

# Relaxationsdynamik in Gläsern

Der Übergang von der niederviskosen Flüssigkeit zum starren Glas ist eines der großen ungelösten Probleme der Physik

Peter Lunkenheimer, Ulrich Schneider, Robert Brand und Alois Loidl

Amorphe Materialien wie Gläser, Polymere oder Glaskeramiken sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Für das Verständnis des so genannten Glasübergangs, d. h. der Verfestigung einer Schmelze unter Umgehung der Kristallisation, spielen Relaxationsvorgänge der Moleküle eine herausragende Rolle. Dabei ist es wesentlich, die Dynamik dieser Vorgänge von der niederviskosen Flüssigkeit bis zum starren Glas zu untersuchen, also über einen möglichst breiten Zeit- bzw. Frequenzbereich. Die Messung der komplexen dielektrischen Permittivität mit der Methode der dielektrischen Spektroskopie erlaubt es, die Relaxationsdynamik über zwanzig Dekaden in der Frequenz zu studieren. Dabei zeigt sich, dass in glasbildenden Materialien eine Vielzahl an dynamischen Prozessen von Bedeutung sind.

Gläser gehören zu den ältesten von Menschen benutzten Materialien. Bereits in prähistorischer Zeit benutzten unsere Vorfahren Obsidian, ein vulkanisches Glas, um Messer und Pfeilspitzen herzustellen. Die Kunst der Glasherstellung wurde einige tausend Jahre v. Chr. im Nahen Osten entwickelt, zunächst für Schmuckperlen. Die ersten Glasbehälter tauchten ca. 1500 v. Chr. in Ägypten auf. Die Entwicklung der Technik des Glasblasens, ungefähr im ersten Jahrhundert v. Chr., wird den Phöniziern zugeschrieben.

Heute ist Glas von herausragender technologischer Bedeutung und nicht mehr aus unserem täglichen Leben wegzudenken. Dies betrifft natürlich nicht nur die klassischen Anwendungen in Form von Fensterglas, Behältern und optischen Geräten, sondern auch neue Anwendungsgebiete, z. B. in der Kommunikationstechnik (Glasfasern) oder Medizin (bioaktive Implantate). Der moderne wissenschaftliche Glasbegriff eines Materials mit amorpher, d. h. nicht-kristalliner Struktur, umfasst auch die großen Gruppen der Polymere und Glaskeramiken. In jüngster Vergangenheit gelang es auch, kompakte metallische Gläser herzustellen, denen aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften – große Festigkeit bei gleichzeitig hoher Elastizität und hohe Oberflächengüte – eine große technologische Zukunft vorhergesagt wird. Glasartiges Verhalten findet man aber auch in vielen kristallinen Materialien, in denen es gelingt, die Rotationsdynamik der Moleküle teilweise oder ganz einzufrieren [1].



Das Glasblasen ist eine 2000 Jahre alte Technik, die darauf beruht, dass sich die Viskosität von Glas beim Erhitzen über einen großen Bereich kontinuierlich ändert (Foto: Glashütte Lambers, Waldsassen).

Der Glasübergang spielt auch eine zentrale Rolle in den Überlebensstrategien von Tieren unter extremen Umweltbedingungen [2], und zwar sowohl bei der reversiblen Austrocknung von Insekten in Wüstenzonen als auch bei der Vermeidung lebensbedrohlicher Eisbildung in Körperflüssigkeiten arktischer Lebewesen. Einige Insekten nehmen bis zu 30 Prozent ihres Körpergewichtes in Form glasbildender Flüssigkeiten auf. Dies ermöglicht gefahrlose Unterkühlung bis zu Temperaturen deutlich unter  $-30^{\circ}\text{C}$ . Trotz der großen Bedeutung von Glaszustand und Glasübergang und eines in den letzten Jahren sprunghaft angewachsenen Forschungsinteresses an glasbildenden Systemen [3] ist unser Verständnis dieses Phänomens noch sehr unvollständig. P. W. Anderson wies darauf hin, dass der Glasübergang eines der großen ungelösten Probleme der Physik ist [4].

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, kommt es beim Schmelzpunkt  $T_s$  in der Regel zur Kristallisation. Wird die Kristallisation vermieden, z. B. durch schnelles Abkühlen, gelangt man zu einer unterkühlten Flüssigkeit. Beim weiteren Abkühlen erhöht sich die Viskosität *kontinuierlich* über viele Größenordnungen, im Gegensatz zur sprunghaften Erhöhung bei der Kristallisation. Offensichtlich ist der Glasübergang ein dynamisches Phänomen. Es gehörte bereits zum antiken Wissensschatz, dass abhängig von der Beobachtungszeit kondensierte Materie als flüssig oder fest bezeichnet werden kann. Dies ist im Alten Testament im Lied der

Dr. Peter Lunkenheimer, Dipl.-Phys.  
Ulrich Schneider, Dipl.-Phys. Robert Brand, Prof. Dr. Alois Loidl, Experimentalphysik V, Universität Augsburg, Universitätsstr. 2, 86135 Augsburg

Deborah über die Philister („Vor dem Angesicht des Herrn fließen die Berge und der Sinai“ [5]) und bei Heraklit („panta rei“) dokumentiert. Die Deborah-Zahl (definiert als das Verhältnis von Relaxationszeit zu Beobachtungszeit) ist daher eine Grundgröße zum Verständnis des Glasüberganges. Allerdings ist die weit verbreitete Ansicht, dass mittelalterliche Glasfenster am unteren Rand wegen eines Jahrhunderte dauernden Fließprozesses dicker seien, falsch. Fensterglas ist nach allen menschlichen Maßstäben als fest zu bezeichnen, die mittlere Relaxationszeit liegt über dem Alter des Universums [6], und die gefundenen Dickeninhomogenitäten sind vermutlich herstellungsbedingt und auf Präferenzen beim Einbau der Glasscheiben zurückzuführen.

