

Von der Flüssigkeit zum Glas

Kurze Einführung in die Physik amorpher Festkörper

Ernst Rößler

unter Mitarbeit von Peter Medick

Experimentalphysik II

Universität Bayreuth

Sommerschule „Komplex Fluide“

Bayreuth 25.9.2000

Von der Flüssigkeit zum Glas - Einführung in die Physik amorpher Festkörper

Jedem Physiker ist der kristalline Festkörper wohl vertraut, und ein großer Teil des Studiums ist dem Verständnis dieses Aggregatzustands gewidmet. In der Regel denkt er dabei an den perfekten *Einkristall*. Die regelmäßige Anordnung der Atome bzw. Moleküle im Kristall in Form eines „Kristallgitters“, also die hohe Symmetrie des Festkörpers, ermöglicht eine vergleichsweise einfache Beschreibung vieler seiner physikalischen Eigenschaften. Jedoch ist der Einkristall in der Natur nur selten anzutreffen. Meist findet man Pulver, d.h. *polykristallines* Material, und des weiteren sind reale Kristalle durch eine Vielzahl von Defekten gekennzeichnet. Neben den kristallinen Festkörpern gibt es aber noch eine zweite Klasse von Festkörpern, bei denen sich kein regelmäßiges Gitter als Bauprinzip nachweisen läßt. Solche Festkörper werden als „amorph“ bezeichnet, häufig auch als „Gläser“. In der Natur vorkommende Gläser sind z.B. einige Edelsteine oder Bernstein. Bei Vulkanausbrüchen können Lavamassen ins Wasser geschleudert werden; dabei entstehen amorphe Festkörper (z.B. Obsidian). Ebenso sind infolge von Meteoriteneinschlägen auf der Erde kleine Glasklumpchen, sog. Tektite entstanden. Auch auf dem Mond hat man eisenhaltige Silikatgläser gefunden.

Der Mensch hat sich schon früh in seiner Geschichte die günstigen Eigenschaften amorpher Festkörper, z.B. leichte Formbarkeit, zu Nutzen gemacht. Denken Sie an den breiten Einsatz von Glas, welches schon seit Jahrtausenden die menschliche Kultur begleitet. In jüngster Zeit ist eine große Zahl von „Kunststoffen“ hinzugekommen. So sind die meisten polymeren Werkstoffe, wie z.B. Plexiglas oder „PET“ amorphe Festkörper. Allgemein bezeichnet man heute feste Materie ohne kristalline Struktur als „weiche“ Materie (soft matter). Zu dieser Klasse werden auch biologische „Verbundstoffe“ wie z.B. Holz oder allgemein biologische Systeme gezählt.

Der feste Aggregatzustand kann also durch zwei völlig verschiedene Ordnungsprinzipien realisiert werden, wobei der amorphe Festkörper in der Physikausbildung in der Regel zu kurz - wenn überhaupt - behandelt wird. Mit dieser kleinen Vorlesung wollen wir hier etwas Abhilfe schaffen. Im ersten Teil wird es um die Herstellung von Gläsern gehen, und im zweiten Teil um deren Struktur. Im Vergleich zum kristallinen ist der amorphe Festkörper weniger gut verstanden; wir werden also an manchen Stellen die Forschungsfront betreten.

1. Von der Flüssigkeit zum Glas

Amorphe Festkörper lassen sich durch eine Vielzahl von Verfahren herstellen. Hier soll uns nur die wichtigste interessieren: Das mehr oder wenige schnelle Abkühlen einer Flüssigkeit, derart, daß Kristallisation unterdrückt wird. Dabei wird die Flüssigkeit *unterkühlt* ($T < T_m$), d.h. das System wird thermodynamisch *metastabil*, und die Viskosität steigt *kontinuierlich* an. Schließlich werden Viskositätswerte erreicht, die typisch für einen Festkörper sind. Wie wir später noch sehen werden, hat sich bei dieser Art der Verfestigung die Struktur der Materie nur wenig geändert. Der neu entstandene Festkörper ist also so „amorph“ wie eine Flüssigkeit und wird als Glas bezeichnet. Bei dieser Art von kontinuierlicher Verfestigung durchläuft die Flüssigkeit den *Glasübergang*. Das Glas ist also ein amorpher Festkörper der durch „Abschrecken“ einer Flüssigkeit entsteht. Da die Viskosität einer Flüssigkeit mit der

Beweglichkeit der Moleküle verknüpft ist, charakterisiert den Glasübergang eine extreme *Verlangsamung der molekularen Dynamik*.

Es gibt eine Vielzahl von Systemen, die ohne weiteres ein Glas bilden. Dazu gehören z.B. SiO_2 -Schmelzen mit diversen Zusätzen; diese Glasbildner sind die Grundlage der meisten unserer technischen Gläser. Die Struktur der Silikate ist durch ein atomares Netzwerk bestimmt, d.h. die chemische Verknüpfung der Glasbausteine führt zu einer komplizierten dreidimensionalen Struktur. Für die wissenschaftliche Untersuchung des Glasübergangs ist man jedoch zunächst an Flüssigkeiten mit möglichst einfachen, nicht-gerichteten intermolekularen Wechselwirkungen interessiert. Diese „einfachen“ Flüssigkeiten sind auch theoretischen Beschreibungen sowie numerischen Simulationen zugänglich. Hierzu gehören z.B. Metallschmelzen. So kann man aus Metallschmelzen durch sehr schnelles Abkühlen („Quenchen“) ein metallisches Glas erhalten (vergl. Abb. 1), jedoch ist eine viskose Metallschmelze nicht stabil; es findet immer Kristallisation statt. Mit anderen Worten nur oberhalb eines sehr hohen Viskositätswertes sind unterkühlte metallische Schmelzen stabil und können als neuartige Werkstoffen eingesetzt werden. Erst in jüngster Zeit ist es gelungen mehr-komponentige Metalllegierungen herzustellen, die es erlauben, den Glasübergang auch in metallischen Systemen zu studieren (vergl. S. 12).

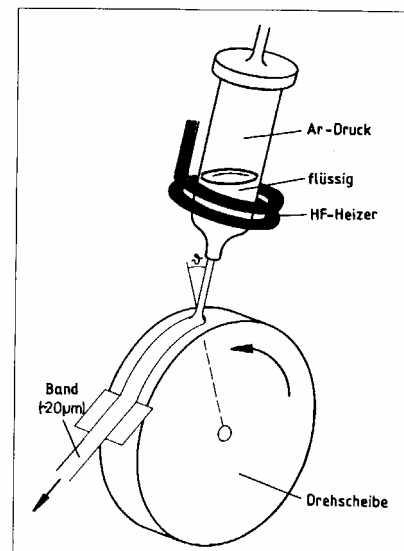
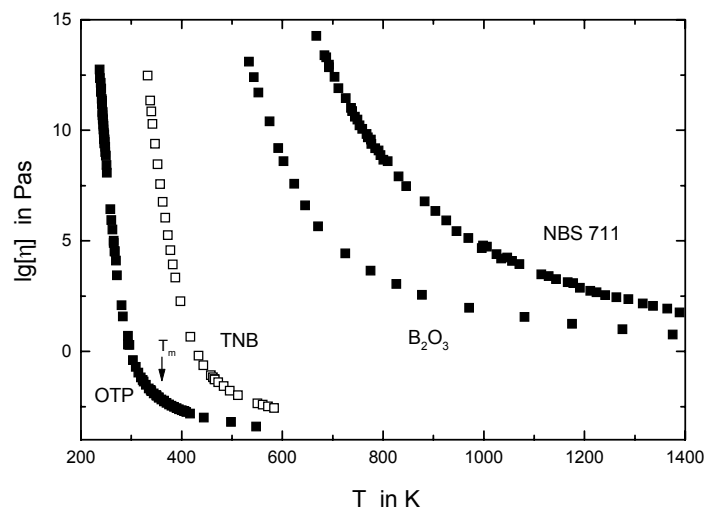


Abb. 1: Herstellung von metallischen Gläsern; die Drehscheibe wird gekühlt

Die Situation ist günstiger im Fall von einfachen organischen Flüssigkeiten; allerdings ist auch hier die Anzahl „guter“ Glasbildner begrenzt, da die meisten organischen Flüssigkeiten bei stärkerem Unterkühlen schnell kristallisieren und damit ein geplantes Experiment an der unterkühlten Flüssigkeit vereiteln. Solche guten Glasbildner – wir werden noch sehen, wie man sie findet – sind mit Hilfe der unterschiedlichsten Methoden untersucht worden. Ein Beispiel ist *o*-Terphenyl, dessen Viskosität in Abb. 2 als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Wir erkennen: während des Glasübergangs nimmt die Viskosität um ca. 15 Dekaden zu, von 10^{-2} Pas auf 10^{12} Pas. Eine solche große, kontinuierliche Veränderung einer Meßgröße ist einzigartig in der Physik. So liegen z.B. typische Rotationszeiten der Moleküle oberhalb des



*Abb. 2: Viskosität als Funktion der Temperatur für verschiedene Glasbildner: OTP: *o*-Terphenyl, Schmelzpunkt T_m ist angezeigt; TNB: Trinaphthylbenzol; B_2O_3 : Boroxid, NBS 711: National Bureau of Standards Borsilikatglas*

Schmelzpunktes im Pikosekundenbereich ($\cong 10^{-12}$ s), während sie bei einer Viskosität von 10^{12} Pa s im Bereich von 100s liegen – wir werden darauf noch zurückkommen. Der Glasbläser kontrolliert durch die Nähe der Flamme geschickt die Viskosität entlang der Kurve $\eta(T)$.

Experiment: Die kontinuierliche Zunahme der Viskosität beim Glasübergang können Sie leicht demonstrieren, wenn Sie in einem geeigneten Glasbildner ($\eta \cong 10^2$ Pa s bei RT, Dichte ρ_0) einen Temperaturgradienten erzeugen. Dies kann z.B. durch einen hohen Zylinder, dessen unteres Ende sich in einem Kühlmittel (NaCl/Eis, ca. -15°C) und dessen oberes Ende sich bei ca. 50°C befindet, realisiert werden. Eine hinein geworfene Kugel (Radius R_K , Dichte ρ) wird immer langsamer „fallen“ bis sie schließlich stecken bleibt. Die Fallzeiten können bei Annahme eines linearen Gradienten direkt in $\eta = \eta(T)$ umgerechnet werden. Zu beachten ist, daß die fallende Kugel eine nicht zu große Wärmekapazität besitzt, da sie sich ansonsten durch die Flüssigkeit "schmilzt"; des weiteren muß bei quantitativer Auswertung der Auftrieb berücksichtigt werden. In erster Näherung kann der Dichteunterschied zwischen Kugel und Glasbildner als temperaturunabhängig angenommen werden.

Aus der Fallgeschwindigkeit v läßt sich die Viskosität η berechnen: $\eta = (2/9) g (\rho - \rho_0) R_K^2 (1/v)$

1.1 Die Glasübergangstemperatur T_g

Den Übergang der Flüssigkeit ins Glas haben wir durch Erreichen von „festkörpertypischen“ Viskositätswerten gekennzeichnet. Dies ist eine unbefriedigende Definition, denn es bleibt unklar, was festkörpertypisch ist. Je nach unserer experimentellen Kunst und Geduld können wir auch Viskositätswerte oberhalb von 10^{12} Pas messen, und die in Abb. 2 gezeigten Kurven würde sich fortsetzen, d.h. die Viskosität nimmt bei weiterem Abkühlen noch zu.

