

E 1 Komplexe Fluide – ein Überblick

HARALD PLEINER

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

1 Einleitung

Dies ist der einführende Vortrag zum Themengebiet *Komplexe Fluide* dieser Ferienschule. In den kommenden 2 Wochen werden sie noch ausführlichere Vorlesungen über Kolloide, Polymere, Mikroemulsionen, Flüssigkristalle und granulare Medien hören. Das Gebiet der komplexen Fluide hat international eine rasche Aufwärtsentwicklung erlebt, wie man schon am Dickenwachstum der entsprechenden Abteilung von Physical Review E sehen kann. Für die Strukturbildung, wo grundlegende physikalische und mathematische Fragen eine Rolle spielen, sind komplexe Fluide beliebte Untersuchungsobjekte – so sind z.B. ca. 2/3 der Projekte im derzeitigen DFG Schwerpunkt *Strukturbildung* mit komplexen Fluiden befasst. Der Grund hierfür liegt auch darin, dass Komplexität nicht nur Kompliziertheit bedeutet, sondern auch erweiterte Möglichkeiten impliziert. Diese Reichhaltigkeit möglicher neuer Effekte ist es auch, der die komplexen Fluide für die Materialwissenschaften immer interessanter macht. Hier ist der Zusammenhang zwischen Struktur und Dynamik, über den ich im folgenden vor allem reden werde, besonders wichtig. Dabei stehen neben den physikalischen Eigenschaften im und nahe dem Gleichgewicht auch prinzipielle Fragen bei der Herstellung, Verarbeitung und Nutzung im Vordergrund. Die Interdisziplinarität der Forschung reicht dabei bis in die Biologie und Medizin, sind doch komplexe Fluide an grundlegenden biologischen Vorgängen direkt beteiligt.

Vor einem Publikum wie diesem sollte man auch darauf hinweisen, dass es auf dem Feld der komplexen Fluide noch genügend offene Fragen gibt, die nicht nur von prinzipiellem und praktischem Interesse sind, sondern auch eine vernünftige Chance bieten, sie mit endlichem Aufwand erfolgreich zu bearbeiten.

1.1 Was sind komplexe Fluide?

Nun habe ich bisher den Ausdruck *Komplexe Fluide* dauernd benutzt, ohne zu sagen, was genau man darunter zu verstehen hat. Warum oder wann ist ein Fluid komplex? Darauf kann man sicher mehrere Antworten geben und so verwundert es nicht, dass eine präzise Definition komplexer Fluide nicht existiert. Nichtsdestotrotz gibt es

einen praktischen Konsens darüber, was unter diese Rubrik fällt und ich werde die wichtigsten Systeme im folgenden (wenigstens kurz) ansprechen.

Ein wesentlicher Aspekt bei der Frage nach der Komplexität ist der Blickwinkel, aus dem man ein Fluid betrachtet: mikroskopisch oder makroskopisch. So ist Wasser vom makroskopischen Standpunkt aus sicher eine einfache Flüssigkeit, wohingegen durch die Wasserstoffbrückenbindungen das molekulare Geschehen sehr kompliziert ist. Letzteres hat durchaus Konsequenzen auf der makroskopischen Ebene: der thermische Wärmeausdehnungskoeffizient ändert bei ca. 4°C sein Vorzeichen, weswegen z.B. Eis im Wasser schwimmt. Die Konsequenzen dieser Tatsache für Geologie und Evolution sind offensichtlich. Trotzdem handelt es sich nur um einen *quantitativen* Effekt, schliesslich gibt es temperaturbedingte Dichteänderungen oberhalb wie unterhalb dieser 4°C (und es gibt sie in jedem Material). Makroskopisch komplexe Fluide sind aber in meiner Diktion nur solche, bei denen *qualitativ* neue makroskopische Effekte auftreten, weil – und da nehme ich das Kapitel 2 vorweg – zusätzliche innere, makroskopische Freiheitsgrade existieren.

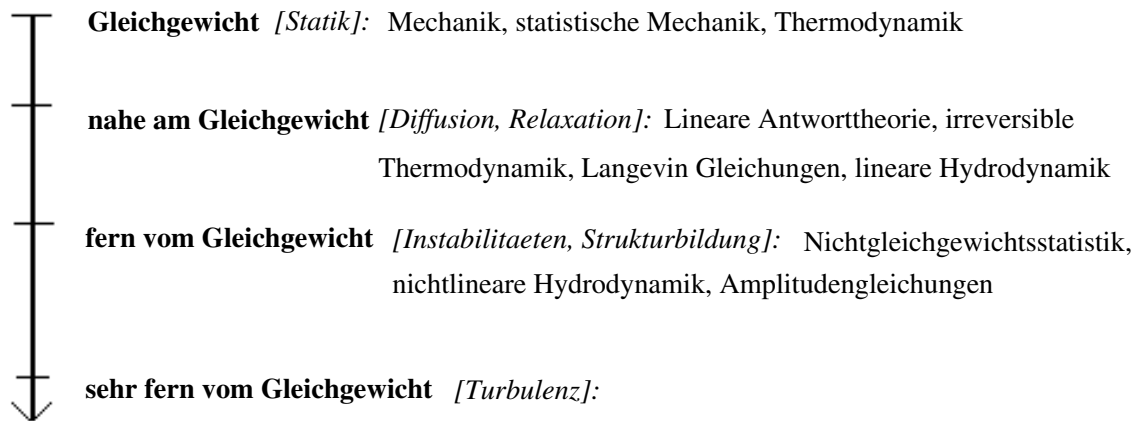


Fig.1 Wachsende Komplexität beim Verlassen des Gleichgewichts

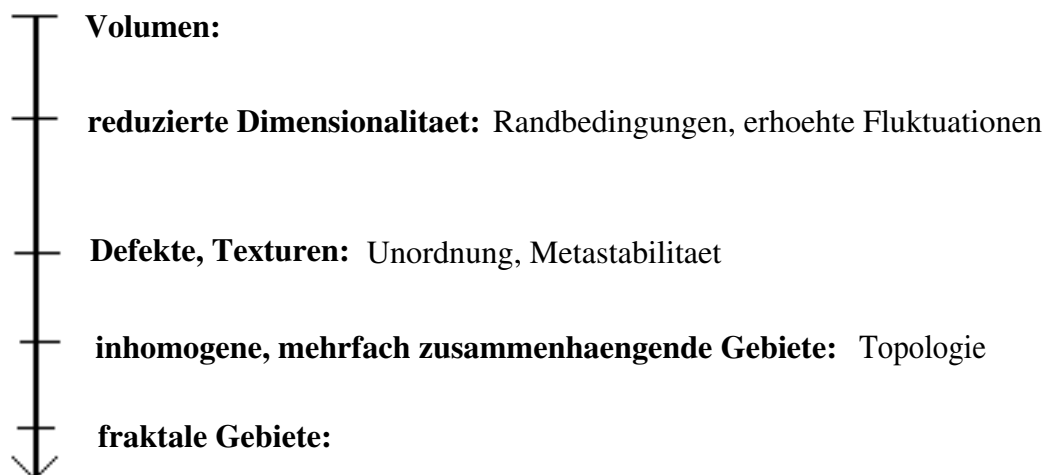


Fig.2 Wachsende Komplexität durch Veränderung der Topologie

Komplexität hat aber noch weitere Dimensionen. So ist *komplex* eventuell keine intrinsische Eigenschaft des Materials, sondern wird erst durch die besondere Situation hervorgerufen, in die ich es bringe. Treibe ich ein System z.B. mittels äußerer Felder, Kräfte etc. aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, so erhalte ich weit ab vom Gleichgewicht (makroskopisch) komplexes Verhalten, selbst für einfache Flüssigkeiten (vgl. Fig.1). Ganz analog erhöht sich die Komplexität bei Änderung der geometrischen Einbettung des Materials (vgl. Fig.2). Legt man z.B. an eine Wasserschicht einen genügend großen, dem Erdschwerefeld entgegengesetzten Temperaturgradienten an, so erhält man eine durch die Strömung definierte Rollenstruktur, die man in einer grobkörnigen Beschreibung als smektischen Flüssigkristall (also als ein komplexes Fluid) auffassen könnte. Im folgenden werde ich unter komplexen Fluiden aber immer nur solche verstehen, die schon im Gleichgewicht und in der Dynamik nahe dem Gleichgewicht (und schon in einer reinen Volumenbeschreibung) komplexes Verhalten zeigen. Dieses komplexe Verhalten rührt von zusätzlichen inneren (makroskopischen) Freiheitsgraden her, die in der Struktur der jeweiligen Fluide begründet sind.

2 Struktur und Dynamik

Im folgenden werde ich einige komplexe Fluide näher beleuchten. Dazu werden als Ordnungskriterien jene Gründe benutzt, die zum komplexen Verhalten führen. Natürlich ist kein Klassifizierungsschema vollkommen, aber mit dem im folgenden benutzten lassen sich Unterschiede und Gemeinsamkeiten im makroskopisch dynamischen Verhalten gut diskutieren. Da die einfachen Fluide als Referenzsystem benutzt werden, soll mit ihnen begonnen werden.