Wenn also auch keine scharf definierte Temperatur existiert, bei der der Übergang zum starren Glas stattfindet, so lässt sich dennoch eine Glastemperatur  $T_g$  definieren, beispielsweise, indem man recht willkürlich festlegt, dass die Viskosität bei  $T_g$  einen Wert von etwa  $10^{13}$  Poise haben soll ( $1 \text{ Poise} = 0,1 \text{ N s m}^{-2}$ ). Dieser Wert lässt sich noch bequem messen, bei größeren Viskositäten werden die Experimente langwierig. Die die

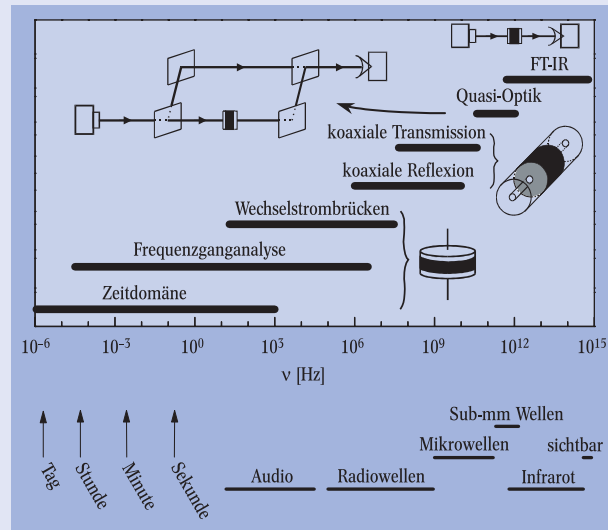
Viskosität bestimmende Moleküldynamik (Diffusionsprozesse, Reorientierungen) ist durch die strukturelle Relaxationszeit  $\tau_s$  gekennzeichnet, die festlegt, wie schnell die Moleküle nach einer Störung in eine Gleichgewichtslage zurückkehren. Diese Störung kann entweder von außen, z. B. durch angelegte Scherkräfte, oder durch thermische Bewegungen erzeugt sein. Die Glastemperatur kann man alternativ – und genauso willkürlich – auch als diejenige Temperatur festlegen, bei der die strukturelle Relaxationszeit 100 s beträgt.

Beim Übergang von der Flüssigkeit zum Glas ändert sich entsprechend der Viskosität auch die strukturelle Relaxationszeit über viele Größenordnungen. Die mikroskopischen Ursachen dieser Dynamik lassen sich nur verstehen, wenn experimentell ein möglichst großes Zeit- bzw. Frequenzfenster abgedeckt wird. Hierzu ist die dielektrische Spektroskopie ideal geeignet, die im Wesentlichen die Relaxationsdynamik der Orientierungen von Molekülen bei einer Auslenkung durch ein angelegtes elektrisches Feld misst und die komplexe dielektrische Permittivität als Funktion der Frequenz liefert (s. Infokasten „Breitbandige dielektrische Spektroskopie“). Die Reorientierungsprozesse

### Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften von Materialien lassen sich als Spektren von Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Permittivität,  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , darstellen.  $\epsilon^*$  ist über den Zusammenhang zwischen dielektrischer Verschiebung und elektrischem Feld definiert:  $D^*(\nu) = \epsilon^* \epsilon_0 E^*(\nu)$ , wobei  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums ist. Die Sterne symbolisieren komplexe Größen, deren Imaginärteile die um  $90^\circ$  phasenverschobenen Anteile erfassen.  $\epsilon'$  wird als dielektrische Konstante bezeichnet (obwohl es meist nicht konstant ist!). Man kann zeigen, dass der dielektrische Verlust,  $\epsilon''$ , proportional dem „Verlust“ von Energie des angelegten Feldes in der Probe ist (natürlich geht keine Energie verloren, sondern die Probe wird erwärmt). Der Zusammenhang von  $\epsilon^*$  mit der Polarisation  $P^*$  und der Suszeptibilität  $\chi^*$  ist durch  $P^* = \epsilon_0 \chi^* E^*$  und  $\epsilon^* = 1 + \chi^*$  gegeben.

Die Aufnahme dielektrischer Spektren in einem möglichst breiten Frequenzbereich erfordert die Kombination einer Vielzahl unterschiedlicher Messtechniken [7]. Abb. i gibt einen Überblick über die verschiedenen experimentellen Methoden, die die nahezu kontinuierliche Abdeckung von bis zu  $21$  Größenordnungen in der Frequenz ermöglichen. Bei tiefen Frequenzen, bis zu einigen MHz, werden Kapa-



**Abb. i:** Überblick über die hier verwendeten experimentellen Techniken und zugänglichen Frequenzbereiche. Die Probengeometrien und Spektrometer-Aufbauten sind schematisch dargestellt (Probe: schwarz). Unter der Abszisse sind typische Zeitskalen und Frequenzbänder dargestellt. Die Kombination einer Vielzahl, teils sehr unterschiedlicher Methoden macht die Aufnahme extrem breitbandiger Spektren (über 20 Frequenzdekaden) möglich.

zität und Leitwert eines mit dem Probenmaterial gefüllten Kondensators gemessen. Beide Größen sind direkt proportional zu  $\epsilon'$  bzw.  $\epsilon''$ . Bei Messungen in der Zeitdomäne (bis ca. 1 kHz) wird die zeitabhängige Auf- oder Entladung des Kondensators verfolgt. Mittels einer Fourier-Transformation gelangt man zum Frequenzspektrum von  $\epsilon^*$ . Bei höheren Frequenzen kommen Frequenzganganalytoren und selbstabgleichende Wechselstrombrücken zum Einsatz, d. h. im Prinzip werden der Strom

und die an der Probe abfallende Spannung bestimmt. Bei der koaxialen Reflexionsmethode zwischen 1 MHz und einigen GHz bildet die Probe den Abschluss einer Koaxialleitung. Die Reflexion der in der Leitung propagierenden elektromagnetischen Welle an der Probe erlaubt den Rückschluss auf deren dielektrische Eigenschaften.

