

Einfluss einer Scherströmung auf die thermischen Fluktuationen in einer Flüssigkeit

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von
Lukas Holzer
aus Saarbrücken

1. Gutachter: Prof. Dr. Walter Zimmermann
2. Gutachter: Prof. Dr. Holger Stark

Tag der Einreichung: 19.05.2009
Tag des Kolloquiums: 08.10.2009

Kurzdarstellung

Diese Dissertation beschäftigt sich im ersten Teil mit der Dynamik von Teilchen in einer Scherströmung und den durch die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Teilchen induzierten Effekten. Andererseits unterliegen kleine suspendierte Teilchen der Brownschen Bewegung, die durch hydrodynamische Fluktuationen des Lösungsmittels verursacht wird. Der Frage, wie sich diese hydrodynamischen Fluktuationen als Funktion der Scherrate von denjenigen in einer ruhenden Flüssigkeit unterscheiden, ist der Hauptteil der Arbeit gewidmet.

Im ersten Teil werden als einfaches Modell für drei festgehaltene Polymere drei Kugeln in einer Scherströmung betrachtet, wobei jede Kugel in einem harmonischen Potential gefangen ist. Die Kugeln werden durch die Strömung aus ihren Ruhelagen ausgelenkt und oberhalb einer kritischen Scherrate und einer mittleren Geschwindigkeit gehen die über das Lösungsmittel wechselwirkenden Kugeln in eine oszillatorische Bewegung über. Die Ergebnisse hierzu wurden in Referenz [11] publiziert.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Fluktuationen des Geschwindigkeitsfeldes in einer Scherströmung mit Hilfe der um das Scherfeld linearisierten Navier-Stokes Gleichungen und der hydrodynamischen Fluktuationstheorie berechnet. Für die Korrelation unter den Geschwindigkeitsfluktuationen entlang der beiden zueinander orthogonalen Richtungen innerhalb der Scherebene ergeben sich gegenüber der ruhenden Flüssigkeit zusätzliche, von der Scherrate abhängige Beiträge. Diese Korrelation der Geschwindigkeiten an zwei unterschiedlichen Punkten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , hängt auf komplexe Weise von der Orientierung des Verbindungsvektors $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ ab und nimmt invers proportional mit dem Abstand ab: $|\mathbf{r}|^{-1}$.

Die Geschwindigkeitsfluktuationen der Flüssigkeit induzieren stochastische Kräfte auf ein suspendiertes Teilchen. Es sind diejenigen stochastischen Kräfte, die in der Langevin-Gleichung für das Teilchen Eingang finden. In einer ruhenden Flüssigkeit sind diese Kräfte in zwei zueinander orthogonalen Richtungen unkorreliert. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass diese Kreuzkorrelation in einem Scherfluss endlich und in führender Ordnung proportional zur Scherrate ist.

Die Korrelationen der Geschwindigkeitsfluktuationen wurden in einer Näherungsrechnung analytisch und unter Einbezug der Wände in einer ebenen Couette-Strömung numerisch berechnet. Die Ergebnisse aus diesen beiden Zugängen stimmen qualitativ überein. Für letzteren Fall konnte bereits in einer ruhenden Flüssigkeit eine Anisotropie der Verteilung der stochastischen Kräfte gefunden werden, wonach in engeren Kanälen die Kräfte parallel zu den Wänden verstärkt und diejenigen senkrecht dazu abgeschwächt werden.

The influence of a shear flow on the thermal fluctuations in a fluid

Abstract

The first part of this thesis is devoted to the dynamics of particles in a shear-flow and to the effects induced by the hydrodynamic interaction between these particles. Furthermore small suspended particles undergo a Brownian motion that is caused by the hydrodynamic fluctuations of the solvent. The question, how these hydrodynamic fluctuations are influenced by the shear-flow, as a function of the shear-rate and in comparison to a fluid at rest, is covered by the second and main part of the work.

In the first part, a simple model for tethered polymers in a shear-flow, namely the motion of three particles held by three harmonic potentials in a shear flow is examined. The beads are deflected out of its equilibrium positions by the finite flow-velocity and above a critical shear-rate and mean velocity the hydrodynamically interacting beads start to oscillate. These results have already been published in reference [11].

In the second part, the velocity fluctuations in a shear-flow are calculated from the linearized Navier-Stokes Equation using the hydrodynamic fluctuation theory. For the correlation between the velocity fluctuations along two orthogonal directions inside the shear plane additional shear dependent contributions in comparison to the fluid at rest have been found. The correlation of the velocity fluctuations at two different points, \mathbf{r}_1 and \mathbf{r}_2 , depends in a complex way on the orientation of $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ and of their distance proportional to $|\mathbf{r}|^{-1}$.