2.1 Erhaltungssätze (z.B. gewöhnliche Fluide)

GEWÖHNLICHE FLUIDE werden hydrodynamisch vollständig charakterisiert durch ihre Massendichte (ρ), Impulsdichte (\mathbf{g}) und Energiedichte (ϵ) gegeben am Ort \mathbf{r} zur Zeit t . Von allen übrigen (mikroskopischen) Freiheitsgraden wird angenommen, dass sie schon auf ihren lokalen Gleichgewichtswert relaxiert sind (lokales thermodynamisches Gleichgewicht). Dies beschränkt natürlich die Anwendbarkeit dieser Beschreibung auf Längen- und Zeitskalen groß gegenüber typischen mikroskopischen Diffusionslängen und Relaxationszeiten (10^{-9}m oder 10^{-11}sec). Der makroskopische Raum-Zeitpunkt $\{\mathbf{r}, t\}$ beinhaltet also eine raum-zeitliche Mittelung über die mikroskopischen Skalen. Die dynamischen Gleichungen lauten dann (leicht vereinfacht)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \text{div}(\rho\mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}g_i + \nabla_j(g_j v_i + \delta_{ij}p - \nu\nabla_j v_i - \delta_{ij}(\zeta - \frac{\nu}{3})\text{div}\mathbf{v}) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\epsilon + \text{div}((\epsilon + p)\mathbf{v} - \kappa\nabla T) = 0 \quad (3)$$

wobei die Indizes i, j kartesische Koordinaten kennzeichnen mit $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$. Gln.(1-3) enthalten 3 phänomenologische Transportparameter,

die Viskositäten ν und ζ , sowie die Wärmeleitung κ . Offensichtlich haben diese Gleichungen die Form lokaler Erhaltungssätze

$$\frac{d}{dt} \int A dV \equiv \int \frac{\partial}{\partial t} A dV + \oint \mathbf{J}_A \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (4)$$

wobei A die Volumendichte einer Erhaltungsgröße und \mathbf{J}_A die entsprechende Stromdichte ist; $d\mathbf{S}$ ist das Flächenelement der das Volumen V umschliessenden Oberfläche. Glgn.(1-3) stellen also die Massenerhaltung (Kontinuitätsgleichung), die Impulserhaltung (Navier-Stokes Gleichung) und die Energieerhaltung (Wärmeleitungsgleichung) dar mit der Massenstromdichte, dem Spannungstensor und der Energiestromdichte als Stromterme [1]. Letztere sind im allgemeinen additiv aus einem reversiblen (nicht entropieerhöhenden) und einem irreversiblen (dissipativen) Anteil zusammengesetzt. Für einfache Fluide (und nur für diese) hat der reversible Anteil die einfache Form $\mathbf{J}_A = A\mathbf{v}$, welcher den Transport der Größe A durch die strömende Flüssigkeit beschreibt (und letztendlich die Galilei-Invarianz der Gleichungen garantiert).

Offensichtlich ist das System (1-3) nicht geschlossen, enthält es doch die weiteren thermodynamisch konjugiert Größen Geschwindigkeit \mathbf{v} , Druck p und Temperatur T . Die Impulsdichte hängt mit der Geschwindigkeit über die Identität

$$\mathbf{g} = \rho\mathbf{v} \quad (5)$$

(Massenstromdichte gleich Impulsdichte) zusammen und Änderungen der übrigen Größen lassen sich am einfachsten durch lineare Gleichungen (differentielle Zustandsgleichungen) mit den dynamischen Variablen verknüpfen

$$\delta p = \frac{1}{\kappa_s} \frac{\delta \rho}{\rho} + \frac{\alpha_p}{C_p \kappa_s} \delta \epsilon \quad (6)$$

$$\delta T = \frac{1}{C_V} \delta \epsilon + \frac{T \alpha_p}{C_p \kappa_s} \frac{\delta \rho}{\rho} \quad (7)$$

Glgn.(6,7) stellen die Statik einfacher Flüssigkeiten dar und enthalten 3 phänomenologische Koeffizienten (statische Suszeptibilitäten), nämlich die isobare spezifische Wärme C_p , die adiabatische Kompressibilität κ_s und den isobaren thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten α_p . Die isochore spezifische Wärme C_V ist bekanntlich nicht unabhängig, weil $C_V = C_p^2 \kappa_s / (C_p \kappa_s + T \alpha_p^2)$.

Die 5 homogenen Differentialgleichungen (1-3) führen auch zu den 5 hydrodynamischen Moden (raum-zeitlich Fouriertransformierte Lösungen des linearisierten Gleichungssystems): der longitudinale Schall mit 2 Ausbreitungsrichtungen $\pm \mathbf{k}$, Wärmediffusion und 2 transversale Wirbeldiffusionen. Für all diese Anregungen erfüllt die Dispersionsrelation $\omega(k)$ die Bedingung

$$\omega(k \rightarrow 0) \rightarrow 0 \quad (8)$$

d.h. hydrodynamische Anregungen werden im langwelligen Limes immer langsamer und deshalb spielen sie im makroskopischen Bereich eine wesentliche Rolle.

Neben Masse, Impuls und Energie können nun weitere Erhaltungsgrößen existieren. In BINÄREN MISCUNGEN (z.B. Alkohol/Wasser, $^3\text{He}/^4\text{He}$) gibt es *zwei* Massenerhaltungssätze, für jede Spezies einen separat. Also hat man auch eine hydrodynamische Variable mehr zu betrachten, wobei man üblicherweise den Massenanteil (die Konzentration) einer Spezies nimmt, zusammen mit der Gesamtmasse. Daraus ergeben sich nun zusätzliche dynamische Effekte, wie Diffusion und Thermodiffusion (Soret und Dufour Effekt). Deshalb könnte man binäre Mischungen schon als komplexes Fluid bezeichnen, obwohl dies nicht üblich ist. Immerhin resultieren noch alle dynamischen Freiheitsgrade aus lokalen Erhaltungssätzen. Ähnliches gilt für MAGNETISCHE FLUIDE und ELEKTRISCHE (dielektrische, leitende, geladene) FLUIDE, bei denen Spin- und Ladungserhaltung zusätzliche hydrodynamische Freiheitsgrade bedingen. Dies führt z.B. zu thermoelektrischen Effekten (Seebeck und Peltier Effekt oder Nernst und Ettinghausen Effekt in der Präsenz eines Magnetfeldes). Leitende und geladene Fluide (z.B. Plasmen) zeigen allerdings unter Berücksichtigung der Maxwell-Gleichungen und der Randbedingungen in der Praxis ein recht kompliziertes Verhalten, obgleich sie nicht wirklich komplex sind.

2.2 Gebrochene Symmetrien (z.B. Flüssigkristalle)

Lassen sie mich jetzt zu den einfachsten komplexen Fluiden kommen, nämlich zu den Systemen mit spontan gebrochenen kontinuierlichen Symmetrien. Diese haben zusätzliche hydrodynamische Freiheitsgrade, obschon keine weiteren Erhaltungssätze gelten. Dies will ich an Beispielen erläutern.

In einem NEMATISCHEN FLÜSSIGKRISTALL ordnen sich die Längsachsen prolater (oder die Scheibenachsen oblater) Moleküle im Mittel entlang einer Vorzugsrichtung, dem Direktor. Diese Orientierungsordnung entsteht spontan unterhalb einer Phasenübergangstemperatur durch Selbstorganisation. Dabei ist die Richtung des Direktors bei Abwesenheit von Randeffekten und äusseren Feldern aber unbestimmt, d.h. sie ergibt sich zufällig, da die freie Energie (oder der Hamiltonian) des Systems isotrop ist und keine Richtung auszeichnet. Da die nematische Phase aber eine Vorzugsrichtung hat, spricht man von *spontan* gebrochener Rotationssymmetrie. Dies hat eine hydrodynamische Mode zur Folge: Dreht man den Direktor homogen, so ergibt sich keinerlei Rückstellmechanik, da ja jede Richtung energetisch äquivalent ist. Man sagt, der Grundzustand ist entartet. Dreht man jedoch den Direktor an verschiedenen Stellen des Raums unterschiedlich, so dass der Direktor 'verbogen' wird, dann kostet dies Energie und das System wird in den (homogenen) Grundzustand zurückkehren wollen. Die Dynamik ist dabei um so langsamer, je geringer die Inhomogenität der Drehung war. Dies ist aber genau das Charakteristikum einer hydrodynamischen Anregung (Glg. 8). Ganz allgemein gilt, dass zu jeder spontan gebrochenen kontinuierlichen Symmetrie (in Abwesenheit langreichweitiger Coulombkräfte) eine hydrodynamische Anregung gehört [2]. Die entsprechenden Variablen (Felder) nennt man SymmetrievARIABLE. Dabei muss die gebrochene Symmetrie *kontinuierlich* sein, da anderenfalls die entarteten Grundzustände diskret sind und durch Energiebarrieren getrennt werden, wodurch sich auch bei homogener Auslenkung eine endliche Rückstellkraft bzw. -frequenz ergibt ($\omega(k=0) > 0$).

In Nematiten sind zwei dynamische Gleichungen für Direktordrehungen [3],

$$\delta \dot{\mathbf{n}} + \mathbf{Y} = 0 \quad (9)$$

der Liste der hydrodynamischen Gleichungen (1-3) hinzuzufügen. Glg.(9) hat natür-

lich nicht die Form eines Erhaltungssatzes. In Abwesenheit externer Felder und in linearer Näherung enthält die freie Energie aber nur Gradienten von \mathbf{n} , so dass die Variation der freien Energie bzgl. $\delta\mathbf{n}$, und damit auch der Quasistrom \mathbf{Y} , zweite Gradienten von \mathbf{n} enthält, woran man unmittelbar sieht, dass *hydrodynamische* Moden resultieren. Sie sind in der Regel diffusiv, d.h. nicht-propagierend. Ferner sind die entsprechenden Kopplungen an die übrigen Freiheitsgrade aufzufinden [4]. Hierfür werden lediglich Symmetrieüberlegungen und Thermodynamik benutzt (für eine ausführliche Herleitung vgl. [5]). Auf Grund der größeren Zahl von Variablen und der Anisotropie der nematischen Phase enthalten die hydrodynamischen Gleichungen bedeutend mehr phänomenologische Koeffizienten als die Glgn.(1-3,6,7), nämlich 5 dissipative und 1 reversiblen Transportparameter sowie 3 statische Suszeptibilitäten je zusätzlich (ohne die Ankopplung an externe Felder). Von den neuartigen Effekten, die man dabei erhält [6], erwähne ich nur die Strömungsorientierung des Direktors (und ihr Gegenstück: Strömung auf Grund von Direktordrehungen), die depolarisierte Lichtstreuung (Grundlage für die Anwendungen in displays [7]), die dielektrische und diamagnetische Anisotropie, die es erlaubt, den Direktor mit Hilfe äusserer Felder zu manipulieren (und zu interessanten Instabilitäten Anlass gibt) und die Elektrokonvektion auf Grund der Leitfähigkeitsanisotropie mit den interessanten Strukturbildungsphänomenen [8].

