschwankungen ($\delta U > 0$, $D_F = 16.3$) und (c) Filmen mit rauhen Oberflächen ($D_F = 15.0$). Die eingezeichneten Fits entsprechen einem KWW-Gesetz, in (c) der Superposition von je zwei KWW-Funktionen mit unterschiedlichen Parametern. (d) Verdeutlichung des Fits im Fall rauher Wände. Eingezeichnet sind die Simulationsdaten für $T = 0.6$, der kombinierte, sowie die beiden einzelnen KWW-Fits. Inset: Verhältnis der Amplituden für beide Prozesse in Abhängigkeit der inversen Temperatur.

Ein komplett anderes Bild ergibt sich, wenn die glatten durch raue Wände ersetzt werden. Obwohl in der lokalen Betrachtung der Effekt einer glatten Wand gerade umgekehrt wird, d.h. Verlangsamung mit Annäherung an die Wand (siehe z.B. Anfang von Abschnitt 6.5.2), ist der Verlauf der gemittelten Kurve qualitativ ganz anders (zur Erläuterung des Effekts, siehe auch Ende von Abschnitt 6.4.1). Statt eines gestreckt exponentiellen Zerfalls erhält man nun einen Langzeitschwanz. Man kann den Kurvenverlauf jedoch gut als Superposition von zwei KWW-Funktionen mit unterschiedlichen Amplituden, Exponenten und Relaxationszeiten beschreiben,

d.h.

$$F_s^{\text{rough}}(q, t) = A_1 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\alpha,1}} \right)^{\beta_1} \right] + A_2 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\alpha,2}} \right)^{\beta_2} \right]. \quad (6.43)$$

In Abbildung 6.64c sind diese kombinierten Fits für alle Temperaturen eingezeichnet, Abbildung 6.64d verdeutlicht noch einmal die Superposition beider Anteile. Ohne Kenntnis der lokalen Dynamik würde man hieraus die Überlagerung zweier *separater* Relaxationsprozesse ablesen, deren typische Zeitskalen ($\tau_{\alpha,1}$ und $\tau_{\alpha,2}$) deutlich voneinander getrennt sind (Kreise in Abb.6.64d). Der Langzeitschwanz wird hierbei im wesentlichen von dem deutlich langsameren, zweiten Prozeß beschrieben. Aufgrund des extrem gestreckten Verlaufs ist für diesen Prozeß jedoch die Beschreibung mit einem Potenzgesetz ebenso möglich.

Entsprechende Zweipeakspektren findet man auch in vielen Experimenten an Systemen mit unbehandelten, rauen Oberflächen (z.B. [28, 29, 43, 45, 46, 139]). Die Zeitskala des zweiten, langsamen Prozesses ist dabei typischerweise um mehrere Dekaden langsamer als typische Relaxationszeiten im Bulk und die des ersten, schnellen Prozesses. Dies wird in der Regel derart interpretiert, daß es sich hierbei um den Beitrag von einer unbeweglichen Schicht direkt an der Wand handelt. Deren Dicke wird aus der Amplitude des langsamen Prozesses abgeleitet. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit dieser Dicke zeigt sich jedoch kein einheitliches Verhalten. Während sie sich in manchen Systemen nicht ändert [46, 53] zeigt sich bei vielen anderen Realisierungen ein Anwachsen mit sinkender Temperatur [31, 33, 139] und somit eine wachsende dynamische Längenskala.

Auch in der Simulation sind die vermeintlichen zwei Relaxationsprozesse klar voneinander getrennt und könnten sich für tiefere Temperaturen durchaus noch weiter voneinander entfernen. Aus den Daten für das Verhältnis der Relaxationszeiten $\tau_{\alpha,1}/\tau_{\alpha,2}$ (Inset von Abb.6.65a) läßt sich jedoch nur schwer ein Trend für die vermutliche Entwicklung bei tieferen Temperaturen ablesen. Betrachtet man nur die drei Datenpunkte für die tiefsten Temperaturen, könnte man eine kontinuierliche Abnahme des Quotienten und somit eine größere Separation zwischen den Prozessen ablesen. Das Miteinbeziehen aller Datenpunkte deuten dagegen mehr auf Schwankungen im Rahmen der Fehler hin.

Die Amplitude für den zweiten Prozeß scheint für tiefe Temperaturen nicht weiter anzusteigen. Dieses Resultat ist insofern unerwartet, als daß alle bei der lokalen Analyse aufgetauchten dynamischen Längenskalen mit sinkender Temperatur deutlich angewachsen sind. Diese entsprechen gerade der Ausdehnung der Bereiche, deren Dynamik von der Wand beeinflusst wird. Die Identifizierung der relativen Stärke des langsamen Prozesses mit der Größe solcher Bereiche ist somit zumindest im Rahmen unserer Simulation irreführend. Bereits *Richert* [120] hat darauf hingewiesen, daß aus einer Doppelpeakstruktur nicht notwendigerweise eine Aufteilung der Flüssigkeit in langsame und schnelle Bereiche abgeleitet werden kann. Unsere lokal aufgelöste Analyse der Dynamik zeigt, daß keinesfalls Schichten mit deutlich unterschiedlicher Mobilität vorliegen. Stattdessen finden wir eine *kontinuierliche* Verlangsamung mit Annäherung an die Wand. Um eine Identifikation der Peakhöhen mit der Ausdehnung eines Bereiches unbeweglicher Teilchen zu rechtfertigen, müßte man also zunächst einmal nachweisen, daß eine solche Aufspaltung in zwei Bereiche unterschiedlicher Mobilität überhaupt vorliegt.

Natürlich sind in anderen Simulationen [62] und vor allem vielen Experimenten Situationen denkbar, in denen man tatsächlich von einer Schicht unbeweglicher Teilchen sprechen kann. Dies kann zum Beispiel dann der Fall sein, wenn es zwischen Oberfläche und Flüssigkeit zur Ausbildung von starken chemischen Bindungen kommt. Hierdurch erhält man eine erste Lage

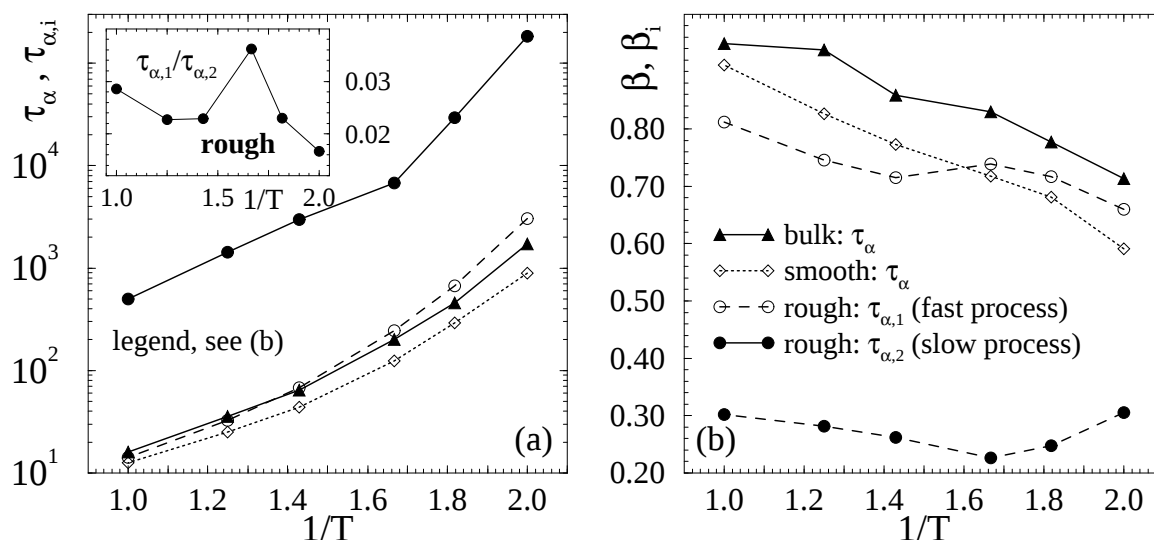


Abbildung 6.65: Temperaturabhängigkeit der Fitparameter aus (kombinierten) KWW-Fits an den Selbstanteil der intermediären Streufunktionen im Bulk und in Filmen mit glatten und rauen Oberflächen. (a) Relaxationszeiten für den α -Prozeß im Bulk und in Röhren mit glatter Wand sowie die beiden Prozesse im Zerfall des Korrelators für Filme mit rauen Wänden. Inset: Verhältnis der beiden Relaxationszeiten für Filme mit rauen Wänden. (b) Stretchingexponent β der verschiedenen Fits (α -Prozeß für Bulk und glatte Wände, schneller und langsamer Prozesse für raue Wände).

weitgehend unbeweglicher Teilchen an der Grenzfläche, und die restliche Flüssigkeit könnte ein ähnliches Verhalten wie in den Simulationen mit rauen Wänden aus beweglichen Teilchen (Kapitel 4.5) aufweisen.