Dielektrische Messungen bei höheren Frequenzen sind mit deutlich höherem experimentellen Aufwand verbunden. Im Bereich 100 MHz – 30 GHz werden die Trans-

missionseigenschaften einer mit dem Probenmaterial gefüllten Koaxialleitung bestimmt. Bei noch höheren Frequenzen (40 GHz – 1,2 THz) lässt sich ein in der Arbeitsgruppe von A. A. Volkov in Moskau entwickeltes „quasi-optisches“ Spektrometer verwenden [8]. Als monochromatische Frequenzgeneratoren werden mehrere so genannte „Backward-Wave-Oszillatoren“ verwendet, in denen die elektromagnetische Strahlung durch Modulation eines Elektronenstrahls erzeugt wird. Der Aufbau des Spektrometers ist analog dem eines optischen Mach-Zehnder-Interferometers. Er erlaubt eine unabhängige Bestimmung der Transmission und Phasenverschiebung durch die Probe. Hieraus lassen sich unter Berücksichtigung von Vielfachinterferenzen die dielektrischen Eigenschaften des Probenmaterials bestimmen.

Bei den höchsten Frequenzen vom Infraroten bis in den Bereich des sichtbaren Lichts lassen sich kommerziell erhältliche Fourier-Transformations-Spektrometer verwenden. Hier wird die Transmission oder Reflexion gemessen, jedoch fehlt i. A. die Phaseninformation. Die dielektrischen Eigenschaften lassen sich dann unter Zuhilfenahme der Kramers-Kronig-Relation bestimmen.

sind meist eng mit den strukturellen Relaxationsprozessen verknüpft. Einzig die dielektrische Spektroskopie, die natürlich voraussetzt, dass die Moleküle ein Dipolmoment besitzen, ist derzeit in der Lage, mehr als zwanzig Frequenzdekaden nahezu kontinuierlich zu erfassen. Sie ist daher von herausragender Bedeutung für die Erforschung der Moleküldynamik von Gläsern [9].

### Dynamische Prozesse in unterkühlten Schmelzen und Gläsern

Glasbildende Materialien weisen einen ganzen „Zoo“ von dynamischen Prozessen auf, die sich mit der breitbandigen dielektrischen Spektroskopie untersuchen lassen. Die im Folgenden dargestellten vier charakteristischen Bereiche sind durchaus auch von technischer Relevanz, beispielsweise die bereits erwähnte strukturelle Relaxation wegen ihrer Verbindung mit den mechanischen Eigenschaften oder die später diskutierte Hochfrequenzflanke wegen ihrer Bedeutung für Hochfrequenzanwendungen von Polymeren. Viele der Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten und Gläser hängen nicht von der gewählten Materialklasse ab. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurden Systeme ausgewählt, die folgende Anforderungen erfüllen: i) einfache Molekülstruktur; ii) Glastemperatur in experimentell leicht zugänglichem Bereich; iii) große Dipolmomente. Wir zeigen Ergebnisse für Glycerin ( $T_g = 185\text{ K}$ ) und Propylencarbonat ( $T_g = 159\text{ K}$ ), die beide zu den am meisten untersuchten glasbildenden Materialien gehören.

#### Die strukturelle Relaxation

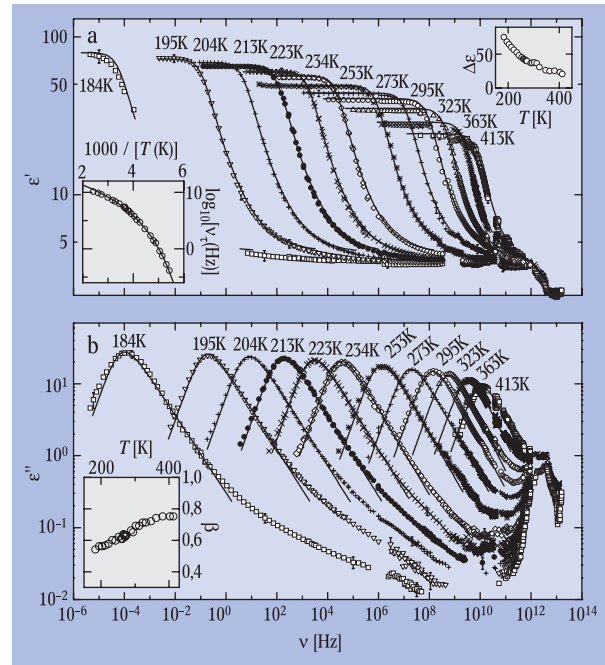
Welche Beiträge der strukturellen Relaxation (auch  $\alpha$ -Relaxation genannt) lassen sich im Spektrum der dielektrischen Permittivität erwarten? Hierzu betrachten wir ein Ensemble von nicht wechselwirkenden identischen Molekülen mit Dipolmoment („Dipolgas“). Es ist plausibel anzunehmen, dass die Moleküle nach Auftreten einer äußeren Störung (z. B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes) mit einer Rate relaxieren, die proportional zur Distanz von ihrer neuen Gleichgewichtslage ist. Dies führt zu einem exponentiellen Zeitverlauf der Polarisation und – nach Fourier-Transformation – zu dem so genannten Debye-Verhalten der dielektrischen Permittivität:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i2\pi\nu\tau}$$

In einer halblogarithmischen Darstellung ergibt dies einen stufenartigen Abfall im Realteil  $\varepsilon'(\log_{10}\nu)$  und einen symmetrischen Peak bei  $\nu = \nu_p \equiv 1/(2\pi\tau)$  im Imaginärteil  $\varepsilon''(\log_{10}\nu)$  mit einer Halbwertsbreite von 1,14 Frequenzdekaden. Stark vereinfacht kann man sich vorstellen, dass die Moleküle bei Frequenzen  $\nu \gg \nu_p$  nicht mehr „dem Feld folgen können“, was zur Erniedrigung von  $\varepsilon'(\nu)$  vom statischen Wert  $\varepsilon_s = \varepsilon(\nu = 0)$  auf den Hochfrequenzwert  $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\nu = \infty)$  führt. Da der Imaginärteil  $\varepsilon''$  mit einer Dämpfung des elektrischen Feldes einhergeht, wird der Peak in  $\varepsilon''$  auch Verlustpeak genannt.