Wie wir noch sehen werden (s. Kap. 1.3), kann jeder Flüssigkeit mit der Viskosität η eine entsprechende Relaxationszeit τ gemäß

$$\tau = \eta/G \quad (1)$$

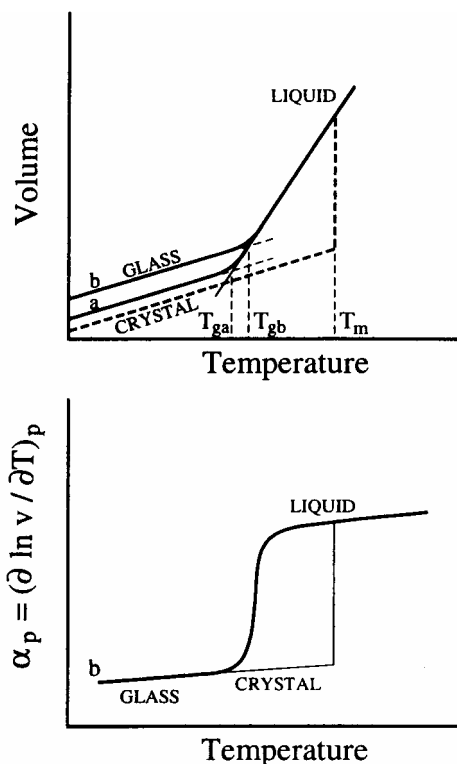
zugeordnet werden, wobei G der Schermodul ist. Mit dieser Zeitkonstanten baut sich die Spannung ab, wenn eine Scherung erfolgt ist. Typische Werte von G sind 10^{10} Nm^{-2} . Bei einem Viskositätswert von 10^{12} Pas beträgt also $\tau \cong 100$ s, und die Relaxationszeiten der hochviskosen Flüssigkeit kommen bei den entsprechenden Temperaturen in „makroskopische“ Größenordnungen, d.h. die Flüssigkeit fließt nicht mehr auf „menschlicher“ Zeitskala. Anschaulich ausgedrückt: auf der Zeitskala, auf der wir ein Schluck Wein genießen, bleibt das Weinglas - eine hochviskose Silikatschmelze - stabil. Man kann deshalb Viskositätswerte von 10^{12} Pas als Grenze für den Übergang zum Festkörper auffassen. Da die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sehr groß ist, ist die mit dieser etwas willkürlichen Definition verknüpfte Übergangstemperatur T_g nicht wesentlich von der entsprechenden Temperatur verschieden, wenn wir z.B. 10^{13} Pas als festkörpertypisch angenommen hätten.

Eine weitere Abschätzung ist von Interesse. Wir können uns die Frage stellen: wie weit bewegen sich Moleküle bei T_g , wenn die Flüssigkeit auf der Zeitskala von $\tau = 100$ s relaxiert? Dazu greifen wir auf die *Stokes-Einstein-Relation* zurück

$$D = \frac{\langle r(t)^2 \rangle}{6t} = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (2)$$

Danach ist der Diffusionskoeffizient D zunächst als Quotient des mittleren Verschiebungsquadrats $\langle r(t)^2 \rangle$ und der Zeit t gegeben. Andererseits läßt er sich aus dem Stokes'schen Reibungskoeffizienten ($6\pi\eta R$) für eine Kugel mit Radius R berechnen. Nehmen wir nun an: $\eta(T_g) = 10^{12}$ Pas, $T = 300$ K und $R = 1$ nm (Größe eines einfachen Moleküls), dann folgt $D(T_g) = 2.2 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Zum Vergleich: der Diffusionskoeffizient von Wasser (RT) beträgt $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Mit Gl. 2 läßt sich berechnen, daß die Moleküle bei T_g für eine Strecke von der Länge ihres Durchmessers ($R^2 = \langle r(t_R)^2 \rangle$) eine Zeit $t_R = 7.6 \cdot 10^5$ s (210h) benötigen. Für die gleiche Strecke benötigt ein Wassermolekül $9 \cdot 10^{-11}$ s (bei 300K). Diese Abschätzungen machen deutlich, welche dramatische Verlangsamung der molekularen Dynamik beim Glasübergang stattfindet.

Der Glasübergang zeigt sich auf charakteristische Weise auch in den thermodynamischen Zustandsgrößen Volumen V oder Enthalpie H (siehe Abb. 3). In der unterkühlten Flüssigkeit nimmt V gemäß des Expansionskoeffizienten der Flüssigkeit ab bis schließlich bei einer Temperatur T_g die Temperaturabhängigkeit deutlich abnimmt und von gleicher Größenordnung wie im Kristall wird. Dieser Wechsel der Temperaturabhängigkeit markiert im engeren Sinn den Übergang ins Glas; T_g wird deshalb als Glasübergangstemperatur oder kurz als Glaspunkt bezeichnet. Doch diese Definition ist ebenfalls nicht eindeutig, da es sich zeigt, daß T_g von der Abkühlrate abhängt: je langsamer wir abkühlen, desto tiefer liegt T_g . Wie kann man dies verstehen? Wir sind davon ausgegangen, daß eine Flüssigkeit durch eine Relaxationszeit τ charakterisiert ist. Ist τ zu groß, kann das System nicht mehr relaxieren, es ist eingefroren und „fällt“ aus dem (metastabilen) Gleichgewicht. Genau dies können wir jetzt als Definition der Glasübergangstemperatur T_g heranziehen. T_g ist durch das „Kreuzen“ der



experimentellen und der inneren Relaxationszeit τ des Systems bestimmt. Kühlen wir langsamer ab, schneiden wir die $\tau(T)$ -Kurve bei einer tieferen Temperatur, der Übergang in den Nichtgleichgewichtszustand Glas erfolgt also bei einer tieferen Temperatur. Um Vergleichbarkeit zu garantieren, hat man sich darauf geeinigt, eine Abkühlrate von 10 K/min zu verwenden. Abb. 4 faßt schematisch das typische Verhalten eines Glasbildners für verschiedene Meßgrößen als Funktion der Temperatur zusammen, und Tab. 1 zeigt die Glas-temperatur einiger Systeme.

Abb. 3: Verhalten des Volumens und des Ausdehnungskoeffizienten beim Glasübergang (durchgezogene Linie) bzw. beim Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall (gestrichelt); bei Kurve (b) ist die

Abkühlrate höher als bei Kurve (a), entsprechend findet man $T_{gb} > T_{ga}$ (Zarzycki 1991)

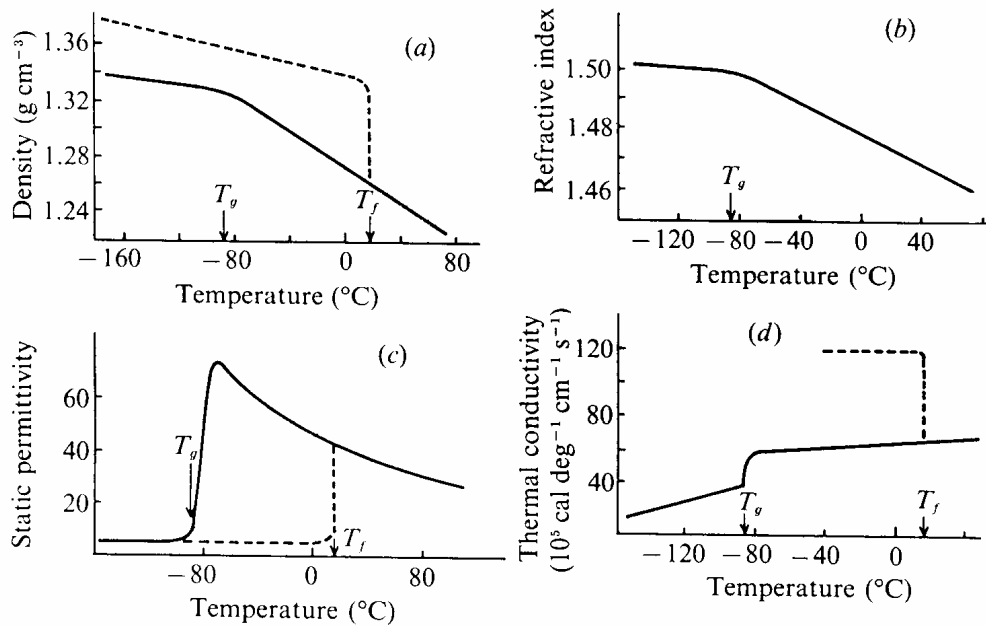


Abb. 4: Die Veränderung einiger Eigenschaften von Glycerin beim Übergang von der Flüssigkeit ins Glas; (a) Dichte, (b) Brechungsindex, (c) statische Permittivität, (d) thermische Leitfähigkeit; gestrichelte Kurven beschreiben Verhalten des Kristalls; T_f : Schmelzpunkt (Zarzycki 1991)

Glasbildner	T_g	T_m (in K)
Quarzglas	1453	2003
Schwefel	246	392
Polystyrol	373	-
o-Terphenyl	243	332
Glycerin	183	290
Toluol	117	178
Ethanol	98	159

Tab. 1: Glasktemperatur T_g und Schmelzpunkt T_m einiger organischer und anorganischer Glasbildner.

1.2 Die Fragilität eines Glasbildners

In erster Näherung sind unterkühlte Flüssigkeiten am Glaspunkt T_g in einem dynamischen sehr ähnlichen Zustand; T_g ist somit ein iso-dynamischer Punkt. Schon früh hat man deshalb versucht, das Verhalten der Viskosität oder allgemein eines Transportkoeffizienten als Funktion der reduzierten Temperatur T/T_g darzustellen. Abb. 5 zeigt eine solche Darstellung, wobei die Viskosität als Funktion der reziproken reduzierten Temperatur T_g/T aufgetragen worden ist. Auch wenn sich die Hoffnung auf Universalität der Kurven nicht erfüllt hat, sind doch die verschiedenen Glasbildner auf diese Weise vergleichbar, bzw. es lassen sich Gruppen von Glasbildner benennen. Sehr steil verlaufende η -Kurven charakterisieren sog. fragile Systeme, während die flacher verlaufenden Kurven mit annähernd thermisch aktiviertem Verhalten (Geraden) typisch für sog. starke Glasbildner sind. Die organischen Glasbildner gehören zur Gruppe der fragilen Glasbildner, anorganische Netzwerk-Gläser wie auch die Mehrkomponenten-Metalle zu der Gruppe der starken Glasbildner. Der Unterschied im Verhalten wird in der Regel auf die deutlich unterschiedliche chemische Nahstruktur der

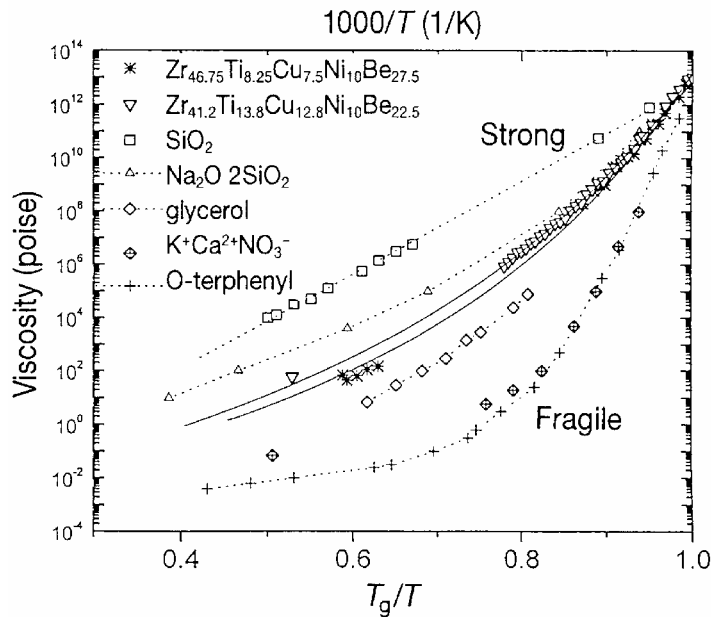


Abb. 5: Viskosität verschiedener Glasbildner als Funktion der reziproken reduzierten Temperatur T_g/T (Johnson 1999).

Flüssigkeit zurückgeführt, d.h. auf das unterschiedliche Wechselwirkungspotential. Allerdings ist bislang nicht befriedigend erklärt, wie die Kurven über den gesamten Temperaturbereich zu beschreiben sind.

1.3 Viskoelastisches Verhalten

Offensichtlich ist der Übergang von Flüssigkeit zum Glas im Gegensatz zu einem strukturellen Phasenübergang ein kontinuierlicher, und eine eindeutige Definition, wann beim Abkühlen schließlich ein Festkörper vorliegt, ist nicht exakt zu treffen. Diese Zwischenstellung der unterkühlten Flüssigkeit wird auch deutlich, wenn man ihre mechanischen Eigenschaften betrachtet. Es finden sich Eigenschaften von einem Festkörper *und* von einer Flüssigkeit. So reagiert das System auf Einwirken einer mechanischen Kraft sowohl mit elastischem Verhalten als auch mit viskosem Fluß; man sagt es verhält sich *viskoelastisch*.