In Analogie zu den Analysen vieler Experimente wollen wir den Einfluß des Confinements auf die Teilchendynamik vor allem an der Zeitskala der Relaxationsprozesse im Bulk, in Filmen mit glatten Wänden und dem ersten schnellen Prozeß bei Filmen mit rauen Wänden festmachen. In Abbildung 6.65a haben wir hierzu die Relaxationszeiten aus den KWW-Fits gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

Bei Vernachlässigung des langsamen Prozesses bei rauen Wänden zeigt sich hier nun ein sehr ähnliches Verhalten für glatte und raue Wände. Mit abnehmender Temperatur spalten sich die Kurven ein wenig von der Bulkkurve ab; bei glatten Wänden hin zu kürzeren, bei rauen tendenziell zu größeren Relaxationszeiten. Hier zeigt sich jedoch ein weiteres Artefakt der Beschreibung durch zwei KWW-Funktionen. Obwohl die lokalen Relaxationszeiten innerhalb des Films mit rauen Wänden an keinem Ort kleiner waren als im entsprechenden Bulksystem, ist der Wert für $\tau_{\alpha,1}$ bei hohen Temperaturen kleiner als der Bulkwert. Die liegt daran, daß man *einen* kontinuierlichen Relaxationsprozeß durch einen schnellen und einen langsamen repräsentieren will. Für relativ kurze Zeiten liefert der zweite Prozeß insbesondere bei kleinem Stretchingexponent β eine „zu langsame“ Relaxation, die durch einen entsprechend schnelleren ersten Prozeß wieder ausgeglichen werden muß. Ein ähnlicher Effekt wird auch in Referenz [120] beschrieben.

Auch die Form der Korrelatoren, festgemacht am Stretchingparameter β (in Abb. 6.65b), unterscheidet sich nicht allzusehr. Aufgrund der Heterogenität in der Dynamik ist β für Flüssigkeitsfilme jedoch etwas ($\approx 10\%$) kleiner (Abb. 6.65b). In allen drei Systemen werden die Exponenten mit sinkender Temperatur kleiner. Auch diese Resultate stimmen mit vielen experimentellen Ergebnissen überein [20, 22, 29, 30, 33, 34, 40, 41, 139]. Die Peaks in den Relaxationsspektren sind

in der Regel breiter als im Bulk. Bei Messungen in porösen Gläsern ist jedoch *a priori* nicht klar, ob die Ursache hierfür nicht allein darin zu suchen ist, daß es sich bei den Messungen um Mittelwerte aus den Beiträgen von Poren mit leicht unterschiedlichem Durchmesser handelt.

Der langsame Prozeß bei Simulationen mit rauen Wänden ist deutlich mehr gestreckt, ändert seine Form mit sinkender Temperatur jedoch kaum. Da die Ausbildung eines lokalen Minimums in $\beta_2(T)$ bei $1/T! \approx 1.7$ einhergeht mit einem lokalen Maximum in $\beta_1(T)$ (gefüllte Punkte und Dreiecke in Abb.6.65b), ist es denkbar, daß es sich auch hierbei um ein Artefakt des verwendeten Fits mit zwei Relaxationsprozessen handelt. Die Daten sollten ebenso beschreibbar sein mit einem langsamen Prozeß mit temperaturunabhängigem β_2 , wodurch sich die Fitparameter für den schnellen Prozeß ein wenig ändern würden. Der Anstieg von $\tau_{\alpha,2}$ mit sinkender Temperatur ist dem von $\tau_{\alpha,1}$ sehr ähnlich (Inset von Abb.6.65a). In Experimenten beobachtet man ebenfalls eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses, die vergleichbar mit derjenigen des schnellen Prozesses ist.

Am Ende wollen wir noch einmal unsere Simulationsergebnisse direkt *einem* speziellen Experiment gegenüberstellen. Hierbei handelt es sich um dielektrische Messungen an *Salol*, einer organischen Van-der-Waals-Flüssigkeit, in porösem Sol-Gel-Glas [22]. Dort bilden sich zwischen den Atomen keine chemischen Bindungen aus, da die vorhandenen Wasserstoffatome Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb des Moleküls bevorzugen. Insofern scheint die Simulation einer LJ-Flüssigkeit in erster Näherung geeignet zu sein, um das Verhalten von *Salol* zu beschreiben. Natürlich ist letzteres stark anisotrop und besitzt ein Dipolmoment, wodurch dielektrische Messungen überhaupt erst möglich werden.

Aus Referenz [22] haben wir die Daten für den Imaginärteil ε'' der dielektrischen Suszeptibilität als Funktion der Frequenz $\nu = (2\pi)^{-1}\omega$ übernommen, die dort für drei unterschiedliche Systeme gezeigt ist. Zunächst einmal die Bulkkurve, zudem *Salol* in unbehandelten Poren und schließlich in Poren, die chemisch behandelt wurden. In unbehandelten Poren kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Flüssigkeit und Oberfläche, wodurch die Mobilität der Teilchen an der Grenzfläche stark herabgesetzt wird. Dieser Fall entspricht somit einer rauen Wand. Durch Ersetzen der Wasserstoffatome durch Silangruppen an der Oberfläche (*Silanisierung*) des porösen Glases wird dies verhindert und es ist die Situation einer glatten Oberfläche realisiert, da die *Salol*moleküle deutlich größer sind als die mikroskopische Rauigkeit der Glasoberfläche.

Um die Simulationsdaten direkt mit den Experimenten vergleichen zu können, transformieren wir die Streufunktion über Gl.(1.21) in den Frequenzraum und erhalten so den Selbstanteil des dynamischen Strukturfaktors. Allgemeine dynamische Korrelatoren $C(q, \omega)$ sind über das *Fluktuations-Dissipationstheorem*

$$C(q, \omega) = \frac{2k_B T}{\omega} \chi_s''(q, \omega) \quad (6.44)$$

mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität χ_s verknüpft, die im Rahmen der *Linearen Response Theorie* als Koeffizient zwischen äußerer Kraft und Antwort des Systems definiert ist (siehe z.B. [90, 103]).

Um große numerische Fehler bei der Ausführung der Transformation zu vermeiden, haben wir nicht die Originalkurven für $F_s^p(q, t)$, sondern die KWW-Fitfunktionen transformiert. In Abbildung 6.66 haben wir nun in der linken Spalte die dielektrischen Daten von *Arndt et al.* [22] aufgetragen und vergleichen sie in der zweiten Spalte mit den Simulationsdaten für den Selbstanteil des dynamischen Strukturfaktors, $\chi_s''(\omega, t) = (2k_B T)^{-1} \omega \cdot S_s(q, \omega)$. Abgesehen vom aus-

