

Glasige Relaxation von Flüssigkeiten

Ein Paradigma der Dynamik kondensierter Materie

Wolfgang Götze

Während viele Flüssigkeiten bei Abkühlung oder Kompression zu einem kristallinen Festkörper erstarren, gehen die sog. Glasbildner in einen amorphen, festen Zustand, den Glaszustand über. Die in den vergangenen zwanzig Jahren entwickelte Modenkopplungstheorie erlaubt es, viele Aspekte der Dynamik glasbildender Systeme in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen zu beschreiben.

Unter der glasigen Dynamik von Flüssigkeiten versteht man Phänomene, die in kondensierter amorpher Materie auftreten für Zustände, bei denen sich die Bewegungen der stark wechselwirkenden Teilchen mit den Gesetzen der klassischen Mechanik beschreiben lassen. Kondensiert bedeutet, dass der effektive Durchmesser d der Teilchen etwa so groß wie der mittlere Abstand zwischen den Teilchen ist. Wären die nächsten Nachbarn eines Teilchens im Raum fixiert, so wäre es in einem Käfig lokalisiert und könnte sich nur über Strecken der Größe von etwa $d/10$ von einer Seite des Käfigs zur anderen bewegen. Die mittlere Dauer für diese Bewegung bestimmt die natürliche Zeitskala t_{mic} der Dynamik. Die in Flüssigkeiten beobachtete weiträumige Bewegung ist ein kooperativer Vorgang, bei dem sich jedes Teilchen als Bestandteil eines sich deformierenden Komplexes bewegt.

Kontrollierbare Aussagen über die genannten Systeme erfordern eine statistische Beschreibung. Dazu kann der bekannte Formalismus der Korrelationsfunktionen benutzt werden. Der Korrelator einer dynamischen Variablen A ist das kanonisch gemittelte Produkt aus der konjugierten Variablen zur Zeit t und dem Anfangswert: $\Phi_A(t) = \langle A(t)^* A \rangle$.

Variable zur Kennzeichnung der Struktur sind Produkte der Teilchendichten $\rho(\vec{r}) = \sum_{\kappa} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\kappa})$. Hier bezeichnen \vec{r}_{κ} , $\kappa = 1, \dots, N$, die Teilchenzentren. Es ist bequemer als äquivalente Größen die Dichtefluktuationen zu den Wellenvektoren \vec{q} , $\rho_{\vec{q}} = \sum_{\kappa} \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_{\kappa}]$, zu betrachten, die man durch Fourier-Transformation erhält. Die wichtigsten Größen zur Kennzeichnung der Struktur sind die Strukturfaktoren $S_q = \langle |\rho_{\vec{q}}|^2 \rangle / N$, die bei isotropen Systemen nur von der Wellenzahl $q = |\vec{q}|$ abhängen. Bei verdünnten Systemen gilt $S_q = 1$. Die Größe $S_q - 1$ beschreibt die durch die Wechselwirkung erzeugte Korrelation der Teilchenpaare. Das System heißt amorph, wenn S_q und ähnlich gebildete Größen aus Produkten mit mehr als zwei Dichtefluktuationen

hinreichend regulär von den Wellenvektoren abhängen.

Bei Veränderung der effektiven Wechselwirkung, die z. B. durch Änderung der Teilchenzahldichte ρ erreicht werden kann, ändert sich $S_q - 1$ in systemspezifischer Weise. Die Diskussion sei auf solche Fälle eingeschränkt, bei denen die Strukturfunktionen regulär von ρ oder von anderen Kontrollparametern abhängen. Dann kann sich das System in einen festen Zustand transformieren, d. h. es bildet sich ein Glas. Beispiele glasbildender Systeme sind Flüssigkeiten aus hinreichend komplizierten Molekülen, raffiniert gewählte Mischungen und polydisperse Kolloide harter Kugeln.

1854 hat R. Kohlrausch erstmals berichtet, dass in Gläsern Bewegungen mit rätselhafter Zeitabhängigkeit stattfinden. E. von Schweidler hat 1905 beobachtet, dass diese Bewegungen oft über große Zeitintervalle einem Potenzgesetz der Art $\Phi_A(t) - f \propto -t^b$, $0 < b < 1$, folgen. Viele Forscher haben sich vergeblich bemüht, diese Bewegungen zu erklären. Nicht einmal eine vollständige Beschreibung der komplexen Dynamik amorpher Systeme, die auch als glasige Dynamik bezeichnet wird, konnte etabliert werden. In den vergangenen 20 Jahren wurden mehrere neue Messmethoden eingeführt, die sehr informative Resultate für die glasige Dynamik von Flüssigkeiten liefern. Abb. 1 zeigt ein Ergebnis dieser Studien für das um 59 K unterkühlte Salol [1]. Das Messsignal $I_{\text{OKE}}(t)$ zeigt den Zeitverlauf der optischen Anisotropie, die unter Ausnutzung des optischen Kerr-Effekts erzeugt wurde. Die Funktion $I_{\text{OKE}}(t)$ ist proportional zur Antwortfunktion $\chi_A(t) = -\partial_t \Phi_A(t)$ des dielektrischen Quadrupolmoments A der Flüssigkeit.

KOMPAKT

- Die Bewegungsgleichungen der Modenkopplungstheorie formulieren Modelle für eine statistische Beschreibung einer Dynamik, deren Wesen im Wechselspiel von Nichtlinearitäten mit Retardierungseffekten liegt.
- Die asymptotischen Lösungen der Bewegungsgleichungen weisen Eigenschaften ähnlich zu denen auf, die man für die Entwicklung der komplexen Dynamik glasbildender Flüssigkeiten beobachtet.
- Die Einbettung der Gleichungen der Modenkopplungstheorie in die mikroskopische Theorie der Flüssigkeiten ermöglicht es, systemspezifische Eigenschaften der glasigen Relaxation durch die bekannten Struktureigenschaften zu erklären und auch quantitativ zu berechnen.

Prof. Dr. Wolfgang Götze, Physik-Department, Technische Universität München, 85747 Garching – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung der Max-Planck-Medaille 2006 auf der 70. DPG-Jahrestagung in München.

Abb. 1a zeigt die für ein Molekül charakteristische, auf der natürlichen Skala von $t_{mic} = 1$ ps stattfindende abklingende Oszillation von $\chi_A(t)$. Nicht offensichtlich ist, dass das Signal nicht bei 3–4 ps verschwindet, sondern dass ein Ausläufer auftritt. Die gepunktete Linie zeigt dessen Beschreibung durch eine einfache Relaxation $\Phi_1(t) = f_1 \exp[-t/\tau_1]$ mit $\tau_1 = 4$ ps. Abb. 1b zeigt die Daten auf einer um den Faktor 10 vergrößerten Zeitskala. Man erkennt, dass $I_{OKE}(t)$ nicht so abklingt, wie es $\Phi_1(t)$ beschreibt. Es tritt nämlich ein zweiter Ausläufer auf, der in der Figur durch $\Phi_2(t) = f_2 \exp[-t/\tau_2]$ mit $\tau_2 = 60$ ps beschrieben ist. Die beiden Relaxationszeiten τ_1 und τ_2 hängen stark, aber unterschiedlich von der Temperatur T ab. Nochmalige Vergrößerung der Zeitskala um den Faktor 10 zeigt die Existenz eines weiteren Ausläufers. Auf dieser Skala ist aber der erste Ausläufer nicht mehr erkennbar.