Neben der Rotationssymmetrie kann auch die Translationssymmetrie spontan gebrochen sein. Dies geschieht durch die Schichtstruktur der SMEKTISCHEN FLÜSSIGKRISTALLE (eindimensionale Dichtemodulation), durch die zweidimensionale Positionsordnung der Säulen (gestapelte plattenartige Moleküle) in diskotischen Flüssigkristallen und durch die kristalline Ordnung in Festkörpern, welche deshalb nichts anderes als komplexe Fluide sind! Homogene Verschiebungen führen in diesen Systemen zu neuen Zuständen, wohingegen die Energie invariant bleibt. Verschiebungsfelder mit 1, 2 oder 3 Komponenten sind also die zusätzlichen hydrodynamischen Freiheitsgrade (SymmetrievARIABLEN). In Smekten beschreibt das Verschiebungsfeld sowohl Kompression und Dilatation der Schichten als auch Schichtenverbiegungen, wobei letztere energetisch viel günstiger sind. Für detaillierte Effekte (Permeation, Ondulationsinstabilität, 'plug-flow' etc.) sei auf die Literatur verwiesen [6]. Anzumerken ist auch, dass wegen der niedrigen Dimension (d.h. erhöhten Fluktuationen) die Positionsordnung nicht wirklich unendlich langreichweitig ist, sondern die Positionskorrelation mit einem algebraischen Abstandsgesetz abfällt [9], was sich in der Praxis aber kaum bemerkbar macht.

Die verschiedenen smektischen Phasen unterscheiden sich in ihrem Verhalten innerhalb der Schichten, z.B. ist smektisch A (Sm A) isotrop (der Direktor ist mit der Schichtnormalen identisch) und smektisch C (Sm C) ist (zweidimensional) nematisch, da die Moleküle hier im Mittel aus der Schichtnormalen herausgedreht sind und so eine Vorzugsrichtung ('Tiltrichtung') innerhalb der Schichten definieren. Chiralisiert man eine solche Phase (durch * gekennzeichnet), so ist diese Vorzugsrichtung nicht mehr für alle Schichten gleich, sondern ändert sich helisch entlang der Schichtnormalen (d.h. die Schichtnormale ist auch die Helixachse) und der Direktor ist konisch-helisch. Damit verbunden ist eine ebenfalls helische spontane Polarisation in den Schichtebenen. Da sich die Helix mittels geeigneter Oberflächen oder äusserer elektrischer Felder praktisch abwickeln lässt, werden solche smektischen C* Phasen für die 'ferroelektrischen' LC-displays verwendet [10]. Die Existenz einer Helix bricht dabei (spontan) die Translationssymmetrie entlang der Helixachse, womit man zwei physikalisch verschiedenartige [11] und unabhängige Verschiebungsfelder

als SymmetrievARIABLEN hat [12].

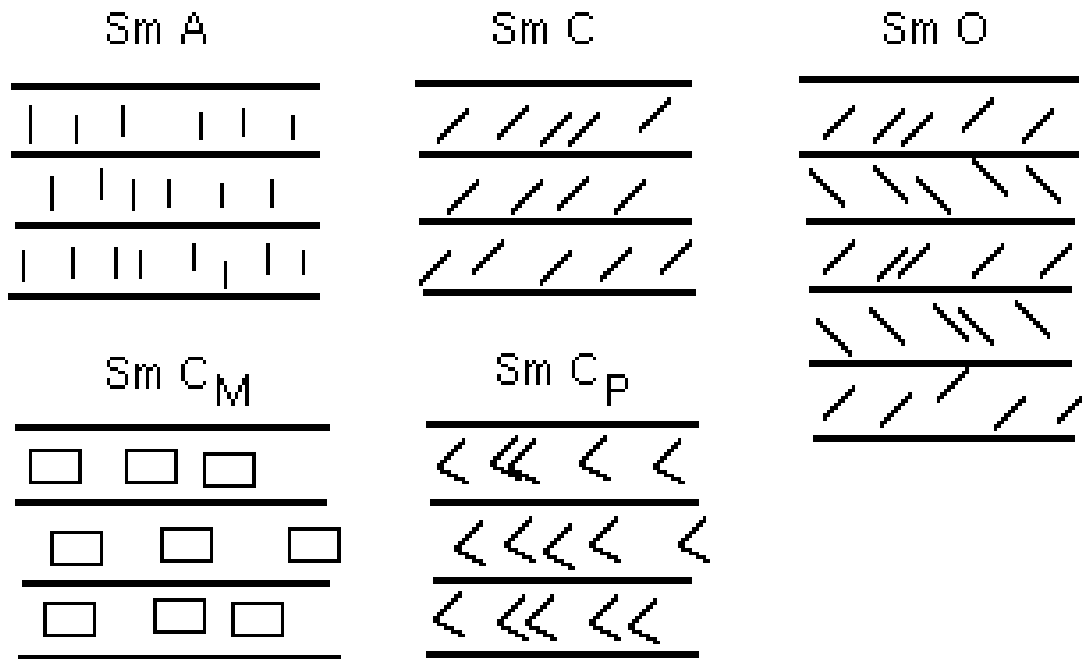


Fig.3 Die uniaxiale Sm A Phase, die biaxiale geneigte Sm C Phase, die biaxiale ungeneigte Sm C_M Phase, die Sm O Phase, deren chirale Version helisch-antiferroelektrisch ist und die echt ferroelektrische Sm C_P Phase.

Eine helische Direktorstruktur besteht auch in CHOLESTERISCHEN PHASEN, dem chiralen Pendant zu den nematischen Phasen. Da man hier auch ein (eindimensionales) Verschiebungsfeld als SymmetrievARIABLE hat, ist die Hydrodynamik für cholesterische Phasen strukturell der für smektische A Phasen sehr ähnlich (bis auf Punkte, die mit [11] zusammenhängen). Allerdings ist die Größe mancher wichtiger Parameter (z.B. die Schichtenkompressibilität) deutlich unterschiedlich. Auch ist das optische Verhalten cholesterischer Phasen wesentlich komplexer, so z.B. das starke Drehvermögen der Polarisationsrichtung von zur Helixachse parallelem Licht, was technisch bei den bekannten TN und STN displays [7] ausgenutzt wird.

Man kann nun smektische Flüssigkristalle, die aus polaren Molekülen bestehen, weiter unterteilen, je nachdem ob sie Doppelschichten (Sm A₂, Sm C₂), partielle Doppelschichten (Sm A_d, Sm C_d) oder Monoschichten (Sm A₁, Sm C₁) bilden (Details siehe in [6]). Eine Variante davon stellen antiferroelektrische Phasen dar. Man kann sie sich als smektische C* Phasen vorstellen, bei denen in jeder zweiten Schicht die Tiltrichtung um π umgeklappt ist, so dass sich eine Doppelhelix entgegengesetzter Polarisierung ergibt (Sm C_A^{*}) [13]. Die achirale Version (Sm C_A) zeigt ein Fischgrätenmuster und wird auch smektisch O (Sm O) [14] genannt (Fig.3). Da die Helix auch in antiferroelektrischen Phasen durch externe Felder abgewickelt werden kann, erhält man drei wohldefinierte Zustände, zwei entgegengesetzte 'ferroelektrische' und einen Zustand ohne Polarisierung [15]. Displays die auf antiferroelektrischen Flüssigkristallen basieren, sind schon in der Entwicklung. Natürlich wird immer weiter versucht, wirkliche ferroelektrische Phasen (ohne Helix) zu finden, da diese sich wesentlich einfacher technisch verwenden lassen sollten. In der Tat scheint eine solche Sm C_P Phase [16], die aus gewinkelten Molekülen besteht, kürzlich identifiziert

worden zu sein [17].

Auch bei den DISKOTISCHEN PHASEN (D) gibt es viele Modifikationen. Sie sind hexagonal (D_h), rechtwinklig (D_r) und schiefwinklig (D_o), je nach der Symmetrie der zweidimensionalen Ordnung der Säulen. Letztere sind auch geneigt, d.h. die plattenartigen Moleküle liegen nicht exakt übereinander in den Säulen. Chirale Phasen sind ebenfalls bekannt. Eine zweidimensional gebrochene Translationssymmetrie besitzen auch die smektischen 'Antiphasen'. Es sind Doppelschichtsmekten, bei denen die 'auf/ab' und 'ab/auf' Paare nicht homogen in der Schicht gemischt sind, sondern eindimensional sinoidal ($Sm A_2$, $Sm C_2$) oder zinnenförmig ($Sm A_{\bar{2}}$, $Sm C_{\bar{2}}$) geordnet sind. Für eine ausführliche Diskussion der Strukturen siehe [6]; die Hydrodynamik der diskotischen Phasen und der Antiphasen findet sich in [18].

