

Vertiefung: Dynamik von Flüssigkeiten

A. Dynamische Modelle

A.1. Relaxation und stationäre Nichtgleichgewichtszustände

§1. In diesem Teil der Vorlesung sollen dynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten besprochen werden.

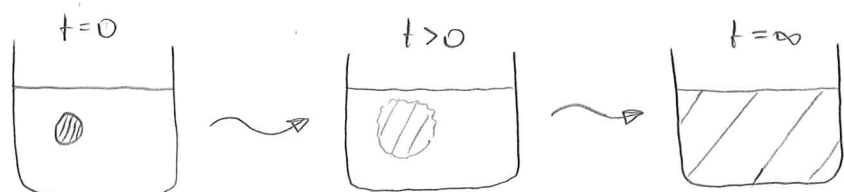
Wie üblich werden physikalische Eigenschaften durch Messung gewisser Observablen bestimmt.

Dynamisches Verhalten einer Flüssigkeit kann sich hierbei in zwei verschiedenen Arten zeigen:

i) Messwerte (Erwartungswerte von Observablen) zeigen eine zeitabhängigkeit, weil der makrozustand $P_2(\mathcal{E})$, d.h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände \mathcal{E} , zeitabhängig ist.

ii) Gewisse Observablen, deren Erwartungswerte für Gleichgewichtszustände verschwinden, können für Nichtgleichgewichtszustände nicht-triviale Messwerte liefern.

§2. Paradebeispiel für Fall i) in §1 ist die Vermischung eines in ein Wasserglas eingebrachten Tropfen Tinte mit dem Wasser durch Diffusion.



Da der Anfangszustand $P_0(\mathcal{E})$ vom Gleichgewichtszustand $P_\infty(\mathcal{E})$ verschieden ist, wird sich z.B. die Einteilchendichte

$$g^{(1)}(\vec{r}, t) := \text{Tr}_{\mathcal{E}} \left(\tilde{g}^{(1)}(\vec{r}, \mathcal{E}) P_t(\mathcal{E}) \right) \quad (1)$$

von einer anfänglich stark lokalisierten Dichteverteilung $g^{(1)}(\vec{r}, 0)$ über eine diffuse Verteilung $g^{(1)}(\vec{r}, t > 0)$ zu einer Gleichverteilung $g^{(1)}(\vec{r}, \infty)$ wandeln.

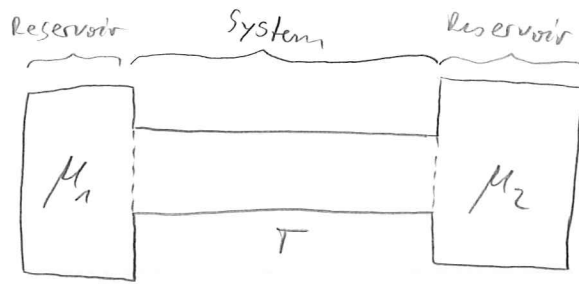
Ursache für die Zeitabhängigkeit ist hier die Relaxation des Makrozustands $P_t(\mathcal{E}) \rightarrow P_\infty(\mathcal{E})$ hin zum Gleichgewichtszustand $P_\infty(\mathcal{E})$, wie sie vom nutzen Hauptsatz der Thermodynamik gefordert wird.

Dieser Relaxationsprozess ist eines der Hauptgegenstände der Statistischen Physik des Nichtgleichgewichts, er soll in dieser Vorlesung aber nur phänomenologisch behandelt werden.

§3. Ein Beispiel eines Observable wie in Fall ii) in §1 ist die Massenstromdichte-observable

$$\vec{j}_m(\vec{r}, \mathcal{E}) := \sum_{i=1}^{N(\mathcal{E})} \vec{p}_i(\mathcal{E}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(\mathcal{E})). \quad (2)$$

Das System bestche z.B. aus einem Rohr, an dessen beiden Enden Teilchenreservoirs mit chemischen Potentialen μ_1 und μ_2 angeschlossen sind und das mit einem Wärmebad mit Temperatur T in Kontakt steht.