The velocity fluctuations of the solvent induce stochastic forces to a suspended bead. These stochastic forces are used in a Langevin-equation of motion for the spheres. While in a fluid at rest pairwise different components of these forces are uncorrelated, in this work it is shown that a cross-correlation exists that is, in leading order, proportional to the shear-rate.

The correlation of the velocity-fluctuations has been evaluated both analytically in the case without walls and numerically by taking the walls of a Couette-apparatus into account. The solutions of these two variants are qualitatively similar. For the latter case, already in a fluid at rest an anisotropy in the partition-function of the stochastic forces has been found. Here the forces parallel to the wall are amplified and those perpendicular to the wall diminished.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Einleitung | 1 |
| 1 Oszillationen von festgehaltenen Kugeln im Scherfluss | 5 |
| 1.1 Modell | 7 |
| 1.2 Stationäre Kugelpositionen | 9 |
| 1.3 Hopf-Verzweigung | 11 |
| 1.4 Nichtlineare Bewegung | 13 |
| 1.5 Zusammenfassung und Ausblick | 14 |
| 2 Thermische Fluktuationen im Scherfluss | 17 |
| 2.1 Hydrodynamische Gleichungen | 19 |
| 2.2 Fluktuationen um lokales Gleichgewicht | 21 |
| 2.3 Lösung für ein deterministisches Strömungsfeld | 22 |
| 2.4 Linearisieren und Entdimensionalisieren | 23 |
| 2.5 Kraft auf ein Testteilchen | 25 |
| 2.5.1 Zeitabhängiges Strömungsfeld und stochastische Kraft | 26 |
| 3 Formalismus am Beispiel einer ruhenden Flüssigkeit | 29 |
| 3.1 Gleichungen für die Fluktuationen | 29 |
| 3.2 Korrelation, Spektrale Dichte und Relaxationsfunktion | 30 |
| 3.2.1 Longitudinale Fluktuationen | 30 |
| 3.2.2 Transversale Fluktuationen | 31 |
| 3.2.3 Symmetrien der Korrelationsmatrix | 32 |
| 3.2.4 Lösungen für die Geschwindigkeitskorrelationen | 34 |
| 3.3 Statische Suszeptibilität | 35 |
| 3.3.1 Maxwell-Boltzmann Verteilung | 35 |
| 3.3.2 Stochastischer Spannungstensor | 36 |
| 3.4 Einfluss auf ein Testteilchen | 38 |
| 3.5 Zusammenhang mit Responsefunktion | 39 |
| 3.6 Zusammenfassung | 43 |
| 4 Fluktuationen in inkompressibler Scherströmung | 45 |
| 4.1 Bewegungsgleichungen | 46 |
| 4.2 Inkompressible Flüssigkeiten | 48 |
| 4.3 Lösung für das Geschwindigkeitsfeld | 50 |
| 4.4 Geschwindigkeitskorrelationen, linear in der Scherrate | 51 |
| 4.5 Parameterabhängigkeit der Kreuzkorrelation | 55 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.6 | Geschwindigkeitskorrelation in beliebiger Ordnung der Scherrate | 61 |
| 4.6.1 | Rücktransformation in die Zeit | 62 |
| 4.7 | Einfluss auf Testteilchen | 64 |
| 4.8 | Lineare Response | 67 |
| 4.9 | Zusammenfassung | 70 |
| 5 | Fluktuationen in einer ebenen Couette-Strömung | 71 |
| 5.1 | Allgemeiner Formalismus | 72 |
| 5.1.1 | Planare Fouriertransformation | 72 |
| 5.1.2 | Matrixoperatoren | 73 |
| 5.1.3 | Funktionenentwicklung senkrecht zu den Wänden | 74 |
| 5.1.4 | Entwicklung nach der Galerkin Methode | 75 |
| 5.1.5 | Kompaktschreibweise mit Vektoren und Matrizen | 76 |
| 5.2 | Symmetrie | 79 |
| 5.3 | Spektrale Dichte | 81 |
| 5.3.1 | Spektrale Dichte aus der statischen Korrelation | 81 |
| 5.3.2 | Spektrale Dichte aus dem hydrodynamischen Spannungstensor | 83 |
| 5.4 | Haftende Randbedingungen und Inkompressibilität | 86 |
| 5.4.1 | Funktionensystem | 86 |
| 5.4.2 | Bewegungsgleichungen für die transversalen Geschwindigkeiten | 89 |
| 5.4.3 | Mittelwert über ein Zylindervolumen | 91 |
| 5.4.4 | Ruhende Flüssigkeit | 93 |
| 5.4.5 | Lineare Scherratenabhängigkeit der Korrelation | 103 |
| 5.4.6 | Quadratische Scherratenabhängigkeit | 119 |
| 5.5 | Verallgemeinerung für kompressible Flüssigkeiten | 121 |
| 5.5.1 | Diagonalisieren der Lösungsmatrizen | 121 |
| 5.5.2 | Darstellung durch Faltungstensoren | 123 |
| 5.5.3 | Zeitdarstellung | 125 |
| | Zusammenfassung und Ausblick | 129 |
| | Anhang | 133 |
| | A Herleitung der Fluktuationsgleichungen | 135 |
| | B Lineare irreversible Thermodynamik | 137 |
| B.1 | Einstein Fluktuationstheorie | 137 |
| B.2 | Statische Korrelation und Suszeptibilität | 139 |
| B.2.1 | Statische Suszeptibilität | 140 |
| B.2.2 | Beispiel: Geschwindigkeitsfluktuationen | 140 |
| B.3 | Stochastische Kräfte (allgemein) | 141 |
| B.4 | Hydrodynamische Fluktuationen | 144 |
| B.5 | Zusammenhang mit räumlichen Korrelationen | 145 |
| B.5.1 | Beispiel: Geschwindigkeitsfluktuationen | 147 |
| | C Fourier- und Laplace-Transformation | 149 |