Ferner unterscheidet man bei den diskotischen Phasen ungeordnete (z.B. D_{hd}) und geordnete (z.B. D_{ro}), wobei letztere noch eine positionelle Ordnung der Moleküle innerhalb der Säulen zeigen. Sie sind deswegen eher als dreidimensionale Festkörper zu betrachten, haben aber evtl. noch zusätzliche Freiheitsgrade (relative Verschiebung einzelner Säulen entlang der Säulenachse). Ähnliches gilt für die geordneten (kristallinen) smektischen Flüssigkristalle (z.B. $Sm B_{cryst}$, E, G, H, J und K), die auch innerhalb der Schichten Positionsordnung der Moleküle zeigen, aber die Schichten noch relativ leicht gegeneinander verschiebbar sind. Solche 'geordneten' Mesophasen sind noch wenig untersucht, nicht zuletzt weil es schwierig ist, wohl definierte Proben (Einkristalle) herzustellen.

Die Morphologie der (dreidimensionalen) KRISTALLE braucht hier nicht diskutiert zu werden. Es soll aber angemerkt werden, dass die hydrodynamische Beschreibung mittels eines dreidimensionalen Verschiebungsfeldes [4] in der Näherung idealer Kristalle (keine Fehlstellen, Zwischengitterplätze, keine Dissipation) mit der klassischen Elastizitätstheorie übereinstimmt. Eine solche Beschreibung mittels eines Verschiebungsfeldes ist auch auf amorphe Festkörper (Glas) und Elastomere (chemisch vernetzte Polymere) anzuwenden, wobei bei letzteren z.B. zur Beschreibung der Gummielastizität ein über das Hookesche Gesetz hinausgehender Ansatz zu machen ist.

Da bei spontan gebrochenen Translationssymmetrien die SymmetrievARIABLE mit Massentransport verknüpft ist, sind die resultierenden hydrodynamischen Anregungen (Schichtenondulationen bei Smekten, zwei ondulationsartige Moden bei Diskoten und zwei transversale Schälle bei Festkörpern) in der Regel propagierend, also schallartig. Bei Smekten verschwindet die Ondulationsgeschwindigkeit allerdings, falls die Ausbreitungsrichtung exakt parallel oder senkrecht zur Schichtnormalen liegt. Für spezielle Lagen der Ausbreitungsrichtung relativ zu den Symmetrieachsen des Diskoten können dort eine oder beide Geschwindigkeiten der ondulationsartigen Moden verschwinden, welche dann diffusiv sind.

Es ist offensichtlich, dass eine gebrochene Translationssymmetrie immer auch eine gebrochene Rotationssymmetrie voraussetzt, schliesslich muss man angeben, in welcher Richtung die Positionsordnung besteht, womit eine Richtung ausgezeichnet wird. Man kann sich nun aber vorstellen, dass die Positionsordnung verloren geht (exponentiell abklingende Korrelation), aber die Richtung, in der diese Positionsordnung vorhanden war, nach wie vor wohl definiert ist [19]. Diese Art der Orientierungsordnung heisst 'bond-orientational-order' (BOO) und hat nichts mit nematischer Ordnung (oder der speziellen Form der Moleküle) zu tun. Sogenannte HEXATISCHE PHASEN, in denen diese BOO spontan auftritt, zeigen drei im Winkel von $\pi/3$ zueinander gedrehte Vorzugsrichtungen. Bei smektischen Flüssigkristallen

gibt es BOO in den Schichten (evtl. dreidimensional korreliert), z.B. in der hexatischen B Phase (Sm B_{hex}), die man als Sm A plus BOO auffassen kann. Die zugehörige SymmetrievARIABLE ist die (ebene) Drehung der hexatischen Vorzugsrichtung(en) und die entsprechende Mode ist diffusiv. Die smektischen F, I und L Phasen sind Sm C Phasen mit zusätzlicher BOO [20], wobei die Tiltrichtung (nematische Vorzugsrichtung) und die hexatischen Vorzugsrichtungen unterschiedlich ausgerichtet sind (senkrecht, parallel oder mit irgendeinem festen Winkel zueinander). Diese relative Lage der Vorzugsrichtungen ist energetisch fixiert, weshalb nur gemeinsame Drehungen hydrodynamisch sind, während Relativdrehungen, auch homogene, Energie kosten und damit Glg.(8) nicht erfüllen (spontan gebrochen ist hier nur die relative Rotationssymmetrie). Solche nicht-hydrodynamischen Anregungen werden wir im nächsten Kapitel diskutieren.

Ein weiteres Beispiel für spontan gebrochene Symmetrien stellen geordnete magnetische Systeme, FERROMAGNETEN, ANTIFERROMAGNETEN, FERRIMAGNETEN etc., dar. Die Existenz einer Magnetisierung (oder einer alternierenden Magnetisierung) bricht die Invarianz des Hamiltonians unter Spindrehungen [21] und man spricht von spontan gebrochener Rotationssymmetrie im Spinraum. Die zusätzlichen SymmetrievARIABLEN sind die Drehungen der Magnetisierung (bzw. der alternierenden Magnetisierung) und als hydrodynamische Mode erhält man Spinwellen. Diese sind propagierend, obwohl kein Massentransport involviert ist. Der Grund ist, dass Magnetisierung und Magnetfeld wie Impuls und Geschwindigkeit ungerade Variablen unter Zeitumkehr sind (sie wechseln dabei ihr Vorzeichen), im Gegensatz zu Drehwinkeln, Direktordrehungen etc., mit denen Drehungen im Ortsraum beschrieben werden (und die zu nicht-propagierenden Moden führen). Bei Ferromagneten ist die Magnetisierung sowohl SymmetrievARIABLE als auch Erhaltungsgröße (in Systemen ohne Spin-Bahnkopplung), weshalb die Dispersionsrelation der hydrodynamischen Spinwellen auch nicht die übliche Form für Schallwellen, $\omega(k) = \pm ck + iDk^2$ hat, sondern $\omega(k) = \pm ck^2 + iDk^4$ lautet.

Eine etwas mehr abstrakte Symmetrie ist spontan gebrochen in SUPERFLÜSSIGKEITEN (^4He , ^3He , bei sehr tiefen Temperaturen), nämlich die Eichinvarianz. Die Existenz einer makroskopischen Wellenfunktion $\Psi = |\Psi| \exp(i\Phi)$ (auf Grund einer Art Bose-Einstein-Kondensation der Atome bzw. der Cooper Paare) zeichnet eine Phase Φ aus. Der Hamiltonian ist andererseits eichinvariant, d.h. invariant unter einer Änderung der Phase, welche deshalb die SymmetrievARIABLE darstellt. Die zusätzliche hydrodynamische Mode ist der 2. Schall [22], mittels dessen Wärme propagierend anstatt diffusiv transportiert wird. Der bekannte 'fountain'-Effekt beruht z.B. darauf. Verknüpft wird diese hydrodynamische Beschreibung mit der phänomenologischen 2-Flüssigkeitstheorie, die eine superfluide Geschwindigkeit \mathbf{v}^s benutzt, mittels $\nabla\Phi \sim \mathbf{v}^s$. Die Wirbelfreiheit der superfluiden Geschwindigkeit, d.h. $\text{curl } \mathbf{v}^s = 0$, welche für die genuin superfluiden Eigenschaften entscheidend ist [23], folgt dann automatisch. Bei den superfluiden Phasen von ^3He (-A, -A₁, -B [24]) sind zusätzlich noch die Rotationssymmetrie im Orts- und/oder im Spinraum teilweise spontan gebrochen, weshalb diese Phasen neben der Superfluidität auch Eigenschaften von Nematen und Magneten besitzen (für die nichtlineare Hydrodynamik siehe [25]).

Auch in SUPRALEITERN ist die Eichinvarianz spontan gebrochen. Da die Cooper Paare dort aber aus geladenen Teilchen bestehen, führen Phasendrehungen zu Ladungstrennung und langreichweitigen Rückstellkräften selbst im homogenen Grenzfall. Die zugehörigen Anregungen sind nicht-hydrodynamische Plasmaschwingungen.

2.3 Langsam relaxierende Freiheitsgrade (z.B. Polymere)

Inhomogene Anregungen der bisher betrachteten hydrodynamischen Variablen (Erhaltungsgrößen und SymmetrievARIABLEN), z.B. Schall, Wärmediffusion, Direktororientierung etc., zerfallen auf einer charakteristischen (hydrodynamischen) Zeitskala, die wesentlich länger ist als jene (mikroskopische) Zeitskala, auf der die vielen mikroskopischen Freiheitsgrade relaxieren. Es gibt jedoch komplexe Fluide (und Fluide in komplexen Situationen), bei denen einzelne dieser mikroskopischen Freiheitsgrade – aus welchen Gründen auch immer – langsam werden, so dass ihre Relaxationszeit im Bereich der hydrodynamischen Zeitskala liegt. Beispiele, die ich noch näher ausführen werde, sind elastische Spannungsrelaxationen in Polymeren, gehemmte chemische Reaktionssysteme, Ordnungsparameterrelaxationen nahe (zweiter oder schwach erster Ordnung) Phasenübergängen, Anregungen, die mit sehr kleinen Energien verbunden sind, und die Dynamik in Über- und Defektgitterstrukturen.