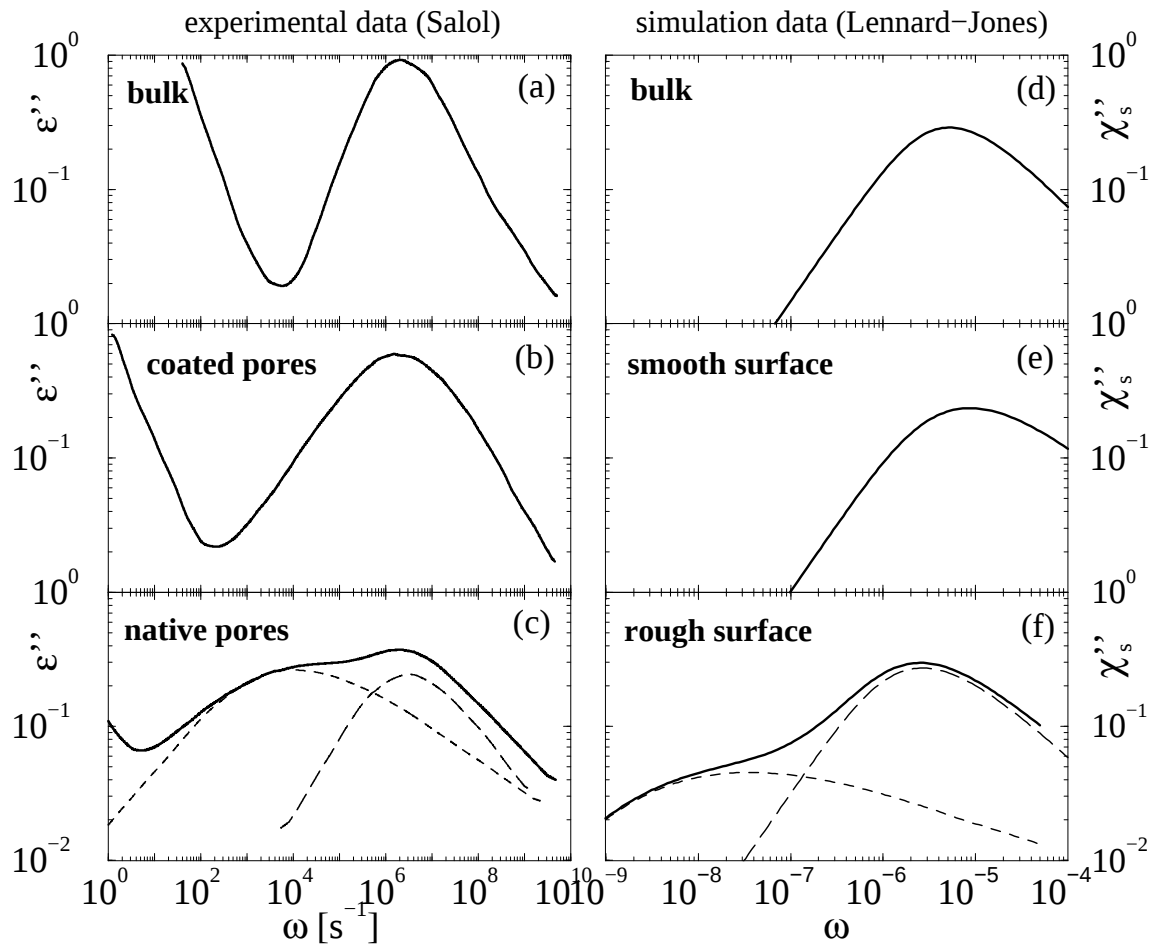


Abbildung 6.66: Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Suszeptibilität $\epsilon''(\omega)$ von Salol bei $T = 253\text{ K}$ (a) im Bulk, (b) in beschichteten Poren und (c) unbehandelten Poren mit Durchmesser 7.5 nm (gestrichelte Kurven=Fit mit Havriliak-Negami-Funktionen [140]) aus Referenz [22] mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''_s(q, \omega)$, berechnet aus dem Selbstanteil der intermediären Streufunktion für A-Teilchen einer LJ-Flüssigkeit bei $T = 0.6$ (d) im Bulk, (e) in Filmen mit glatten Wänden ($D_F = 16.3$) und (f) in Filmen mit rauhen Wänden ($D_F = 15.0$, gestrichelte Kurven=separate Fits von 2 Prozessen mit der Fouriertransformierten einer KWW-Funktion).

geprägten Peak auf der Niederfrequenzseite des Spektrums, den man auf eine *Maxwell-Wagner-Polarisation*⁸ [141] zurückführen kann, ist die qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation erstaunlich gut, wenn man von der verschoben Frequenzskala absieht. Im Vergleich zum Bulksystem (Abb.6.66a,d) lassen sich im wesentlichen folgende (gemeinsame) Veränderungen erkennen. Für Systeme mit glatten Wänden (Abb.6.66b,e) ist die Peakposition aufgrund der Beschleunigung der Dynamik in der Simulation zu (etwas) höheren Frequenzen verschoben, der Peak wird sowohl in der Simulation als auch Experiment breiter, was einem größeren Stretchingexponenten bei den KWW-Fits entspricht. Für unbehandelte Poren bzw. rauhe Oberflächen erhält man die oben besprochene Aufspaltung in zwei Prozesse (Abb.6.66c,f). Die Peakpositionen sind in beiden Fällen um etwa zwei Größenordnungen voneinander getrennt. Der Form des Peaks bei höheren Frequenzen ist dem im Bulk sehr ähnlich, während der Niederfrequenzpeak extrem verbreitert ist.

⁸Ursache hierfür ist die stark behinderte Bewegung freier Ladungsträger durch die Flüssigkeit.

In diesem speziellen Fall lassen sich sehr viele Analogien zwischen experimentellen Daten und unseren Simulationsergebnissen ausmachen. Wir sind jedoch zusätzlich in der Lage, den mikroskopischen Ursprung dieses Verhaltens zu identifizieren. In Referenz [22] wurde der Relaxationsprozeß als Superposition einzelner Debye-Prozesse, die einem rein exponentiellen Zerfall entsprechen, aufgefaßt. Man ist so in der Lage, unter der Annahme einer Verteilung $g(\tau)$ von Relaxationszeiten in der Flüssigkeit die Kurven für $\varepsilon''(\omega)$ zu beschreiben, die dann eine Superposition einzelner Debyelinien, gewichtet mit $g(\tau)$ darstellt. Die durch Fits an die Daten erhaltene Verteilung $g(\tau)$ zeigt dementsprechend eine Verbreiterung für Systeme im Confinement und einen bimodalen Relaxationsprozeß in den unbehandelten Poren.

Aus unseren Simulationen wird jedoch klar, daß ein solcher Ansatz etwas irreführend ist. Vielmehr erhalten wir sowohl bei rauen als auch glatten Wänden kontinuierliche Verteilungen von Relaxationszeiten ohne Doppelpeakstruktur, entsprechend der Ortsabhängigkeit von $\tau(z)$ und der Verteilung der Flüssigkeitsteilchen auf unterschiedliche Orte. Der bimodale Charakter der Gesamtrelaxation entsteht erst durch das Zusammenspiel mit den z -abhängigen Stretchingexponenten.

Von weiteren Experimenten (an unterschiedlichen Materialien mit unterschiedlichen Meßmethoden) liegen uns keine entsprechenden Daten vor, wobei man jedoch nicht davon ausgehen sollte, daß eine solche gute Übereinstimmung der Regelfall ist. Hierzu ist das modellierte System viel zu einfach konstruiert. Insbesondere gehen in unserem Fall keinerlei rotatorische Freiheitsgrade oder chemische Bindungen ein. Hinzu kommt, daß wir bei der Wahl unserer Systeme bewußt den Einfluß von Dichteänderungen (z.B. Oszillationen im Dichteprofil) ausgeklammert haben. Daher waren wir in der Lage, den reinen Einfluß des Confinements auf die Dynamik zu extrahieren. In der Realität sind Dichteeffekte natürlich immer zugegen. Eine Erhöhung bzw. Erniedrigung lokaler Dichten kann hierbei zur Beschleunigung und Verlangsamung der Dynamik führen, wodurch eine große Vielfalt an beobachtbaren Resultaten denkbar ist. Dichteeffekte sollten daher einen maßgeblichen Anteil an den großen Unterschieden zwischen den experimentellen Beobachtungen haben.

Abschließend soll noch einmal der große Vorteil einer Computersimulation als Ergänzung zum Experiment herausgestellt werden. Neben der Konzentration auf rein dynamische Effekte sind wir in der Lage, die Dynamik lokal zu analysieren und so den mikroskopischen Ursprung für eine veränderte Teilchendynamik in Anwesenheit von Wänden zu identifizieren. Dieser besteht im wesentlichen darin, daß Teilchen in der Nähe der Wände entweder verlangsamt (rauh) oder beschleunigt werden (glatt) und sich aufgrund der Kooperativität der Bewegung Bereiche ausbilden, die indirekt von der Anwesenheit der Wand beeinflusst werden. Diese Bereiche werden mit sinkender Temperatur größer. Confinementeffekte wachsen daher mit sinkender Temperatur an, ebenso bei Reduzierung der Systemgröße, da sich in diesem Fall das Größenverhältnis von Bereichen, die stark von der Wand beeinflusst sind, und dem Rest des Systems ändert.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte der Einfluß einer räumlichen Beschränkung auf die Dynamik von Flüssigkeiten bei Annäherung an den Glasübergang untersucht werden. Ausgangspunkt und zugleich Motivation waren hierbei eine Vielzahl an Experimenten an unterschiedlichen einfachen Flüssigkeiten und Polymeren in ganz unterschiedlichen Realisationen eines Confinements (siehe Einleitung). Das Spektrum der experimentellen Befunde ist dabei jedoch sehr weitreichend, und es fehlt eine einheitliche Beschreibung der beobachteten Effekte. Aus solchen Experimenten erhofft man sich insbesondere Einsichten hinsichtlich der Frage, ob in einer Flüssigkeit Bereiche kooperativer Bewegung (CRR's) existieren. Liegt deren Ausdehnung im Bereich der Systemgröße, kann man Abweichungen von der Dynamik in Bulksystemen erwarten. Durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit läßt sich zudem eine Aussage machen, ob es sich bei der Größe der CRR's um eine wachsende Längenskala handelt.

Daneben spielt bei Systemen im Confinement natürlich die Wechselwirkung der Oberfläche mit der Flüssigkeit im Innern eine entscheidende Rolle, insbesondere die Frage, ob die Flüssigkeit chemisch an die Oberfläche gebunden wird. Ein weiterer wichtiger Effekt ergibt sich aus der Frage, inwieweit sich die Struktur der Flüssigkeit im Confinement ändert, da die dynamischen Eigenschaft sehr stark von der lokalen Dichte abhängen. Ein häufig beobachteter Effekt ist hierbei die Ausbildung von Dichteprofilen.