Abbildung 1 zeigt Real- und Imaginärteil der dielektrischen Permittivität von Glycerin im gesamten untersuchten Frequenzbereich bei unterschiedlichen Temperaturen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine doppelt-logarithmische Darstellung gewählt. Tatsächlich werden die Spektren von einer Stufe in  $\varepsilon'$  und ei-

nem Peak in  $\varepsilon''$  dominiert, qualitativ in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Debye-Modells. Bei Erniedrigung der Temperatur um einen Faktor 2 verschieben sich Stufe und Peak um 14 Dekaden zu niedrigeren Frequenzen! Dies spiegelt die dramatische Verlangsamung der Relaxationsdynamik beim Übergang von der niederviskosen Flüssigkeit in das starre Glas wider. Als weiteres Beispiel zeigt Abb. 2  $\varepsilon''(\nu)$  für Propylencarbonat im gesamten Frequenzbereich in einer dreidimen-



**Abb. 1:** Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Permittivität von Glycerin für verschiedene Temperaturen. Der Realteil (a) wird durch eine Stufe, der Imaginärteil (b) durch einen Peak dominiert, die sich bei Verdopplung der Temperatur um 14 Zehnerpotenzen (!) verschieben. Damit einher geht eine dramatische Verlangsamung der strukturellen Relaxation beim Übergang von der niederviskosen Flüssigkeit zum starren Glas. Im THz-Bereich ( $> 10^{12}\text{ Hz}$ ) sind die Spektren aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für zwei Temperaturen gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit der phänomenologischen Cole-Davidson-Funktion. Die Einschübe sind im Haupttext erläutert.

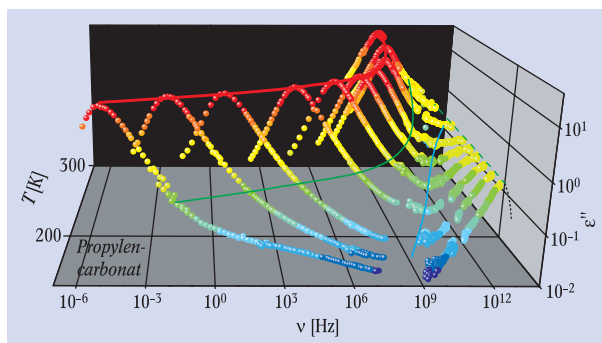
sionalen Darstellung. Auch für diese unterkühlte Flüssigkeit finden wir ein sehr ähnliches Verhalten der  $\alpha$ -Relaxationsdynamik. In beiden Substanzen beobachtet man aber auch ein sehr komplexes Verhalten von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  bei hohen Frequenzen, auf das weiter unten eingegangen wird.

Betrachtet man die gemessenen  $\alpha$ -Relaxationspeaks (Abb. 1b und 2) genauer, erkennt man eine leicht asymmetrische Linienform und eine deutlich größere Halbwertsbreite als der Debye-Wert von 1,14. Tatsächlich findet man in kondensierter Materie nur selten ein exaktes Debye-Verhalten. Die Annahme nicht-wechselwirkender Moleküle mit identischer Dynamik ist in kondensierter Materie sicher nicht erfüllt. Die beobachteten Abweichungen werden im Allgemeinen der Annahme zugeschrieben, dass die Relaxationszeiten der Moleküle nicht einheitlich sind, sondern eine Verteilung dafür vorliegt. Eine empirische Erfassung der Kurvenformen ist z. B. durch eine Modifikation der Debye-Formel möglich:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}]^\beta},$$

mit  $0 \leq \alpha < 1$  und  $0 < \beta \leq 1$ . Mit  $\alpha = 0$  und  $\beta = 1$  ergibt diese Havriliak-Negami-Gleichung das Debye-Gesetz. Für  $\alpha \neq 0$  und  $\beta = 1$  ergibt sich die Cole-Cole-Funktion (CC), die durch eine symmetrische Verbreiterung des Verlustpeaks gekennzeichnet ist. Für  $\alpha = 0$  und  $\beta \neq 1$  erhält man die Cole-Davidson-Gleichung (CD), entsprechend einer asymmetrischen Verbreiterung. Unter Annahme einer Verteilung von Relaxationszeiten lässt sich eine mittlere Relaxationszeit  $\langle \tau \rangle$  berechnen, z. B. ergibt sich für ein CD-Verhalten  $\langle \tau \rangle = \beta \tau$ . Die entsprechende mittlere Relaxationsrate  $\nu_\tau \equiv 1/(2\pi\langle \tau \rangle)$  entspricht annähernd der Lage des Relaxationspeaks.

Die Linien in Abb. 1 sind Fits der experimentellen Daten mit der CD-Funktion, die hier und in vielen anderen Glasbildnern eine sehr gute Anpassung der Daten im von der  $\alpha$ -Relaxation dominierten Bereich erlaubt. Der wichtigste Fitparameter ist die mittlere Relaxationsrate, deren Temperaturabhängigkeit im unteren Einschub von Abb. 1a gezeigt wird. Die gewählte Auftragung würde für ein thermisch aktiviertes Verhalten,



**Abb. 2:** Dreidimensionale Darstellung der dielektrischen Verlustspektren in Propylencarbonat. Die Linien verbinden charakteristische Punkte der Verlustkurven: Den  $\alpha$ -Peak (rot), den Übergang zu einer schwächeren Frequenzabhängigkeit auf seiner Hochfrequenzseite (grün), ein Minimum (blau) und einen Peak im THz-Gebiet (angedeutet, da nur bei Raumtemperatur Daten vorliegen). Die schwarze gepunktete Linie ist eine Extrapolation, basierend auf der Raumtemperaturmessung. Die dramatische Verlangsamung der  $\alpha$ -Relaxationsdynamik mit abnehmender Temperatur zeigt sich in der starken Verschiebung des  $\alpha$ -Peaks zu tiefen Frequenzen. Im Gegensatz dazu scheint der Peak im THz-Bereich nahezu temperaturunabhängig.