Es gibt keine Zeitskala, die die Diskussion von $I_{OKE}(t)$ auf linearer Achse erlauben würde. Diese für gläserne Systeme charakteristische Eigenschaft heißt Streckung der Dynamik. Es ist die Konvention, gestreckte Dynamik auf logarithmischer Achse darzustellen, wie in Abb. 1c demonstriert ist. Man benötigt die Summe von

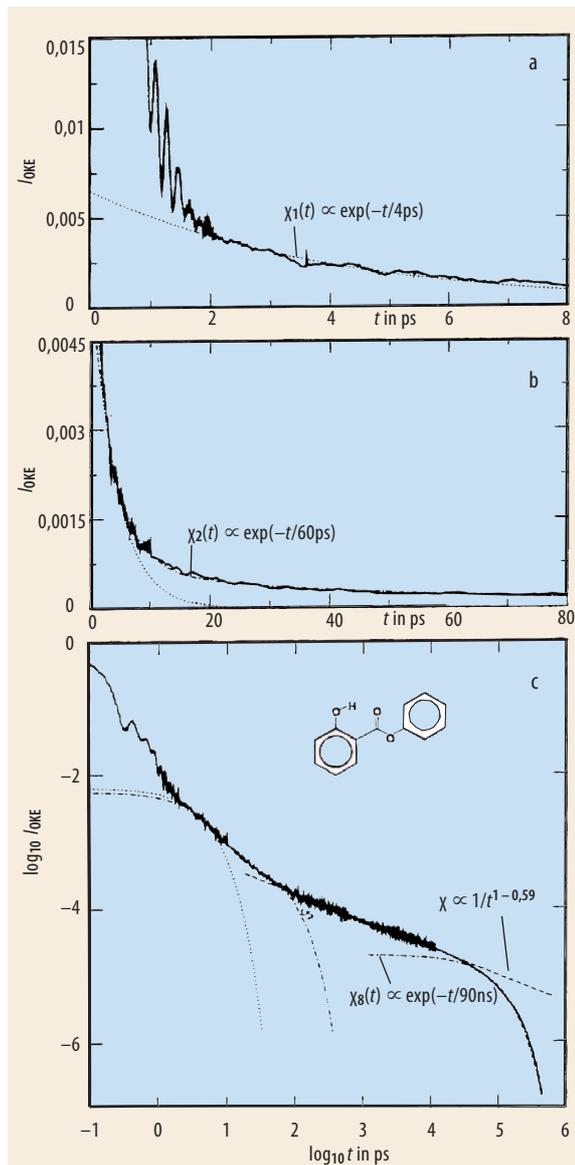


Abb. 1: In Salol bei $T = 257$ K gemessene Antwortfunktion (durchgezogen) bei verschiedenen Zeitskalen [1] sowie die Beschreibung durch eine einfache Relaxation $\chi_1(t)$ (gepunktet) bzw. einen weiteren Ausläufer $\chi_1(t) + \chi_2(t)$ (strich-punktierter). Die gerade gestrichelte Linie in c) zeigt ein von-Schweidler-Gesetz $\chi \propto 1/t^{1-b}$, die strich-punktierete Linie für $t > 1$ ns zeigt $\chi_8(t)$.

acht einfachen Relaxationen, um das gezeigte $I_{OKE}(t)$ zu beschreiben. Erst der letzte Ausläufer mit $\tau_8 = 90$ ns beschreibt das erwartete exponentielle Verschwinden der Korrelationen. In der doppelt logarithmischen Darstellung erscheint das von-Schweidler-Gesetz $\chi_A(t) \propto t^{b-1}$ als Gerade mit Anstieg $b-1$. Die Daten zeigen dieses Verhalten für $0,1 \text{ ns} < t < 20 \text{ ns}$ mit $b = 0,59 \pm 0,02$.

Das Problem ist die Erklärung der Streckung der Dynamik, speziell deren Evolution mit Änderung von Kontrollparametern wie Dichte ρ und Temperatur T .

Der formale Rahmen der Modenkopplungstheorie

1984 wurde eine Theorie der Entstehung einer gläsernen Dynamik vorgeschlagen [2], die jetzt als Modenkopplungstheorie (MCT) bezeichnet wird. Die formalisierte Grundversion der Theorie diskutiert Folgen von M reellen geraden Funktionen der Zeit t , $\Phi(t) = (\Phi_1(t), \dots, \Phi_M(t))$, die einschließlich ihrer ersten und zweiten Ableitung stetig sind und die die Anfangsbedingungen $\Phi_q(0)=1, \partial_t \Phi_q(0) = 0$ erfüllen. Für $t > 0$ gelten die Bewegungsgleichungen

$$[(\Omega_q^{-1} \partial_t)^2 + (\tau_q \partial_t) + 1] \Phi_q(t) + \int_0^t m_q(t-t') \partial_{t'} \Phi_q(t') dt' = 0, \tag{1}$$

$$m_q(t) = F_q[\Phi(t)], \tag{2}$$

$$F_q[f] = \sum_{1 \leq l \leq L} \sum_{k_1, \dots, k_l} V_{q, k_1, \dots, k_l}^{(l)} f_{k_1} \dots f_{k_l}. \tag{3}$$

Die positiven Frequenzen Ω_q und die nicht negativen Zeiten τ_q bestimmen die Kurzzeitasymptoten von $\Phi_q(t)$. Die zentralen Größen der Integrodifferentialgleichungen (1) sind die Retardierungskerne $m_q(t)$. Da diese Funktionen von $\Phi(t)$ sind, sind die Bewegungsgleichungen nicht linear. Die Nichtlinearitäten sind durch die Modenkopplungspolynome F_q spezifiziert. Die N Koeffizienten $V_{q, k_1, \dots, k_l}^{(l)}$ der Polynome sind die Kopplungskonstanten der Theorie. Sie dürfen nicht negativ sein. Sie werden zu einem Zustandsvektor $\vec{V} = (V^1, \dots, V^N)$ zusammengefasst.

Die hauptsächliche Absicht dieses Artikels besteht darin zu berichten, welche nichttrivialen Aussagen über die Gl. (1–3) bewiesen wurden. Zuerst sei betont, dass diese Gleichungen eindeutig eine für alle t erklärte Lösung $\Phi(t)$ bestimmen. Für jedes endliche Zeitintervall hängen die M Funktionen $\Phi_q(t)$ gleichmäßig stetig von den N Kopplungskonstanten ab. Die Lösungen sind positiv definite Funktionen; d. h. sie besitzen Spektral-darstellungen mit nicht negativen Spektren $\Phi_q''(\omega)$:

$$\Phi_q(t) = \int \exp[-i\omega t] \Phi_q''(\omega) d\omega / \pi. \tag{4}$$

Hier ist $\Phi_q''(\omega) d\omega$ als Abkürzung einer Stieltjes-Integration zu monoton wachsendem Maß $d\sigma_q(\omega)$ gemeint.

Gleichung (4) ist die vollständige und allgemeine Charakterisierung eines Korrelators. Also definieren die Gleichungen (1–3) ein Modell für die statistische Beschreibung einer Dynamik. Dabei sind die Komponenten von $\Phi(t)$ als normierte Korrelatoren von M dynamischen Variablen X_q aufzufassen: $\Phi_q(t) = \langle X_q(t) X_q \rangle / \langle X_q^2 \rangle$. Die Stetigkeitseigenschaft garan-

tiert, dass es keine Probleme der Feinabstimmung von Parametern beim Vergleich von Resultaten der MCT mit solchen von Experimenten gibt.

Es gehört zur Definition einer Flüssigkeit, dass die Langzeitwerte von Korrelatoren verschwinden. Deshalb werden Zustände \vec{V} , bei denen alle M Werte

$$\Phi_q(t \rightarrow \infty) = f_q \quad (5)$$

Null sind, als Flüssigkeit bezeichnet. S. F. Edwards und P. W. Anderson haben 1975 erkannt, dass ein Glas dadurch charakterisiert ist, dass es eine dynamische Variable A gibt, deren Korrelationen arretieren:

$\Phi_A(t \rightarrow \infty) = f_A \neq 0$. Deshalb werden Zustände \vec{V} mit nichttrivialer Folge $f = (f_1, \dots, f_M)$ als Glas bezeichnet. Die f_q heißen Formfaktoren des Glases.