| | | |
|----------|---|------------|
| C.1 | Fourier-Transformation | 149 |
| C.1.1 | Faltung in der Zeit | 150 |
| C.1.2 | Nützliche Eigenschaften der Fourier-Darstellung | 150 |
| C.2 | Zeitliche Laplace-Transformation | 151 |
| C.2.1 | Matrixpropagatoren | 151 |
| C.2.2 | Faltung bei Laplace-Transformation | 152 |
| C.3 | Lösung spezieller Faltungsintegrale und Definition der Faltungstensoren . . | 152 |
| C.3.1 | Eigenschaften der Faltungstensoren | 155 |
| D | Entwicklung der stochastischen Kräfte | 157 |
| D.1 | Fourier-Transformation | 157 |
| D.2 | Entwicklung senkrecht zu den Wänden | 158 |
| E | Entwicklungskoeffizienten | 163 |
| E.1 | Matrixoperatoren | 164 |
| E.2 | Haftende Randbedingungen | 166 |
| E.2.1 | Stochastischer Spannungstensor | 168 |
| F | Besselfunktionen | 169 |
| F.1 | Fourier-Transformation in der Ebene | 169 |
| F.2 | Darstellung durch Besselfunktionen | 170 |
| | Literaturverzeichnis | 175 |

Einleitung

Schergradienten treten in vielen unterschiedlichen Strömungstypen auf, wovon das wohl bekannteste Beispiel die stationäre, ebene Couette-Strömung zwischen zwei planparallelen Platten ist, die sich in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Teilchensuspensionen zeigen in Scherströmungen eine reichhaltige Dynamik [1–3], die oft auch von hoher praktischer Relevanz ist. Dabei ist auf der Längenskala der Teilchendurchmesser und Teilchenabstände bei einem Kugel-Feder-Modell für Polymere die Reynoldszahl klein. Trotzdem kann es bereits zu einer komplexen Dynamik dieser Nano- und Mikroteilchen ohne Turbulenz des Lösungsmittels kommen, die dann durch die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den suspendierten Teilchen, ihrer Brownschen Bewegung oder einem Wechselspiel dieser beiden Effekte verursacht wird [4, 5]. Ein bekanntes Beispiel für komplexe Flüssigkeitsbewegung bei kleiner Reynoldszahl ist die elastische Turbulenz [6, 7].