Ein einfaches Modell für eine viskoelastische Flüssigkeit hat Maxwell vorgeschlagen. Danach superponiert man die elastische (G) und viskose (η) Deformation, die z.B. an einem Würfel mit dem Volumen $V = xyz$ durch Anlegen einer Spannung $\sigma = F/xy$ (F := tangentielle Kraft) verursacht wird. Beschreibe $\gamma = \Delta x/z \cong \alpha$ die jeweilige Deformation bzw. den Scherwinkel und somit $\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta$ die Gesamtdeformation, dann gilt

mit $\sigma = G \alpha = G \gamma_G$ bzw. $\sigma = \eta \frac{\partial v_x}{\partial z} = \eta \dot{\gamma}_\eta$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}_\eta \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{G} \dot{\sigma} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

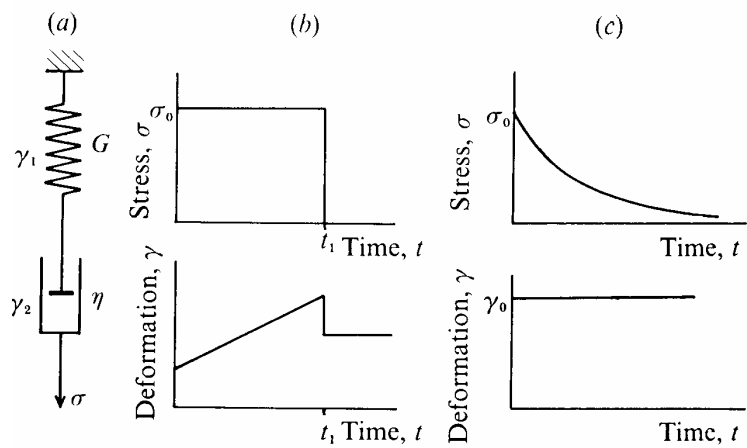
Hierbei ist G wieder der Elastizitätsmodul und η die Viskosität. Abb. 6 demonstriert das Verhalten einer Maxwell'schen Flüssigkeit bei Anlegen einer konstanten Spannung ($\sigma = \sigma_0$) bzw. einer konstanten Deformation ($\gamma = \gamma_0$). Hierbei gilt gemäß Gl. 3

$$\text{Kriechexperiment } \sigma = \sigma_0: \quad \dot{\gamma} = (1/\eta) \sigma_0 \Rightarrow \gamma(t) = \gamma_0 + (\sigma_0/\eta) t \quad (4)$$

$$\text{Spannungsrelaxation } \gamma = \gamma_0: \quad \dot{\sigma} = -(G/\eta)\sigma \Rightarrow \sigma(t) = \sigma_0 \exp(-\frac{G}{\eta} t)$$

An dieser Stelle läßt sich die schon oben diskutierte Relaxationszeit einführen $\tau \equiv \eta/G$. Das System verhält sich also ganz analog zur Kombination einer Feder mit einem Art Stoßdämpfer („dash pot“) in Serie (vergl. Abb. 6).

Abb. 6: Maxwell'sche-Flüssigkeit:
 (a) rheologisches Modell
 (b) Kriechexperiment
 (c) Spannungsrelaxation
 (Zarzycki 1991)



Neben dem Maxwell-Modell gibt es noch das Kelvin-Voigt-Modell. Hier werden Feder und Stoßdämpfer parallel geschaltet. Beide Modelle stellen nur eine erste Annäherung an reale Systeme dar. Um schließlich die Wirklichkeit adequat zu beschreiben, geht man von verallgemeinerten Maxwell- bzw. Kelvin-Voigt-Modellen aus, in denen eine große Zahl von Elementen parallel (Maxwell) bzw. in Serie (Kelvin-Voigt) geschaltet ist, d.h. man führt ein kontinuierliches *Relaxationsspektrum* bzw. eine Verteilung von Korrelationszeiten ein.

In der Regel werden zur Charakterisierung einer viskoelastischen Flüssigkeit nicht die erwähnten *statischen* Experimente durchgeführt, sondern *dynamische*, bei denen man eine periodisch sich ändernde Spannung bzw. Deformation anlegt. Betrachten wir den Fall einer sinus-förmigen Veränderung der Spannung, d.h. $\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$, dann wird die Deformation γ ganz in Analogie zum harmonischen Oszillator - im allgemeinen nicht in Phase mit σ sein, es findet sich eine Phasenverschiebung δ . Wir schreiben $\gamma = \gamma_0 \sin[\omega t - \delta]$. Dies läßt sich bekanntlich in einen Anteil in Phase mit der anregenden Spannung zerlegen und einen Anteil 90° außer Phase. Natürlich bietet sich hier eine komplexe Schreibweise an:

$$\begin{aligned} \sigma^*(t) &= \sigma_0 \exp(i\omega t) \\ \gamma^*(t) &= \gamma_0 \exp(i\omega t - \delta) = \gamma_0^* \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (5)$$

und man definiert einen komplexen Schermodul G^*

$$\sigma^*(t) = G^* \gamma^*(t) \quad \text{mit} \quad G^* = G' + i G'' \quad (6)$$

Greifen wir wieder auf das einfache Maxwell'sche Modell (Gl. 3) zurück und setzen Gl. 5 dort ein, findet man

$$\sigma_0/\eta + i\omega \sigma_0/G = i\omega \gamma_0^* \quad (7)$$

somit läßt sich für den komplexen Modul G^* schreiben

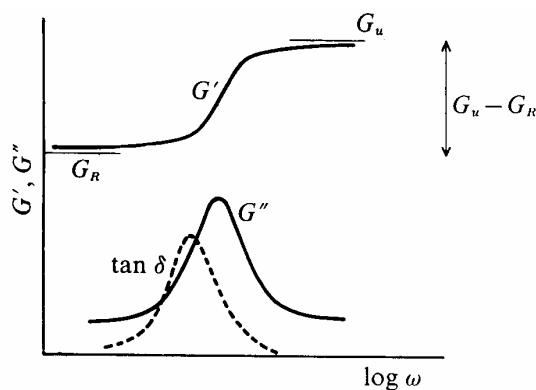
$$G^* = G \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (8)$$

bzw. für Real- und Imaginärteil findet man schließlich

$$G' = \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} \quad G'' = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (9)$$

wobei $\tau = \eta/G$ wiederum die Relaxationszeit ist. Mit diesen Betrachtungen wird deutlich, daß die Antwort eines viskoelastischen Körpers von der anregenden Frequenz ω abhängt.

Abb. 7 stellt das erwartete Verhalten dar. Die Veränderung der Antwort des Systems wird besonders deutlich, wenn man G' bzw. G'' auf logarithmischer Skala darstellt. Für niedrige Frequenzen ist $G' = G_R = 0$ und das System verhält sich wie eine Flüssigkeit. Da sich beim Glasübergang die Viskosität und somit allgemein das Relaxationsverhalten deutlich ändert,



verschiebt sich beim Abkühlen $G'(\omega)$ bzw. $G''(\omega)$ auf der ω -Achse. Verhält sich zum Beispiel das System bei einer Temperatur $T \cong T_m$ und gegebener Frequenz wie eine Flüssigkeit kann es für $T \cong T_g$ wie ein Festkörper reagieren.

Abb. 7: Die Frequenzabhängigkeit des Schermoduls (schematisch). Für Flüssigkeiten ist $G_R = 0$ (Zarzycki 1991)

Experiment: Das hier beschriebene Verhalten kann an einem Kinderspielzeug „silly putty“ (deutsch: „dumme Knetmasse“) deutlich gemacht werden. Diese Knetmasse hüpf, wenn man sie auf den Boden wirft, wie ein Ball; läßt man sie jedoch liegen, fließt sie langsam davon. Oder man kann sie wie Kaugummi langsam auseinander ziehen; versucht man es aber schnell, reißt das Material.

Wir sehen: das mechanische Verhalten einer unterkühlten Flüssigkeit kann durch ein einfaches Modell beschrieben werden. In analoger Weise läßt sich so die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Permittivität einer polaren viskosen Flüssigkeit erfassen. Hier geht es um die Reorientierung der Moleküle im elektrischen Feld. Je nach Frequenz können die Moleküle

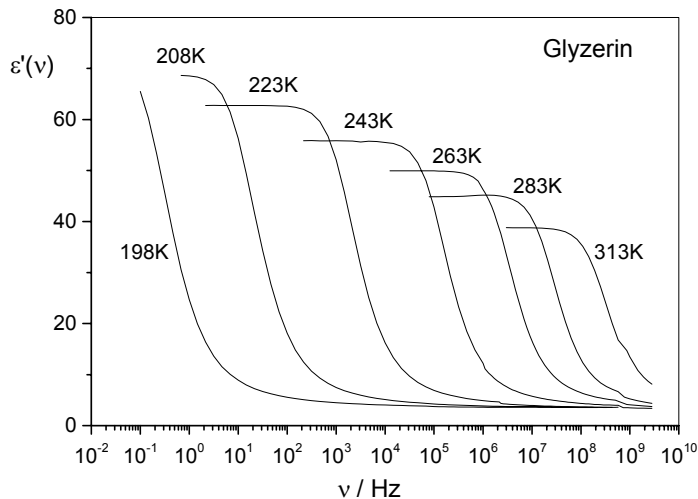


Abb. 8: Frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante ϵ' von Glycerin beim Durchlaufen des Glasübergangs

dem angelegten Wechselfeld folgen oder nicht. Abb. 8 gibt das experimentelle Ergebnis wieder. Die heutigen Meßmöglichkeiten erlauben es, einen sehr großen Frequenzbereich abzudecken.

1.4 Gute Glasbildner

Zum Abschluß dieses Kapitells möchten wir die Frage stellen: Welche Flüssigkeiten sind nun gute Glasbildner? Voraussetzung für die Bildung eines Glases ist - wie wir gesehen haben - die Unterdrückung der Kristallisation. Deshalb kann man allgemein sagen, jede Flüssigkeit läßt sich in ein Glas überführen, sofern die Abkühlrate groß genug ist, um der Kristallisation keine Chance zu geben. Der Experimentator ist aber darauf angewiesen, die unterkühlte Flüssigkeit möglichst lange in diesem Zustand zu halten. Wir müssen also fragen: Wovon hängt die Kristallisationsgeschwindigkeit einer unterkühlten Flüssigkeit ab? Zur Kristallisation einer Flüssigkeit ist es notwendig, daß sich geordnete Strukturen, sog. Nukleationskeime bilden, an denen schließlich Kristallwachstum stattfinden kann. Wir müssen also zwischen Nukleationsrate I und Kristallwachstumsrate u unterscheiden. Beide weisen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten auf (vergl. Abb. 9). Insbesondere hängt u vom Grad der Unterkühlung und von der molekularen Diffusion ab – die Moleküle müssen sich auf den geordneten Keimen anlagern (vergl. Abb. 10) - und diese wird infolge der Unterkühlung sehr klein ($D \propto 1/\eta$, vergl. Gl. 2). Je nach dem wie groß der „Überlapp“ beider Kurven ist, wird es einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich geben, in dem Kristallisation erwartet werden kann. Eine genaue Berechnung der absoluten Kristallisationsgeschwindigkeit ist schwierig, vor allem auch deshalb, weil unkontrollierbare Verunreinigungen oder Wandeffekte Kristallisation auslösen (heterogene Kristallisation).