Die Langzeitlimites f_q erfüllen die Ungleichungen $0 \leq f_q \leq 1$. Die Menge solcherart eingeschränkter Folgen f wird durch die Funktionen $T_q[f] = F_q[f]/\{1 + F_q[f]\}$ in sich abgebildet. Fixpunkte f^* der Abbildung $T[f]$ sind als Lösung der M impliziten Gleichungen für die M Komponenten f_q^* , $q = 1, \dots, M$, bestimmt:

$$f_q^* = T_q[f^*]. \quad (6)$$

Der Langzeitlimes $f = \Phi(t \rightarrow \infty)$ ist ein Fixpunkt: $f = T[f]$. Er ist durch eine Maximaleigenschaft eindeutig festgelegt. Es gilt nämlich für alle Fixpunkte f^* :

$$f_q \geq f_q^*, q = 1, \dots, M. \quad (7)$$

Eine Folge von $f^{(r)}$, $r = 0, 1, \dots$, sei definiert durch: $f^{(r+1)} = T[f^{(r)}]$ und $f^{(0)} = (1, \dots, 1)$. Dann gilt für alle q : $f_q^{(r+1)} \leq f_q^{(r)}$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} f_q^{(r)} = f_q$. Es ist also kein Problem, zu beliebigen \vec{V} die Folge f der Langzeitlimites der MCT-Korrelatoren zu bestimmen.

Zu einem nichttrivialen Zustand $\vec{V}^{(1)}$ ist durch $\vec{V}^{\xi} = \xi \vec{V}^{(1)}$, $0 < \xi$, eine Evolution von Zuständen mit steigendem Kontrollparameter ξ von solchen mit schwacher zu solchen mit starker Kopplung beschrieben. Man zeigt, dass es einen positiven kritischen Wert ξ^c gibt, sodass für alle q gilt

$$f_q = 0, \xi < \xi^c. \quad (8)$$

Für $\xi \geq \xi^c$ gibt es ein q_0 , sodass $f_{q_0} > 0$. Jedes MCT-Modell beschreibt also Übergänge von einer Flüssigkeit zu einem Glas. Im generischen Fall gilt für den durch einen wachsenden Kontrollparameter ξ erzeugten Glasübergang:

$$f - f^c \propto h \sqrt{\sigma} + 0(\sigma), \xi \geq \xi^c. \quad (9)$$

Die positiven Zahlen f_q^c und h_q heißen kritische Formfaktoren bzw. kritische Amplituden; und $\sigma = C(\xi - \xi^c)/\xi^c$, $C > 0$, bezeichnet den Separationsparameter.

Die Fixpunktgleichungen hängen analytisch von den N Kopplungskonstanten und den M Komponenten von f^* ab. Der Fixpunkt f besitzt bei $\vec{V}^c = \xi^c \vec{V}^{(1)}$ eine Singularität. Bekanntlich nennt man Singularitäten regulärer Gleichungen Bifurkationen. Ein subtiles Theorem lautet: alle Singularitäten \vec{V}^c für die Formfaktoren generischer MCT-Modelle sind äquivalent zu den Bifurkationen der l -fachen Nullstellen reeller Polynome vom Grade l , $l = 2, 3, \dots$. Solche Bifurkationen werden

auch A_1 -Singularitäten genannt. Der durch die Gleichungen (8, 9) beschriebene Übergang ist eine A_2 -Bifurkation für die MCT.

Potenzgesetze für die glasige Dynamik

Am generischen Übergangspunkt \vec{V}^c ist das Langzeitverhalten der Korrelatoren beschrieben durch:

$$\Phi_q^c(t) = f_q^c + h_q (t_0/t)^a + h_q' (t_0/t)^{2a}. \quad (10)$$

Beiträge, die für die divergierenden Zeiten gegenüber $1/t^{2a}$ vernachlässigt werden können, sind hier nicht notiert. Außer der Zeitskala t_0 sind alle Größen in dieser Formel durch die Modenkopplungspolynome an der A_2 -Singularität bestimmt. Speziell gibt es ein elementares, aber aufwändiges Rezept, aus den kritischen Kopplungskonstanten V^{1c}, \dots, V^{Nc} den sog. Exponentenparameter λ , $1/2 \leq \lambda \leq 1$ zu berechnen. Der Wert $\lambda = 1$ charakterisiert das Vorliegen einer Singularität höherer Ordnung A_l mit $l \geq 3$. Für $\lambda < 1$ ist der kritische Exponent a , $0,4 > a > 0$, bestimmt als Lösung der Gleichung $\Gamma(1-a)^2/\Gamma(1-2a) = \lambda$. Der kritische Formfaktor f_q^c hat die Bedeutung eines Plateaus, auf den der kritische Korrelator $\Phi_q^c(t)$ in gestreckter Weise abfällt.

Im Grenzwert großer (t/t_0) können die Korrelatoren in der Form

$$\Phi_q(t) = \bar{\Phi}_q(t/t_0). \quad (11)$$

dargestellt werden. Hier sind die Funktionen $\bar{\Phi}_q(\bar{t})$ durch die N Kopplungskonstanten bestimmt. Die komplizierte durch Ω_q, τ_q und \vec{V} bestimmte transiente Dynamik geht in das Langzeitverhalten nur in Form der allen Korrelatoren gemeinsamen Zeitskala t_0 ein. Der durch Gleichung (11) implizit definierte Bereich der Zeiten und der Kopplungskonstanten ($\vec{V}^- - \vec{V}^c$) ist der Bereich einer glasigen Dynamik des betrachteten MCT-Modelles. Dort sind die Funktionen $\bar{\Phi}_q(\bar{t})$ vollständig monoton, d.h. sie lassen sich als Superpositionen von einfachen Relaxationsprozessen $\rho_q(\gamma) \exp[-\gamma \bar{t}]$, $\rho_q(\gamma) \geq 0$, darstellen:

$$\bar{\Phi}_q(\bar{t}) = \int_0^\infty \exp[-\gamma \bar{t}] \rho_q(\gamma) d\gamma. \quad (12)$$

Hier ist $\rho_q(\gamma) d\gamma$ wieder als Abkürzung einer Stieltjes-Integration mit steigender Belegung gemeint.

Für Flüssigkeitszustände \vec{V} dicht bei \vec{V}^c gibt es ein \bar{t}_q , bei der die monoton fallende Funktion $\bar{\Phi}_q(\bar{t})$ das Plateau kreuzt, $\bar{\Phi}_q(\bar{t}_q) = f_q^c$, bevor sie dann unterhalb des Plateaus gegen 0 relaxiert. Im Grenzfall $\sigma \rightarrow 0$ ist diese Zeit unabhängig von q und sie divergiert nach einem Potenzgesetz: $\bar{t}_q = c_\lambda t_\sigma$,

$$t_\sigma = t_0/|\sigma|^\delta, \delta = (1/2a). \quad (13)$$

Die Konstanten c_λ sind durch λ bestimmt und tabelliert. Für kleine negative Separationsparameter σ kreuzt also jeder Korrelator $\Phi_q(t)$ sein Plateau f_q^c zur selben Zeit $c_\lambda t_\sigma$.

Für Flüssigkeitszustände dicht am Arrestpunkt \vec{V}^c wird auch die Relaxation unter das Plateau durch eine allen Korrelatoren gemeinsame Zeitskala τ_σ charakteri-

siert, die für verschwindende σ divergiert. Misst man die Zeiten in Einheiten von τ_σ , $t = \tilde{t} \tau_\sigma$, so gilt für $\Phi_q(t) < f_q^c$:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \Phi_q(\tilde{t} \tau_\sigma) = \tilde{\Phi}_q(\tilde{t}). \quad (14)$$

Hier ist $\tilde{\Phi}_q(\tilde{t})$ eine Funktion, die aus einem System von Integralgleichungen berechnet werden kann, das allein durch die N Kopplungskonstanten an der Bifurkation definiert ist. Für kleine negative σ gelten also die Skalengesetze

$$\Phi_q(t) = \tilde{\Phi}_q(\tilde{t}), \quad \tilde{t} = t/\tau_\sigma. \quad (15)$$

Die starke Abhängigkeit der $\Phi_q(t)$ von den Kopplungskonstanten wird vollständig durch die der Zeitskala τ_σ gegeben. Stellt man die Korrelatoren unterhalb des Plateaus als Funktion von \tilde{t} dar, so fallen sie für verschiedenen σ zusammen. Stellt man sie als Funktion von $\log t$ dar, so können die Kurven zu verschiedenen σ durch Verschiebung um $\log t_\sigma$ in Richtung der Abszisse zur Deckung gebracht werden. Deshalb heißt das Gesetz (15) Superpositionsprinzip.