Die hydrodynamische Wechselwirkung weniger Teilchen kann bereits zu einer Vielzahl von interessanten dynamischen Effekten führen, auch ohne dass die stochastischen Brownschen Bewegungen berücksichtigt werden. Ein Beispiel sind drei sich in einer Flüssigkeit befindlichen und im Gravitationsfeld sinkende Kugeln. Dort führt die hydrodynamische Wechselwirkung zu periodischer Bewegung [8, 9]. Ein weiteres Beispiel ist die dynamische Teilchenbewegung in optisch induzierten Vortizitäten [10]. Im ersten Kapitel dieser Arbeit werden, ähnlich dem zuerst genannten Beispiel, drei Kugeln betrachtet, die jetzt aber durch drei lineare harmonische Federn festgehalten und einer Scherströmung ausgesetzt werden. Die Minima der zu den Federn korrespondierenden harmonischen Potentiale liegen dabei in einer zur Strömungsrichtung senkrechten Ebene, wodurch die Kugeln an Positionen mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten festgehalten werden. Durch die Balance zwischen der Stokes-Reibungskraft und der Federkraft werden die Kugeln somit verschieden weit in Strömungsrichtung ausgelenkt. Die zusätzlich wirkende nichtlineare hydrodynamische Wechselwirkung zwischen den drei Kugeln führt oberhalb einer kritischen Scherrate und einer endlichen Strömungsgeschwindigkeit an den Kugelpositionen zu einer Hopf-Verzweigung. Die Kugeln oszillieren in diesem Bereich anharmonisch in der Flüssigkeit und verändern dadurch das Strömungsfeld, ohne dass weitere aktive Kräfte auftreten. Dies wird in Kapitel 1 und in der Referenz [11] genauer beschrieben.

Motiviert wurden diese Untersuchungen durch aktuelle Experimente, bei denen Polymere oder Teilchen auf Stäbchen befestigt werden, die an Wänden aufgebracht als Strömungssensoren Einsatz finden [12, 13]. Die Polymere sind in der Grenzschicht der Wände einer Scherströmung ausgesetzt und beeinflussen sich gegenseitig durch die hydrodynamische Wechselwirkung. Wird auf diese Weise ein ganzer Polymerteppich an der Wand eines Mikrokanals aufgebracht, so könnte die kollektive Dynamik der Polymere dazu dienen, die Flüssigkeit zu mischen, was für so genannte „Lab-on-a-Chip“-Systeme, also mikroskopische Chemielabore, von großem Interesse ist [14, 15].

Während für das genannte einfache Modell der drei gebundenen Kugeln bereits stark anharmonische, oszillatorische Bewegungen gefunden wurden, ist die Untersuchung der Dynamik von vielen an Wänden befestigten Polymeren in einer Scherströmung das Fernziel. Hierzu ist der nächste Schritt, die einzelnen Kugeln durch aus vielen Kugeln bestehenden Kugel-Feder-Modelle für Polymere zu ersetzen. Die Dynamik von einzelnen Polymeren, die in einer homogenen oder in anderen Potentialströmungen festgehalten werden, wurde bereits eingehend sowohl experimentell [16–19] als auch theoretisch durch die Simulation von Polymermodellen untersucht [20–26]. Hier wird die mittlere Auslenkung durch eine Balance zwischen den deterministischen Strömungseffekten und den thermischen Kräften bestimmt. Erstere möchten das Polymer einfach wie eine gerade Kette in Strömungsrichtung auslenken. Letztere sind bestrebt, das Polymer zu einem kugelförmigen Knäuel zu formen. Durch die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Polymersegmenten werden beispielsweise die Fluktuationen der Auslenkung eines festgehaltenen Polymers verstärkt, da die einzelnen Polymersegmente durch die hydrodynamische Abschirmung unterschiedlichen, zeitlich veränderlichen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt sind. Diese Effekte sind in Scherströmungen noch stärker vorhanden, wodurch, wie im Falle der drei Kugeln, vielseitige dynamische Effekte entstehen.

Zur Bestimmung der Rauschstärke der Brownschen Kräfte kann, falls die Strömung aus einem Potential ableitbar ist, das im thermischen Gleichgewicht gültige Fluktuations-Dissipations Theorem verwendet werden. Diese so genannten stochastischen Kräfte gehen dann in die Langevin-Bewegungsgleichung für das durch die Kugel repräsentierte Polymersegment ein. Während für eine homogene Strömung ein Potential existiert, hat die Scherströmung Rotationsanteile und lässt sich nicht aus einem Potential ableiten, so dass auch das Fluktuations-Dissipations Theorem nicht mehr gelten muss. Möchte man also Polymer-simulationen in Scherströmungen durchführen, muss man sich zunächst die Frage stellen, wie die stochastischen Kräfte für die Brownsche Bewegung in einer solchen Scherströmung aussehen.