- Für $\mu_1 = \mu_2$ ist das System im Gleichgewicht, dessen Makrozustand $P(\mathcal{E})$ durch die großkanonische Boltzmann-Verteilung (siehe Gl. (2.1.3)) gegeben ist. Für diesen Gleichgewichtszustand gilt

$$\bar{P}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \bar{P}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, -\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) \quad (3)$$

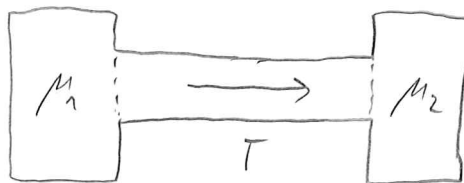
und daher für den Erwartungswert $\vec{j}_m(\vec{r})$ von $\vec{j}_m(\vec{r}, \mathcal{E})$

$$\vec{j}_m(\vec{r}) = \text{Tr}_{\mathcal{E}} \left(\vec{j}_m(\vec{r}, \mathcal{E}) P(\mathcal{E}) \right) = \vec{0}. \quad (4)$$

- Ist andererseits $\mu_1 > \mu_2$, so wird sich nach Abklingen eines anfänglichen Relaxationsprozesses (vgl. §2) ein Makrozustand $P(\mathcal{E})$ einstellen, der zwar nicht mehr zeitabhängig ist, in dem aber die Stromdichte

$$\vec{j}_m(\vec{r}) = \text{Tr}_{\mathcal{E}} \left(\vec{j}_m(\vec{r}, \mathcal{E}) P(\mathcal{E}) \right) \neq \vec{0} \quad (5)$$

vom Reservoir μ_1 zum Reservoir μ_2 gerichtet ist:



Bei $P(\mathcal{E})$ handelt es sich hier um einen stationären Nichtgleichgewichtszustand (engl. NESS = non-equilibrium steady state).

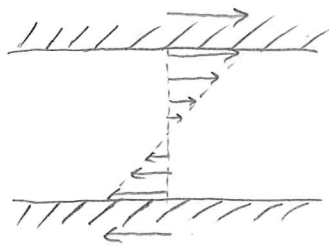
Stationäre Nichtgleichgewichtszustände sind ein weiteres Hauptgegenstand der Statistischen Physik des Nicht-

gleichgewichts, und sie sollen, wie auch Relaxationsprozesse, hier nur phänomenologisch behandelt werden.

§4. Das in §3 betrachtete System kann beschrieben werden als eines, in dem das Fluid durch äußere Einflüsse, z.B. einen Gradienten des chemischen Potentials, angetrieben wird.

Ein weiteres Beispiel eines angetriebenen Fluids, das in verschiedenen Varianten erhebliche Bedeutung für experimentelle Untersuchungen von Flüssigkeiten besitzt, ist das eines Scherströmung:

Die Begrenzungen des Fluids (Wände) werden lateral und relativ zueinander bewegt was aus sich durch Mitführungseffekte des Fluids an den Wänden eine nicht-verschwindende Strömung im Inneren des Systems einstellt.



A.2 Erhaltene und nicht-erhaltene Dichten

§1. Es soll nun untersucht werden, welche Observablen geeignet sind, dynamisches Verhalten von Fluiden zu beschreiben.

Relevant sind hierbei seit Jahrhunderten

Observablen, die sich makroskopisch messen lassen bzw. die eine makroskopisch

Wahrnehmbare Wirkung beschreiben.

So ist man z.B. daran interessiert, welches Strömungsprofil eine Schiffschraube auf der Meter-Längenskala erzeugt und nicht primär am Bildungsprozess von Nano-Bastlöcherchen an ihrer Oberfläche; letzteres rückt erst seit Kurzem ins Blickfeld der Materialwissenschaften, da hierdurch beträchtliche Schäden entstehen können.

§2. Zunächst sei eine dielektrische Flüssigkeit, z.B. Wasser, betrachtet, die mit Hilfe eines elektrischen Felds polarisiert wird.

Zur Zeit $t=0$ wird dann das elektrische Feld abgeschaltet, sodass die lokale Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ für $t \rightarrow \infty$ von $\vec{P}(\vec{r}, 0) \neq \vec{0}$ nach $\vec{P}(\vec{r}, \infty) = \vec{0}$ abklingt.

Für ein beliebiges Teilvolumen $W \subseteq V$ kann die Änderungsrate des Gesamtdipolmoments von W durch

$$\frac{d}{dt} \int_W d^d r \vec{P}(\vec{r}, t) = - \frac{\sigma}{\epsilon} \int_W d^d r \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1)$$

beschrieben werden.

Da $W \subseteq V$ beliebig ist, erhält man

$$\int_W d^d r \frac{\partial \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \int_W d^d r \left(- \frac{\sigma}{\epsilon} \vec{P}(\vec{r}, t) \right) \quad (2)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \frac{\sigma}{\epsilon} \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (3)$$

$$\Rightarrow \vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{r}, 0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4)$$

$$\Rightarrow \int_W d^d r \vec{P}(\vec{r}, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \int_W d^d r \vec{P}(\vec{r}, 0) \quad (5)$$

- Eine Größe, wie z.B. $\bar{\rho}(\vec{r}, t)$, deren Integral über das gesamte Systemvolumen V nicht zeitlich konstant ist, heißt eine nicht-erhaltene Dichte.
- Ein Relaxationsprozess einer nicht-erhaltenen Dichte, der durch eine Gleichung wie Gl. (3) mit einer Zeitkonstanten τ beschrieben wird, heißt Modell-A-Dynamik oder nicht-erhaltene Dynamik.
- Modell-A-Dynamik ist durch eine zeitlich exponentielle Relaxation auf der Zeitskala τ gekennzeichnet (vgl. Glm. (4) und (5)).