Eine streng hydrodynamische Theorie, die nur hydrodynamische Variable berücksichtigt, würde in solchen Systemen in ihrer Anwendbarkeit beschränkt sein auf Zeiten, die länger sind als die (langsamen) Relaxationszeiten, und dies ist meisst unzureichend. Es ist deshalb sinnvoll, in solchen Situationen die Hydrodynamik zu erweitern zu einer *makroskopischen Dynamik*, bei der auch die langsamen nicht-hydrodynamischen Variablen explizit mitbetrachtet werden. Allerdings gibt es keinerlei generelle Regeln oder Argumente, mit denen man a priori bestimmen kann, ob und welche langsam relaxierenden Variablen in einem System existieren. Dies muss für die einzelnen Systeme aus deren Phänomenologie abgeleitet werden. Hat man allerdings solche Variablen (und deren Symmetrieeigenschaften) gewählt, so reichen sehr allgemeine Symmetrieüberlegungen und die Thermodynamik aus, das phänomenologische Gleichungssystem aufzustellen. Von großem Vorteil ist dabei wieder die systematische Trennung von Statik und reversibler und irreversibler Dynamik [5]. Die generelle Struktur der dynamischen Gleichungen für diese langsam relaxierenden Variablen hat natürlich die Form einer Bilanzgleichung (9) und nicht die eines Erhaltungssatzes. Im Gegensatz zu den SymmetrievARIABLEN hängt dabei die freie Energie nicht (nur) von Gradienten dieser Variablen, sondern von den Variablen selbst ab, was unmittelbar zu einem relaxierenden Verhalten, d.h. nicht-hydrodynamischen Moden führt.

POLYMERLÖSUNGEN und -SCHMELZEN unterscheiden sich von niedermolekularen Fluiden durch ihre Viskoelastizität. Auf kurzen und mittleren Zeit- und Längenskalen, die aber schon durchaus im hydrodynamischen Bereich liegen, können sich in Polymeren elastische Scherspannungen ausbilden, wie in Festkörpern aber im Gegensatz zu einfachen Fluiden, die nur viskose Scherspannungen zeigen. Im extrem niederfrequenten und langwelligen Bereich fließen aber auch Polymere wie gewöhnliche Fluide. Diesem Verhalten kann durch die Einführung eines (langsam) relaxierenden Feldes, das die transiente Elastizität beschreibt, Rechnung getragen werden. Ähnlich wie bei Festkörpern, wo die (permanente) Elastizität durch den Dehnungstensor beschrieben wird, soll dafür ein symmetrischer Tensor 2. Stufe gewählt werden. Im Kristall, jedoch, sind Dehnungen mit Verschiebungen von Teilchen verknüpft, die aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden und dort wieder zurückkehren können, weshalb der Dehnungstensor aus dem Verschiebungsfeld abgeleitet wird ($\epsilon_{ij} = (1/2)(\partial u_i/\partial r_j + \partial u_j/\partial r_i) - (\partial u_k/\partial r_i)(\partial u_k/\partial r_j)$), das ja die eigentliche (Symmetrie-) Variable für Kristalle ist. Andererseits gibt es in Polymeren keine

Gleichgewichtslagen oder -gitter und die elastischen Spannungen sind nicht mit Verschiebungen, sondern mit dynamischen Verhakungen der langen Ketten verknüpft. Deshalb sollte der langsam relaxierende Tensor ϵ_{ij} in Polymeren auch 6 unabhängige makroskopische Variable enthalten, wovon 3 zu SymmetrievARIABLEN und 3 zu mikroskopischen Variablen werden, wenn man durch Vernetzung der Ketten zu der permanenten Elastizität in Elastomeren übergeht. Neben den gewöhnlichen, flexiblen Ketten gibt es auch Stern- und verzweigte Polymere, Polymerbürsten und Block-Kopolymere, semi-flexible und starre Polymere, Polyelektrolyten etc., vgl. die Vorlesung von K. Kremer.

Im linearen Bereich ist die makroskopische Dynamik dieses Modells äquivalent zu (verallgemeinerten) Maxwell Modellen, die ad hoc komplexe und frequenzabhängige Viskositäten etc. (für die Fouriertransformierten Gleichungen) einführen. Der Zugang mit einer expliziten dynamischen Gleichungen für ϵ_{ij} bietet dagegen den Vorteil, Kopplungen an andere Variable und Felder, insbesondere bei komplexeren Polymeren systematisch zu beschreiben. Dies zeigt sich bei FLÜSSIGKRISTALLINEN SEITENKETTENPOLYMEREN, wo die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerkette und die mesogenen (z.B. nematischen) Aspekte der Seitenketten durch separate, aber in den makroskopisch dynamischen Gleichungen gekoppelte, Variable beschrieben werden [26, 27]. Auch ist die (notwendige) Verallgemeinerung auf nichtlineare Phänomene (Scherverdickung oder -verdünnung, Normalspannungseffekte wie den Weissenberg Effekt etc.[28]) möglich, im Gegensatz zu den Maxwellartigen Beschreibungen, wo dies prinzipiell unmöglich ist. Allerdings existiert bislang noch keine voll nichtlineare makroskopische Dynamik für Polymere, da diese wegen ihrer Komplexität nur im Zusammenhang mit Experimenten und numerischen Simulationen entwickelt werden kann.

PHASENÜBERGÄNGE sind besonders interessant in komplexen Fluiden, allein schon wegen der immensen Vielfalt an existierenden Phasen. Der Ordnungsparameter (S) [29], der die Stärke jener Ordnung angibt, die in einer (der 'geordneten') Phase vorhanden ($S > 0$) und in der anderen ('ungeordneten') Phase nicht vorhanden ist ($S = 0$) [30], wird nahe Phasenübergängen zweiter (oder schwach erster) Ordnung klein. Dabei relaxieren seine Schwankungen (δS) immer langsamer, je näher man dem Phasenübergang kommt [9] ('critical slowing down'). Betrachtet man nun die makroskopische Dynamik nahe des Phasenübergangs, so ist δS als langsam relaxierende Größe aufzufassen und ihre dynamische Gleichung explizit mitzunehmen. Durch die Kopplung an andere Variable ergeben sich neue Effekte, z.B. Dispersionsstufen in der Schallgeschwindigkeit nematischer Seitenkettenpolymere [27] oder oszillierende Instabilitäten (Hopf-Bifurkationen) bei der durch elektrische Felder getriebenen Konvektion in Nematiten nahe am isotropen Phasenübergang [31].

Eine solche makroskopische Dynamik *nahe* Phasenübergängen sollte nicht verwechselt werden mit der manchmal ähnlich aussehenden, aber konzeptionell verschiedenen GINZBURG-LANDAU BESCHREIBUNG *von* Phasenübergängen [32]. Bei letzterer startet man mit der geringsten Symmetrie und Struktur der verschiedenen Gleichgewichtsstrukturen, die betrachtet werden sollen, und macht dann einen Potenzreihenansatz in einem Ordnungsparameter, der die Struktur und den Ordnungsgrad einer Phase mit einer höheren Ordnung charakterisiert [33]. Interessiert man sich nun für dynamische Fluktuationen von einer Phase zur anderen, so wird man dynamische Gleichungen für den vollen Ordnungsparameter angeben, die wiederum Kopplungen an die anderen Variablen aufweisen (letztere werden oft unterdrückt). Eine solche Ginzburg-Landau Entwicklung ist beschränkt auf Situationen,

bei denen der Ordnungsparameter *klein* ist. Außerdem ist sie nicht anwendbar auf kritische Regime nahe Phasenübergängen. Dagegen ist die makroskopische Dynamik, die den Ordnungsgrad als langsam relaxierende Variable beinhaltet, auch weit weg vom Phasenübergang anwendbar (wo der Ordnungsparameter groß ist) und ist dort auch unter bestimmten Bedingungen relevant, z.B. wenn in nematischen Seitenkettenpolymeren die sterischen Wechselwirkungen zwischen Haupt- und Seitenketten die Relaxation von Ordnungsgradfluktuationen verlangsamen. Auch bleibt bei einer solchen makroskopischen Dynamik die Struktur und Symmetrie der betrachteten Phase ungeändert.

Anregungen, die mit kleinen Energien verknüpft sind, führen ebenfalls zu langsam relaxierenden Größen. In den smektischen F, I oder L Phasen sind die nematischen und hexatischen Orientierungen energetisch gekoppelt und nur gemeinsame Drehungen hydrodynamisch. RELATIVDREHUNGEN (auch homogene) kosten Energie. Ist diese Energie aber klein, so wird die entsprechende Relativdrehung auch nur langsam relaxieren und kommt damit als Variable in der makroskopischen Dynamik in Frage [34]. Ähnliches gilt für die Relativdrehungen von Seitenketten und Hauptkettenabschnitten in Seitenkettenpolymeren, da meisst ein fester Winkel zwischen ihnen durch (eine kleine) Energie bevorzugt ist. Bekannt ist dies auch für relative Drehungen der Orts- und Spinraumvorzugsrichtungen im superfluiden $^3\text{He-B}$, wo die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie klein ist. Um eine vernünftige dynamische Beschreibung zu erhalten, ist diese relative Drehung als dynamische Variable mitzubersichtigen [35]. Auch Relativtranslationen können solche langsam relaxierenden Variablen sein. In smektischen Seitenkettenelastomeren ist die relative Verschiebung der smektischen Schichten (gebildet aus den Seitenketten) gegen das weiche Netzwerk der vernetzten Polymerketten evtl. nur mit einer kleinen Energie verknüpft (jedenfalls für kleine Relativtranslationen) und somit nur langsam relaxierend.