Dass das Fluktuations-Dissipations Theorem in Scherströmungen von demjenigen in einer Potentialströmung abweicht, wurde bereits mehrfach beschrieben und die Auswirkungen auf verschiedene Systeme untersucht. Auch unterschiedlich motivierte Korrekturansätze wurden vorgeschlagen. So wurde der Einfluss eines Schergradienten auf Teilchensuspensionen durch angepasste Fokker-Planck Gleichungen, mesoskopische Nichtgleichgewichtsthermodynamik oder mit Langevin-Gleichungen untersucht [27–32]. Die Teilchendiffusion wurde dabei vorwiegend unter der Voraussetzung des lokalen Gleichgewichts der Teilchen abgeleitet und Korrekturen mit zum Teil unterschiedlichen Ergebnissen gefunden. Die veränderte Brownsche Bewegung eines einzelnen frei schwimmenden Teilchens wurde hingegen in der Referenz [33] untersucht. Hierbei wurde die Brownsche Bewegung, nicht wie es in den meisten anderen Arbeiten der Fall ist, entkoppelt von den thermischen Bewegungen des Lösungsmittels betrachtet, sondern es wurde ausgenutzt, dass die stochastischen Kräfte ihren Ursprung in den Geschwindigkeitsfluktuationen der Flüssigkeit haben und somit auch aus diesen abgeleitet werden können [34]. Wenngleich die dort gefundenen Ergebnisse nicht zur Verwendung in einer Brownschen-Dynamik Simulation geeignet sind, soll die grundlegende Idee, das Brownsche Rauschen in Beziehung zu den Geschwindigkeitsfluktuationen der Flüssigkeit zu setzen, die Basis des größten Teils der vorliegenden Arbeit bilden und zusammen mit den in den Referenzen [35–38] gefundenen Beziehungen später in Polymersimulationen Verwendung finden.

Die Voraussetzung für eine Beschreibung des Verhaltens von Polymeren oder Teilchen im Scherfluss ist also die Kenntnis der thermischen Geschwindigkeitsfluktuationen einer gescherten Flüssigkeit in Abwesenheit von suspendierten Teilchen. Diese thermischen Bewegungen einer gescherten, inkompressiblen Flüssigkeit wurden zum Beispiel mit Hilfe einer direkten Simulation der Bewegungsgleichungen für einen festen Parametersatz untersucht [39]. Der Schwerpunkt in Referenz [39] und anderen Arbeiten [40, 41] gilt vornehmlich der durch den Scherfluss veränderten thermischen Energie, welche proportional der Summe über die Autokorrelationen der Geschwindigkeitsfluktuationen ist und welche für verschiedene Simulationsmethoden wichtige Aspekte liefert. Insbesondere konnte kürzlich in der Referenz [40] für die Autokorrelation zwischen den Geschwindigkeitsfluktuationen an zwei verschiedenen Punkten eine komplexe Richtungsabhängigkeit von deren Verbindungsvektor gefunden werden. Es wird sich in der Dissertation zeigen, dass die Energie verstärkenden Korrekturen erst in höherer Ordnung der Scherrate auftauchen. In führender Ordnung der Scherrate ergeben sich stattdessen die Kreuzkorrelationen von Geschwindigkeitsfluktuationen in zwei zueinander senkrechten Richtungen. Wie in dieser Arbeit explizit gezeigt wird, hängen diese Kreuzkorrelationen ebenfalls vom Betrag und von der Orientierung des Abstandsvektors zwischen den beiden Messpunkten ab. Im Fokus der vorliegenden Arbeit liegt die Kreuzkorrelation der beiden Geschwindigkeitskomponenten, welche die Scherebene aufspannen, da diese zusätzliche scherratenabhängige Beiträge zu den stochastischen Kräften, die auf eine suspendierte Kugel wirken, liefern. Da auch der Übergang einer Scherströmung zur Turbulenz durch die Nicht-Normale Kopplung und Verstärkung von Störungen in zwei zueinander senkrechte Richtungen innerhalb der Scherebene erklärt werden kann [42, 43], steht die gefundene Kreuzkorrelation auch hiermit im Zusammenhang.

Das Ziel des Hauptteils dieser Arbeit ist es, die thermischen Fluktuationen in einer Flüssigkeit zu bestimmen, deren Grundströmung eine ebene Couette-Strömung ist, wobei auch der Einfluss der Gefäßwände berücksichtigt werden soll. Es soll weiterhin ein Maß für den Einfluss dieser Geschwindigkeitsfluktuationen des Lösungsmittels auf die Korrelation der stochastischen Kräfte, die auf ein suspendiertes Teilchen wirken, bestimmt werden. Für Simulationen von Kugel-Feder-Modellen unter verschiedenen Bedingungen ist es wünschenswert, dass die gefundenen Ergebnisse als Funktionen der Scherrate, der Teilchenabmessung sowie des Wandabstandes vorliegen.