$\nu_\tau = \nu_0 \exp[-E/(k_B T)]$ , eine Gerade mit der Energiebarriere  $E$  als Steigung ergeben. Stattdessen ist die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationsrate deutlich stärker als exponentiell und lässt sich mithilfe des empirischen Vogel-Fulcher-Gesetzes (VF) beschreiben:  $\nu_\tau = \nu_0 \exp[-DT_{VF}/(T-T_{VF})]$ . A. Angell hat unterkühlte Flüssigkeiten bezüglich des Parameters  $D$  in so genannte „starke“ und „fragile“ Glasbildner unterteilt [10] (dies hat nichts mit der Zerbrechlichkeit der Gläser zu tun): Man findet für große Werte von  $D$  ein annähernd thermisch aktiviertes und für kleine  $D$  ein stark ausgeprägtes Vogel-Fulcher-Verhalten. Auch viele andere physikalische Eigenschaften von glasbildenden Materialien sind mit diesem Parameter verknüpft. Die durchgezogene Linie im unteren Einschub von Abb. 1a zeigt einen Fit mit  $T_{VF} = 131$  K und  $D = 16,7$ , was Glycerin als mäßig starken Glasbildner charakterisiert. Mit  $D = 6,6$  gehört Propylencarbonat zu den fragilen Glasbildnern.

Wesentlich ist, dass der Prozess der glasigen Erstarrung kontinuierlich zu sein scheint und die Glastemperatur  $T_g$ , bei der die mittlere Relaxationszeit etwa 100 s

beträgt, durch keine Anomalie wie eine Unstetigkeit gekennzeichnet ist. Hingegen suggeriert die Vogel-Fulcher-Gleichung eine Divergenz von  $\langle \tau \rangle$  bei der deutlich tieferen Vogel-Fulcher-Temperatur  $T_{VF}$ . Unter normalen Experimentierbedingungen fällt allerdings das untersuchte System schon unterhalb  $T_g$  aus dem thermodynamischen Gleichgewicht, d. h. die Moleküle bewegen sich so langsam, dass sie keine neue Gleichgewichtslage finden können, bevor die Temperatur weiter fällt. Daher müsste für Gleichgewichtsmessungen bei  $T_{VF}$  die Probe unendlich lang thermalisiert werden, was eine experimentelle Überprüfung dieser Divergenz unmöglich macht (kühlt man trotzdem weiter ab, weicht  $\nu_\tau(T)$  vom VF-Verhalten ab und folgt außerhalb des Gleichgewichts meist einem thermisch aktivierten Verhalten). Dies unterstützt Theorien, die einen dem Glasübergang zugrunde liegenden Tieftemperatur-Phasenübergang vermuten, der allerdings aus oben genannten Gründen unzugänglich ist.

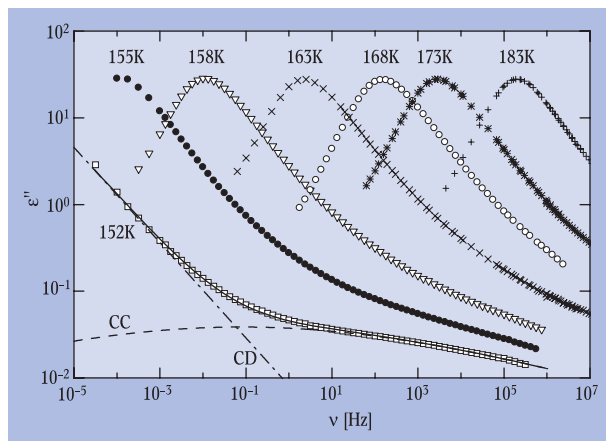
Im oberen Einschub von Abb. 1a wird die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon := \epsilon_s - \epsilon_\infty$  gezeigt. Der auch in anderen Systemen oft gefundene Abfall mit der Temperatur lässt sich unter Berücksichtigung zunehmender thermischer Fluktuationen, die der Dipolausrichtung im Feld entgegenwirken, erklären. Schließlich findet man, wie bei den meisten Glasbildnern, einen leichten Anstieg des Asymmetrieparameters  $\beta$  mit der Temperatur (Einschub von Abb. 1b). Die durchgeführten Hochfrequenzmessungen ergeben in Glycerin und anderen Glasbildnern bei hohen Temperaturen eine Sättigung von  $\beta$  bei Werten, die deutlich kleiner als 1 sind. Dies ist erstaunlich, da man naiv in der niederviskosen Flüssigkeit eine Annäherung an das Debye-Verhalten eines Dipolgases erwarten würde, d. h. einen weiteren Anstieg zu  $\beta = 1$ . Die gefundene Sättigung hat wichtige Implikationen für verschiedene Theorien des Glasübergangs, z. B. sagt die weiter unten behandelte Modenkopplungstheorie [11] gerade ein solches Verhalten voraus.

Es ist eine der erstaunlichsten Eigenschaften glasbildender Materialien, dass sich die Änderung der Zeitskala ein und desselben dynamischen Prozesses (der  $\alpha$ -Relaxation) kontinuierlich über so viele Dekaden beobachtet lässt (von 10 ps bis 1000 s im Falle von Glycerin). Daher konzentrierten sich in der Vergangenheit viele theoretische Modelle des Glasübergangs auf die Erklärung der  $\alpha$ -Relaxationsdynamik. Tatsächlich lassen sich die oben vorgestellten experimentellen Ergebnisse von einer Vielzahl unterschiedlicher Modelle recht gut beschreiben. Insgesamt ist es schwierig, eine Entscheidung zugunsten eines speziellen Modells anhand der  $\alpha$ -Relaxationsdaten allein herbeizuführen. Aus diesem Grund und stimuliert durch verschiedene neuere Modellvorhersagen hat sich die Aufmerksamkeit der Experimentatoren in neuerer Zeit mehr und mehr dem Frequenzbereich oberhalb der  $\alpha$ -Relaxation zugewandt. Hierauf gehen wir im Folgenden näher ein.