Auch die einfachste Bifurkation der Gleichgewichtskordinaten eines konventionellen dynamischen Systems ist eine A_2 -Singularität mit Plateauausbildung. Ein Gesetz analog zum Superpositionsprinzip wäre für diesen Fall absurd. Die Formel (15) formuliert eine Aussage, die für Korrelatoren, nicht aber für Phasenraumkoordinaten einen Sinn hat.

Für kleine reskalierte Zeiten \tilde{t} gilt:

$$\tilde{\Phi}_q(\tilde{t}) = f_q^c - h_q \tilde{t}^b + h_q'' \tilde{t}^b. \quad (16)$$

Hier wurden Beiträge weggelassen, die für $\tilde{t} \rightarrow 0$ wie \tilde{t}^{3b} verschwinden. Die Amplitude h_q'' unterscheidet sich von h_q' in Gleichung (10) nur um eine q -unabhängige Zahl. Der Exponent b , $1 \geq b > 0$, ist durch λ als Lösung der Gleichung $\lambda = \Gamma(1+b)^2/\Gamma(1+2b)$ gegeben. Diese Formel beschreibt den gesteckten Abfall der Flüssigkeitskorrelationen unter das Plateau. Gleichungen (1–3) implizieren also das von Schweidler-Gesetz als Doppellimes,

$$\lim_{\tilde{t} \rightarrow 0} \lim_{\sigma \rightarrow 0} [\Phi_q(\tilde{t} \tau_\sigma) - f_q^c]/\tilde{t}^b = -h_q, \quad (17)$$

wobei die Reihenfolge der Grenzwerte nicht vertauscht werden darf.

Bei Annäherung an den Arrestpunkt divergiert die Zeitskala der Langzeitrelaxation nach einem Potenzgesetz:

$$\tau_\sigma = t_0 c'_\lambda / |\sigma|^\gamma, \quad \gamma = (1/2a) + (1/2b). \quad (18)$$

Die Skala enthält eine willkürlichen Faktor c'_λ . Die Konvention $c'_\lambda = 1/B^{1/b}$ mit einem durch λ bestimmten B ist durch die folgende Gleichung (26) motiviert.

Die komplexe Abhängigkeit der glasigen MCT-Dynamik von den Kontrollparametern ist verursacht durch das Wechselspiel zweier divergierender Zeitskalen. Die Zeitskala t_σ für die Relaxation auf das Plateau wird groß relativ zur natürlichen Zeitskala t_0 der Dynamik. Dasselbe gilt für die Skala τ_σ der Langzeitrelaxation. Aber die letzte Skala wird auch beliebig groß relativ zur beliebig großen ersten Skala. Für $\sigma \rightarrow 0$ gilt:

$$t_\sigma/t_0 \rightarrow \infty, \quad \tau_\sigma/t_0 \rightarrow \infty, \quad \tau_\sigma/t_\sigma \rightarrow \infty. \quad (19)$$

Zusammenfassend sei betont, dass alle oben eingeführten Exponenten a , b , δ und γ für die Beschreibung aller Korrelatoren eines Glasübergangs dieselben sind. Sie lassen sich als monotone Funktionen des Exponentenparameters λ darstellen. Die Exponenten sind aber nicht universell; verschiedene Modelle und verschiedene Übergangspunkte \tilde{V}^* eines gegebenen Modells können sich im Zahlenwert für λ unterscheiden.

Das A_2 -Bifurkationsszenario der MCT beschreibt also eine durch Potenzgesetze erzeugte gestreckte Dynamik, die um Plateaus organisiert ist. Ein ad-hoc-Modell für den Versuch einer Datenbeschreibung muss mindestens zwei Bedingungen erfüllen. Erstens muss das Plateau wiedergegeben und zweitens muss der Exponentenparameter λ reproduziert werden. Modelle für $M=1$ definieren die einfachste Klasse von Beispielen. Der einzige Korrelator des Modells sei mit $\Phi(t) = \Phi_1(t)$ bezeichnet. Seine Bewegungsgleichung (1) lautet:

$$\partial_t^2 \varphi(t) + \nu \partial_t \Phi(t) + \Omega^2 \left[\Phi(t) + \int_0^t m(t-t') \partial_{t'} \Phi(t') dt' \right] = 0. \quad (20)$$

Das einfachste Modenkopplungspolynom, welches alle möglichen Werte von λ reproduzieren kann, ist durch zwei Kopplungskonstanten $\nu_1 \geq 0$ und $\nu_2 \geq 0$ spezifiziert:

$$m(t) = \nu_1 \Phi(t) + \nu_2 \Phi(t)^2. \quad (21)$$

Gl. (6) für den Fixpunkt lautet für $f^* = (\nu_1 f^* + \nu_2 f^{*2}) (1-f^*)$. Sie bestimmt mittels Bedingung (7) das Bifurkationsdiagramm im ersten Quadranten der ν_1 - ν_2 -Zustandsebene. Die generischen Glasübergänge liegen auf einem Parabelbogen, der für $\lambda = 1/2$ bei $\nu_1^c = 0$, $\nu_2^c = 4$ beginnt und für $\lambda = 1$ bei $\nu_1^c = \nu_2^c = 1$ in einer entarteten A_3 -Singularität endet. Der in **Abb. 1** identifizierte von Schweidler-Exponent $b=0,59$ erfordert die Wahl $\lambda = 0,73$. Damit ist der Übergangspunkt für das Modell fixiert zu $\nu_1^c = 0,86$, $\nu_2^c = 1,88$. Es gilt für den kritischen Formfaktor $f^c = 1-\lambda$. Das Modell ist also zu einfach, um das Plateau f^c unabhängig von λ wählen zu können.

Das erklärte $M=1$ -Modell kann zu einem $M=2$ -Modell erweitert werden. Der Korrelator $\Phi_2(t)$ wird mit $\Phi_A(t)$ bezeichnet, da er zur Beschreibung des Korrelators einer dynamischen Variablen A benutzt werden soll. Seine Bewegungsgleichung lautet:

$$\partial_t \Phi_A(t) + \nu_A \partial_t \Phi_A(t) + \Omega_A^2 \left[\Phi_A(t) + \int_0^t m_A(t-t') \partial_{t'} \Phi_A(t') dt' \right] = 0. \quad (22)$$

Das einfachste Kopplungspolynom ist durch einen einzigen Koeffizienten $\nu_A > 0$ quantifiziert:

$$m_A(t) = \nu_A \Phi(t) \Phi_A(t). \quad (23)$$

Weder der Exponentenparameter λ noch die Zeitskala t_0 noch der Separationsparameter σ hängen von ν_A ab, da Gl. (20) nicht zu $\Phi_A(t)$ koppelt. Das Plateau des zweiten Korrelators lautet $f_A^c = 1 - [1/\nu_A f^c]$; es kann durch die geeignete Wahl von ν_A jeden zulässigen Wert annehmen.