Hierzu werden die in den Fluktuationen linearisierten Navier-Stokes Gleichungen mit der Methodik der hydrodynamischen Fluktuationen in einer Näherungsrechnung für ein unbegrenztes Gefäß analytisch und für eine ebene Couette Strömung, unter Berücksichtigung der Wände, numerisch gelöst. Es werden sowohl die frequenz-, als auch die zeitabhängigen Korrelationen der Geschwindigkeitsfluktuationen bis zur quadratischen Ordnung in der Scherrate im Wellenzahlraum bestimmt. Da der Schwerpunkt der Betrachtungen in den Korrekturen niedrigster Ordnung in der Scherrate liegt, werden die stationären Korrelationsbeiträge hiervon außerdem im Ortsraum betrachtet und in Anlehnung an Referenz [34] über ein Teilchenvolumen gemittelt, um ihren Einfluss auf die stochastischen Kräfte zu bestimmen.

Die Dissertation ist wie folgt gegliedert:

Im ersten Kapitel wird die deterministische Dynamik von drei durch Federn festgehaltenen Kugeln, die sich in einer Scherströmung befinden, berechnet und die lineare Stabilität der gefunden stationären Positionen untersucht. Es folgt die Betrachtung der nichtlinearen Dynamik der oszillatorisch instabilen Parameterbereiche.

Beginnend mit dem zweiten Kapitel werden die thermischen Fluktuationen in einer gescherten Flüssigkeit abgeleitet und diskutiert. Zu Beginn von Kapitel 2 wird auf die Besonderheit der Flüssigkeitsfluktuationen im Scherfluss eingegangen, insbesondere in Bezug auf deren Einfluss auf die Brownsche Bewegung einer suspendierten Kugel. Anschließend werden die grundlegenden Bewegungsgleichungen abgeleitet. In Kapitel 3 werden am Beispiel einer ruhenden Flüssigkeit zunächst die wichtigsten Größen eingeführt, die die Fluktuationen charakterisieren. Es werden Herleitungswege und Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Größen erklärt, die in den folgenden Rechnungen als Referenz dienen.

In Kapitel 4 werden zunächst die grundlegenden durch die Scherströmung bedingten Änderungen der Bewegungsgleichungen für die Flüssigkeit abgeleitet und besprochen. Eine Näherung in den Ausgangsgleichungen macht es möglich, einen Teil der durch den Scherfluss verursachten Korrekturen für die transversalen Anteile der Geschwindigkeitsfluktuationen, die eine inkompressible Flüssigkeit beschreiben, analytisch zu berechnen. Die gefundenen Ergebnisse werden ausführlich besprochen.

In Kapitel 5 wird schließlich - sowohl für eine ruhende Flüssigkeit, als auch für eine ebene Couette-Strömung - der Einfluss von Wänden auf die Fluktuationen analysiert. Die Ergebnisse werden mit denjenigen aus der analytischen Rechnung verglichen und Abweichungen hiervon diskutiert.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit befasst sich mit der Dynamik einzelner und mehrerer Polymere, welche in einer Scherströmung festgehalten werden. Einer Streckung der Polymere durch die externe Strömung wirken thermische stochastische Kräfte entgegen. Diese werden für eine Potentialströmung wie für ein Polymer im thermischen Gleichgewicht über das Fluktuations-Dissipations Theorem aus der Temperatur des Lösungsmittels und der von der Viskosität des Lösungsmittels abhängenden Mobilitätsmatrix bestimmt. Letztere beschreibt neben der Mobilität einzelner Polymere auch ihre Wechselwirkung untereinander über das Lösungsmittel, die sogenannte hydrodynamische Wechselwirkung. Der Hauptteil der Arbeit befasst sich mit der Änderung dieser stochastischen Kräfte als Funktion der Scherrate und im Vergleich zum Fall des Lösungsmittels im thermischen Gleichgewicht. Werden mehrere Polymere in einer Scherströmung festgehalten, so sind diese gewöhnlich unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ausgesetzt. Welche Auswirkung dies auf die Auslenkung der Polymere und deren Dynamik haben kann, wurde anhand eines einfachen Modells, in dem ein Polymer durch eine an einer harmonischen Feder festgehaltene Kugel ersetzt wird, untersucht.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit rein deterministischen Effekten von einfachen, über das Lösungsmittel durch den sogenannten Rotne-Prager Tensor wechselwirkenden Punktteilchen mit effektiven Reibungskoeffizienten in einer Scherströmung. Dabei wurde ein aus drei Kugeln bestehendes Modell benutzt, bei dem jede Kugel durch eine harmonische Feder an verschiedenen Positionen festgehalten wird. Die Haltepositionen liegen dabei in einer Ebene senkrecht zu den Strömungslinien der linearen Scherströmung. Aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen den Kugeln werden diese nicht nur in Strömungsrichtung aus den Haltepositionen ausgelenkt, sondern als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit und der Scherrate auch senkrecht dazu. Diese mit der Strömungsgeschwindigkeit zunehmende, senkrechte und stationäre Auslenkung führt in einem breiten Parameterbereich über eine Hopf-Verzweigung zu einer oszillatorischen Bewegung der Kugeln, die eine vielfältige, anharmonische Dynamik aufzeigt. Die Hopf-Verzweigung ist entweder super- oder subkritisch mit einem Hysteresebereich, dessen Breite von der Scherrate abhängt. Als eine mögliche Realisierung dieser Effekte bieten sich Polymere an, die auf Stäbchen verschiedener Länge an Wänden befestigt sind und durch die unterschiedlichen Abstände von der Wand auch unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten, ähnlich wie in einer Scherströmung, ausgesetzt sind. In einem Experiment sind mehr als drei an einer Wand befestigte Polymere zu erwarten. Daher liegt eine Erweiterung des vorliegenden Modells, bestehend aus drei Kugeln, auf eine größere Zahl festgehaltener Polymere nahe. Der Ersatz eines Polymers durch eine einzelne Kugel ist ebenfalls eine starke