Die eben genannten drei entscheidenden Faktoren haben wir in Abbildung 6.67 zur Verdeutlichung noch einmal aufgetragen. Die eingezeichneten Pfeile implizieren, daß die Effekte natürlich in höchstem Maße miteinander verknüpft sind, was später an vielen Stellen klar werden wird. Unsere Simulationen zeigen jedoch auch, daß die Stärke des Confinements (1-dimensional[Film] bzw. 2-dimensional [Röhre] und Ausdehnung des Systems) im wesentlichen die Stärke der beobachteten Effekte bestimmt.

Die starke Verknüpfung zwischen den Effekten macht insbesondere die Interpretation experimenteller Resultate extrem schwierig, da dort zudem weder die Geometrie des Systems noch die Struktur und Wechselwirkung mit der Wand genau bekannt ist.

Das erste Ziel in den durchgeführten Simulationen ist es daher, die Effekte möglichst gut voneinander zu trennen bzw. deren Zusammenspiel gut zu charakterisieren. Wir sind in der Lage, die simulierte Flüssigkeit im Confinement so zu konstruieren, daß die Änderungen in der Struktur vernachlässigbar sind, wodurch wir uns auf das Wechselspiel zwischen kollektiver Teilchenbewegung und der Beschaffenheit der Oberfläche konzentrieren können.

Da eine qualitative Beschreibung im Vordergrund steht, haben wir eine Flüssigkeit mit möglichst einfachen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gewählt. Es handelt sich um kugelförmige Teilchen mit einer LJ-Wechselwirkung, wobei wir eine binäre Mischung wählen, um die Kristallisation des Systems bei niedrigen Temperaturen zu verhindern. Die räumliche Beschränkung erfolgt zwischen undurchdringbaren Wänden in Film- und Zylindergeometrie.

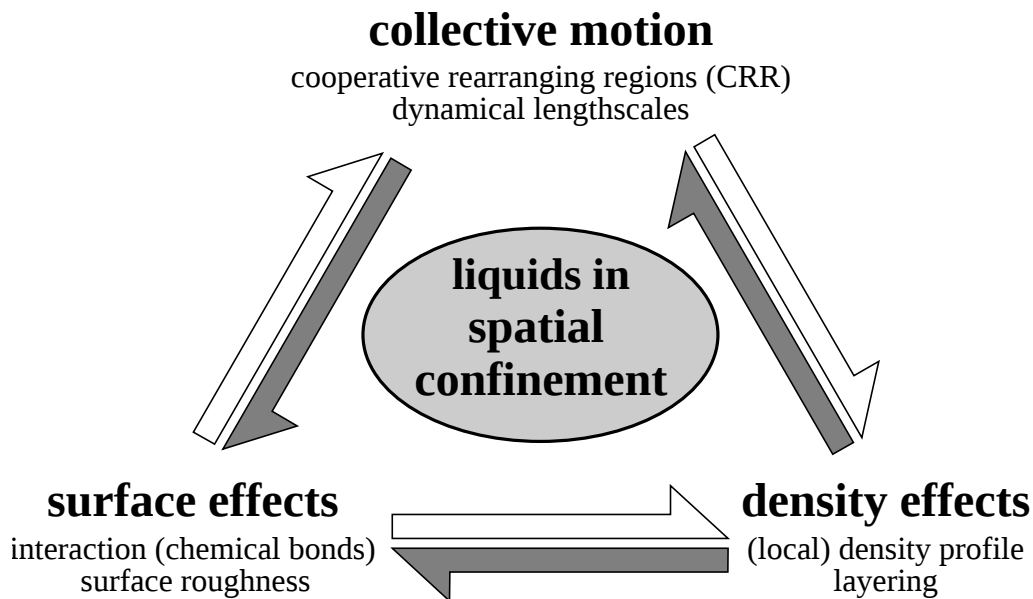


Abbildung 6.67: Verdeutlichung der Effekte, die für die Änderungen der Dynamik einer Flüssigkeit im Confinement eine entscheidende Rolle spielen.

Bei der Simulationen hat sich schnell gezeigt, daß die spezifische Wahl der Wechselwirkung mit der Wand der entscheidende Parameter ist, der die Eigenschaften der Flüssigkeit im Innern bestimmt, bei niedrigen Temperaturen selbst in großem Abstand von der Wand. Änderungen zeigen sich hierbei sowohl in der Struktur als auch in der Dynamik, allerdings lassen sich beide Effekte nur schwer voneinander trennen, da die Dynamik in einer unterkühlten Flüssigkeit sehr empfindlich auf Änderungen in der Struktur und insbesondere der lokalen Dichte reagiert.

Gewisse Änderungen in der lokalen Struktur treten hierbei auf, sobald die (Gesamt-) Wechselwirkung der Flüssigkeitsteilchen untereinander und zwischen Teilchen und Wand nicht absolut identisch ist. In realen Systemen ist dies natürlich immer der Fall. Wie stark die resultierenden strukturellen Unterschiede sind, hängt hierbei natürlich von der spezifischen Wechselwirkung ab. Aufgrund der Konkurrenz von entropischen und energetischen Effekten kommt es in den meisten Fällen zu einer Ausbildung von Dichteprofilen, insbesondere der vermehrten Anlagerung von Flüssigkeitsteilchen an der Oberfläche, selbst bei rein repulsiven Wänden. Dies wird in nahezu allen Simulationen, aber auch im Experiment beobachtet. Je nach Ausprägung der Dichteoszillationen wird die Dynamik daraufhin stark anisotrop, die Bewegung senkrecht zur Oberfläche ist stark behindert. Aufgrund der erhöhten lokalen Dichte kann es auch parallel zur Wand zu einer Verlangsamung kommen. In unseren Simulationen von Röhren mit glatten, attraktiven Wänden ist die Tendenz zur Schichtbildung so groß, daß sich die Teilchen innerhalb einer solchen Schicht quasi zweidimensional anordnen. Zusammen mit einer lokalen Separation der Teilchensorten führt dies bei tiefen Temperaturen sogar zu einer Kristallisation der Schicht direkt an der Wand in einem regelmäßigen Dreiecksgitter. Zusätzlich reihen sich die Teilchen entlang der Röhrenachse auf. In diesen Simulationen waren wir also mit ähnlichen Problemen konfrontiert wie viele Experimente, nämlich dem komplizierten Zusammenspiel zwischen strukturellen Änderungen und denen in der Dynamik. Daher war eine Aussage bezüglich der Existenz eines Confinementeffekts allein in der Dynamik hier nicht zu beantworten.

Bei allen weiteren Simulationen wurde das System daher so gewählt, daß (nahezu) alle struk-

turellen Änderungen eliminiert werden, um sich so allein auf die Dynamik konzentrieren zu können. Dies geschieht durch geschickte Wahl der Wechselwirkungen innerhalb der Flüssigkeit und mit der Wand. Wie bereits oben erwähnt, stellen wir fest, daß die Eigenschaften der Flüssigkeit im wesentlichen von der Wechselwirkung mit der Wand bestimmt werden. Vor allem kommt es hierbei auf deren mikroskopische Beschaffenheit an, d.h. ob sie auf typischen Längenskalen der Flüssigkeit glatt oder rauh erscheint. Glatte Wände führen hierbei grundsätzlich zu einer Beschleunigung, rauhe Wände zu einer Verlangsamung der Dynamik von Teilchen direkt an der Wand. Dieser Effekt läßt sich vereinfacht durch die fehlende Reibung bei glatten Wänden erklären. Um auch die Dynamik von Teilchen in größerem Abstand zur Wand zu beschreiben, erweist sich das Bild von Teilchenkäfigen als geeignet. In einer dichten Flüssigkeit ist jedes Teilchen von einem Käfig von Nachbarpartikeln umgeben, und erst das Aufbrechen dieses Käfigs durch eine Bewegung von Käfigteilchen erlaubt es, aus dem Käfig auszubrechen und eine effektive Bewegung auszuführen. Bei glatten Wänden können Teilchen den Käfig durch Entlanggleiten an der Wand einfacher verlassen. Im Fall rauher Wände ist der Käfig an der wandzugewendeten Seite starr, ein Entkommen ist nur durch eine Bewegung ins Innere des Films (der Röhre) möglich. Aufgrund der starren Struktur der Wand handelt es sich bei solchen Bewegungen in der Regel um Hüpfprozesse. Ein Teilchen, welches in einem Potentialminimum der Wandwechselwirkung „sitzt“, verläßt diesen Platz, und dieser wird von einem anderen Flüssigkeitsteilchen aufgefüllt.