### Die Hochfrequenzflanke

In Abb. 1b weichen die experimentellen Daten bei Frequenzen ca. zwei Größenordnungen oberhalb  $\nu_p$  nach oben hin von den CD-Fits ab. Dieser Zusatzbeitrag, im folgenden Hochfrequenzflanke genannt, lässt sich bei tiefen Temperaturen recht gut als ein Potenzgesetz  $\nu^{-b}$  darstellen (im doppelt-logarithmischen Plot als zweiter, schwächerer linearer Abfall oberhalb  $\nu_p$  sichtbar) und wurde in vielen glasbildenden Materialien

gefunden. Seine mikroskopische Ursache liegt noch weitgehend im Dunkeln. In Abb. 3 zeigen wir noch einmal den Bereich der strukturellen Relaxation und der Hochfrequenzflanke für Propylencarbonat bei Temperaturen um die Glasübergangstemperatur. Hier haben wir eine Kurve für eine Temperatur, die deutlich unterhalb  $T_g$  liegt, hinzugefügt. Wie oben erwähnt, sind in diesem Bereich extrem lange Wartezeiten oder sehr langsame Kühlraten notwendig, um thermodynamisches Gleich-



**Abb. 3:** Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes von Propylencarbonat für verschiedene Temperaturen. Zu tiefen Temperaturen entwickelt sich die Hochfrequenzflanke zu einer Schulter. Dies ist ein deutlicher Hinweis für eine zweite Relaxation als Ursache der Hochfrequenzflanke. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit der Summe einer CD- und einer CC-Funktion (gestrichelte Linien).

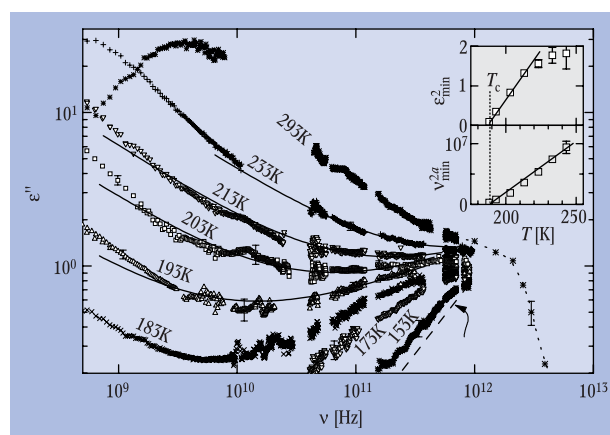
gewicht auch bei tieferen Temperaturen zu gewährleisten. Daher wurde die Probe vor der Aufnahme der Spektren für diese Messungen ca. fünf Wochen bei 152 K gehalten. Der in Abb. 3 gezeigte Frequenzbereich umfasst die Relaxationsdynamik, für die S. Nagel die Gültigkeit einer universellen Skalierung zeigen konnte [12]. Demnach lassen sich die gemessenen Kurven für  $\epsilon''$  bei verschiedenen Temperaturen und sogar verschiedenen Materialien durch geeignete Skalierung von Ordinate und Abszisse zur Deckung bringen. Diese Skalierung basiert wesentlich darauf, dass der dielektrische Verlust bei Frequenzen, die deutlich höher liegen als die mittlere Relaxationsrate, sich als Superposition zweier Potenzgesetze darstellen lässt. Die von uns erstmals im Gleichgewicht durchgeführten Tieftemperaturmessungen zeigen allerdings, dass hier in Propylencarbonat (Abb. 3) und Glycerin die Hochfrequenzflanke signifikant von einem Potenzgesetz abweicht, wobei die beobachtete Krümmung auf einen zweiten Relaxationsprozess, eine so genannte  $\beta$ -Relaxation, hinweist. Die Linien in Abb. 3 demonstrieren eine mögliche Anpassung der Messdaten mit zwei Relaxationsprozessen. Interessanterweise gibt es viele glasbildende Materialien, bei denen es noch wesentlich deutlichere Hinweise auf eine  $\beta$ -Relaxation gibt [13]. Hier wird auch bei höheren Temperaturen eine Krümmung oder sogar ein zweiter Relaxationspeak oberhalb des  $\alpha$ -Peaks beobachtet. Möglicherweise unterscheiden sich Materialien mit einer Hochfrequenzflanke lediglich durch eine engere Nachbarschaft der beiden Relaxationszeiten von solchen mit deutlich sichtbarer  $\beta$ -Relaxation. Dieser Befund würde Vermutungen bestätigen, dass das Vorhandensein einer  $\beta$ -Relaxation eine universelle Eigenschaft von glasbildenden Systemen ist, auch von sol-

chen, die „nur“ eine Hochfrequenzflanke zeigen [13]. Verschiedene mikroskopische Erklärungen für eine solche universelle  $\beta$ -Relaxation wurden vorgeschlagen, z. B. im Rahmen einer deutlich bimodalen Verteilung von Relaxationszeiten aufgrund räumlicher Heterogenität („Inseln der Beweglichkeit“) oder unter Annahme von Kleinwinkelbewegungen im Gegensatz zu den dem  $\alpha$ -Prozess zugeschriebenen Reorientierungen über große Winkel.

### Der schnelle Prozess

Die in den Spektren von Abb. 1 und 2 vorhandenen Beiträge bei hohen Frequenzen zeigen, dass dynamische Prozesse auf schnellen Zeitskalen (oberhalb GHz) noch stattfinden, auch wenn die strukturelle Relaxation bereits sehr langsam ist. Der weiter unten behandelte so genannte Boson-Peak liegt mit einigen THz bei Frequenzen, die für Schwingungsvorgänge auf atomarer Skala typisch sind. Zwischen der Hochfrequenzflanke der  $\alpha$ -Relaxation und diesen mikroskopischen Prozessen existiert ein deutlicher Zusatzbeitrag aufgrund eines schnellen Prozesses. Diesen Bereich des Relaxationsspektrums zeigen wir in Abb. 4 am Beispiel von Propylencarbonat. Das beobachtete flache Minimum mit signifikant sublinearen Nieder- und Hochfrequenzflanken lässt sich durch eine einfache Überlagerung von  $\alpha$ - und Boson-Peak nicht erklären.