Allgemein kann man sagen, daß die Wahrscheinlichkeit ein Glas zu bilden groß ist, wenn die Viskosität schon am Schmelzpunkt T_m hoch ist. Um eine hohe Viskosität bei T_m zu erreichen, müssen zwei Effekte berücksichtigt werden. Zum einen wird der Glaspunkt T_g und somit $\eta(T)$ einer einfachen (organischen) Flüssigkeit im wesentlichen durch die Masse des Moleküls bestimmt; die Molekülform (Symmetrie) spielt eine untergeordnete Rolle. Zum anderen ist jedoch die Lage des Schmelzpunkts stark durch die Symmetrie des Moleküls beeinflusst. Dies läßt sich unter Zuhilfenahme der *Lindemann'schen Regel* verstehen. Danach schmilzt ein

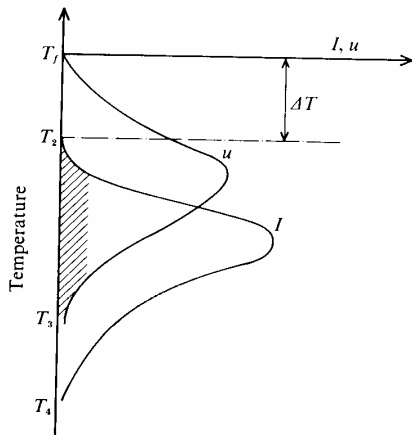


Abb. 9: Variation der Nukleationsrate I und der Wachstumsrate u als Funktion der Temperatur. Schattierter Bereich markiert den Temperaturbereich für den mit einer erhöhten Kristallisationswahrscheinlichkeit gerechnet muß (Zarzycki 1991).

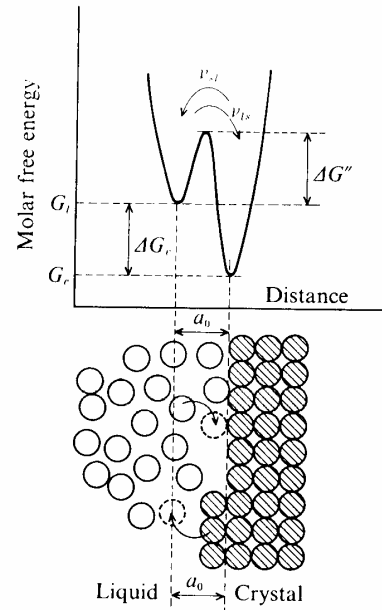


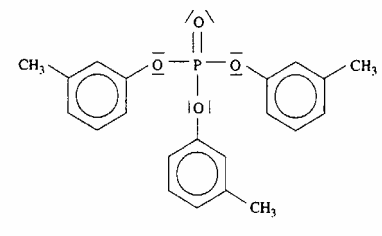
Abb. 10: Anbau von von Flüssigkeitsmolekülen an der Grenzschicht eines kristallinen Nukleationskeims. Dabei muß eine Energiebarriere überwunden werden (Zarzycki 1991).

Kristall, wenn das mittlere Auslenkungsquadrat $\langle u^2 \rangle$ der Schwingungen in einem Kristall ein kritisches Verhältnis zum interatomaren Abstand a übersteigt:

$$\theta = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{a} > 0.15 \quad \text{Lindemann-Kriterium} \quad (10)$$

Somit löst *mechanische Instabilität* infolge zu großer Schwingungsamplituden den Übergang vom Kristall in die Flüssigkeit aus. Symmetrienerhöhung führt zu einer Verringerung von $\langle u^2 \rangle$, da es zu Entartungen von Schwingungsmoden kommt. Mit anderen Worten, der Kristall muß zu höheren Temperaturen erwärmt werden, um das Lindemann-Kriterium zu erfüllen. Der Schmelzpunkt T_m liegt also höher im Vergleich zu einem entsprechenden Molekül mit niedrigerer Symmetrie. Symmetrierniedrigung führt somit zu einer Erhöhung der Viskosität bei T_m . Ein schönes Beispiel für diese Betrachtungen ist die Verbindung Trikresylphosphat (TCP, vergl. Abb. 11). Die Methylgruppe kann sich in o-, m- oder p-Stellung befinden. Ein Vergleich der Glas- und Schmelztemperaturen zeigt Tab. 2. Wie erwartet, liegt der Schmelzpunkt von p-TCP (Methylgruppe liegt gegenüber dem Sauerstoffatom) deutlich höher, entsprechend sind nur o- und m-TCP gute Glasbildner.

Abb. 11: Formel von *m*-Trikrresylphosphat (*m*-TCP) und Tab. 2: Schmelzpunkt T_m und Glaspunkt T_g (in K) verschiedener Isomeren von TCP

	Glasbildner	T_m	T_g
	p-TCP	350	206
	o-TCP	284	213
	m-TCP	299	206

Eine weitere Möglichkeit den Schmelzpunkt abzusenken ist gegeben, wenn man zu Mischsystemen übergeht. Hier können sich z.B. eutektische Mischungen bilden, deren Schmelzpunkt niedrig ist. So ist es z.B. erst in jüngster Zeit gelungen, geeignete metallische Legierungen zu finden, deren Kristallisationsgeschwindigkeit genügend herabgesetzt ist, bzw. deren Schmelzpunkt genügend tief liegt, daß auch der Bereich der unterkühlten Metallschmelze untersucht werden kann. Allerdings müssen zu diesem Zweck in der Regel fünf Komponenten legiert werden (vergl. Abb. 5). Infolge „chemischer Frustration“ ist der Schmelzpunkt extrem abgesenkt, oder es kommt überhaupt zu keiner Kristallisation mehr. Abb. 12 gibt schematisch ein sog. Zeit-Temperatur-Transformationsdiagramm verschiedener metallischer Schmelzen wieder. Die Kurven a, b, und c zeigen die Kristallisationsgrenzen für „rapidly quenched“, „slower quenched“ bzw. „bulk glass forming alloys“, letztere sind metallische Schmelze, die zu großen glasartigen Platten (1m x 1m) verarbeitet werden können, während die Kurve a typisch für Kupfer ist. Die Kurven RQ und SQ repräsentieren Abkühlkurven mit einer Kühlrate 10^6 K/s bzw. 10^2 K/s. Kurven a – c repräsentieren die System-Entwicklung in den letzten Jahren.

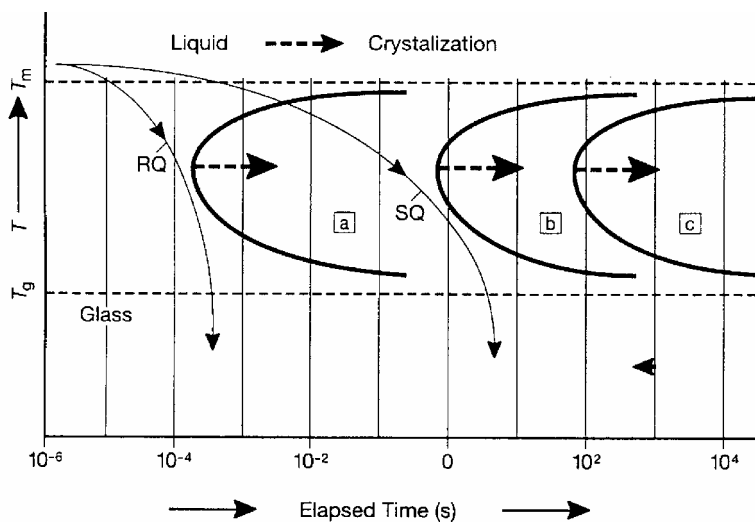


Abb. 12: Das Verhalten von metallischen Gläsern anhand des sog. Zeit-Temperatur-Transformationsdiagramms (schematisch), vergl. Text (Johnson 1999).

2 Struktur des Glases

Wie wir gesehen haben nimmt die unterkühlte, viskose Flüssigkeit eine Zwischenstellung zwischen Festkörper und Flüssigkeit ein. Kühlt man diese Flüssigkeit weiter ab, entsteht schließlich bei $T \cong T_g$ ein Glas. Wir erwarten, daß das Glas im wesentlichen eine Struktur besitzt, die derjenigen der Flüssigkeit ähnlich ist, da beim Abkühlen kein Anzeichen für eine Änderung der Struktur zu beobachten ist. Diese Vermutung bestätigen auch Röntgen-Streumessungen wie wir noch sehen werden (vergl. Abb. 17). Andererseits unterscheidet sich das Streubild von Flüssigkeit und kristallinem Festkörper deutlich (vergl. Abb. 11). Zum Verständnis der Struktur des Glases ist es also ratsam, sich mit der Struktur der Flüssigkeit zu beschäftigen. Genau mit diesem Problem beschäftigten sich Bernal (1959) und Scott (1960). Bevor wir uns ihren Ideen zuwenden, müssen wir allerdings einen kleinen Exkurs zu den Aufbauprinzipien des Kristalls unternehmen.

2.1 Zur Erinnerung: der kristalline Festkörper

Das regelmäßige Aussehen des Kristalls hat seit jeher die Menschen fasziniert, und schon lange vor der Entdeckung von Atomen und Molekülen, regte ihre äußere Erscheinungsform zu Überlegung an, daß diese äußere Form durch eine entsprechende innere Ordnung bestimmt ist. Nach dem mit Hilfe der *Röntgenstrukturanalyse* die Anordnung der Atome bzw. Moleküle zugänglich geworden ist, wurde in diesem Jahrhundert eine Vielzahl von Kristalltypen beschrieben. Wenn der Physiker sich mit der Struktur von Festkörpern beschäftigt, denkt er in der Regel – wie erwähnt - an den kristallinen Einkristall, und dessen Ordnung beschreibt er in Form sich wiederholender Elementarzellen. Mit anderen Worten, der kristalline Festkörper ist durch eine langreichweitige Ordnung gekennzeichnet, die durch ein periodisches Gitter beschrieben wird. Man sagt, der Kristall besitzt Translationssymmetrie. Im Unterschied zum Kristall, dessen Pulver-Diffraktogramm aus scharfen Ringen besteht, findet man in der Flüssigkeit bzw. im Glas nur wenige ausgeschmierte Ringe (vergl. Abb. 13). Entsprechend findet sich in Gläsern keine Fernordnung.

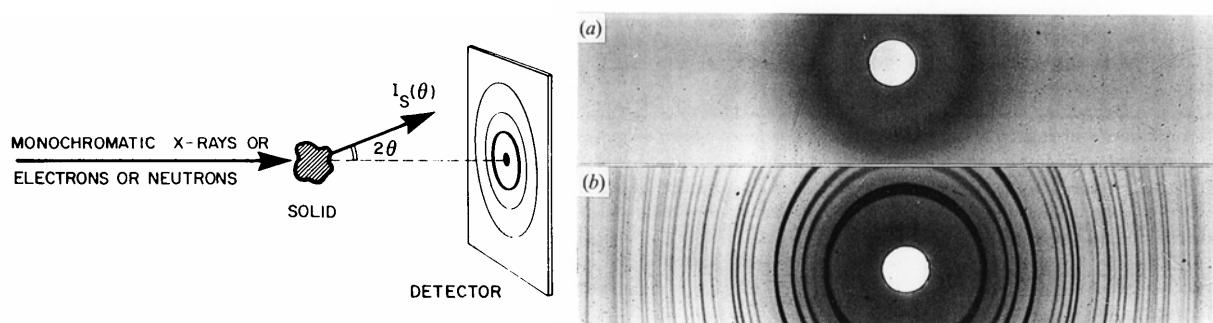


Abb. 13: Typisches Streu-Experiment an einem kristallinen Pulver oder einer amorphen Probe (links) und typische Streubilder (rechts): amorphes (oben) und kristallines SiO_2 (unten)

Im Rahmen dieser Vorlesung sollen uns nur die einfachsten dieser Strukturen interessieren, nämlich die dichtesten Kugelpackungen. Es gibt zwei Möglichkeiten (harte) Kugeln dreidimensional anzuordnen. Dies wird in Abb. 14 verdeutlicht. Je nachdem, ob nach den

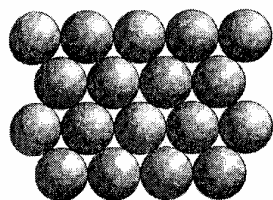
übereinander gelagerten Schichten A und B entweder wieder eine A-Schicht oder eine dritte Schicht C folgt, kommt man zur hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, hexagonal closed packing) bzw. zur kubisch dichtesten Packung (fcc, face centered cubic). In der Tat können diese einfachen Modelle für einen kristallinen Festkörper auch die Natur beschreiben: Zum Beispiel, kristallisieren viele Metalle in diesen Strukturen.