Die Vorstellung von Teilchenkäfigen verdeutlicht zudem die Kooperativität der Teilchenbewegung. Damit sich ein Käfigteilchen bewegen kann, muß auch sein eigener Käfig aufbrechen usw. Hierdurch ist nicht nur die Dynamik direkt an der Wand unterschiedlich, sondern die Änderungen propagieren ins Innere der Flüssigkeit.

Im Rahmen unserer Simulationen sind rauhe bzw. glatte Wände folgendermaßen realisiert. Rauhe Wände werden repräsentiert durch eine eingefrorene Konfiguration von Flüssigkeitsteilchen. Hierbei wählen wir eine äquilibrierte Konfiguration derselben Flüssigkeit bei einer Temperatur T_W . Hierdurch unterscheiden sich die Struktur der Wand und der Bulkflüssigkeit bei $T = T_W$ überhaupt nicht, für $T \neq T_W$ nur wenig voneinander. Dementsprechend finden wir in dünnen Röhren und Filmen die Struktur des Bulks wieder und können rein dynamische Effekte aufgrund der Unbeweglichkeit der Wandteilchen studieren. Verwendet man dagegen eine andere Struktur der Wand, so wird sich die Struktur ändern (z.B. Layering), bei einer regelmäßigen (Kristall-)Struktur der Wand können wir das Einfrieren der Flüssigkeit an der Oberfläche, verbunden mit einem Kristallwachstum erwarten.

Bei glatten Wänden wird die Wechselwirkung so gewählt, daß sie nur vom Abstand zur Wand abhängt. Um sie den Wechselwirkungen innerhalb der Flüssigkeit möglichst ähnlich zu gestalten, wählen wir ein Kontinuum aus Teilchen mit der gesamten LJ-Wechselwirkung (attraktiv) bzw. nur dem abstoßenden Term (repulsiv). Die starke Tendenz zum Layering (siehe oben) ist hierbei natürlich ein unerwünschter Nebeneffekt, den wir in zusätzlichen Simulationen aktiv unterdrücken. Hierzu addieren wir ein Vielteilchenpotential, durch das die Ausbildung von starken Dichteoszillationen energetisch „bestraft“ wird. In dem so modifizierten System zeigen sich dann nur noch kleine Oszillationen, und die Struktur entspricht mit Ausnahme der äußeren Schicht derjenigen im Bulk.

Mit unseren Simulationen decken wir eine Vielzahl an unterschiedlichen Systemen im Confinement ab. Wir beginnen mit der Untersuchung von dünnen Röhren mit glatten, attraktiven Wänden, bei denen die Dynamik von Dichteeffekten (starke Oszillationen) bestimmt wird.

Im zweiten Teil der Arbeit untersuchen wir den Einfluß der ein- und zweidimensionalen räumlichen Beschränkung in Filmen und Röhren mit unterschiedlicher Dicke bzw. Durchmesser mit rauhen, amorphen Wänden. Neben der Analyse der über das gesamte System gemittelten Dynamik, die natürlich stark von der Art des Confinements abhängt, betrachten wir bereits hier die Dynamik als Funktion des Abstands zur Wand, die in allen Systemen sehr ähnlich ist. Im letzten Kapitel geht es hauptsächlich um die Charakterisierung der Teilchendynamik in der Nähe von rauhen und glatten Wänden und die Identifizierung dynamischer Längenskalen. Im Fall rauher Wände haben wir die Simulationen im Vergleich zur Betrachtung von Filmen derart modifiziert, daß wir zum einen möglichst dicke Filme betrachten, zum anderen die „Temperatur“ T_W der Wand und diejenige der Flüssig immer identisch sind, wodurch eine leichtere Äquilibration des Systems ermöglicht wird.

In diesen detaillierten Untersuchungen konnten wir die lokale Dynamik in Filmen mit rauhen und glatten Wänden sehr gut charakterisieren. Der entscheidende Mechanismus ist hierbei die Propagation der veränderten Dynamik, die durch die Beschaffenheit der Oberfläche induziert wird, ins Zentrum des Films. Für ausreichend große Systeme zeigt sich im Zentrum natürlich Bulkverhalten. Der Übergang zur stark beschleunigten bzw. verlangsamten Dynamik an der Grenzfläche erfolgt kontinuierlich. Quantitativ kann man dies z.B. am Zerfall von Dichtefluktuationen festmachen. Hierzu haben wir in Abhängigkeit des Abstands zur Wand intermediäre Streufunktionen berechnet. Deren charakteristische Relaxationszeiten steigen mit Annäherung an rauhe Wände um viele Dekaden an, die Beschleunigung im Fall glatter Wände ist nicht ganz so stark ausgeprägt. Da wir die lokal aufgelösten Größen durch Identifikation des Teilchenabstands zur Wand bei $t = 0$ definieren, „besuchen“ solche Teilchen im Laufe der Zeit natürlich Bereiche mit unterschiedlicher charakteristischer Teilchenmobilität. Die Überlagerung von Relaxationsprozessen mit unterschiedlicher Relaxationszeit führt zu einer Aufweitung der Kurven. Da die Änderungen der Relaxationszeiten in Wandnähe immer größer werden, ist der Effekt dort stärker ausgeprägt. Daher ist eine Superposition der Kurven für verschiedene Abstände z zur Wand nicht möglich. Bei festgehaltenem Abstand z zur Wand lassen sich die Streufunktionen für verschiedene Temperaturen dagegen sehr wohl aufeinander skalieren.

Der zentrale Punkt bei der Beschreibung der Dynamik im Confinement in unseren Simulationen ist die Tatsache, daß sich die Ortsabhängigkeit der strukturellen Relaxation durch empirische Gesetze beschreiben läßt, aus denen sich dynamische Längenskalen für die Kooperativität der Bewegung ableiten lassen. Unabhängig von den verwendeten Fitfunktionen erhält man in jedem Fall eine charakteristische Länge ξ , auf der die Relaxationszeiten bei Entfernung von der Wand auf den Bulkwert abfallen. Während man bei hohen Temperaturen bereits in kleinem Abstand zur Wand Bulkverhalten vorfindet, propagiert die veränderte Dynamik bei niedrigen Temperaturen bis tief ins Innere des Films (bzw. der Röhre). Die Längenskalen $\xi(T)$ wachsen also mit sinkender Temperatur an. Auf diese Art und Weise abgelesene Längenskalen entsprechen genau der Vorstellung von Bereichen kooperativer Bewegung. So bezeichnet $\xi(T)$ im Fall rauher Wände gerade den Abstand, in dem ein Flüssigkeitsteilchen noch die Existenz eines unbeweglichen (Wand-)Teilchens spürt. Die Bewegung dieser beiden Teilchen ist demnach *kooperativ*.

Erfreulicherweise läßt sich Dynamik von Flüssigkeiten zwischen rauhen und glatten Wänden einheitlich (mit den gleichen empirischen) Ansätzen beschreiben. Im ersten Fall finden wir eine verlangsamte, im zweiten Fall eine beschleunigte Dynamik an der Grenzfläche, die ins Innere des Systems propagiert. Das Vorzeichen der Änderung der gesamten Dynamik des Films wird also von der Wechselwirkung mit der Wand (hier allein von der Rauigkeit der Oberfläche) bestimmt.

Läßt man eine Bewegung der Wandteilchen, z.B. in der Form eines Einsteinoszillators, zu, so verbleibt der Effekt einer Verlangsamung der Dynamik, der dann jedoch nicht mehr so stark ausgeprägt ist.

Die Größe der Bereiche kooperativer Bewegung sind im Fall glatter Wände etwas größer, die Temperaturabhängigkeit ist jedoch sehr ähnlich. Wir finden zwar bis zu recht tiefen Temperaturen ein stetiges Anwachsen der Längenskalen (um einen Faktor 5), jedoch keinerlei klare Hinweise auf eine Divergenz von $\xi(T)$, weder bei der kritischen Modenkopplungstemperatur noch bei der Kauzmannntemperatur. Eine Divergenz könnte genauso gut erst bei $T = 0$ erfolgen.

Alle bisher beschriebenen Effekten befassen sich mit der veränderten Dynamik einer Flüssigkeit in der Nähe von Grenzflächen (zu rauen bzw. glatten Wänden); die lokale Teilchendynamik hängt allein vom Abstand des Teilchens zur Wand, nicht jedoch von der Systemgröße ab. Zur Ausprägung von *Finite-Size-Effekten* kommt es, sobald die Systemgröße vergleichbar mit der Ausdehnung der CRR's ($\xi(T)$) ist, d.h. für Systeme mit sehr kleiner Ausdehnung oder bei sehr tiefen Temperaturen. Sobald das gesamte System von der veränderten Dynamik an der Oberfläche beeinflusst wird, kommt es zudem zu stark nichtlinearen Effekten. So ist z.B. in dünnen Filmen die Dynamik im Zentrum deutlich stärker verlangsamt als man dies durch die bloße Addition der Effekte von beiden Wänden erwarten würde.