Abb. 2 reproduziert als volle Linien die von Hinze et al. [1] gemessene Evolution der glasigen Dynamik des Salol bei Abkühlung um 93 K. Die Messkurven sind

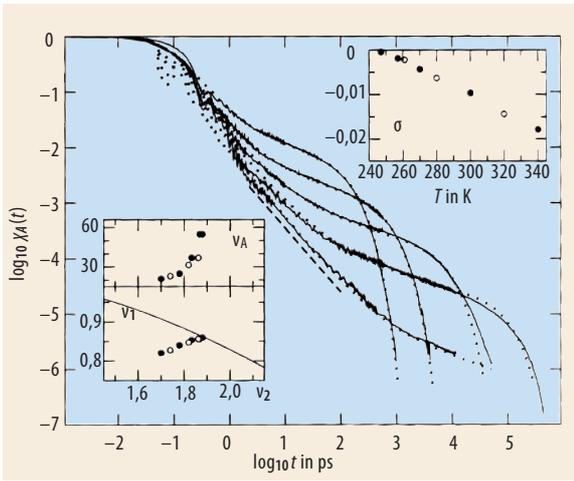


Abb. 2: In Salol bei $T/K = 247, 257, 270, 300$ und 340 (von unten nach oben) gemessene und bei $t = 0,01$ ps auf 1 normierte Antwortfunktionen (durchgezogen) [1] sowie $N\chi_A(t)$ mit angepassten Normierungen N und Antwortfunktionen $\chi_A(t) = -\partial_t \Phi_A(t)$, die aus Gl. (20–23) berechnet wurden (gepunktet). Die gefüllten Kreise in den Einsätzen zeigen die gewählten Kopplungskonstanten ν_1, ν_2 und ν_A und die daraus folgenden Separationsparameter σ [3].

willkürlich für $t = 0,01$ ps auf 1 normiert. Die Daten für $T = 257$ K sind in **Abb. 1** diskutiert. Die gepunkteten Linien sind die Funktionen $N\chi_A(t)$ mit angepassten Normierungskoeffizienten N . Die Antwortfunktionen $\chi_A(t)$ wurden für das durch die Gleichungen (20–23) definierte Modell berechnet, wobei die vier Frequenzen zur Beschreibung der Kurzzeiddynamik T -unabhängig gewählt wurden: $\Omega = 2\Omega_A = 10\nu_A = 7,9$ THz, $\nu = 0$ [3]. Die drei Kopplungskonstanten ν_1, ν_2 und ν_A sowie der daraus folgende Separationsparameter σ steigen mit fallender Temperatur, wie in den Einsätzen der Figur gezeigt ist. Offensichtlich kann das Modell die gemessene glasige Relaxation von Salol für $t \geq 2$ ps beschreiben.

Asymptotische Korrelatoren am Glasübergang

Im Grenzfall eines verschwindenden Separationsparameters σ bilden sich die Plateaus immer besser aus. Deshalb kann man die MCT-Gleichungen asymptotisch für kleine Plateauabweichungen $\Delta_q(t) = \Phi_q(t) - f_q^c$ lösen. Dabei ist der Gültigkeitsbereich für die Parameterdifferenzen $(\vec{V} - \vec{V}^c)$ und für die Zeit t implizit durch die Bedingungen $|\Delta_q(t)| \ll 1$ definiert. In führender Approximation ergibt sich das Faktorisierungstheorem

$$\Phi_q(t) - f_q^c = h_q G(t). \quad (24)$$

Die kritischen Amplituden h_q charakterisieren den spezifischen Korrelator. Die Abhängigkeit des $\Phi(t)$ von der Zeit und vom Zustand ist durch die allen Korrelatoren gemeinsame Funktion $G(t)$ gegeben. Diese erfüllt ein Skalengesetz

$$G(t) = \sqrt{|\sigma|} g_{\pm}(t/t_{\sigma}), \quad \sigma \gtrless 0. \quad (25)$$

Die empfindliche Abhängigkeit des $G(t)$ vom Zustand \vec{V} ist durch die Korrelationskala $\sqrt{|\sigma|}$ und durch die in Gleichung (13) erklärte Zeitskala t_{σ} bestimmt. Die

Formfunktionen $g_{\pm}(\hat{t})$ sind vollständig durch den Exponentenparameter λ festgelegt; sie sind tabelliert. Der relative Fehler für die Formeln (24, 25) für festes $\hat{t} = t/t_{\sigma}$ ist von der Ordnung $\sqrt{|\sigma|}$; und daher ist der Gültigkeitsbereich oft zu klein für eine quantitative Beschreibung von Ergebnissen, wie z. B. diejenigen in **Abb. 2**.

Es gilt $g_{\pm}(\hat{t} \ll 1) = 1/\hat{t}^a$, sodass die Gl. (24, 25) den führenden Beitrag des kritischen Gesetzes (10) reproduzieren. Es gilt $g_{\pm}(\hat{t} \gg 1) = 1/(1-\lambda)^{1/2}$, wodurch die führende Näherung für den Formfaktor in Gleichung (9) reproduziert und der Proportionalitätsfaktor präzisiert wird. Schließlich gilt das von Schweidler-Gesetz: $g_{-}(\hat{t} \gg 1) = -B\hat{t}^b$, wobei das positive B durch λ bestimmt und tabelliert ist. Während Gl. (17) dieses Gesetz als Kurzzeitlimit auf der Zeitskala τ_{σ} kennzeichnet, ergibt es sich hier als Langzeitlimit auf der Zeitskala t_{σ} :

$$\lim_{\hat{t} \rightarrow \infty} \lim_{\sigma \rightarrow 0} [\Phi_q(\hat{t} t_{\sigma}) - f_q^c] / [\sqrt{|\sigma|} \hat{t}^b] = -Bh_q. \quad (26)$$

Der durch $g_{-}(\hat{t})$ beschriebene Übergang von kritischer Relaxation zu von Schweidler-Relaxation impliziert, dass g_{-} als Funktion von $x = \ln \hat{t}$ einen Wendepunkt mit Übergang von positiver zu negativer zweiter Ableitung besitzt. Das Plateau f_q^c manifestiert sich bei der Darstellung von $\Phi_q(t)$ als Funktion von $\log t$ als Wendepunkt zu einer Zeit $t_i = c_1 t_{\sigma}$ mit dem Wert $\Phi_q(t_i) = f_q^c + h_q g_i$, $g_i = c_2 \sqrt{|\sigma|} > 0$, wobei c_1 und c_2 durch λ bestimmt sind.

Das Verlustspektrum $\chi_q''(\omega) = \omega \Phi_q''(\omega)$, das dem $1/t^a$ - bzw. dem $-t^b$ -Gesetz entspricht, variiert als Funktion der Frequenz ω proportional zu ω^a bzw. zu $1/\omega^b$. Für die Flüssigkeit beschreiben die Gl. (24, 25) ein Spektralminimum an einer Frequenz ω_{\min} , welches durch ein Skalengesetz beschrieben wird.

$$\chi_q''(\omega) = h_q \sqrt{|\sigma|} \hat{\chi}(\omega t_{\sigma}). \quad (27)$$

Die Formfunktion $\hat{\chi}(\hat{\omega})$, speziell deren Minimumlage $\hat{\omega}_{\min}$ und Minimumintensität $\hat{\chi}_{\min}$ sind durch λ bestimmt und tabelliert. In der doppelt-logarithmischen Darstellung der Spektren erscheinen die beiden Potenzgesetze als Geraden mit Anstieg a bzw. $-b$. Das Skalengesetz bedeutet, dass sich bei Verkleinerung von $|\sigma|$ das Minimum ohne Formänderung zu tieferen Frequenzen und kleineren Intensitäten verschiebt. Eine normale Dynamik würde für $\omega t_{\text{mic}} \ll 1$ ein durch weißes Rauschen erzeugtes lineares Verlustspektrum zeigen, $\chi_q''(\omega) \propto \omega$. Die glasige Dynamik manifestiert sich darin, dass $\chi_q''(\omega)$ im Vergleich zum Normalspektrum stark erhöht ist; und das gilt sogar für das Minimum.

Die Relaxation von $\Phi_q(t)$ unter das Plateau führt zu einem Verlustmaximum bei einer Frequenz ω_{\max} . Das Superpositionsprinzip (15) besagt, dass sich bei Verkleinerung von $|\sigma|$ das Maximum ohne Änderung der Höhe und der Form zu kleineren Frequenzen verschiebt, $\omega_{\max} \propto 1/\tau_{\sigma}$. Die Niederfrequenzflanke zeigt reguläre Variation, $\chi_q''(\omega) \propto \omega$, und die Hochfrequenzflanke zeigt das von Schweidler-Gesetz, $\chi_q''(\omega) \propto 1/\omega^b$. Die Cole-Davison-Suszeptibilität $\chi_{\text{CD}}(\omega) = C/[1-i\omega\tau_{\sigma}']^b$, $\tau_{\sigma}' \propto \tau_{\sigma}$ führt oft zu einer brauchbaren ad-hoc-Interpolationsformel für das Spektrum.