Für Prozesse wie die betrachtete Depolarisation, die auf rotatorische Diffusion von Molekülen beruht, liegt τ in der Größenordnung von Nanosekunden.

§3. Als zweites Beispiel soll erneut das Beispiel des Tintenropfens aus § A.1.2 betrachtet werden. Für ein beliebiges Teilvolumen $W \subseteq V$ kann sich die in W enthaltene Menge an Tintenmolekülen nur durch Fluss desselben über den Rand ∂W von W ändern, d.h. für die Teilchenzahldichte $g(\vec{r}, t)$ (vgl. Gl. (A.1.1)) gilt.

$$\frac{d}{dt} \int_W d^d r \, g(\vec{r}, t) = - \int_{\partial W} d^{d-1} r \, \vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t), \quad (6)$$

wobei $\vec{n}(\vec{r})$ das äußere Normalenvektor an ∂W im Punkt $\vec{r} \in \partial W$ ist.

Anwendung des Gaußschen Integralsatzes und Beachtung dass $\omega \in V$ beliebig ist führt auf

$$\int_{\omega} d^d r \frac{\partial g(\vec{r}, t)}{\partial t} = \int_{\omega} d^d r (-\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)) \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial g(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{V} d^d r g(\vec{r}, t) &= \int_{V} d^d r \frac{\partial g(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ &= \int_{V} d^d r (-\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)) \\ &= - \int_{\partial V} d^{d-1} r \vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) \\ &= 0 \quad \text{für geschlossene} \\ &\quad \text{Systeme} \end{aligned} \quad (8)$$

- Eine Größe, wie z.B. $g(\vec{r}, t)$, die einer Kontinuitätsgleichung Gl. (7) genügt, und deren Integral über das gesamte Systemvolumen V für geschlossene Systeme ($\vec{n} \cdot \vec{j}|_{\partial V} = 0$) daher zeitlich konstant ist (siehe Gl. (8)), heißt eine erhaltene Dichte.
- Nach dem Fickschen Gesetz ist in Gl. (7)

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} g(\vec{r}, t) \quad (9)$$

mit der Diffusionskonstanten D .

Daraus folgt dann aus Gl. (7)

$$\frac{\partial g(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 g(\vec{r}, t). \quad (10)$$

Mit der Fourier-Darstellung

$$g(\vec{r}, t) = \int_{(\vec{q})} d^d q \hat{g}(\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (11)$$

lautet Gl. (10)

$$\frac{\partial \hat{g}(\vec{q}, t)}{\partial t} = -D\vec{q}^2 \hat{g}(\vec{q}, t) \quad (12)$$

$$\Rightarrow \hat{g}(\vec{q}, t) = \hat{g}(\vec{q}, 0) \exp(-D\vec{q}^2 t). \quad (13)$$

- Ein Prozess, der durch eine erhaltene Dichte und damit durch eine Kontinuitätsgleichung Gl. (7) oder (10) beschrieben wird, nennt man Modell-B-Dynamik oder erhaltene Dynamik.
- Gleichung (13) zeigt, dass unter Modell-B-Dynamik die einzelnen Fourier-Moden auch exponentiell abklingen, allerdings im Gegensatz zur Modell-A-Dynamik auf der \vec{q} -abhängigen Zeitskala.

$$\tau(\vec{q}) := \frac{1}{D\vec{q}^2}. \quad (14)$$

Diese ist für unkohärente Längenskalen $\frac{1}{|\vec{q}|} \approx 1 \mu\text{m}$ typischerweise wieder im Bereich von Nanosekunden, aber für große Längenskalen, d.h. $\frac{1}{|\vec{q}|} \rightarrow \infty$, kann sie sehr lang werden.

- Dagegen zeigt Gl. (14), dass für Modell-A-Dynamik alle Fourier-Moden auf der selben kurzen Zeitskala relaxieren.

§4. Als Schlussfolgerung kann also gezogen werden, dass makroskopisch langsame Prozesse nur mit Observablen beobachtet werden können, die einer erhaltenen Dynamik unterliegen, und dass makroskopisch langsame Prozesse nur auf makroskopisch großen Längenskalen auftreten.

Dieser Grenzfall langes Zeitskalen und großes Längenskalen nennt man den hydrodynamischen Limes.

Mit der Hydrodynamik wird sich das nächste Kapitel eingehender beschäftigen.