Beide Kugelpackungen führen zu einer maximalen Volumenausfüllung von

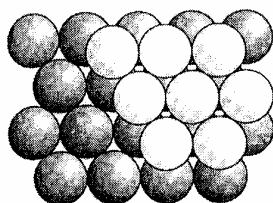
$$f_{cryst} = \frac{V_{Kugeln}}{V_{gesamt}} = \pi(3\sqrt{2}) = 0.7405 \quad (11)$$

wie man leicht anhand von Abb. 14 überprüfen kann. Die Kugelpackungen enthalten sowohl Tetraeder- als auch Oktaederrücken, und zwar im Verhältnis 2:1. Eine andere Beschreibung des Kristalls erhält man, wenn man den Kristall in Zellen „zerschneidet“, deren Inneres alle Punkte enthält, die näher an einem Gitterpunkt (Kugelzentrum) sind als zu den anderen. Man

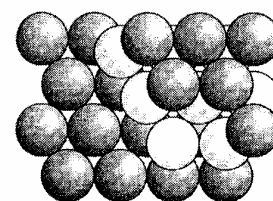
erhält dann für das jeweilige Gitter typische Polyeder, z.B. für das fcc einen Rhombendodekaeder (vergl. Abb. 14). Diese Zellen werden auch als Voronoi- oder Wigner-Seitz-Zellen bezeichnet. Wir werden sehen, daß die Betrachtung der Voronoi-Zellen in einem amorphen Festkörper es erlaubt, die dort vorherrschende Unordnung zu charakterisieren.



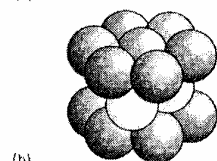
The first layer of close-packed spheres used to build a three-dimensional close-packed structure.



The second layer of close-packed spheres occupies the dips of the first layer. The two layers are the AB component of the close-packed structure.

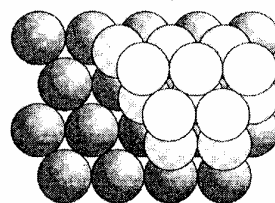


(a)

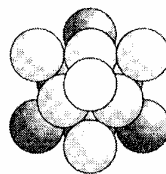


(b)

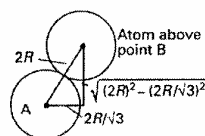
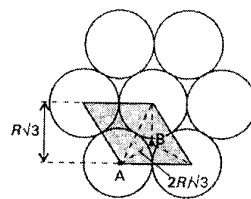
(a) The third layer of close-packed spheres might occupy the dips lying directly above the spheres in the first layer, resulting in an ABA structure that corresponds to hexagonal close-packing. (b) A fragment of the structure showing its hexagonal symmetry.



(a)



(a) Alternatively, the third layer might lie in the dips that are not above the spheres in the first layer, resulting in an ABC structure that corresponds to cubic close-packing. (b) A fragment of the structure showing its cubic symmetry.



The calculation of the packing fraction of an hcp unit cell.

Abb. 14: Zur Realisierung der dichtesten Kugelpackung fcc bzw. hcp (Atkins)

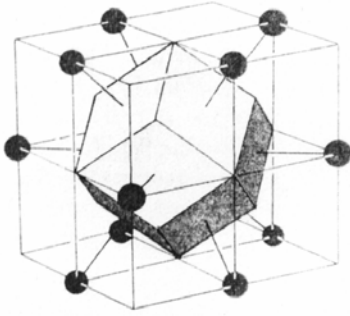


Abb. 15: Voronoi- oder Wigner-Seitz-Zelle des fcc-Gitters

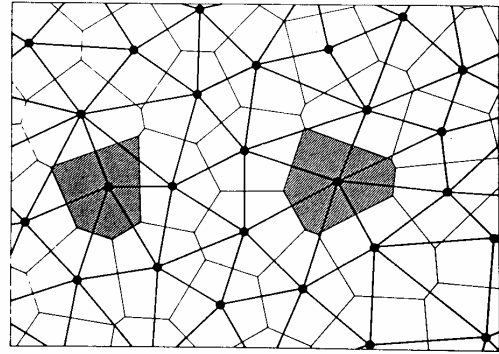
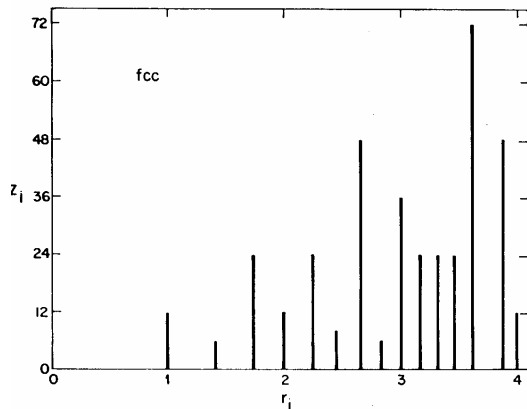


Abb. 16: zur Konstruktion der Voronoi-Zellen in einem ungeordneten zweidimensionalen Gitter

Eine Voronoi-Zelle lässt sich konstruieren, in dem man jede Verbindungslinie von einem herausgegriffenen Gitterpunkt zu seinen Nachbar halbiert und dort eine zu der Verbindungslinie senkrechte Fläche legt. Diese Flächen „schneiden“ dann die entsprechende Voronoi-Zelle aus dem Gitter heraus. Dieses Verfahren ist in Abb. 16 für den zweidimensionalen Fall eines ungeordneten Gitters dargestellt. Hier angemerkt sei noch, daß der Rhombendodekaeder auch als erste Brillouinzone des reziproken Gitters einer innen-zentrierten kubischen Gitters (bcc, body centered cubic) bekannt ist, denn das reziproke Gitter einer bcc-Struktur im realen Raum ist ein fcc-Gitter im reziproken Raum.

Für die weitere Charakterisierung z.B. der fcc-Struktur fragen wir nach den Anzahl der Kugel $z_i(r)$ die ein gegebenes Atom in der jeweiligen Koordinationsschale umgeben. Abb. 16 zeigt dies für die ersten 17 Koordinationsschalen. Je höher der entsprechende Radius desto geringer



werden die Abstände zwischen benachbarten Schalen und im Mittel wird z_i immer größer.

Abb. 17: Anzahl der Kugeln im Abstand R_i vom Zentrum in einer fcc-Struktur

2.2 Paarkorrelationsfunktion

An dieser Stelle können wir die radiale Verteilungsfunktion $\rho(r)$ (RDF, radial distribution function) einführen. Danach beschreibt die Wahrscheinlichkeit $\rho(r)dr$ ein weiteres Teilchen (Kugel) im Abstand r zu finden, wenn sich für $r = 0$ ein Teilchen befindet. Für einen starren Kristall können wir $\rho(r)$ als Summe von Delta-Funktionen darstellen

$$\rho(r) = \sum_i z_i(r) \delta(r - r_i) \quad (12)$$

Die scharfen „Peaks“ in $\rho(r)$ repräsentieren die wohl geordnete Struktur des Kristalls, wobei wir an dieser Stelle, Gitterschwingungen vernachlässigen. Das andere Extrem für die Anordnung von Teilchen stellt ein ideales Gas (ohne Eigenvolumen) dar. Hier bestehen keinerlei strukturelle Korrelationen, und es gilt

$$\rho(r) = 4\pi r^2 \bar{n} \quad (13)$$

wobei \bar{n} die mittlere Dichte des Gases darstellt. In kondensierter Materie, d.h. in der Flüssigkeit oder im Glas werden mehr oder weniger ausgeprägte strukturelle Korrelationen bestehen jedoch in weit geringerem Ausmaß als im Kristall. Wir schreiben deshalb

$$\rho(r) = 4\pi r^2 \bar{n} g(r) \quad (14)$$

Hier haben wir die *Paarkorrelationsfunktion* $g(r)$ eingeführt. Sie ist ein Maß für die strukturelle Korrelationen. Wir erwarten für den ungeordneten Festkörper, daß für $r \rightarrow \infty g(r) \rightarrow 1$ geht, d.h. bei unendlich großem Abstand besteht zwischen zwei Teilchen keine Korrelation mehr; $g(r)$ hat für die Beschreibung der Flüssigkeit bzw. des amorphen Festkörpers zentrale Bedeutung. Sie ist direkt durch Streu-Experimente via Fourier-Transformation zugänglich. In Abb. 18 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Systeme schematisch dargestellt, wobei auch der sog. Strukturfaktor $S(q)$ aufgeführt ist, jene Größe, die sich direkt in der Streuintensität als Funktion des Winkels wiederfindet, wobei $q = (4\pi/\lambda)\sin\Theta$ (vergl. Abb. 13). Abb. 19 zeigt den Unterschied in $g(r)$ für die Flüssigkeit und das Glas. Wie schon erwähnt, findet sich nur ein geringer Unterschied zwischen Glas und Flüssigkeit. Das Glas ist eine „eingefrorene“ Flüssigkeit.

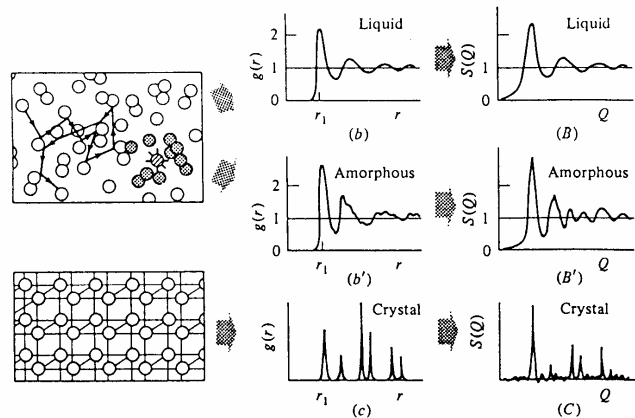


Abb. 18: Schematische Verteilung der Atome in den verschiedenen Aggregatzuständen und entsprechende Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ und Strukturfaktor $S(q)$

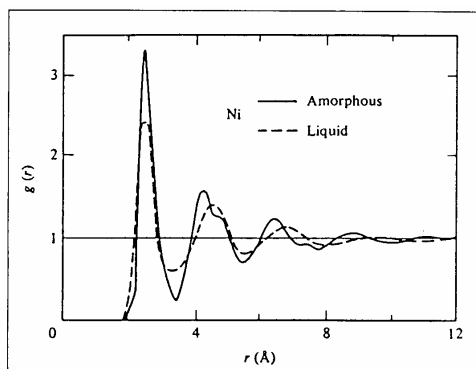


Abb. 19: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ in der Flüssigkeit und im Glas. Beide Kurven sind nur unwesentlich verschieden.

2.3 Strukturmodelle für Gläser - ein Spiel mit Kugeln

Eine alte Idee, die Struktur von Gläser zu beschreiben, war das Modell der Mikrokristallinität (Cargill 1975). Danach sollte der amorphe Festkörper aus sehr kleinen „Mikrokristalliten mit einigen Hundert Atomen bestehen (vergl. Abb. 20). Wird ein Kristall sehr klein, verbreitern sich die Bragg-Reflexe gemäß der Scherrer-Formel

$$\Delta q = C (2\pi/D) \quad (13)$$

Wobei Δq die Breite der Reflexe und D die Größe des Kristallits senkrecht zur streuenden Netzebene kennzeichnet; C ist eine Konstante. Qualitativ erhält man dann Diffraktogramme, die nur wenige breite Intensitätsringe aufweisen. Allerdings konnten sich diese Strukturmodelle für den amorphen Festkörper nicht allgemein durchsetzen. Insbesondere werden sie auch der großen strukturellen Ähnlichkeit von Flüssigkeit und Glas nicht gerecht.

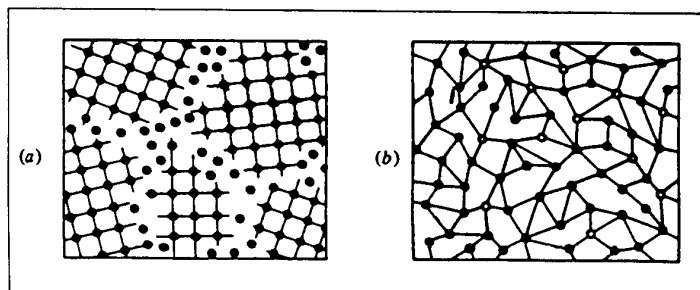


Abb. 20: Schematische Darstellung des mikrokristallinen Modells (a) und des homogen ungeordneten Festkörpers (b)

Bernal und Scott schlugen deshalb einen anderen und wie sich zeigen sollte erfolgreichen Weg ein. Sie fragten sich, gibt es eine statistische Anordnung von Kugeln, die dadurch gekennzeichnet ist, daß eine homogene, in gewissen Grenzen stabile Struktur entsteht, die keine langreichweitige Ordnung aufweist. Mit anderen Worten: gibt es für aperiodische Strukturen ein Analogon zur fcc- bzw. hcp-Struktur?