Abb. 3 zeigt Verlustspektren von Toluol, die von Wiedersich et al. [4] mittels depolarisierter Lichtstreuung

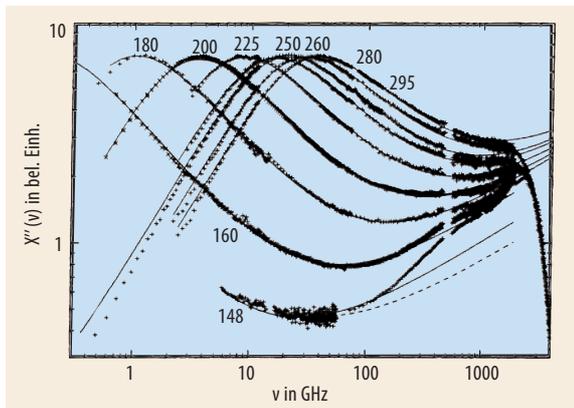


Abb. 3: Für Toluol gemessene Verlustspektren in doppelt logarithmischer Auftragung (Symbole). Die vollen Linien sind zusammengesetzt aus einer Beschreibung der Maxima durch ein Cole-Davidson-Spektrum mit einem von-Schweidler-Exponenten $b = 0,66$ und der Beschreibung der Minima durch das Skalengesetz der Gleichung (27) [4].

gemessen wurden. Man erkennt die Gültigkeit des Superpositionsprinzips für die Maxima. Deren Hochfrequenzflanken suggerieren $b = 0,66$. Dazu gehört $\lambda = 0,69$, was zu den Exponenten $a = 0,33$, $\delta = 1,5$ und $\gamma = 2,3$ führt. Die Bestimmung der dünnen Linien durch die Autoren ist äquivalent zu dem folgenden Verfahren. Die Skalenfunktion $\hat{\chi}(\omega)$ wird durch Verschiebung zur Beschreibung des Minimums bei der Frequenz ω_{\min} und deren Intensität χ_{\min} benutzt. Durch Wahl eines T -unabhängigen C und eines τ'_σ , wird $\chi''_{CD}(\omega)$ zur Beschreibung des Maximums benutzt. Die Zusatzbedingung ist, dass die Beschreibung der Hochfrequenzflanke des Maximums mit der für die Niederfrequenzflanke des Minimums zusammenfällt. Damit sind alle Spektren für Temperaturabsenkungen um bis zu 135 K und Frequenzen unterhalb 0,3 THz beschrieben. Die Größen χ''_{\min} , $\omega_{\min}^{1/\delta}$ und $(1/\tau'_\sigma)^{1/\gamma}$ variieren proportional zu $(T - T_c)$ mit einem gemeinsamen T_c [4]. Die von der MCT geforderten Potenzgesetze für die Skalen sind also mit den Daten kompatibel. Die Abbildung demonstriert, dass die für Toluol gemessene Evolution der glasigen Dynamik für $T \geq 160$ K durch die führenden asymptotischen Gesetze der MCT-Bifurkation qualitativ erklärt werden kann.

Relaxation an einer Singularität höherer Ordnung

Die einfachste generische Singularität höherer Ordnung \vec{V}^* , die einen Übergang von der Flüssigkeit zum Glas beschreibt, ist eine A_4 -Bifurkation. Sie ist durch positive Formfaktoren f_q^* und positive kritische Amplituden h_q charakterisiert. Für Glaszustände \vec{V} nahe \vec{V}^* lauten die arretierten Korrelationen in führender Näherung in der kleinen Variablen u : $f_q = f_q^* + h_q u$. Hier ist u die größte Nullstelle eines kanonischen Polynoms 4. Ordnung, $P(x) = x^4 + \sigma_3 x^2 + \sigma_2 x - \sigma_1$. Die Separationsparameter σ_1 , σ_2 und σ_3 sind stetige und stetig differenzierbare Funktionen der Kopplungskonstanten \vec{V} , die bei \vec{V}^* verschwinden. Die Fläche der Bifurkationspunkte im Raum der Punkte $(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ ist durch

kritische Werte u^c spezifiziert, die dem Gleichungspaar $P(u^c) = 0$ und $P'(u^c) = 0$ genügen.

Der Schnitt der Bifurkationsfläche mit der Ebene $\sigma_3 = 0$ ist eine den Flüssigkeitsbereich für $\sigma_1 < 0$ umfassende verallgemeinerte Parabel $\sigma_1 = -3(\sigma_2/4)^{4/3}$. Der kritische Wert $u^c = -(\sigma_2/4)^{1/3}$ fällt mit steigendem σ_2 von positiven Werten für $\sigma_2 < 0$ zu negativen für $\sigma_2 > 0$. In der A_4 -Singularität hat die Randkurve eine divergente Krümmung und $du^c/d\sigma_2$ ist dort ebenfalls divergent. Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, dass eine A_4 -Singularität durch das Wirken von zwei Arretierungsmechanismen entsteht, die sich in der Tendenz unterscheiden, große f_q bei $\sigma_2 < 0$ und kleine f_q bei $\sigma_2 > 0$ zu erzeugen. An der A_4 -Singularität wechselt der Mechanismus stetig, aber singular von einem zum anderen.

Eine Flüssigkeit mit zwei Arretierungsmechanismen wird von Teilchen gebildet, zwischen denen zusätzlich zu einer starken Abstoßung noch eine starke kurzreichweitige Anziehung wirkt [5]. Als Beispiel kann man harte Kugeln mit Durchmesser d betrachten, bei denen für Teilchenabstände r zwischen d und $d + \Delta$ ein konstantes negatives Wechselwirkungspotential $-v_0$ besteht. Die Packungsdichte $\varphi = \pi \rho d^3/6$, die effektive Temperatur $\Theta = k_B T/v_0$ oder die effektive Attraktionsstärke $1/\Theta$ sowie die relative Reichweite $\delta = \Delta/d$ sind die physikalischen Kontrollparameter für die Gleichgewichtsstruktur. Ist v_0 klein oder T groß, so kann die Attraktion ignoriert werden. Wie aus Messungen an Kolloiden bekannt ist, hat das dann vorliegende System harter Kugeln einen Glasübergang im Sinne der MCT bei der kritischen Packung $\varphi^c \approx 0,58$, bei dem die Teilchen eine Lokalisierungslänge $r^c \approx 0,1 d$ haben. Der Arretierungsmechanismus ist der durch die Repulsion verursachte Käfigeffekt des dichten Systems. Eine zusätzliche Attraktion mit einer Reichweite von r^c oder größer würde nur ein nahezu konstantes Hintergrundpotential bilden, welches auf die Dynamik keinen wesentlichen Einfluss hätte. Ist die Reichweite Δ jedoch ernsthaft kleiner als r^c , d. h., gilt $\delta < 0,1$, so werden die Teilchen bei starker effektiver Anziehung Bindungen bilden und zu Dimeren, Trimeren, usw. zusammenhaften. Dieses komplizierte System kann dann über Netzwerkbildung arretieren, wie man es von der Gelbildung kennt. Dieser zweite Arretierungsmechanismus kann selbst bei kleiner Dichte einen amorphen Festkörper verursachen.