Näherung, weshalb es sich für zukünftige Untersuchungen ebenso anbietet, die festgehaltenen Kugeln durch festgehaltene und über das Lösungsmittel wechselwirkende Kugel-Feder Modelle für Polymere zu ersetzen, die wiederum aus mehreren Kugeln bestehen. Die interessante Frage, die sich für beide Erweiterungen stellt, ist, ob diese zu einer komplexeren und damit chaotischen Dynamik führen. Wie bereits einleitend erwähnt, spielt auch die hier noch nicht berücksichtigte Brownsche Bewegung der verschiedenen Polymerbestandteile eine wichtige Rolle. Im Zusammenspiel mit dem Scherfluss kann diese entscheidend zu einer interessanten Dynamik beitragen.

Im Hauptteil der Arbeit wurden die thermisch angeregten Geschwindigkeitsfluktuationen in einer Scherströmung des Lösungsmittels näherungsweise berechnet und deren Einfluss auf suspendierte Kugeln, die in Polymer-Modellen üblicherweise Segmente eines Polymers repräsentieren, abgeschätzt. Ausgangspunkt zur Beschreibung der Geschwindigkeitsfluktuationen sind die um den Scherfluss linearisierten Navier-Stokes Gleichungen, mit einem stochastischen Anteil im Spannungstensor als Quelle der Fluktuationen. In großer Entfernung von Wänden konnten analytische Ausdrücke für die Geschwindigkeitsfluktuationen und deren Korrelationsfunktion abgeleitet werden. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde auch der Einfluss der Wände auf die Geschwindigkeitsfluktuationen in einem Couette-System durch die Entwicklung der Felder nach einem Funktionensystem untersucht.

Im mehr analytisch ausgerichteten Kapitel 4 wurde die Korrelationsmatrix der Geschwindigkeitsfluktuationen im Wellenzahlraum als Funktion der Zeit und der Frequenz angegeben und analysiert. Für bestimmte statische Korrelationsbeiträge wurde außerdem die Ortsabhängigkeit berechnet. Für kleine Scherraten wurden die Korrelationen hiernach in einer Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung entwickelt. Die Terme linearer Ordnung in der Scherrate zeigen im Raum der Wellenzahlen \mathbf{k} ein unsymmetrisches Verhalten bezüglich Zeitspiegelungen, wodurch unter anderem $\langle v_x(t)v_y(0) \rangle \neq \langle v_y(t)v_x(0) \rangle$ folgt. Die Abhängigkeit der statischen Korrelationen vom Betrag des Wellenzahlvektors ist proportional zu $|\mathbf{k}|^{-2}$ und wächst linear mit der Reynoldszahl des Systems. In quadratischer Ordnung der Scherrate ist das Zeitverhalten symmetrisch und alle statischen Elemente der Korrelationsmatrix sind proportional zu $|\mathbf{k}|^{-4}$ und quadratisch in der Reynoldszahl, wie es an anderer Stelle für ein einzelnes Element der Korrelationsmatrix bereits beschrieben wurde [40]. Während diese Proportionalitäten für alle Matrixelemente gleich sind, gilt dies nicht für die komplexe Abhängigkeit von der Orientierung der Wellenzahl. Diese führt schließlich nach einer Rücktransformation in den Ortsraum dazu, dass die im Fokus stehende statische Korrelation der beiden Geschwindigkeitskomponenten $v_x(\mathbf{r}, t = 0)$ und $v_y(0, 0)$ eine komplizierte Funktion der Orientierung des Verbindungsvektors \mathbf{r} ist. Die Korrelation hängt von dessen Betrag in führender Ordnung wie $|\mathbf{r}|^{-1}$ ab.