Zur damaligen Zeit waren Computer noch nicht so leistungsfähig wie heute, deshalb führten die Überlegungen von Bernal und Scott sie zu mechanischen Experimenten mit harten Kugeln. So schütteten sie eine große Zahl von Kugeln in ein Gefäß mit unregelmäßigen Wänden, oder sie packten Kugeln in ein Gummiballon. Die ungeordnete Anordnung von Kugeln wurde z.B. durch Ausgießen mit Wachs stabilisiert und konnte so einer Analyse unterzogen werden, in dem man sie Stück für Stück wieder auseinander nahm. Die Anzahl von Kontaktstellen der Kugeln konnten auch durch „Fluten“ der Kugelaggregate mit Tinte ermittelt werden. Nach Abfließen der Tinte verblieben aufgrund von Adhäsion Reste der Tinte an den Berührungspunkten der Kugeln; diese lassen sich somit „auszählen“. Abb. 21 zeigt eine solche Agglomeration von Eisenkugeln. Packungen mit bis zu 20000 Kugeln (Durchmesser 1/8 inch=0.32mm) wurden untersucht (Scott 1960). Bei diesen Experimenten machten Bernal und Scott eine erstaunliche Entdeckung. Die geschilderten Experimente führten reproduzierbar zu immer der gleichen Volumenausfüllung

$$f_{rcp} = 0.637 \quad (14)$$

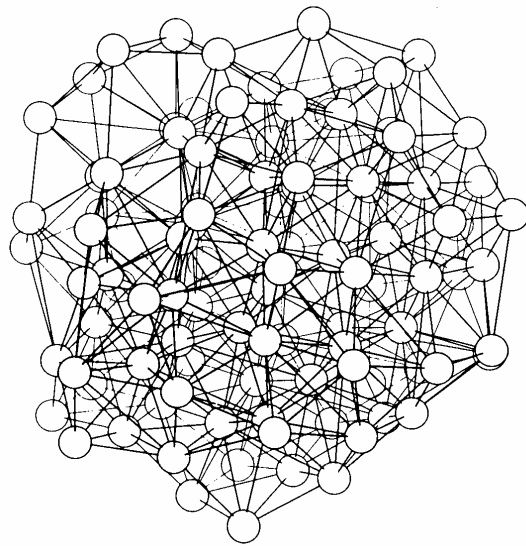
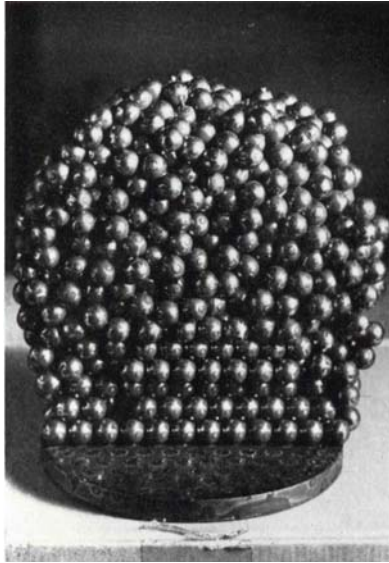


Abb. 21: Ein rcp-Model aus Eisenkugel nach Bernal (links). Man erkennt die mit getrockneter Tinte markierten Kontaktstellen; auf der unteren Seite hat "Kristallisation" eingesetzt; ein entsprechendes berechnetes Atomaggregat (rechts).

Dieser Wert liegt um ca. 14% unterhalb der Volumenausfüllung für kristalline Packungen ($f_{\text{cryst}} = 0.7405$). Es ist nicht möglich, eine höhere Raumaufüllung zu erreichen (empirischer Befund), und seither wird diese Kugelpackung als statistisch dichteste Kugelpackung (rcp, random close packing) bezeichnet. Weiterhin ergab die Analyse, daß im Gegensatz zu den kristallinen Strukturen, die durch eine einzige Voronoi-Zelle bestimmt sind, sich eine breite Verteilung von verschiedenen Voronoi-Zellen findet. Man kann also in einer detaillierten Analyse eine sog. Voronoi-Statistik aufstellen (s.u.). Abb. 22 zeigt Beispiele von solchen Zellen. Es fällt dabei auf, daß die in der rcp-Struktur gefundenen Voronoi-Polyeder häufig durch fünfeckige Flächen begrenzt sind. Dies ist – wie wir noch sehen werden – typisch für ikosaedrische Ordnung. Ein Ikosaeder ist ein regelmäßiger Körper, der durch 20 Dreiecksflächen begrenzt ist; er gehört zu den fünf Platon'schen Körper (vergl. Abb. 23). Damit wird aber auch deutlich, daß sich die rcp-Struktur qualitativ von den entsprechenden kristallinen Strukturen unterscheidet.

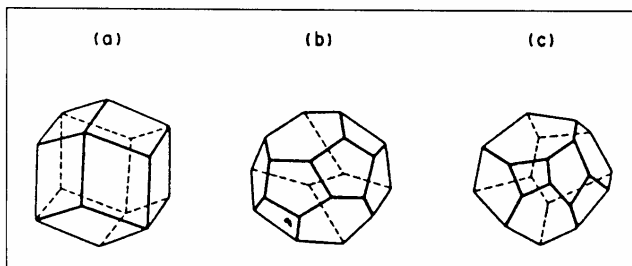


Abb. 22: Voronoi-Zelle des fcc-Gitters (a), und zwei Beispiele von Voronoi-Zellen aus rcp-Struktur

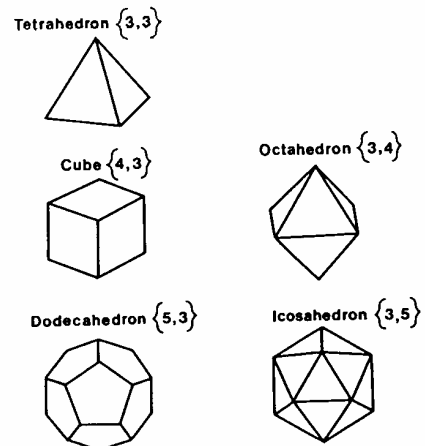


Abb. 23: Die fünf Platon'schen Körper

Experiment: (i) Wir können die Experimente von Bernal und Scott wiederholen, wobei wir größere Holzkugeln (500 - 1000 Stück, Durchmesser $d = 15\text{mm}$ oder $d = 25\text{mm}$) verwenden, um die gebauten Aggregate mit dem Auge gut betrachten zu können. Wir füllen die Kugeln in einen Luftballon. An der Oberfläche der Kugelpackungen sind Packungsfehler zu erwarten. Ihr Anteil wird desto kleiner sein, je kleiner das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist; im Fall von näherungsweise kugelförmigen Aggregaten wird dieser Anteil also mit $1/r$ bzw. mit N^{-3} kleiner werden, wenn N die Anzahl aller Kugel ist. Entsprechend hat Scott (1960) die experimentell bestimmte Dichte gegen N^{-3} aufgetragen und gegen $N^{-3} \rightarrow 0$ extrapoliert. In Abb. 24 sind seine Ergebnisse wiedergegeben.

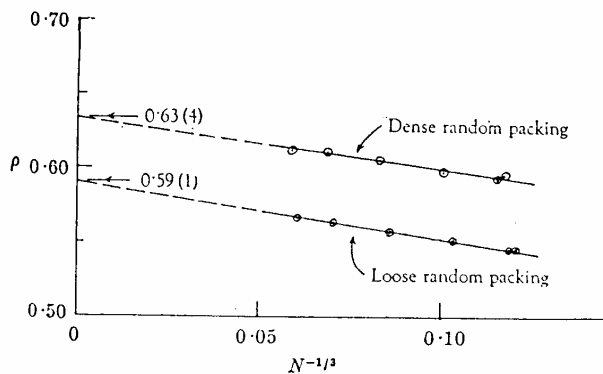


Abb. 24: Die Ergebnisse der Messungen von Scott (1960) mit Eisenkugeln. Hier von Interesse ist nur die dichteste statistische Packung (dense random packing)

(ii) Schon 1827 hatte der Biologe Hales ikosaedrische Strukturen beim Packen von Erbsen beobachtet. Füllt man ein stabiles Glasgefäß mit Erbsen, trinkt diese mit Wasser und verschließt das Gefäß, dann liefern die nach einiger Zeit quellenden Erbsen eine sehr anschauliche Realisierung einer rcp-Struktur. Vorsicht: es entsteht ein beachtlicher Druck, und beim Öffnen (nach einigen Tagen) wird sich ein unangenehmer Geruch verbreiten.

2.4 Charakterisierung der statistischen Kugelpackung

Zur Charakterisierung der Voronoi-Zellen einer rcp-Packung kann man die Verteilung von Kanten- p und Flächenzahl f heranziehen (Finney 1970). In Abb. 25 sind diese dargestellt, und dies ist ein Beispiel für die oben erwähnte „Voronoi-Statistik“. Es findet sich eine wahrscheinlichste Kantenzahl $p = 5$ und eine entsprechende Flächenzahl $f = 14$. Für die kristallinen Packungen schrumpfen die entsprechenden Verteilungen zu Delta-Funktionen mit $p = 4$ und $f = 12$ zusammen. Regelmäßige Fünfecke ($p = 5$) begrenzen den Pentagondodekaeder, dieser stellt die Voronoi-Zelle eines Ikosaeders dar, deshalb spricht man von ikosaedrischer Nahordnung als typisch für die rcp-Struktur. Des weiteren kann man die Verteilung des Zellvolumens bzw. der Zelldichte betrachten (vergl. Abb. 26). Anhand dieser beiden Abbildungen wird augenfällig, wie die lokale Dichte in einer rcp-Struktur an jedem Ort verschieden ist.

Abb. 25: Beispiel zur „Voronoi-Statistik“; dargestellt ist die Verteilung der Anzahl von Kanten pro Fläche (edges per face) und von Flächen pro Zelle (faces per cell)

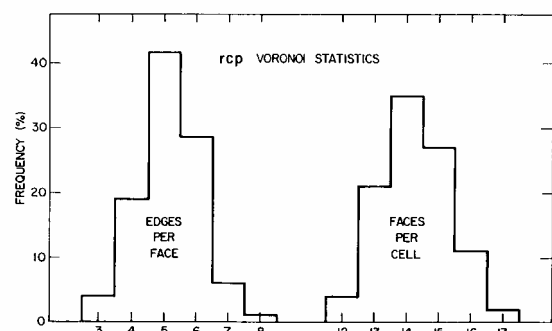
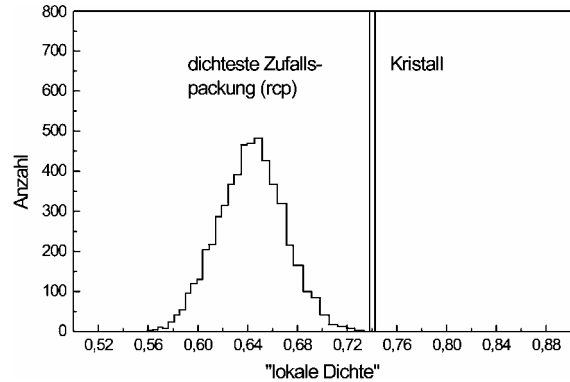
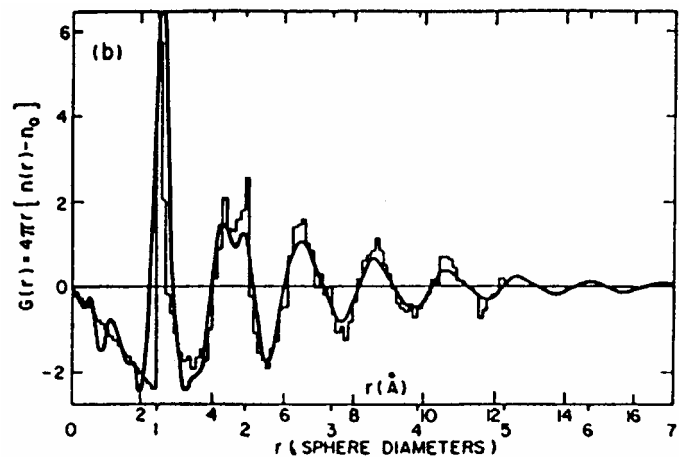


Abb. 26: Verteilung der Dichte pro Zelle. Zum Vergleich ist die Dichte der kristallinen Kugelpackungen angegeben



Sind einmal die Koordinaten bestimmt, läßt sich auch die Paarkorrelationsfunktion berechnen und ein Vergleich mit dem Experiment durchführen (Finney 1970, Cargill 1975). Abb. 27 zeigt diesen Vergleich für das metallische Glas $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$. Es ist offensichtlich, daß die statistische Kugelpackung ein sehr gutes Modell für metallische Gläser ist. Mit diesem Erfolg waren endgültig alle mikrokristallinen Modelle obsolet. Wir zitieren an dieser Stelle Bernal (1964) mit der Bemerkung. Mit der statistischen Kugelpackung ist ein Modell gefunden, das „a homogeneous, coherent, and essentially irregular assemblage of molecules containing no crystalline regions“ darstellt. Er wies auch daraufhin, daß das Verhältnis der Dichten von flüssigem und kristallinem Argon bei 1.15 liegt. Entsprechende Werte finden sich auch für Neon, Krypton und Xenon.