Abb. 4 zeigt Daten für das oben beschriebene System mit dem kleinen Reichweiteparameter $\delta = 0,03$, die mittels Simulationen der Molekulardynamik von Zaccarelli et al. [6] gewonnen wurden. Dargestellt sind Linien gleicher Diffusionskoeffizienten D . Diese Größe ist proportional zur inversen Skala τ für die Langzeitrelaxation eines Korrelators. Da τ bei Annäherung an den Glasübergang divergiert, schmiegen sich die $Iso-D$ -Linien mit fallendem D immer dichter an die Grenzlinie des Flüssigkeitsbereiches, die somit immer besser identifiziert werden kann. Für $\varphi > 0,60$ zeigt die Linie für $D = 5 \cdot 10^{-6} D_0$ den für Zustände nahe einer A_4 -Singularität erklärten Verlauf. Die Arretierung auf dem Zweig $\Theta < 0,4$ ist durch den Haftmechanismus dominiert. Da

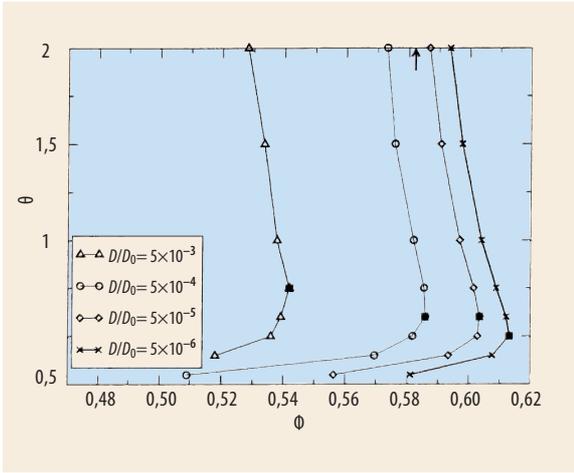


Abb. 4: Durch Simulation der Molekulardynamik erhaltene Linien gleicher Diffusivität D in natürlichen Einheiten D_0 dargestellt in der durch die dimensionslose Temperatur Θ und der Packungsdichte φ aufgespannten Zustandsebene [6].

mit steigender Temperatur Bindungen aufbrechen, muss φ^c anwachsen um das Glas zu stabilisieren. Die Arretierung auf dem Zweig $\Theta > 0,6$ ist durch den Käfigeffekt harter Teilchenabstoßung verursacht. Bei fallender Temperatur bilden sich Dimere. Durch die damit erzeugten Vergrößerungen der Lücken können Dimere ebenso wie einfache Kugeln laufen. Um die Stabilität des Glases zu erhalten, muss φ^c mit fallendem Θ anwachsen.

Die für $\varphi > 0,59$ vorliegende Flüssigkeit geht in einen Glaszustand über sowohl bei Absenkung der Temperatur wie auch bei Erhöhung.

Die Flüssigkeitsdynamik für \vec{V} nahe \vec{V}^* wird nicht durch einen kritischen Formfaktor bestimmt, sondern durch eine breite Verteilung $f_q^c = f_q^* + h_q u^c$. Strebt \vec{V} auf einem Strahl gegen \vec{V}^* , so bildet sich weder ein Plateau für die Korrelatoren noch gilt ein Superpositionsprinzip. Vielmehr gilt für die Relaxation durch f_q^* ein logarithmisches Gesetz,

$$\Phi_q(t) = f_q^* - H_q^{(1)} \ln(t/\tau) - H_q^{(2)} \ln^2(t/\tau). \quad (28)$$

Es gibt ein positives C , so dass für $\sigma_1 \rightarrow 0^-$ gilt:

$$H_q^{(1)} = C (-\sigma_1)^{1/2} h_q, \quad (29)$$

und $H_q^{(2)}/H_q^{(1)} \rightarrow 0$. Abb. 4 erlaubt es einen Zustand S_1 zu schätzen, der dicht an der vermuteten A_4 -Singularität liegt. Durch Erhöhung von δ auf 0,05 erhält man einen weiteren Zustand S_2 . Abb. 5 zeigt für beide Zustände Korrelatoren für Dichtefluktuationen für einen Satz von Wellenzahlen q , die von Sciortino et al. [7] mittels Simulation der Molekulardynamik gewonnen wurden. Obwohl die Korrelatoren über 5 bzw. 6 Größenordnungen der Zeitvariation gestreckt sind, zeigen sich weder Plateaus noch sind Kurven zu gleichem q zu superponieren. Die Korrelatoren lassen sich über die großen Zeitbereiche zwischen den vertikalen Linien durch Gl. (28) beschreiben. Dabei sind f_q^* für S_1 und S_2 gleich; und die $H_q^{(1)}$ für beide Zustände unterscheiden sich nur um einen q -unabhängigen Faktor, wie es Gl. (29) verlangt [7].

Die Abb. 4 und 5 demonstrieren also wesentliche Züge des Szenarios, welche sich aus Gl. (1–3) für die MCT-Dynamik nahe einer A_4 -Singularität ergeben.

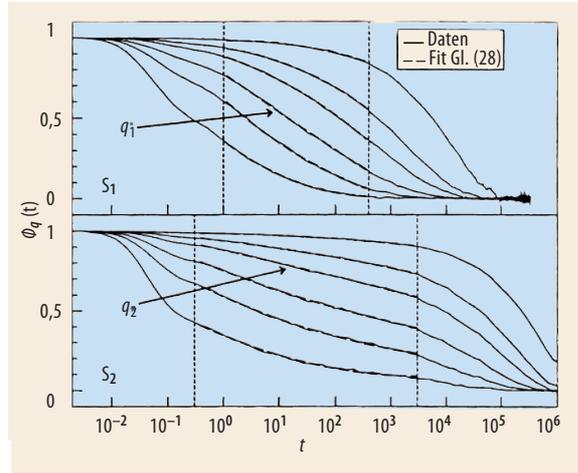


Abb. 5: Durch Simulation der Molekulardynamik bestimmte Korrelatoren $\Phi_q(t)$ von Dichtefluktuationen zu den Wellenzahlen $q d = 6,7 - 11,7 - 16,8 - 23,5 - 33,5$ und $50,3$ (von oben) für zwei Zustände S_1 und S_2 . Das Modell beschreibt harte Kugeln mit Durchmesser d und einer kurzreichweitigen Anziehung. Die Zustände S_1 und S_2 stimmen in Dichte und Temperatur überein und haben Reichweiteparameter δ von 0,03 bzw. 0,05. Die gestrichelten Linien sind Beschreibungen der Daten mit Gl. (28) [7].

Die mikroskopischen Versionen der MCT

Ursprünglich wurde die MCT als mikroskopische Theorie für die Berechnung von Korrelatoren der Dichtefluktuationen für einfache Flüssigkeiten von Teilchen der Masse μ formuliert; $\Phi_q(t) = \langle \rho_{\vec{q}}(t) \rho_{\vec{q}} \rangle / \langle \rho_{\vec{q}}^2 \rangle$. Die Fourier-Transformation zur Frequenz $z = \omega + i 0$ der zu dem Korrelator äquivalenten Antwortfunktion $\chi_q(t) = -\partial_t \Phi_q(t)$ kann durch eine Frequenz $\Omega_q = (q^2 k_B T / \mu S_q)^{1/2}$ und einen Relaxationskern $M_q(\omega)$ dargestellt werden:

$$\chi_q(\omega) = -\Omega_q^2 [\omega^2 - \Omega_q^2 + \omega \Omega_q^2 M_q(\omega)]. \quad (30)$$

Der Kern ist die Fourier-Transformierte einer stetigen positiv-definiten Funktion $M_q(t)$. Die Gl. (30) hat dieselbe Form, wie man sie aus der Elektrodynamik oder der Kristalldynamik für den Propagator eines Photons bzw. eines Phonons kennt. Schreibt man $M_q(\omega)$ als Summe eines Terms für weißes Rauschen und eines nichttrivialen Rests $m_q(\omega)$, so ist die obige Formel zur Gleichung (1) äquivalent. Im Rahmen der von R. W. Zwanzig und H. Mori in den sechziger Jahren entwickelten Theorie kann $M_q(t)$ in Form eines Korrelators $\langle F_{\vec{q}}(t) F_{\vec{q}} \rangle$ fluktuierender Kräfte $F_{\vec{q}}(t)$ geschrieben werden. Die Doppelklammer deutet an, dass die Dynamik auf einen Raum reduziert wird, der senkrecht zu der Variablen $\rho_{\vec{q}}$ und $\partial_t \rho_{\vec{q}}$ liegt. Dieses Konzept ist eine wohl definierte Verallgemeinerung dessen, was in den erwähnten bekannten Theorien störungstheoretisch mit dem Begriff der irreduziblen Diagramme erklärt wird.