Betrachtet man sich die über das gesamte System gemittelten Größen, so wird der Unterschied zur Dynamik im Bulk mit sinkender Systemgröße immer größer. Dies ist bereits bei Temperaturen der Fall, bei denen im Zentrum noch Bulkverhalten vorliegt. In diesem Fall spielt der Anteil „bulkartiger“ Teilchen am Gesamtvolumen die entscheidende Rolle für die Zeitskala der Relaxation des gesamten Systems. Da die Größe der Bereiche, die von der Wand beeinflusst werden, mit sinkender Temperatur ansteigen, werden die Unterschiede der gemittelten Kurve zum Bulk immer größer. Insbesondere kann man daher nicht die Existenz einer Zeit-Temperatur-Superposition erwarten. Daher sind charakteristische Relaxationszeiten für den Zerfall von Dichtefluktuationen in hohem Maße von ihrer expliziten Definition abhängig. Dennoch kann man sie natürlich als diejenige Zeit definieren, zu der die Korrelatoren auf $1/e$ ihres Startwerts abgefallen sind. Die Temperaturabhängigkeit dieser Relaxationszeiten zeigt dann, wie sich die Kurven für Filme und Röhren mit sinkender Temperatur immer weiter von der Bulkkurve abspalten. Im Fall rauher Wände erkennen wir so die Erhöhung der Glastemperatur und somit das Einfrieren der Flüssigkeit bei höherer Temperatur. Die Verschiebung wird bei Verkleinerung der Systemgröße stärker. Zudem zeigt ein zweidimensionales Confinement (Röhre) größere Veränderungen zum Bulk als in eindimensional eingeschränkten Systemen (Filme). Allerdings können hierbei nicht die bekannten Analysen im Rahmen der MCT herangezogen werden. Wir können jedoch eine Glastemperatur als diejenige definieren, bei der die Relaxationszeit einen gewissen Wert annimmt. Die Unterschiede zum Bulk und deren Temperaturabhängigkeit hängen zudem stark davon ab, welche dynamische Größen (z.B. Streufunktionen oder Diffusionskonstanten) man betrachtet.

Obwohl eine Analyse der gemittelten Kurven im Rahmen der MCT nicht möglich war, ist für die lokal aufgelöste Streufunktion die Faktorisierungseigenschaft erfüllt. Diese besagt, daß im β -Relaxationsregime alle dynamischen Korrelatoren nach dem gleichen Gesetz zerfallen. Obwohl die eine Theorie für Flüssigkeiten im Bulk ist und daher natürlich nicht direkt auf Systeme mit geometrischer Beschränkung angewendet werden kann, liefert dies zumindest einen Hinweis, daß man eventuell auch solche Systeme mit geeigneten Erweiterungen der MCT beschreiben könnte.

Aufgrund der starken Heterogenität in der Dynamik ergeben sich weitere grundsätzliche Probleme bei der Beschreibung der über das System gemittelten dynamischen Größen. Während Streufunktionen im Bulk gut durch ein KWW-Gesetz beschrieben werden können, zeigt die typische Kurvenform für einen Korrelator in Systemen mit rauen Wänden die Ausbildung eines Langzeitschwanzes. Diesen kann man durch einen weiteren Relaxationsprozeß beschreiben und man erhält so die Überlagerung zweier KWW-Funktion, deren Zeitskalen um etwa zwei Dekaden voneinander separiert sind. Dieses Verhalten ähnelt stark vielen experimentellen Daten für einfache Flüssigkeiten und Polymere im Confinement. Der zweite Peak wird hierbei in der Regel einer unbeweglichen Flüssigkeitsschicht an der Oberfläche zugeschrieben. In unserem Fall ist es offensichtlich, daß der Verlauf des Korrelators für das Gesamtsystem zwar auf zwei getrennt Prozesse hindeutet, die lokale Analyse jedoch zeigt, daß das Verhalten der Flüssigkeit vollkommen kontinuierlich ist. Die Mobilität der Teilchen wird von der Wand startend graduell größer, und es existiert keine ausgezeichnete Schicht unbeweglicher Teilchen an der Oberfläche.

Im Fall glatter Wände ist die Situation ein wenig anders. Obwohl die dynamischen Eigenschaften lokal sehr ähnlich sind wie bei rauen Wänden (kontinuierliche Verringerung statt Erhöhung der Relaxationszeiten, ähnliche Stretchingexponenten der lokal aufgelösten Streufunktion wie im Fall rauher Wände), zeigen die über alle Flüssigkeitsteilchen gemittelten Größen einen ganz anderen Verlauf. Da die am stärksten gestreckten Kurven diejenigen mit kurzen Relaxationszeiten sind, zeigt die gemittelte Kurve keine Ausbildung eines Langzeitschwanzes. Stattdessen ist eine Beschreibung der Relaxation mit einem KWW-Gesetz wie im Bulk möglich, wobei die Kurven etwas verbreitert sind, in Übereinstimmung mit dielektrischen Messungen an einfachen Flüssigkeiten in beschichteten Poren.

Zusammenfassend können wir Folgendes festhalten: Mit Hilfe unserer Simulation sind wir in der Lage, eine Reihe experimenteller Befunde zu erklären. Das Fehlen einer einheitlicher Beschreibung für den Einfluß einer geometrischen Beschränkung auf die Dynamik der Flüssigkeit ist im wesentlichen auf den starken Einfluß der Beschaffenheit der Wand und der veränderten Struktur der Flüssigkeit im Confinement zurückzuführen. Beide Faktoren sind im Experiment nur bedingt zu kontrollieren. In unseren Simulationen konnten wir strukturelle Änderungen eliminieren. Bei der Beschaffenheit der Wand ist die entscheidende Frage, ob aufgrund der Anwesenheit der Wand die Teilchendynamik an der Grenzfläche schneller oder langsamer als im Bulk wird. Aufgrund der Kooperativität der Bewegung pflanzt sich diese veränderte Dynamik ins Innere der Flüssigkeit fort und bestimmt deren Eigenschaften. Wir können keinerlei Hinweise auf die Existenz eines „reinen“ Confinementeffekts finden, der allein auf der Tatsache beruht, daß der Konfigurationsraum für die Teilchen kleiner ist. Stattdessen muß man die Ausdehnung von Bereichen kooperativer Bewegung immer im Zusammenhang mit der Beschaffenheit der Wand sehen. Ist diese rau, so wird die gesamte Dynamik einfrieren, sobald die Größe der CRR's und des Systems vergleichbar sind. Im Fall glatter Wände dagegen ist sie stark beschleunigt, da die Teilchen in Wandnähe beweglicher sind.

Nachdem all diese Untersuchungen nur an einem Modellsystem erfolgt sind, wäre es interessant, entsprechende Untersuchung an einem realistischen Modell anzustellen, um so die Simulationsergebnisse direkt mit experimentellen Ergebnissen vergleichen zu können. Hierbei könnten insbesondere die Einbeziehung rotatorischer Freiheitsgrade als auch die Einführung chemischer Bindungen zwischen Wand und Flüssigkeit einen interessanten Einfluß haben.

Nachdem die Bestimmung der Größe von Bereichen kooperativer Bewegung mit den verwendeten Methoden sehr vielversprechend war, wäre es natürlich interessant, diese Untersuchungen

auf deutlich tiefere Temperaturen auszudehnen, um insbesondere die Frage nach einer möglichen Divergenz der kooperativen Längenskalen beantworten zu können. Hierzu müßte man jedoch nicht nur erheblich längere Äquilibrationssauern in Kauf nehmen, sondern gleichzeitig auch deutlich größere Systeme betrachten, um die besprochenen Finite-Size-Effekte auszuschließen. Hierbei handelt es sich jedoch weniger um konzeptionelle Probleme als vielmehr um die Frage nach Computerleistung. In Anbetracht der momentanen Entwicklung auf diesem Sektor könnten solche Simulationen jedoch schon sehr bald möglich sein.