Abb. 27: Vergleich der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für das rcp-Modell mit experimentellen Daten für amorphes NiP . Auffällig ist die Aufspaltung des zweiten Maximums in $g(r)$ (4.5\AA) in beiden Datensätzen.



Heute kann man rcp-Strukturen in einem Computer simulieren (Bennett 1972, Jodrey & Tory 1985). Natürlich ist das harte-Kugeln-Wechselwirkungspotential für reale Systeme wenig realistisch. Eine erste Verbesserung stellte das sog. relaxierte Bernal-Modell dar (Barker et al. 1975). Ausgehend von den Koordinaten eines rcp-Systems ließ man die Schwerpunkte unter Wirkung eines Lennard-Jones-Potential „relaxieren“, d.h. der Computer iterierte geringfügig die Koordinaten bis sich schließlich eine minimale Gesamtenergie einstellte. Dabei zeigte sich, daß sich die Voronoi-Statistiken deutlich verändern; z.B. wurde eine Erhöhung des Anteils von verzerrten ikosaedrischen Strukturen gefunden. Die Übereinstimmung mit dem Experiment verbesserte sich. Abb. 28 gibt das Wechselwirkungspotential nach Lennard-Jones und das harte-Kugel-Potential wieder.

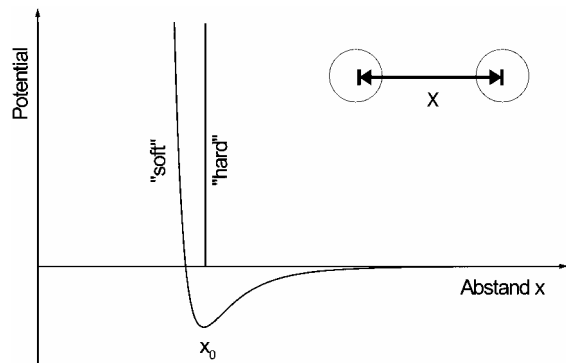


Abb. 28: Das Lennard-Jones- und das Harten-Kugeln-Potential

2.5 Die Dominanz von Nahordnung als Ursache für die Glasbildung

Bislang haben wir die rcp-Struktur nur beschrieben, unklar blieb welche Triebkräfte die rcp-Agglomeration, also z.B. ikosaedrische Strukturen begünstigen. Bernal sah das rcp-Modell zunächst als ein Modell für die Struktur von Flüssigkeiten an, und schon früher war vermutet worden (Frank 1952), daß sich in Flüssigkeiten ikosaedrische Cluster bilden könnten. In der Tat hat bei Vorliegen eines Lennard-Jones-Potentials ein Ikosaeder-Atomcluster (13 Atome) eine niedrigere Energie als der entsprechende 13er Cluster der fcc- bzw. der hcp-Struktur. Betrachtet man die jeweiligen Abständen in der drei Clustern (vergl. Abb. 29), dann ist dies leicht zu verstehen. Im Ikosaeder findet man 12 Zentrum-Ecken-Bindungen und 30 Ecken-Ecken-Bindungen. Dagegen hat der fcc-Cluster 12 Zentrum-Ecken-Bindungen und 24 Ecken-Ecken-Bindungen. Tatsächlich finden sich durch Ikosaeder aufgebaute Strukturen bei tiefen Temperaturen in Jet-Experimenten an Argon (Ausströmen des kalten Gases aus einer Düse ins Vakuum,). Das Massenspektrum zeigt Peaks bei den „magischen“ Zahlen 13, 19, 23, 26, 32, 34, 43, 46 Hiemit ist also deutlich geworden, daß in kleinen Atomcluster Ikosaeder-Symmetrie energetisch bevorzugt sind. Diese Anordnungen ermöglichen maximale Nahordnung.

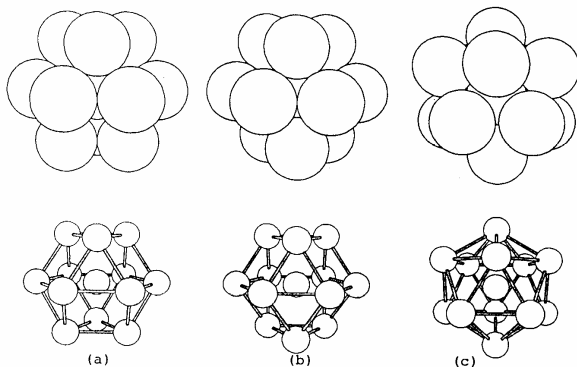


Abb. 29: 13-Atome-Cluster für die hcp- (a), die fcc-Struktur (b) und den Ikosaeder (c)

Zurück zur Struktur der unterkühlten Flüssigkeit bzw. des Glases. Experimentell zugänglich ist nur die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$, und eine Reproduktion dieser Funktion im Rahmen eines Strukturmodells ist keine Verifikation des Modells. An dieser Stelle sind wir auf Computer-Experimente angewiesen. In diesen Simulationen werden die Newton'schen Gleichungen für z.B. 1000 Teilchen unter Verwendung eines geeigneten Paarpotentials gelöst. Durch sukzessiven Entzug von kinetischer Energie wird die Temperatur erniedrigt. Jedoch haben die heutigen Experimente noch einen erheblichen Nachteile: Ihre Abkühlraten liegen in

der Größenordnung von 10^{10} K/s und damit um Größenordnungen höher als die experimentell realisierbaren (10^6 K/s, vergl. Abb. 1). Nichtsdestotrotz liefern diese Experimente wertvolle Informationen, und sie bestätigen, daß ikosaedrische Cluster beim Abkühlen der Flüssigkeit entstehen (Abb. 30) Die sich beim Abkühlen herausbildenden Doppelpeak-Struktur des zweiten Maximums in $g(r)$ kann als Indiz für Ikosaeder-Strukturen angesehen werden. Durchsucht man die im Computer gespeicherten Koordinaten nach dem Vorliegen von Ikosaedern ab, lassen sich in der Tat solche auch finden (Abb. 30).

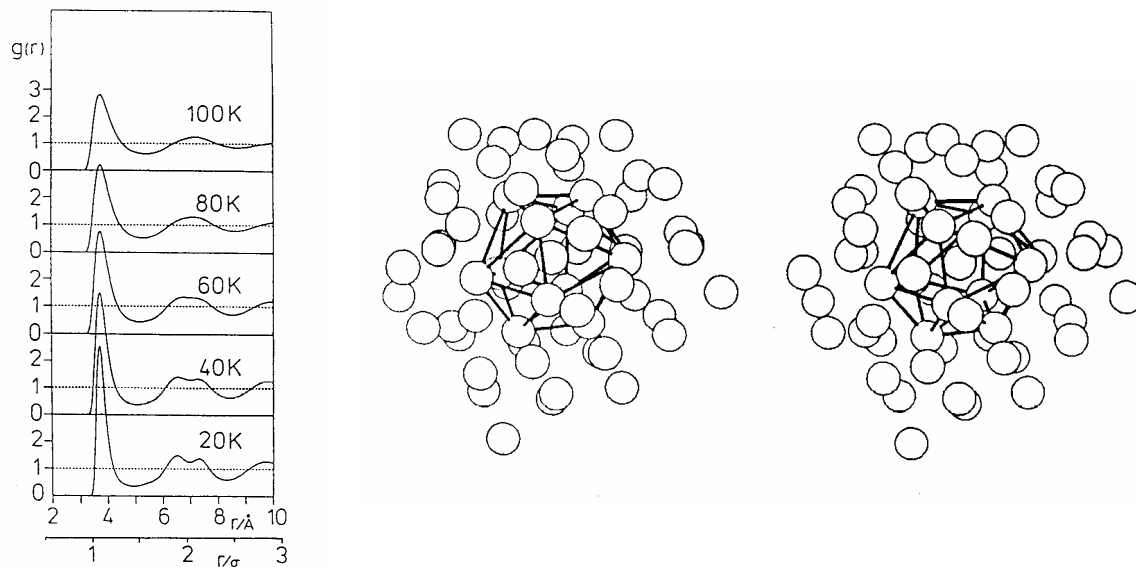


Abb. 30: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ beim Abkühlen einer Flüssigkeit mit Lennard-Jones-Potential gemäß Computersimulation (rechts). Nachweis von ikosaedrischen Strukturen im „Computerglas“ (links) (Yonezawa et al.1987)

An dieser Stelle kann man sich die Frage stellen: Warum ist ein Glas in Bezug zum Kristall thermodynamisch metastabil (freie Energie G ist höher als im Kristall), wenn doch ikosaedrische Packungen energetisch günstiger sind? Hier berühren wir nun des Pudels Kern! Ikosaeder erlauben nicht den dreidimensionalen Raum dicht auszufüllen; sie sind nicht mit einem periodischen Gitter vereinbar. Wächst eine ikosaedrische Struktur durch Anlagerung von weiteren Kugeln, so kommt es zu *räumlichen Frustrationen*, es entstehen große Lücken, die zu Instabilität der Aggregate führen und eine Verzerrung der lokale Strukturen notwendig machen. Wir erinnern uns, daß die kristallinen Strukturen sowohl Tetraeder *als auch* Oktaederlücken aufweisen. Sie garantieren damit eine Packung mit maximaler *globaler* Raumauffüllung, folglich liefern diese Systeme für $N \rightarrow \infty$ niedrigste Energien. Mit Tetraedern allein läßt sich der dreidimensionale Raum nicht dicht ausfüllen. Es bleiben Lücken wie man in Abb. 31 erkennt. Etwas „gelockerte“ Tetraederelemente konstituieren aber gerade die ikosaedrische Ordnung im Glas.