Die durch Gradienten der Wechselwirkungspotentiale erzeugten Kräfte zwischen den Teilchen sind Superpositionen von Paaren von Dichtefluktuationen $A_{\vec{k}\vec{p}} = \rho_{\vec{k}} \rho_{\vec{p}}$. Eine Vereinfachung des Problems der Berechnung von $M_q(t)$ wird durchgeführt, indem man die reduzierte Dynamik auf den Raum einschränkt, der von den $A_{\vec{k}\vec{p}}$ aufgespannt wird. Die dann zu berechnenden Korrela-

toren $\langle A_{\vec{k}\vec{p}}(t)^\dagger A_{\vec{m}\vec{n}} \rangle$ werden durch einen Faktorisierungsansatz als $\langle \rho_{\vec{k}}(t)^\dagger \rho_{\vec{m}} \rangle \langle \rho_{\vec{p}}(t)^\dagger \rho_{\vec{n}} \rangle$ dargestellt. Die Faktoren sind nur für $\vec{k} = \vec{m}$ und $\vec{p} = \vec{n}$ von Null verschieden und dann durch die Dichtekorrelatoren gegeben:

$$m_q(t) = \sum_{\vec{k}+\vec{p}=\vec{q}} V(\vec{q}, \vec{k}, \vec{p}) \Phi_k(t) \Phi_p(t). \quad (31)$$

1966 zeigte K. Kawasaki in einem anderen Zusammenhang, wie eine Darstellung von Kernen der Art $M_q(t)$ als Superposition von Produkten von Korrelatoren der Art von Gleichung (31) motiviert und durchgeführt werden kann. Da Kraftfluktuationen an Fluktuationen einfacherer Variablen dargestellt werden, werden die auf so motivierten Formeln begründeten Rechnungen als Modenkopplungstheorien bezeichnet.

Der Ausdruck (31) kann als Doppelintegral über k und p geschrieben werden. Jedes Integral kann als Riemann-Summe über M äquidistant gewählte Stützstellen approximiert werden: $q = h(1/2), h(3/2), \dots, h(M - 1/2)$. Gleichung (31) reduziert sich dann auf die Formeln (2, 3), die die M Stützstellenwerte von $m_q(t)$ als quadratische Polynome der M Stützstellenwerte der Korrelatoren $\Phi_q(t)$ angeben.

Jede Modenkopplungstheorie erfordert die Identifizierung der Kerne, für die ein Faktorisierungsansatz gemacht werden soll, und die Motivierung der Auswahl der Variablen, deren Korrelatoren dabei als Faktoren auftreten sollen. Die oben diskutierte MCT wurde erstmals in ihrer quantenmechanischen Verallgemeinerung hergeleitet und zur Berechnung der $\chi_q(\omega)$ für das flüssige Helium bei der Temperatur Null benutzt. Für die klassische wie auch für die quantenmechanische Variante ergibt sich derselbe Ausdruck für die positiven Kopplungskonstanten [8]:

$$V(\vec{q}, \vec{k}, \vec{p}) = (\rho/2) S_q S_p \left\{ [\vec{k} c_k + \vec{p} c_p] \vec{q}/q^2 + \rho c_3(q, k, p) \right\}^2. \quad (32)$$

Hier ist $c_q = (S_q - 1)/(\rho S_q)$ ein Maß für die effektive Wechselwirkung. Die Funktion $c_3(q, k, p)$ ist ein irreduzibler Teil von $\langle \rho_{\vec{q}}^\dagger \rho_{\vec{k}} \rho_{\vec{p}} \rangle$, der meist vernachlässigt wird. Bei der Anwendung der MCT zur Diskussion glasiger Dynamik einfacher Flüssigkeiten können somit die N Kopplungskonstanten $V_{q, kp}^{(2)}$, $q, k, p = 1, \dots, M$ als bekannte regulär von den Kontrollparametern wie Dichte und Temperatur abhängende Funktionen betrachtet werden.

Die angedeuteten Theorien sind durch Einführung von Matrizen von Korrelatoren verallgemeinert worden. Damit können Mischungen und auch Molekülflüssigkeiten behandelt werden. Für Rechnungen des Systems harter Kugeln muss man $M = 100$ wählen um Resultate zu erhalten, die nicht ernsthaft von der Diskretisierungsprozedur abhängen. Die mikroskopischen Versionen der MCT erlauben es, die Konsequenzen von regulären systemspezifischen Struktureigenschaften für die glasige Dynamik zu erklären. Als Beispiel sei erwähnt, dass M. Sperl die Daten in Abb. 4 ebenso wie die Korrelatoren in Abb. 5 für Zeiten außerhalb des Bereiches der Transientendynamik semiquantitativ beschreiben konnte [9]. Als besonders eindrucksvolles Ergebnis für Forschungen mit dem genannten Ziel

seien die Studien von Th. Voigtmann und J. Horbach zur Dynamik von Schmelzen der Alkalisilikate hervorgehoben [10].

Der entscheidende Schritt für die Herleitung der mikroskopischen Versionen der MCT ist ein Faktorisierungsansatz. Bisher war es nicht möglich, diesen Schritt im Sinne einer asymptotischen Entwicklung als Näherung für die Dynamik der interessierenden Vielteilchensysteme zu begründen. Es gibt aber eine Anzahl von Arbeiten, die den Gültigkeitsbereich der MCT durch quantitativen Vergleich der Lösungen für die Korrelatoren mit Daten beurteilen. Diese Forschungsergebnisse konnten im Rahmen des vorliegenden Artikels nicht angesprochen werden. Hier sollte nur gezeigt werden, dass die MCT eine Theorie im ernsthaften Sinne dieses Wortes ist und dass sie nichttriviale Szenarien für eine durch Bifurkationssingularitäten verursachte Dynamik impliziert, die qualitative Züge mit der komplexen Dynamik glasbildender Flüssigkeiten gemeinsam hat.

*

Der Autor dankt herzlich allen Kollegen, die mit ihm während der vergangenen 20 Jahre an der Entwicklung der Modenkopplungstheorie gearbeitet haben. Herrn Dr. M. Sperl sei für die Abb. 1 gedankt.

Literatur

- [1] G. Hinze, D. D. Brace, S. D. Gottke und M. D. Fayer, J. Chem. Phys. **113**, 3723 (2000)
- [2] U. Bengtzelius, W. Götze und A. Sjölander, J. Phys. C **17**, 5915 (1984)
- [3] W. Götze und M. Sperl, Phys. Rev. Lett. **92**, 105701 (2004).
- [4] J. Wiedersich, N. V. Surovtsev und E. Rössler, J. Chem. Phys. **113**, 1143 (2000)
- [5] L. Fabbian, W. Götze, F. Sciortino, P. Tartaglia und F. Thiery, Phys. Rev. E **59**, R1347 (1999); J. Bergholtz und M. Fuchs, Phys. Rev. E **59**, 5706 (1999)
- [6] E. Zaccarelli, G. Foffi, K. A. Dawson, S. V. Buldyrev, F. Sciortino und P. Tartaglia, Phys. Rev. E **66**, 041402 (2002)
- [7] F. Sciortino, P. Tartaglia und E. Zaccarelli, Phys. Rev. Lett. **91**, 268301 (2003)
- [8] W. Götze und M. Lücke, Phys. Rev. B **13**, 3825 (1976)
- [9] M. Sperl, Phys. Rev. E **68**, 31405 (2003); Phys. Rev. E **69**, 11401 (2004)
- [10] Th. Voigtmann und J. Horbach, Europhys. Lett. **74**, 459 (2006)

DER AUTOR

Wolfgang Götze (Mitte, bei der Preisverleihung mit DPG-Präsident Knut Urban und Conny Theodor von der DPG) studierte Physik in Berlin und promovierte in München. Nach seinen „Wanderjahren“ folgte er einem Ruf an die TU München, an der er bis zu seiner Emeritierung 2004 forschte und lehrte.



F. M. Schmitt