Aus den Geschwindigkeitsfluktuationen wurde anschließend die Korrelation der auf eine suspendierte Kugel wirkenden stochastischen Kräfte abgeschätzt. Insbesondere lieferte die oben bereits mehrfach genannte Kreuzkorrelation der Geschwindigkeitsfluktuationen eine endliche Korrelation dieser stochastischen Kräfte in x - und y -Richtung, die zu einer um den Winkel $-\pi/2$ geneigten elliptischen Verteilung der Kräfte führt. Auch eine Erhöhung der thermischen Energie durch den Scherfluss wurde gefunden [39–41]. Die analytische Betrachtung wird durch die Ableitung der von der Scherrate abhängenden Responsefunktion abgerundet.

Die Berechnung der Geschwindigkeitsfluktuationen in einer ebenen Couette-Strömung zwischen zwei bewegten Wänden wurde zunächst für ein allgemeines System von Entwicklungsfunktionen formuliert. Die numerische Berechnung der transversalen Geschwindigkeitskorrelationen wurde dann für einen speziellen Funktionensatz, der die Randbedingungen an den Wänden näherungsweise erfüllt, durchgeführt. Durch die endliche Gefäßgröße entstehen bereits für ein ruhendes System Korrekturen im Vergleich zum Fall der unendlich ausgedehnten Flüssigkeit. Die Korrelation der Geschwindigkeitsfluktuationen als Funktion der Wanddistanz führt zu dem Ergebnis, dass die Fluktuationen parallel zu den Wänden größer ausfallen als diejenigen senkrecht dazu. Der Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je dichter die Begrenzungen des Gefäßes zusammen liegen. Für große Wandabstände wird hingegen die für ein unendlich ausgedehntes System bestimmte Lösung erreicht.

Die Beiträge linear in der Scherrate wurden für die im Fokus stehende Kreuzkorrelation $\langle v_x(x, y, z)v_y(0, y_0, 0) \rangle$ der Geschwindigkeitsfluktuationen berechnet. Im Kanalzentrum konnten für den Grenzfall großer Wandabstände die Ergebnisse der analytischen Näherungsrechnung, sowohl bezüglich der Abhängigkeit vom reziproken Abstandsbetrag, als auch bezüglich der Orientierung von \mathbf{r} bestätigt werden. Für \mathbf{r} , deren Betrag größer als die halbe Wanddistanz ist, fiel die Korrelation schneller als $|\mathbf{r}|^{-1}$ ab. Das Abstandsverhalten hängt dort außerdem von der Orientierung des Vektors \mathbf{r} und von den Absolutpositionen y und y_0 der beiden Geschwindigkeitskomponenten in der Richtung senkrecht zu den Wänden ab. Durch die Anwesenheit der Wände werden auch die Korrelationen der stochastischen Kräfte auf ein suspendiertes Teilchen beeinflusst. Während im Grenzfall großer Wandabstände unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Geometrien, einmal Kugel, einmal Zylinder, wieder das analytische Ergebnis gefunden werden konnte, ergab sich für Wanddistanzen d größer als die doppelte Teilchenabmessung eine funktionale Abhängigkeit wie d^{-1} . Die betragsmäßig maximale Korrelation ergab sich hierbei nicht etwa im Zentrum des Kanals, sondern näher an den Wänden. Die Entwicklungskoeffizienten der zuvor ausgegrenzten longitudinalen Geschwindigkeits- und Dichtebeiträge wurden anschließend formal im Frequenz-, Wellenzahl und Zeitraum bis zur quadratischen Ordnung in der Scherrate angegeben.

Die gefundenen Ausdrücke können in genäherter Form in Simulationen für Teilchensuspensionen oder Polymere in Scherströmungen verwendet werden und können auch zu einer realistischeren Implementierung der Fluktuationen beitragen. Um die diskutierten Effekte explizit zu messen, sind Experimente mit Brownschen Teilchen, die in Laserfallen gefangen werden, vielversprechend. Hierbei kann entweder die Fluktuationsauslenkung eines einzelnen Teilchens oder die gekoppelte Brownsche Bewegung mehrerer gefangener Partikel beobachtet werden. Neben dem für den Scherfluss zusätzlich auftretenden Einfluss durch die endliche Kanalbreite sind die in dieser Umgebung bereits für eine ruhende Flüssigkeit gefundenen anisotropischen Effekte von großem Interesse für Teilchen-Simulation und Experiment.