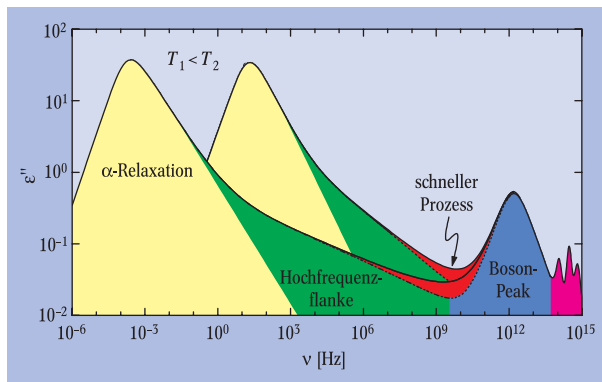
Im Rahmen der Modenkopplungstheorie (MCT) des Glasübergangs [11] spielt dieser schnelle Prozess eine entscheidende Rolle. Die MCT basiert auf einer generalisierten Oszillatorgleichung für die so genannte Dichte-Korrelationsfunktion. Der Dämpfungsterm in dieser Oszillatorgleichung enthält selbst wieder Produkte von Dichtekorrelatoren. „Modenkopplung“ bezieht sich auf die Kopplung langsamer Dichtemoden, die man sich in Analogie zur (Selbst-)Wechselwirkung von Gitterschwingungen (Phononen) im anharmonischen Kristall vorstellen kann. Für Molekülbewegungen wurde die MCT auf die Kopplung von Dichte- an Orientierungsmoden erweitert [14]. Die MCT-Gleichung wird selbstkonsistent gelöst und erlaubt erstmals eine Vorhersage für die gesamte Form des Relaxationsspektrums. Stark



**Abb. 4:** Dielektrische Verlustspektren von Propylencarbonat bei hohen Frequenzen. Im Bereich des Minimums werden charakteristische sublineare Potenzgesetze beobachtet. Die Linien sind Fits im Bereich des Minimums mit der Vorhersage der idealisierten Modenkopplungstheorie für Temperaturen  $T > T_c$ . Die Einschübe zeigen die Position des Minimums in einer Auftragung, die nach dem von dieser Theorie vorhergesagten kritischen Verhalten eine lineare Extrapolation zu  $T_c$  erlaubt. Der Exponent  $a$  im unteren Einschub ist identisch mit dem Exponenten des im Hauptbild bei  $\nu > \nu_{\min}$  beobachteten Potenzgesetzes.

vereinfacht kann man sich den schnellen Prozess der MCT als eine Rüttelbewegung eines Moleküls in dem Käfig, der für gewisse Zeit von seinen Nachbarmolekülen gebildet wird, vorstellen. Die MCT sagt hier eine kritische Dynamik voraus, die sowohl die Lage des  $\epsilon''(\nu)$ -Minimums als auch die Stärke des dielektrischen Verlustes im Minimum betrifft. In der idealisierten MCT wird die Form des Minimums näherungsweise durch die Summe zweier sublinearer Potenzgesetze beschrieben, wobei die beiden temperaturunabhängigen Exponenten miteinander verknüpft sind.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 4 zeigen eine Anpassung der experimentellen Daten mit der MCT-Voraussage. Die kritische Dynamik sollte sich unter anderem in den Temperaturabhängigkeiten der Minimumsfrequenz ( $\nu_{\min}$ ) und -amplitude ( $\epsilon_{\min}$ ) zeigen:  $\nu_{\min} \sim (T-T_c)^{1/(2a)}$  und  $\epsilon_{\min} \sim (T-T_c)^{1/2}$ . Wie im Einschub von Abb. 4 demonstriert, findet man tatsächlich kriti-



**Abb. 5:** Schema der verschiedenen Beiträge, die sich in extrem breitbandigen Verlustspektren glasbildender Materialien beobachten lassen (mögliche Beiträge aufgrund klar ausgebildeter  $\beta$ -Relaxationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Es sind Kurven für zwei unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Die Farben kennzeichnen die verschiedenen in der Abbildung bezeichneten Verlustprozesse (der violette Bereich entspricht den molekularen Schwingungs- und Rotationsbanden).

sches Verhalten mit einer kritischen Temperatur  $T_c = 187$  K, deutlich oberhalb der Glastemperatur  $T_g$ . Auch für viele andere Glasbildner liefert die MCT eine gute Beschreibung dieser schnellen Dynamik. Es sei hier angemerkt, dass die MCT auch die  $\alpha$ -Relaxationsdynamik, zumindest teilweise, zu beschreiben vermag und dass die temperaturabhängige  $\alpha$ -Relaxationsrate bei hohen Temperaturen ebenfalls mit einem vorhergesagten kritischen Verhalten bei  $T_c$  vereinbar ist. Interessanterweise steht der Befund einer kritischen Temperatur, deutlich oberhalb von  $T_g$ , in deutlichem Gegensatz zu dem von dem Vogel-Fulcher-Gesetz suggerierten „Phasenübergang“ weit unterhalb von  $T_g$ .

### Der Boson-Peak

Der Boson-Peak wurde zuerst als ein signifikanter Streubeitrag im Terahertz-Bereich sowohl bei Neutronen- als auch bei Lichtstreuung gefunden. Er zeigt sich auch in der dielektrischen Spektroskopie als ein Peak im dielektrischen Verlust bei THz-Frequenzen mit einer entsprechenden Stufe in  $\epsilon'$  (Abb. 1). Der in  $\epsilon''(\nu)$  von Glycerin bei noch höheren Frequenzen von ca. 10 THz beobachtete sehr scharfe Peak kennzeichnet den Beginn des Bereiches intramolekularer Schwingungen. Die Temperaturabhängigkeit des Boson-Peaks deutet auf phononischen Ursprung hin. Sie lässt sich