Literaturverzeichnis

- [1] D. TURNBULL UND M. H. COHEN, J. Chem. Phys. **29**, 1049 (1958).
- [2] J. H. GIBBS UND E. A. DIMARZIO, J. Chem. Phys. **28**, 373 (1958).
- [3] U. BENGTZELIUS, W. GÖTZE UND A. SJÖLANDER, J. Phys. C: Solid State Phys. **17**, 5915 (1984).
- [4] E. LEUTHEUSSER, Phys. Rev. A **29**, 2765 (1984).
- [5] W. GÖTZE, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A1 (1999).
- [6] M. OHRING, *The Material Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 1992).
- [7] H. RIEGER, in *Annual Review of Computational Physics* (Ed. D. Stauffer) (World Scientific, Singapore, 1995).
- [8] G. ADAMS UND J. H. GIBBS, J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).
- [9] E. JENCKEL, Z. Physik. Chem. **184**, 309 (1938).
- [10] E. R. WEEKS, J. R. CROCKER, A. C. LEVITT, A. SCHOFIELD UND D. A. WEITZ, Science **287**, 627 (2000).
- [11] W. K. KEGEL UND A. VAN BLAADEREN, Science **287**, 290 (2000).
- [12] C. DONATI, J. F. DOUGLAS, W. KOB, S. J. PLIMPTON, P. H. POOLE UND S. C. GLOTZER, Phys. Rev. Lett. **80**, 2338 (1998).
- [13] C. BENNEMANN, C. DONATI, J. BASCHNAGEL UND S. C. GLOTZER, Nature **399**, 246 (1999).
- [14] J. M. DRAKE, J. KLAFTER, R. KOPELMAN UND D. D. AWSCHALOM, *Dynamics in Small Confining Systems* (Mater. Res. Soc. Proc. 290, Pittsburg, PA, 1993).
- [15] J. M. DRAKE, J. KLAFTER, R. KOPELMAN UND S. M. TROIAN, *Dynamics in Small Confining Systems II* (Mater. Res. Soc. Proc. 366, Pittsburg, PA, 1995).
- [16] J. M. DRAKE, J. KLAFTER UND R. KOPELMAN, *Dynamics in Small Confining Systems III* (Mater. Res. Soc. Proc. 464, Pittsburg, PA, 1997).
- [17] J. M. DRAKE, G. S. GREY, J. KLAFTER UND R. KOPELMAN, *Dynamics in Small Confining Systems IV* (Mat. Res. Soc. Proc. 543, Warrendale, PA, 1998).

-
- [18] J. M. DRAKE, J. KLAFTER, P. LEVITZ, R. M. OVERNEY UND M. URBACH, *Dynamics in Small Confining Systems V* (Mat. Res. Soc. Proc. 651, Pittsburg, PA, 2001).
- [19] B. FRICK UND R. Z. H. BÜTTNER, Proceedings of *International Workshop on Dynamics in Confinement*, Grenoble, J. Phys. France IV **10**, Pr7 (2000).
- [20] F. KREMER, A. HUWE, M. ARNDT, P. BEHRENS UND W. SCHWIEGER, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A175 (1999).
- [21] C. L. JACKSON UND G. B. MCKENNA, J. Non-Cryst. Solids **131-133**, 221 (1991).
- [22] M. ARNDT, R. STANNARIUS, H. GROOTHUES, H. HEMPEL UND F. KREMER, Phys. Rev. Lett. **79**, 2077 (1997).
- [23] J. ZHANG, G. LIU UND J. JONAS, J. Phys. Chem. **96**, 3478 (1992).
- [24] E. HEMPEL, S. VIEWEG, A. HUWE, K. OTTO, C. SCHICK UND E. DONT, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 79 (2000).
- [25] J. L. KEDDIE, R. A. L. JONES UND R. A. CORY, Europhys. Lett. **27**, 59 (1994).
- [26] J. FORREST, K. DALNOKI-VERESS UND J. DUTCHER, Phys. Rev. E **56**, 5705 (1997).
- [27] E. K. LIN, R. KOLB, S. K. SATIJA UND W.-L. WU, Macromol. **32**, 3753 (1999).
- [28] W. E. WALLACE UND J. H. VAN ZANTEN, Phys. Rev. E **52**, R3329 (1995).
- [29] J. SCHÜLLER, Y. B. MEL'NICHENKO, R. RICHERT UND E. W. FISCHER, Phys. Rev. Lett. **73**, 2224 (1994).
- [30] P. PISSIS, D. DAOUKAKI-DIAMANTI, L. APEKIS UND C. CHRISTODOULIDES, J. Phys.: Condens. Matter **6**, L325 (1994).
- [31] M. ARNDT, R. STANNARIUS, W. GORBATSCHOW UND F. KREMER, Phys. Rev. E. **54**, 5377 (1996).
- [32] K. FUKAO UND Y. MIYAMOTO, Phys. Rev. E **61**, 1743 (2000).
- [33] C. STRECK, Y. B. MEL'NICHENKO, R. RICHERT, B. EWEN UND C.-K. LOONG, Phys. Rev. B **53**, 5341 (1995).
- [34] Y. B. MEL'NICHENKO, J. SCHÜLLER, R. RICHERT, B. EWEN UND C.-K. LOONG, Phys. Chem. Phys. **103**, 2016 (1995).
- [35] R. ZORN, D. RICHTER, L. HARTMANN, F. KREMER UND B. FRICK, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 83 (2000).
- [36] F. RITTIG, A. HUWE, G. FLEISCHER, J. KÄRGER UND F. KREMER, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 519 (1999).
- [37] W. D. DOZIER, J. M. DRAKE UND J. KLAFTER, Phys. Rev. Lett. **56**, 197 (1986).

- [38] X. ZHENG, B. B. SAUER, J. G. V. ALSTEN, S. A. SCHWARZ, M. H. RAFAILOVICH, J. SOKOLOV UND M. RUBINSTEIN, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 407 (1995).
- [39] G. B. MCKENNA, *J. Phys. France IV* **10**, Pr7, 53 (2000).
- [40] J. SCHÜLLER, R. RICHERT UND E. W. FISCHER, *Phys. Rev. B* **52**, 15232 (1995).
- [41] H. WENDT UND R. RICHERT, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, A199 (1999).
- [42] A. HUWE, M. ARNDT, F. KREMER, C. HAGGEMÜLLER UND P. BEHRENS, *J. Chem. Phys.* **107**, 9699 (1997).
- [43] J.-Y. PARK UND G. B. MCKENNA, *Phys. Rev. B* **61**, 6667 (2000).
- [44] G. BARUT, P. PISSIS, R. PELSTER UND G. NIMTZ, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3543 (1998).
- [45] G. B. DEMAGGIO, W. E. FRIEZE, D. W. GIDLEY, M. ZHU, H. A. HRISTOV UND A. F. YEE, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1524 (1997).
- [46] J. FORREST UND J. MATTSSON, *Phys. Rev. E* **61**, R53 (2000).
- [47] J. FORREST, C. SVANBERG, K. RÉVÉSZ, M. RODAHL, L. M. TORELL UND B. KASEMO, *Phys. Rev. E* **58**, R1226 (1998).
- [48] K. DALNOKI-VERESS, J. FORREST, C. MURRAY, C. GIGAULT UND J. DUTCHER, *Phys. Rev. E* **63**, (2001).
- [49] H. WENDT UND R. RICHERT, *J. Phys. France IV* **10**, Pr7, 67 (2000).
- [50] J. BASCHNAGEL UND K. BINDER, *J. Phys. France I* **6**, 1271 (1996).
- [51] T. FEHR UND H. LÖWEN, *Phys. Rev. E* **52**, 4016 (1995).
- [52] G. B. MCKENNA, *J. Phys. France IV* **10**, Pr7, 343 (2000).
- [53] W. GORBATSCHOW, M. ARNDT, R. STANNARIUS UND F. KREMER, *Europhys. Lett.* **35**, 719 (1996).
- [54] E. DONT, *Acta Polym.* **50**, 240 (1999).
- [55] K. L. NGAI, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, A119 (1999).
- [56] L. BOCQUET UND J.-L. BARRAT, *Europhys. Lett.* **31**, 455 (1995).
- [57] P. G. DE GENNES, *Europ. Phys. J. E* **E2**, 201 (2000).
- [58] J. A. TORRES, P. F. NEALEY UND J. J. DE PABLO, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3221 (2000).
- [59] J. BASCHNAGEL UND K. BINDER, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **543**, 157 (1999).
- [60] M. SCHMIDT UND H. LÖWEN, *Phys. Rev. E* **55**, 7228 (1997).
- [61] Z. NÉMETH UND H. LÖWEN, *Phys. Rev. E* **59**, 6824 (1999).