Ein interessantes Problem für eine makroskopisch dynamische Beschreibung stellen ÜBERSTRUKTUREN dar. Wir haben schon cholesterische Flüssigkristalle kennengelernt, wo der Direktor eine helische Struktur bildet. Die hydrodynamische Beschreibung mittels des eindimensionalen Verschiebungsfeldes (vgl. Kap.(2.2)) kann aber nur auf Längenskalen oberhalb der helischen Ganghöhe benutzt werden. Darunter ist die Direktorstruktur zu berücksichtigen. Lokal ist die Struktur (fast) nematisch, wenn auch biachial (die Helixachse \mathbf{k} steht senkrecht auf dem Direktor \mathbf{n}). Nimmt man nun die hydrodynamischen Gleichungen für den nematischen Direktor (plus einige Terme, die nur für chirale Systeme erlaubt sind), so erhält man die lokale makroskopische Beschreibung cholesterischer Flüssigkristalle. Diese ist aber nicht mehr streng hydrodynamisch, da von den 2 Direktordrehungen nur eine hydrodynamisch sein kann (es ist nur eine Symmetrie spontan gebrochen!). In der Tat ist $\mathbf{k} \times \delta\dot{\mathbf{n}}$ hydrodynamisch (vgl.[11]), während $(\mathbf{k} \times \mathbf{n}) \cdot \delta\dot{\mathbf{n}}$ eine relaxierende Größe ist. Die Relaxationszeit ist aber klein (proportional zum helischen Wellenvektor im Quadrat), so dass auch diese Variable makroskopisch relevant ist.

Wesentlich komplizierter wird die makroskopische Beschreibung geordneter Defektgitterstrukturen. So sind die BLAUEN PHASEN (zumindest BP I und II) [36, 37] kubische Kristalle mit einer typischen Gitterkonstante im Mikrometerbereich (daher der Name!). Auf größeren Längenskalen kann man also die übliche hydrodynamische Beschreibung eines Kristalls verwenden. Für kleinere Längenskalen kommt aber die Substruktur zum Tragen. Die Blauen Phasen sind Modifikationen cholesterischer Flüssigkristalle, wobei der Direktor eine helische Struktur in allen Raumrichtun-

gen zeigt. Dies ist aus topologischen Gründen nur für ein beschränktes Volumen möglich und global müssen immer wieder Gebiete erscheinen, wo kein Direktor eindeutig definiert werden kann. Diese Defekte bilden die kubische Überstruktur. Der (nematische) Ordnungsgrad variiert also räumlich und homogene Drehungen des Direktors ändern die Struktur so, dass ein neuer, energetisch nicht äquivalenter Zustand entsteht (nicht äquivalent zu einer starren Rotation der Struktur). Für eine dynamische Beschreibung unterhalb der Überstrukturgitterkonstante muss man also Direktordrehungen mitnehmen, obwohl sie in diesem Fall nicht-hydrodynamisch sind; natürlich ebenso den Ordnungsgrad (also den gesamten Ordnungsparameter). Man hat hier einen Fall analog zu den Polymeren, dass man gezwungen ist, nicht-hydrodynamische Variablen in Betracht zu ziehen, um eine sinnvolle Beschreibung zu erhalten, jetzt aber nicht wegen der Zeit- sondern wegen der Längenskalen.

Dasselbe gilt für das Flussliniengitter in Typ II Supraleitern oberhalb T_{c1} (Abrikosov Gitter [38]) und in den damit verwandten TGB ('TWIST-GRAIN-BOUNDARY') Phasen in chiralen smektischen Systemen [39]. Letztere haben lokal eine smektische Schichtstruktur, die allerdings von Korngrenzen (äquidistante Ebenen senkrecht zu den Schichten) unterbrochen wird, wo sich die Schichtnormale um einen festen Winkel ändert, so dass sie global eine helische Struktur bildet. In die Grenzflächen sind parallele und äquidistante, aber leicht geneigte smektische Schraubenversetzungen [40] eingelagert, in deren Kernen der smektische und (evtl. auch) der nematische Ordnungsgrad verschwinden. Auf Grund dieser räumlichen Struktur führen weder konstante Schichttranslationen (entlang der lokalen Schichtnormalen) noch konstante Drehungen der lokalen Schichtnormalen zu entarteten Grundzuständen, sondern zu energetisch höheren, verzerrten Strukturen. Die entsprechenden Variablen sind also wieder nicht-hydrodynamisch, ebenso wie die Ordnungsgrade, die man ebenfalls betrachten muss. Erst auf einer Längenskala, die wesentlich größer ist als der Abstand der Korngrenzen, ist eine rein hydrodynamische Beschreibung möglich und die TGB Phasen verhalten sich wie cholesterische Flüssigkristalle.

Ein weiteres Beispiel für langsam relaxierende Variable findet sich in chemischen Reaktionssystemen, die mit räumlichen Freiheitsgraden verknüpft sind. In der Wellenausbreitung erregbarer Medien [41], wie z.B. der Belousov-Zhabotinsky Reaktion, sind die räumlichen und zeitlichen Skalen makroskopisch. Die Kopplung der verschiedenen Konzentrationsvariablen an Strömung, Temperatur etc. macht eine makroskopisch dynamische Beschreibung notwendig. Dabei sind allerdings die Massen der einzelnen beteiligten Stoffe nicht mehr erhalten, so dass die entsprechenden Konzentrationen nicht-hydrodynamische Variablen sind. Eine erfolgreiche Anwendung dieses Konzepts findet sich in [42].

2.4 Heterogene Systeme (z.B. Kolloide)

Als heterogen bezeichne ich alle jene mehrkomponentigen Systeme, bei denen die Einzelkomponenten eine eigene Dynamik haben, d.h. sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen können. Heterogene Fluide sind weit verbreitet und im technischen Bereich (Lacke und Farben), bei Drogerieartikeln (Shampoo und Reinigungsmittel) und Nahrungsmitteln (Milch und Mayonnaise) auch im Alltag präsent. Als erstes sind Flüssigkeiten zu nennen, in denen Gas- oder Dampfblasen gelöst sind, z.B. siedende Flüssigkeiten, Sekt, Bier, Mineralwasser, ja selbst Schäume fallen darunter, wenngleich hier der Flüssigkeitsanteil sehr gering ist und die Dynamik von Oberflächeneffekten dominiert wird. Zur Stabilisierung solcher Systeme werden oft

zusätzliche Stoffe zugefügt, um die Oberflächenspannung der Gasblasen zu erhöhen (Seifen), um ein internes Verdampfen zu verhindern (Filmbildung) oder um (bei Schäumen) ein Wegfließen der Wände zwischen den Blasen zu verhindern (Polymerzusätze).

Ein weites Feld stellen die flüssig-flüssig Mischungen (EMULSIONEN) dar. Hier bildet die eine Flüssigkeit Tröpfchen in einer Matrix einer anderen, nicht mischbaren Flüssigkeit. Technologisch interessant geworden sind z.B. die PDLCS ('polymer dispersed liquid crystals'), das sind niedermolekulare nematische Tröpfchen in einer Polymermatrix. Sie lassen sich als Lichtschalter in der optischen Signalverarbeitung, als schaltbare Fenster und als flache Displays benutzen [43]. Großes wissenschaftliches Interesse haben seit längerer Zeit Mikroemulsionen hervorgerufen, vgl. die Vorlesung von D. Richter. Es sind Mischungen von Öl mit Wasser unter Zugabe von (evtl. mehreren) amphiphilen organischen Stoffen ('surfactants'), die mit ihrem hydrophilen Kopf und ihrem lipophilen (d.h. hydrophoben) Ende die Öl-Wasser Grenzfläche besetzen und stabilisieren. Man kann so sub-Mikrometer kleine Teilchen (Mizellen) von Öl (plus surfactant) in Wasser und umgekehrt erhalten. Je nach Konzentration der beteiligten Stoffe können diese Mizellen nicht-kugelsymmetrische Formen annehmen, die dann ihrerseits sich wieder räumlich ordnen. Elongierte Stäbchen bilden nematische (auch biachsiale) Strukturen, lange Röhren ordnen sich in diskotischen zweidimensionalen Gittern (hexagonale Phase) und flache Schichten zeigen smektische Ordnung (L_α Phase) [44]. Diese LYOTROPEN FLÜSSIGKRISTALLE (so genannt, weil hier Konzentrations- und nicht Temperaturänderungen die Phasenübergänge erzeugen) sind in einfachster Näherung wie die entsprechenden thermotropen Flüssigkristalle zu beschreiben. Wenn aber relative Bewegungen wichtig werden, sind sie als heterogene Systeme zu behandeln. Analoges gilt für Polymerlösungen, die auf mittleren Längenskalen oder bei Phasenseparation in der Nähe von Oberflächen, Phasenübergängen etc. als heterogene Flüssigkeiten zu betrachten sind.

Eine weitere große Gruppe von heterogenen Systemen werden von Suspensionen fester Teilchen in Flüssigkeiten (KOLLOIDEN) gebildet. Je nach Größe (Nano- bis Mikrometer Durchmesser), eventueller Beschichtung und Beschaffenheit der Teilchen (geladen, polarisierbar, magnetisch) ergibt sich ein extrem weites Feld von Eigenschaften und Effekten, die auch technisch wichtig sind. In der Grundlagenforschung dienen die Kolloide als Modell für atomare Systeme und Wechselwirkungen (Kolloidkristalle) und sind dabei wegen der größeren Längenskala wesentlich direkter experimentell zugänglich. Umgekehrt stellen sie ein reales System dar, mit dem viele theoretische und numerische Modelle (harte Kugel Modelle) getestet werden können. Letztendlich erlauben sie auch, makroskopische Konzepte auf mesoskopischer Ebene anzuwenden. Mehr zu Kolloiden in der Vorlesung von H. Löwen.