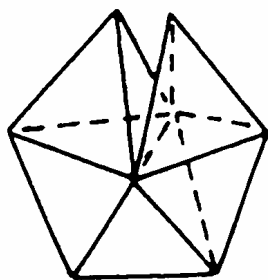
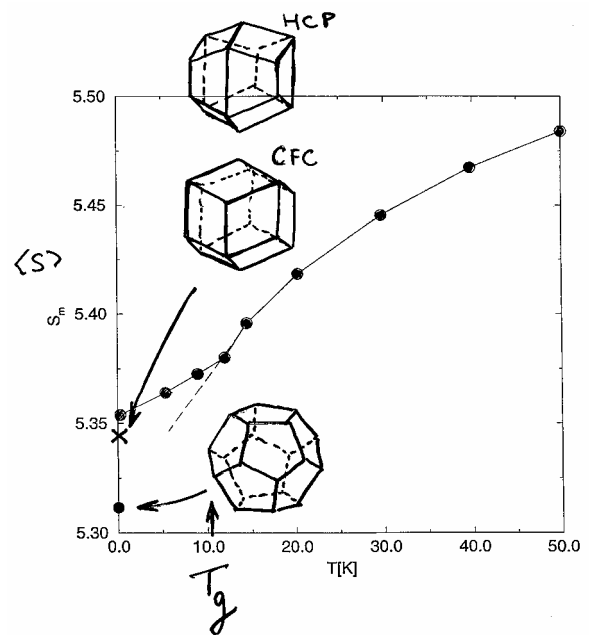


Abb. 31: Mit Tetraeder läßt sich der 3D-Raum nicht füllen

Die rcp-Struktur stellt somit ein *lokales* bzw. relatives Energieminimum im Konfigurationsraum dar, da kleine Verrückungen stets zu einer Erhöhung der Energie führen. Dagegen liefern die kristallinen Strukturen ein absolutes Energieminimum. Es gibt jedoch keine Möglichkeit durch kontinuierliche Zunahme der Dichte von der rcp- zur fcc-Struktur zu kommen. Mit anderen Worten: der Übergang von rcp zu fcc ist *rekonstruktiv*, es muß die Topologie geändert werden. Entsprechend kann man sich den Übergang in den Kristall derart vorstellen, daß sich z.B. an Wänden ein hexagonaler Keim aus 7 Atomen in einer Schicht durch Ablagerung bildet. Eine solche Schicht gibt es im Glas nicht. An dieser Schicht können dann fcc- bzw. hcp-Strukturen wachsen und die Flüssigkeitsmoleküle „aufbrauchen“ (vergl. Abb. 11).

Zusammenfassend kann man also sagen, die Existenz eines Glases ist mit der Tatsache verknüpft, daß maximale Nahordnung nicht mit global dichtester Packung vereinbar ist. Es gibt zwei widerstrebende Ordnungsprinzipien, deren gleichzeitige Erfüllung zur Frustration führt. Dies gilt für den dreidimensionalen Raum, aber nicht für den zweidimensionalen. In der Ebene sind maximale Nahordnung und maximale Fernordnung sehr wohl vereinbar, wie man sich leicht anhand kreisförmigen Scheiben klar machen kann. Besonders schön läßt sich die Frustration von ikosaedrischen Strukturen beim Abkühlen in neuesten Computersimulation verfolgen (Abb. 32). Hierbei ist die mittlere Oberfläche $\langle S \rangle$ der Voronoi-Zellen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Daten lassen sich so interpretieren, daß die Flüssigkeit beim Abkühlen versucht, den perfekten pentagonalen Dodekaeder in der Nahordnung zu realisieren (gestrichelte Linie). Da es jedoch unmöglich ist den 3D Raum damit dicht auszufüllen, findet der Glasübergang statt und $\langle S \rangle$ strebt einem höheren Wert zu, das System wird topologisch frustriert

Abb. 32: Mittlere Oberfläche $\langle S \rangle$ einer Voronoi-Zelle als Funktion der Temperatur; die Werte für die jeweils perfekte Ordnung sind angegeben (cfc=fcc); Jund et al. 1997



Zum Abschluß sei noch auf ein direkten Nachweise der lokalen Variation der Dichte in Gläsern hingewiesen. Dotiert man organische Gläser mit Molekülen, die symmetriebedingt Rotationsbewegung durchführen, so sondiert diese Bewegung die lokale Dichte. Zum Beispiel vollführt Benzol aufgrund seiner Symmetrie einen Rotationssprung im Festkörper. Mit anderen Worten: es springt stochastisch um die 6-zählige Symmetrieachse in 60° -Schritten. Dabei bewegt es sich in einem 6-zähligen Potential von einem Minimum über einen Potentialberg (Barriere) zum nächsten Minimum. Mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz-Spektroskopie (NMR) läßt sich die Verteilung der Potentialbarrieren $g(V_0)$ bestimmen. Abb. 33 zeigt das Ergebnis. Gegenüber der Barriere im Sondenkristall sind die Barrieren im Glas deutlich erniedrigt. Diese Abbildung erinnert sehr an Abb. 26, wo die Verteilung der Dichten der Voronoi-Zellen dargestellt ist.

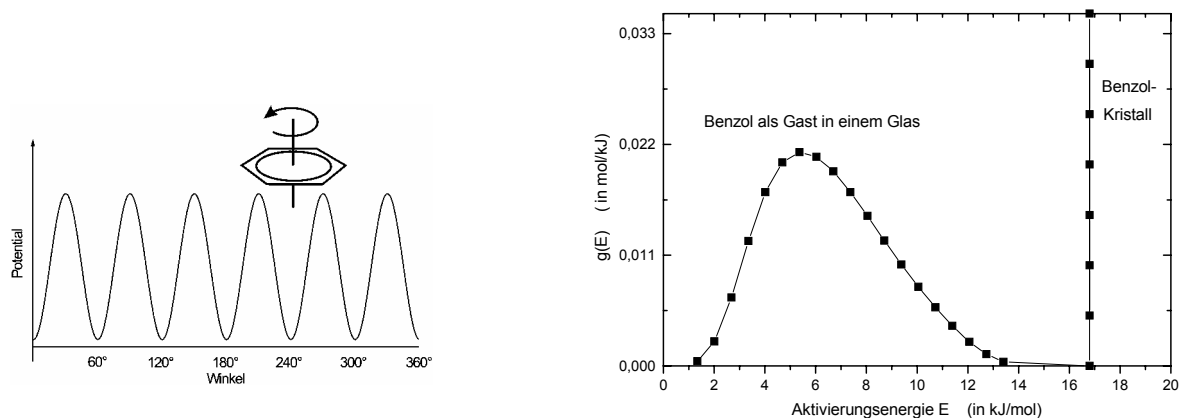


Abb. 33: Reorientierungspotential für Rotationssprung von Benzol (links); Verteilung von Aktivierungsenergie für Benzol als Gast in einem organischen Glas (rechts); zum Vergleich ist die Rotationsbarriere in reinem, kristallinen Benzol gezeigt. Man beachte die große Ähnlichkeit mit Abb. 26 (Roggatz et al. 1996).

Experiment: Die räumliche Frustration von ikosaedrischen Kugelpackungen läßt sich mit Hilfe von Tischtennisbällen leicht nachweisen. Ausgehend von einem Tetraeder fügt man weitere Bälle so zu, daß nur Tetraederlücken entstehen. Ab einer bestimmten Größe entstehen Lücken, in die schließlich sogar weitere Bälle passen. Baut man sich aus Tischtennisbällen einen Ikosaedern (13 Atome), wird schnell deutlich, daß der Abstand zwischen den Atomen in einer Schicht größer ist als zum zentralen Ball, mit anderen Worten es berühren sich nicht alle Kugeln.

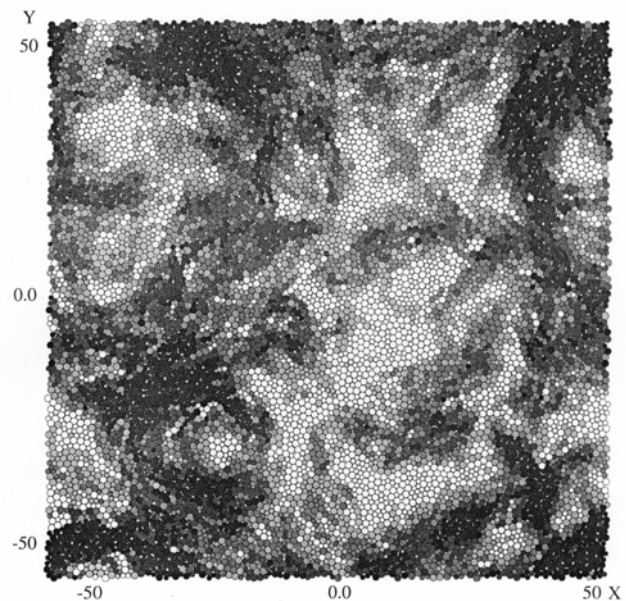
3. Abschließende Bemerkungen

In dieser Vorlesung lag der Schwerpunkt bei den Strukturmodellen des Glases. Hier hat man erhebliche Fortschritte gemacht. Andererseits bestehen die wenigsten Gläser aus (kugelförmigen) Atomen. Meist wird das Wechselwirkungspotential gerichtete Anteile enthalten, und die daraus resultierende Struktur wird von derjenigen der statistischen Kugelpackung abweichen. Als Grenzfall eines Glases mit ausgeprägt gerichteten Bindungen kann amorphes SiO_2 (Quarzglas) aufgefaßt werden. Hier liegt, wie in der Einleitung schon erwähnt, ein kovalent gebundenes Netzwerk vor. Auch für dieses Paradigma ist ein Strukturmodell entwickelt worden, namentlich das kontinuierliche statistische Netzwerk (continuous random network; Zachariasen 1932), auf das wir aber an dieser Stelle nicht weiter eingehen wollen.

Für eine Computersimulation ist immer von Bedeutung, ob ein physikalisch sinnvolles Potential verwendet wird. So wurden für die Ergebnisse in Abb. 32 ein Potential verwendet, daß im Gegensatz zum LJ-Potential weniger Tendenz zur Kristallisation aufweist. Letztendlich ist die Struktur von Gläsern noch nicht voll verstanden, und es gibt weitere physikalische Phänomene, wie z.B. die sog. Tieftemperatur-Anomalien oder besondere Formen von molekularer Restbeweglichkeit im Glas, die auf eine Erklärung warten. Des weiteren ist wenig verstanden, was die starke Zunahme der Viskosität unterhalb des Schmelzpunktes verursacht. Bilden sich z.B. ikosaedrische Überstrukturen oder dynamische Heterogenitäten? Abb. 34 gibt einen Eindruck für die dynamische Korreliertheit der molekularen Bewegung wie sie neueste Computersimulationen offenbaren, und es ist eine spannende Frage, ob solche Effekte auch mit Laborexperimenten bestätigt werden können. Hier

wetteifern auch unterschiedliche theoretische Ansätze, und es bleibt noch viel Raum für zukünftige Forschung. Ich hoffe, es ist deutlich geworden, daß der amorphe Festkörper und insbesondere Gläser eine eigenständige Klasse des Festkörpers bilden, die eine Behandlung im Physikunterricht verdient.

Abb. 34: Beispiel von dynamischen Heterogenitäten wie sie sich in Computerexperimenten für eine viskose Flüssigkeit offenbaren. Teilchen gleicher Farbe vollführen räumlich korrelierte Bewegung (Hiwatari & Muranaka 1998)



Literatur:

- Barker, J. A., Hoare, M.R., Finney, J.L. (1975), Nature 257, 120
 Barker, J. A. (1976)
 Bennett, G. H. (1972), J. Appl. Phys. 43, 2727
 Bernal, J. D. (1960), Nature 185, 68
 Cargill, G. S. (1975), Solid State Physics, Vol. 30, p. 227
 Finney, J. L. (1970), Proc. Roy. Soc. Lond. A 319, 495
 Frank, F. C. (1952), Proc. Roy. Soc. Lond. A 215, 43
 Jodrey, W. S., Tory, E. M. (1985), Phys. Rev. A32, 2347
 Johnson, W. L. (1999) MRS, Oct. 42
 Jund, P., Caprion, D., Jullien, R. (1997), Europhys. Lett. 37, 547
 Y. Hiwatari, Muranaka J. Non-Cryst. Solids (1998) 235-237, 19
 Roggatz, I., Rössler, E., Taupitz, M., Richert, R., J. Chem. Phys. (1996) 100, 12193
 Scott, G. D. (1960), Nature 188, 908
 Yonezawa, F., Nosé, S., Sakamoto, S. (1987), J. Non-Cryst. Solids 95 & 96, 83
 Zachariasen, W. H. (1932), J. Am. Chem. Soc. 54, 3841

Einführende Literatur:

- Cusack, N. E. (1987), The physics of structurally disordered matter
 Elliott, S.R. (1990), Physics of amorphous materials
 Widom, M. (1988), in: Introduction to quasi-crystals, Ed. M. V. Jaric, p.59
 Zallen, R. (1983), The physics of amorphous solids
 Zarzycki, J. (1991), Glasses and the vitreous state
 Ziman, J.M. (1979), Models of disorder
 KFA-Jülich, Ferienkurs (1985), Unordnungsphänomene in Festkörpern