-
- [62] P. GALLO, M. ROVERE UND E. SPOHR, Phys. Rev. Lett. **85**, 4317 (2000).
- [63] J. DELHOMMELLE UND D. J. EVANS, J. Chem. Phys. **114**, 6229 (2001).
- [64] J. DELHOMMELLE UND D. J. EVANS, J. Chem. Phys. **114**, 6236 (2001).
- [65] A. YETHIRAJ, J. Chem. Phys. **101**, 2489 (1994).
- [66] I. A. BITSANIS UND C. PAN, J. Chem. Phys. **99**, 5520 (1993).
- [67] K. F. MANSFIELD, Macromol. **24**, 6283 (1991).
- [68] B. K. PETERSON, K. E. GUBBINS, G. S. HEFFELFINGER UND U. MARINI, J. Chem. Phys. **88**, 6487 (1988).
- [69] M. SCHOEN, D. J. DIESTLER UND J. H. CUSHAM, J. Chem. Phys. **87**, 5464 (1987).
- [70] M. SCHOEN, J. H. CUSHMAN, D. J. DIESTLER UND L. R. J. C, J. Chem. Phys. **88**, 1394 (1988).
- [71] D. J. DIESTLER, M. SCHOEN, A. W. HERTZNER UND J. H. CUSHAM, J. Chem. Phys. **95**, 5432 (1991).
- [72] M. SCHOEN, D. J. DIESTLER UND J. H. CUSHMAN, J. Chem. Phys. **100**, 7707 (1994).
- [73] D. J. DIESTLER UND M. SCHOEN, J. Chem. Phys. **104**, 6784 (1996).
- [74] B. BÖDDEKER UND H. TEICHLER, Phys. Rev. E **59**, 1948 (1999).
- [75] T. K. XIA, J. OUYANG, M. W. RIBARSKY UND U. LANDMANN, Phys. Rev. Lett. **69**, 13, 1967 (1992).
- [76] R. G. WINKLER, T. MATSUDA UND D. Y. YOON, J. Chem. Phys. **98**, 729 (1993).
- [77] J. BASCHNAGEL, C. MISCHLER UND K. BINDER, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 9 (2000).
- [78] R. YAMAMOTO UND K. KIM, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 15 (2000).
- [79] F. VARNIK, J. BASCHNAGEL UND K. BINDER, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 239 (2000).
- [80] F. VARNIK, *Molekulardynamik Simulationen zum Glasübergang in Makromolekularen Filmen* (Dissertation, Mainz, 2000).
- [81] F. VARNIK, J. BASCHNAGEL UND K. BINDER, submitted to Phys. Rev. E (2001).
- [82] M. ZHAO UND S. A. RICE, Phys. Rev. B **63**, 085409 (2001).
- [83] J. WONG UND C. A. ANGELL, *Glass: Structure by Spectroscopy* (Marcel Dekker, Basel, 1976).
- [84] H. VOGEL, Physik. Z. **22**, 645 (1921).
- [85] G. S. FULCHER, J. Am. Chem. Soc. **8**, 339, 789 (1925).

-
- [86] G. TAMMANN UND G. HESSE, Z. anorg. allg. Chem **156**, 245 (1926).
- [87] D.-A. MCQUARRIE, *Statistical Mechanics* (Harper Collins Publisher, New York, 1976).
- [88] W. PAUL UND J. BASCHNAGEL, *Stochastic Processes: From Physics to Finance* (Springer-Verlag, Berlin, 1999).
- [89] W. KOB UND H. C. ANDERSEN, Phys. Rev. E **51**, 4626 (1995).
- [90] J. P. BOON UND S. YIP, *Molekular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- [91] B. NIJBOER UND A. RAHMAN, Physica **32**, 415 (1966).
- [92] W. KOB, C. DONATI, S. J. PLIMPTON, P. H. POOLE UND S. C. GLOTZER, Phys. Rev. Lett. **79**, 2827 (1997).
- [93] A. RAHMAN, Phys. Rev. **136**, A405 (1964).
- [94] T. FRANOSCH, M. FUCHS, W. GÖTZE, M. R. MAYR UND A. P. SINGH, Phys. Rev. E **55**, 7153 (1997).
- [95] H. Z. CUMMINS, J. Phys.: Condens. Matter **11**, A95 (1999).
- [96] H. MORI, Theor. Phys. **33**, 423 (1965).
- [97] T. GLEIM UND W. KOB, Eur. Phys. J. B **13**, 83 (2000).
- [98] R. KOHLRAUSCH, Pogg. Ann. Phys. **91**, 179 (1854).
- [99] M. NAUROTH, W. KOB UND K. BINDER, Phys. Rev. E **55**, 657 (1997).
- [100] J. HORBACH UND W. KOB, Phys. Rev. B **60**, 3169 (1999).
- [101] W. KOB UND H. C. ANDERSEN, Phys. Rev. E **52**, 4134 (1995).
- [102] F. H. STILLINGER UND T. A. WEBER, Phys. Rev. A **28**, 2408 (1982).
- [103] J.-P. HANSEN UND I. R. McDONALD, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
- [104] R. D. LEONARDO, L. ANGELANI, G. PARISI UND G. RUOCCO, Phys. Rev. Lett. **84**, 6054 (2000).
- [105] K. KÖNIGSBERGER, *Analysis 2* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [106] M. P. ALLEN UND D. J. TILDESLEY, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publications, New York, 1996).
- [107] M. SCHMIDT UND H. LÖWEN, Phys. Rev. Lett. **76**, 4552 (1996).
- [108] R. ZANGI UND S. A. RICE, Phys. Rev. E **61**, 660 (2000).
- [109] P. SCHEIDLER, W. KOB UND K. BINDER, J. Phys. France IV **10**, Pr7, 33 (2000).

-
- [110] P. SCHEIDLER, W. KOB UND K. BINDER, *Europhys. Lett.* **52**, 277 (2000).
- [111] C. BENNEMANN, W. PAUL, J. BASCHNAGEL UND K. BINDER, *J. Phys.: Condens. Mat.* **11**, A47 (1999).
- [112] C. H. REINSCH, *Num. Math.* **10**, 177 (1967).
- [113] C. H. REINSCH, *Num. Math.* **16**, 451 (1971).
- [114] T. GLEIM, *Relaxationsverhalten einer unterkühlten Lennard-Jones-Flüssigkeit* (Dissertation, Mainz, 1999).
- [115] W. KOB, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R85 (1999).
- [116] J.-P. BOUCHAUD, L. CUGLIANDOLO, K. KURCHAN UND M. MÉZARD, *Physica A* **226**, 243 (1996).
- [117] G. PARISI, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3660 (1997).
- [118] W. KOB, J.-L. BARRAT, F. SCIORTINO UND P. TARTAGLIA, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 6385 (2000).
- [119] J.-P. BOUCHAUD, L. F. CUGLIANDOLO, J. KURCHAN UND M. MÉZARD, in *Spin Glasses and Random Fields* (Ed. A. P. Young) (World Scientific, Singapore, 1999).
- [120] R. RICHERT, *Phys. Rev. B* **54**, 15762 (1996).
- [121] D. P. LANDAU UND K. BINDER, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (University Press, Cambridge, 2000).
- [122] T. ODAGAKI UND Y. HIWATARI, *Phys. Rev. A* **43**, 1103 (1991).
- [123] M. FUCHS, W. GÖTZE UND M. R. MAYR, *Phys. Rev. E* **58**, 3384 (1998).
- [124] K. SCHMIDT-ROHR UND H. W. SPIESS, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- [125] C. OLIGSCHLEGER UND H. R. SCHOBER, *Phys. Rev. B* **59**, 811 (1999).
- [126] B. DOLIWA UND A. HEUER, *Phys. Rev. E* **61**, 6898 (2000).
- [127] H. SILLESCU, *J. Non-Christ. Solids* **243**, 81 (1999).
- [128] M. D. EDIGER, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [129] G. Parisi, *Private Mitteilung*, (2000).
- [130] P. G. DE GENNES, *Physica* **25**, 8125 (1959).
- [131] C. ALBA-SIMIONESCO, A. TOELLE, D. MORINEAU, B. FARAGO UND G. CODDENS, *cond-mat /0103599*, (2001).
- [132] J. HORBACH, *Molekulardynamiksimulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen* (Dissertation, Mainz, 1998).

-
- [133] M. FUCHS, Transport Theory and Stat. Physics **24**, 855 (1995).
- [134] C. DONATI, S. C. GLOTZER, P. H. POOLE, W. KOB UND S. J. PLIMPTON, Phys. Rev. E **60**, 3107 (1999).
- [135] W. KAUZMANN, Chem. Revs. **43**, 219 (1948).
- [136] F. SCIORTINO, W. KOB UND P. TARTAGLIA, Phys. Rev. Lett. **83**, 3214 (1999).
- [137] B. COLUZZI, G. PARISI UND P. VERROCCHIO, J. Chem. Phys. **112**, 2933 (2000).
- [138] R. RICHERT, Chem. Phys. Lett. **199**, 355 (1992).
- [139] D. DAOUKAKI, G. BARUT, R. PELSTER, G. NIMTZ, A. KYRITSIS UND P. PISSIS, Phys. Rev. B **58**, 5336 (1998).
- [140] S. HAVRILIAK UND S. NEGAMI, J. Pol. Sci. **14**, 99 (1966).
- [141] K. W. WAGNER, Arch. Elektrotech. **2**, 378 (1914).