mit der von Phononen befolgten Bose-Einstein-Statistik erklären – daher der Name Boson-Peak. In der spezifischen Wärme findet man diesen Beitrag als einen entsprechenden Zusatzbeitrag („excess“ spezifische Wärme) in einem Temperaturbereich zwischen 10 K und 50 K. Zur Erklärung des Boson-Peaks existieren sehr viele mikroskopische und phänomenologische Modelle. Diese reichen von der Annahme lokalisierter Schwingungen in ungeordneten Materialien, über eine Verteilung interatomarer Kraftkonstanten bis hin zur Annahme kollektiver Schwingungen spezieller Molekülgruppen; auch die Modenkopplungstheorie kann den Boson-Peak erklären. Wir wollen hier auf einen detaillierten Vergleich mit den verschiedenen Modellvorhersagen verzichten. Es sei allerdings auf einige interessante experimentelle Befunde hingewiesen: Die hochauflösenden Ferninfrarot-Experimente in Glycerin lassen eine Doppelpeak-Struktur des Boson-Peaks vermuten (Abb. 1b), wie sie auch in einigen anderen Glasbildnern mit Streumethoden gefunden wurde. Außerdem unterscheiden sich die spektralen Formen der Boson-Peaks in Glycerin und Propylencarbonat (Abb. 4) deutlich voneinander: Bei tiefen Temperaturen ist in Glycerin der Anstieg an der linken Flanke des Boson-Peaks wesentlich steiler als in Propylencarbonat. Weitere systematische experimentelle Arbeiten sind notwendig, um zu klären, ob der Boson-Peak tatsächlich eine universelle Eigenschaft von Gläsern ist und ob nicht in verschiedenen Glasbildnern teilweise verschiedene Ursachen für das Auftreten eines (oder mehrerer) Peaks im THz-Bereich verantwortlich sind.

### Zusammenfassung

Abbildung 5 fasst die Systematik der Moleküldynamik in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern zusammen. Es lassen sich vier charakteristische Bereiche unterscheiden: Gelb der Bereich der strukturellen oder  $\alpha$ -Relaxation, der im Wesentlichen die Viskosität und mechanischen Eigenschaften bestimmt. Grün der Bereich der so genannten Hochfrequenzflanke, der sich bis weit in den GHz-Bereich erstreckt und vermutlich auf eine sekundäre, so genannte  $\beta$ -Relaxation zurückzuführen ist. Orange gekennzeichnet ist der schnelle Prozess, der im Rahmen der MCT des Glasübergangs verständlich wird. Blau ist der Boson-Peak gekennzeichnet, dessen Ursprung vermutlich in intermolekularen Schwingungsvorgängen liegt. Bei noch höheren Frequenzen dominieren intramolekulare Schwingungs- und Rotationsbanden (violett), die vollständig von der Glasbildung entkoppelt sind.

Die mikroskopischen Hintergründe dieser Prozesse werden kontrovers diskutiert, und es gibt viele Phänomene, über deren Ursache bislang kein Konsens erzielt werden konnte: Die Abweichungen der  $\alpha$ -Relaxationszeit von thermisch aktiviertem Verhalten, die Hochfrequenzflanke mit ihrem erstaunlichen Skalierungsverhalten, die Existenz des schnellen Prozesses im Bereich des Minimums und der Boson-Peak, um nur einige zu nennen. Es würde deutlich den Rahmen dieses Beitrages sprengen, möchte man die vielen konkurrierenden Modelle zum Glasübergang gebührend bewerten, und nur ein kleiner Teil davon konnte hier angerissen werden. Keines dieser Modelle ist allerdings in der Lage, alle experimentellen Beobachtungen zu erklären. Aus unserer Sicht liefert die Modenkopplungstheorie des Glasübergangs jedoch die derzeit konsistenteste und weitreichendste Erklärung für die Vielfalt

experimenteller Befunde, zumindest in der niederviskosen Flüssigkeit ( $T \geq T_c$ ). Aber sicher müssen noch viele Fragen geklärt werden, z. B. das Tieftemperaturverhalten nahe und unterhalb  $T_g$  oder das Auftreten von  $\beta$ -Relaxationen. Aber auch weitere experimentelle Arbeit ist notwendig, z. B. die Erarbeitung einer breiteren Datenbasis durch breitbandige Messungen an weiteren Glasbildnern. Nichtsdestoweniger lässt der in den letzten Jahren dramatisch angewachsene theoretische und experimentelle Fortschritt auf diesem überaus lebendigen Teilgebiet der Physik hoffen, viele der noch offenen Fragen klären zu können und letztendlich zu einem einheitlichen Bild des Glasübergangs und der Glasdynamik zu gelangen.

### Danksagung

Unser Dank gilt A. Angell, R. Böhmer, H. Z. Cummins, W. Götze, K. L. Ngai, M. Ohl, W. Petry, E. Rössler, K. Samwer, R. Schilling, W. Schirmacher und J. Wuttke für vielfältige Anregungen und interessante Diskussionen. Wir danken M. Dressel und A. Pimenov für Beiträge zu den dielektrischen Messungen. Die Arbeiten wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Förderkennzeichen LO264/8-1 und LO264/9-1 und durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, Vertragsnummer EKM 13N6917 unterstützt.

### Literatur

- [1] U. T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [2] K. B. Storey, J. M. Storey, *Scientific American*, Dezember 1990, S. 62.
- [3] Übersichtsartikel zur Physik glasbildender Systeme findet man z. B. in: J. Jäckle, *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171 (1986); C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995); H. Z. Cummins, *Z. Phys. B* **103**, 501 (1997); M. D. Ediger, C. A. Angell, S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.* **100**, 13200 (1996).
- [4] P. W. Anderson, *Science* **267**, 1615 (1995).
- [5] *Biblia vulgata*, *Judices* 5:5.
- [6] E. D. Zanotto, *Am. J. Phys.* **66**, 392 (1998); E. D. Zanotto, P. K. Gupta, *Am. J. Phys.* **67**, 260 (1999).
- [7] U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand, A. Loidl, *Ferroelectrics* (2000), im Druck; preprint: cond-mat/9908279.
- [8] A. A. Volkov, Yu. G. Goncharov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. M. Prokhorov, *Infrared Phys.* **25**, 369 (1985); A. A. Volkov, G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. M. Prokhorov, *Infrared Phys.* **29**, 747 (1989).
- [9] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl, *Contemp. Phys.* **41**, 15 (2000); P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel, Yu. G. Goncharov, R. Böhmer, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 318 (1996); P. Lunkenheimer, A. Pimenov, A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2995 (1997); U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl, *Phys. Rev. E* **59**, 6924 (1999).
- [10] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [11] W. Götze, L. Sjögren, *Rep. Progr. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [12] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, J. P. Carini, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1108 (1990).
- [13] G. P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970).
- [14] R. Schilling, T. Scheidsteiger, *Phys. Rev. E* **56**, 2932 (1997).