Entsprechend meiner Definition sind heterogene Systeme durch eine 2-FLÜSSIGKEITSTHEORIE zu beschreiben. Als Variable treten also nicht nur die einzelnen Massen der Komponenten auf (wie in binären Mischungen auch schon), sondern auch die einzelnen Impulse. Durch die starke Wechselwirkung der Teilsysteme untereinander [45] sind die Teilimpulse nicht erhalten (und damit nicht-hydrodynamisch) und die entsprechenden Impulsbilanzen lauten

$$\dot{g}_i^{(1)} + \nabla_j \sigma_{ij}^{(1)} = f_i^{(12)} \quad (10)$$

$$\dot{g}_i^{(2)} + \nabla_j \sigma_{ij}^{(2)} = f_i^{(21)} \quad (11)$$

mit $f_i^{(12)} = -f_i^{(21)}$. Natürlich ist der Gesamtimpuls ($g_i^{(1)} + g_i^{(2)}$) erhalten. Für die

Reibungskraft macht man oft den einfachen Ansatz $\mathbf{f}^{(12)} = \chi(\mathbf{v}^{(1)} - \mathbf{v}^{(2)})$ [46]. Die Spannungstensoren enthalten dabei Kopplungen an die chemischen Potentiale der Teilsysteme, wodurch die Relativgeschwindigkeit von der Konzentration (beider Teilsysteme) abhängig wird. Dies führt zu einer dissipativen Kopplung von Diffusion und Viskoelastizität in Polymerlösungen [47], was nicht nur zu scherinduzierter Phasenseparation, sondern auch zu nicht-exponentiellem dynamischen Streuverhalten und anomalen Kapillarströmungen führt [48].

Ein Problem aller 2-Flüssigkeitstheorien ist die Bestimmung von $\mathbf{f}^{(12)}$. Es gibt kaum allgemeine Grundsätze für die Herleitung (ausser der Positivität der Entropieproduktion) und man geht über heuristische Ansätze oft nicht hinaus. Schwierigkeiten bereitet auch die Verallgemeinerung solcher Theorien in den nichtlinearen Bereich, was aber für viele Fragen (z.B. Instabilitäten und Strukturbildung) unumgänglich ist. In der Dynamik komplexer Fluide gibt es enorm viele Möglichkeiten für Nichtlinearitäten [5], die einfachsten davon sind die Konvektionsterme in der Materialableitung $(d/dt) = (\partial/\partial t) + \mathbf{v} \cdot \nabla$, die Änderungen von Variablen auf Grund von Konvektion beschreiben. Bei 2-Flüssigkeitstheorien stellt sich dabei immer die nicht-triviale Frage, welche der beiden Geschwindigkeiten (oder welche Kombination derselben) hierfür zu wählen ist. Ähnliche Fragen stellen sich auch bei den anderen Nichtlinearitäten.

Neben Relativgeschwindigkeiten können in heterogenen Systemen auch Relativdrehungen auftreten. So können feste Partikel einer kolloidalen Lösung durch eine Scherströmung der Flüssigkeit in Rotation versetzt werden und dabei die Strömung der Flüssigkeit selbst stören. Die Folge ist eine Erhöhung der effektiven Viskosität bei starker Scherströmung (Scherverdickung). Dabei wirken dann starke Kräfte auf die festen Partikel, was bis zum Scherschmelzen kolloidaler Kristalle führen kann. In magnetischen Mikrosuspensionen (FERROFLUIDEN), die aus einigen Nanometer großen Eindomänenferromagneten mit Polymerüberzug in Lösung bestehen, sorgen schon sehr kleine Magnetfelder für eine völlige Ausrichtung der Mikromagnete (Superparamagnet). Auf Grund der Eigenrotation der magnetischen Teilchen kommt es dynamisch zu einer Fehlorientierung zwischen Magnetisierung und äusserem Feld. Die entstehenden Drehmomente haben interessante Auswirkungen auf das Strömungsverhalten der Ferrofluide [49]. Ferrofluide haben als Schmier- und Dichtungsmittel (z.B. in Festplatten) auch eine große technische Bedeutung. Interessante Instabilitäten in Ferrofluiden werden sie in der Vorlesung von I. Rehberg kennenlernen.

2.5 Veränderbare Grundbausteine (z.B. Mizellen)

Eine weitere Komplikation bei der makroskopisch dynamischen Beschreibung komplexer Fluide besteht manchmal darin, dass die Konstituenten (oder die Aggregate, die sie bilden) nicht starr sind, sondern ihre Form ändern und dies dann für die makroskopische Dynamik auch signifikant ist. Zu denken ist dabei an Suspensionen aus elastischen Partikeln, die z.B. ihre Form bei Scherströmungen ändern [50] oder an Emulsionen aus Mizellen. Letztere sind sehr weich und insbesondere sehr lange Mizellen ('worm-like micelles') ändern nicht nur ihre Form unter Beanspruchung, sondern können auch auseinander brechen, was z.B. wiederum die effektive Viskosität der Lösung verändert (Scherverdünnung). Eine ungeordnete, isotrope mizellare Phase stellt die bi-kontinuierliche L_3 (oder SPONGE) PHASE dar, wo die Öl-Wasser Grenzfläche in topologisch komplizierter Weise ein zusammenhängendes Wasserge-

biet von einem zusammenhängenden Ölgebiet trennt [51]. Bei einer Scherströmung zeigt diese Phase eine starke Doppelbrechung und bei sehr großen Scherraten manchmal einen Phasenübergang in die lamellare L_α Phase. Daraus kann man schließen, dass sich die Form der mizellaren Grenzfläche lokal unter Scherung ändert. Dies ist dynamisch durch eine (nicht-hydrodynamische) Variable zu beschreiben, wobei noch nicht ganz klar ist, welcher Natur diese Variable ist [52]. Auch bei flexiblen Kettenpolymeren ist es offensichtlich, dass in einer dynamischen Beschreibung auf mesoskopischer Ebene die Formänderung der Kette bei Scherströmungen etc. durch geeignete zusätzliche dynamische Variable zu beschreiben ist.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei den ELEKTRO-RHEOLOGISCHEN (und auch magneto-rheologischen) FLUIDEN. Dies sind Suspensionen aus polarisierbaren (magnetischen) Partikeln in Mikrometer Größe. Externe Felder führen hier zu einer starken Kettenbildung (Verclustering), die die effektive Viskosität der Flüssigkeit extrem erhöht, weshalb sie z.B. bei der Steuerung von Robotern benutzt werden [53]. Bei einer dynamischen Beschreibung ist aber nicht nur die Feldabhängigkeit der effektiven Viskosität zu berücksichtigen, sondern die Dynamik der Kettenbildung und des Kettenzerfalls durch eigene Variable explizit zu beschreiben.

Bringt man amphiphile Moleküle in eine reine Wasser- oder reine Ölumgebung, so entstehen Doppelschichten, die entweder als Membran oder als geschlossene Objekte (VESIKEL) vorliegen. Letztere können in sehr verschiedenen Formen auftreten [54]. Sie dienen vor allem als Modellsysteme für biologische Membranen, rote Blutkörperchen etc.. Da die Strukturen sehr weich sind, verändern sie ihre Form unter jeder Art von Dynamik. Allerdings betrachtet man dabei fast nur die Dynamik einzelner Objekte, obwohl die Dynamik ganzer Ensembles solcher Objekte auch interessant wäre.

2.6 Schlussbemerkungen

In diesem Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen (makroskopischer) Struktur komplexer Fluide und ihrer (makroskopischen) Dynamik aufgezeigt. Sehr häufig ergeben sich komplexe(re) Fluide als Kombination (nicht so) komplexer Fluide: LC-Seitenkettenpolymere (thermotrope Flüssigkristalle + Polymere), Polyseifen (lyotrope Flüssigkristalle + Polymere), Mikrolatizes (Mizellen + Polymere), Ferrosmekten (Smekten + Ferrofluide) etc.. Dabei entstehen mitunter völlig neuartige Strukturen, z.B. die smektische C_M Phase (Fig.3) oder die biachsiale nematische Phase, die in den Einzelsystemen (hier niedermolekulare thermotrope Systeme bzw. Polymere) unbekannt sind. Ferner führt eine solche Kombination zu neuartigen Variablen und Anregungen, z.B. die Relativedrehungen in nematischen LC-Polymeren und die Relativtranslationen in smektischen Elastomeren. Diese Vielfalt an Strukturen und den damit verknüpften Phänomenen ist es, die komplexe Fluide sowohl für Anwendungen als auch für grundlegende Fragen so interessant macht.

Einige Probleme und Limitierungen der makroskopischen Sichtweise komplexer Fluide sollen aber nicht verschwiegen werden. In LC-Hauptkettenpolymeren sind flüssigkristalline und polymere Elemente intrinsisch in den steifen Ketten kombiniert, so dass eine Trennung auf makroskopischer Ebene nicht mehr möglich ist. Hieran wird auch deutlich, wie stark es auf die Skala der gewünschten Beschreibung ankommt. In einer sehr groben Näherung wird man z.B. LC-Hauptkettennematen genauso wie niedermolekulare Nematiten beschreiben, bei denen sich allenfalls einige Parameter (Frank Konstanten, Rotationsviskosität) anders als im niedermolekula-

ren Fall verhalten [55]. Dabei gehen sicher einige Polymeraspekte verloren (z.B. die Rolle der Haarnadeldefekte). Umgekehrt haben mehr mesoskopische Ansätze (vgl. [56]) Schwierigkeiten, die flüssigkristallinen Aspekte zu beschreiben. Auf ähnliche Probleme stößt die makroskopische Beschreibung komplexer Fluide in porösen Medien. In grober Näherung wird man die Impulserhaltungsgleichung durch Darcy's Gesetz ersetzen, dabei aber wesentliche Aspekte (z.B. die Unordnung) vernachlässigen. Noch unklarer ist die Situation für die Dynamik von Sand, Pulver, allgemein granularer Medien [57], vgl. auch die Vorlesung von D. Wolf. Hier ist völlig offen, welche Variablen zur Beschreibung makroskopischer Bewegung adäquat sind (keine wohldefinierten Gleichgewichtszustände, Bewegung nur in oberflächennahen Bereichen etc.) und letztendlich ob eine makroskopische Beschreibung im hier benutzten Sinne überhaupt existiert.

Die Frage der Existenz einer makroskopischen Beschreibung hängt nicht nur mit der Identifizierung der relevanten Variablen zusammen, sondern auch mit deren Anzahl. Die ganze Methode, so mächtig sie auf Grund der generellen Prinzipien ist, hat nur praktische Relevanz, wenn die Zahl der relevanten, dynamisch notwendigen (und wohl definierten) Variablen nicht zu groß wird. Andererseits ist es offensichtlich, dass die Zahl der Variablen zunimmt, je komplexer das System wird und je mehr man von der makroskopischen zur mesoskopischen Ebene gehen muss, um die relevanten Eigenschaften beschreiben zu können. Irgendwann kann die Skalentrennung, als deren Resultat wenige makroskopische und extrem viele (irrelevante) mikroskopische Variable existieren, zusammenbrechen. Dann muss man auf Modelle und statistische Methoden oder Simulationen zurückgreifen. Solche Methoden werden auch benötigt, wenn man die phänomenologischen Koeffizienten einer makroskopischen Dynamik nicht nur durch Vergleich mit dem Experiment, sondern auch aus theoretischen Überlegungen erhalten will. Wenn eine makroskopische Dynamik aber existiert, stellt sie den Rahmen für mikroskopische Rechnungen und Modelle und für die Interpretation von Experimenten dar.

3 Referenzen

- [1] Die Drehimpulserhaltung führt zu keinem lokalen Erhaltungssatz, da der lokale Drehimpuls nicht die Dichte des Gesamtdrehimpulses ist (vgl. H. Pleiner, in *25. IFF Ferienkurs*, KFA Jülich, Kap. 20 (1994)). Vielmehr erfordert die Drehimpulserhaltung, dass der Spannungstensor symmetrisch sein muss.
- [2] D. Forster, *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry and Correlation Functions* (Benjamin, Reading, Mass., 1975).
- [3] Drehungen um den Direktor führen zu keinem neuen Zustand, d.h. $\mathbf{n} \cdot \delta \mathbf{n} = 0$, weshalb man $\mathbf{n}^2 = 1$ wählt.
- [4] P. C. Martin, O. Parodi, and P. Pershan, *Phys. Rev.* **A6**, 2401 (1972).
- [5] H. Pleiner and H. R. Brand, *Hydrodynamics and Electrohydrodynamics of Liquid Crystals*, in *Pattern Formation in Liquid Crystals*, eds. A. Buka and L. Kramer, Springer New York, p. 15 (1995).
- [6] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford University Press, 1993).
- [7] M. Schadt, *Displays* **13**, 11 (1992).
- [8] W. Zimmermann, *MRS Bull.* **16**, 32 (1991).

- [9] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Boston, 1992).
- [10] J. W. Goodby et al., *Ferroelectric Liquid Crystals*, (Gordon and Breach, Philadelphia, 1991).
- [11] Für eine Helix ist eine Translation (Strecke l) entlang der Helixachse identisch mit einer Drehung um die Helixachse (Winkel $\chi = 2\pi l/h$ mit h der Ganghöhe der Helix). Im Gegensatz dazu führt eine Drehung der smektischen Schichten um die Schichtnormale zu keinerlei Schichttranslationen. Auch ist die Ganghöhe (Mikrometer bis unendlich) wesentlich größer als die Schichtdicke (3 nm). Schicht- und Helixstruktur sind inkommensurabel.
- [12] H. R. Brand and H. Pleiner, *J. Phys. (Paris)* **45**, 563 (1984).
- [13] A. D. L. Chandani et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989).
- [14] Y. Galerne and L. Liébert, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 906 (1990).
- [15] J. Kajita et al., *Ferroelectrics* **149**, 273 (1993).
- [16] H. R. Brand, P. E. Cladis, and H. Pleiner, *Macromol.* **25**, 7226 (1992).
- [17] T. Niori et al., Vortrag C2.O-05 der '16th International Liquid Crystal Conference' Kent, Ohio (1996).
- [18] H. R. Brand and H. Pleiner, *Phys. Rev.* **A24**, 1783 (1981).
- [19] D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev.* **B21**, 5312 (1980).
- [20] Selbst in Sm C induziert die Neigung des Direktors eine kleine BOO, weshalb der Übergang Sm C zu Sm F, I oder L kein echter Phasenübergang mehr ist, analog zu einem paramagnetisch zu ferromagnetischen Übergang im äusseren Magnetfeld.
- [21] Die Invarianz des Hamiltonians unter Spindrehungen kann evtl. durch Spin-Bahnkopplungsenergien schon eingeschränkt sein. Dann kann man natürlich nur noch die verbliebene eingeschränkte Spinrotationssymmetrie des Hamiltonians brechen.
- [22] I. M. Khalatnikov, *Introduction to the Theory of Superfluidity* (Benjamin, New York, 1965).
- [23] J. Wilks and D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, 2nd Edition (Clarendon, Oxford, 1987).
- [24] D. Vollhardt and P. Wölfle, *The Superfluid Phases of Helium 3*, (Taylor and Francis, London, 1990).
- [25] H. Pleiner and H. R. Brand, *Phys. Rev.* **B24**, 6430 (1981).
- [26] H. Pleiner and H. R. Brand, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, 407 (1991).
- [27] H. Pleiner and H. R. Brand, *Macromol.* **25**, 895 (1992).
- [28] R. B. Bird, C. F. Curtiss, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. I, (Wiley & Sons, New York, 1987).
- [29] In Nematiten z.B. ist $2S = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, wobei der Winkel θ die Abweichung der Orientierung eines Moleküls vom Direktor (der mittleren Vorzugsrichtung) beschreibt und $\langle \rangle$ den Mittelwert über alle Teilchen bedeutet.
- [30] Die geordnete Phase erscheint *nicht* immer bei tieferen Temperaturen als die ungeordnete. Bei 'reentrant' Phasen ist es gerade umgekehrt, vgl. P. E. Cladis, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 48 (1975); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **164**, 85 (1988).
- [31] W. Zimmermann, H. Pleiner and H. R. Brand, to be published.

- [32] Die analoge Beschreibung von Strukturübergängen in getriebenen Nichtgleichgewichtssystemen erfolgt mittels Amplitudengleichungen, vgl. die Vorlesung von W. Zimmermann.
- [33] Für den isotrop-nematischen Übergang ist dies das Massenquadrupolmoment, ein symmetrischer, spurloser Tensor 2. Stufe, $3Q_{ij} = S(3n_i n_j - \delta_{ij})$, der den Ordnungsgrad S und die Struktur, den Direktor \mathbf{n} , enthält. Da die Vorzugsachse in Nematen keine polare Achse ist, verschwindet das Dipolmoment und alle Ausdrücke sind invariant unter $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$.
- [34] H. Pleiner and H. R. Brand, Phys. Rev. **A29**, 911 (1984).
- [35] R. Graham and H. Pleiner, J. Phys. C **9**, 279 (1976).
- [36] R. M. Hornreich and S. Shtrikman, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **165**, 183 (1988).
- [37] P. H. Keyes, MRS Bull. **16**, 32 (1991).
- [38] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, (McGraw-Hill, New York, 1975).
- [39] S. R. Renn and T. C. Lubensky, Phys. Rev. A **38**, 2132 (1988).
- [40] M. Kléman, *Points, Lines and Walls* (Wiley, New York, 1983).
- [41] S. C. Müller, in *Nonlinear Physics of Complex Systems*, eds. J. Parisi, S. C. Müller, and W. Zimmermann, p. 133 (Springer, Heidelberg, 1996).
- [42] M. Diewald, K. Matthiessen, S. C. Müller and H. R. Brand, Phys. Rev. Lett. **77**, 4466 (1996).
- [43] J. W. Doane, MRS Bull. **16**, 22 (1991).
- [44] J. Charvolin, in *Phase Transitions in Soft Condensed Matter*, eds. T. Riste and D. Sherrington, Proc. NATO ASI Geilo 1989, p. 95 (Plenum, New York, 1990).
- [45] In dieser Hinsicht ist das 2-Flüssigkeitsmodell für superfluides ^4He untypisch, da die superfluide Geschwindigkeit der Gradient einer SymmetrievARIABLE ist und sich deshalb wie eine Erhaltungsgröße verhält (in Abwesenheit von Defekten).
- [46] P. G. de Gennes and P. A. Pincus, J. Chemie Physique **74**, 616 (1977).
- [47] S. T. Milner, Phys. Rev. **E 48**, 3874 (1993).
- [48] M. Doi and A. Onuki, J. Phys. II **2**, 1631 (1992).
- [49] R. E. Rosenzweig, *Ferrohydrodynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [50] D. Lhuillier, J. Physique (Paris) **48**, 1887 (1997).
- [51] G. Porte et al., J. Phys. (Paris) **49**, 511 (1988).
- [52] H. Pleiner and H. R. Brand, Europhys. Lett. **15**, 393 (1991).
- [53] T. C. Halsley, Science **258**, 761 (1992).
- [54] U. Seifert, Adv. Phys. **46**, 13 (1997).
- [55] P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. **34**, 177 (1977).
- [56] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [57] H. M. Jaeger and S. R. Nagel, Science **255**, 1523 (1992).

Dieses Manuskript wurde unter Benutzung einer vereinfachten Version der Rechtschreibreform erstellt.