

Universelle thermische Ausdehnung in Gläsern

Peter Lunkenheimer, Alois Loidl, Birte Riechers, Konrad Samwer

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Lunkenheimer, Peter, Alois Loidl, Birte Riechers, and Konrad Samwer. 2023. "Universelle thermische Ausdehnung in Gläsern." *Physik in unserer Zeit* 54 (3): 112–13.
<https://doi.org/10.1002/piuz.202370305>.

Nutzungsbedingungen / Terms of use:

licgercopyright

Dieses Dokument wird unter folgenden Bedingungen zur Verfügung gestellt: / This document is made available under these conditions:

Deutsches Urheberrecht

Weitere Informationen finden Sie unter: / For more information see:

<https://www.uni-augsburg.de/de/organisation/bibliothek/publizieren-zitieren-archivieren/publiz/>



Universelle thermische Ausdehnung in Gläsern

Die thermische Ausdehnung spielt eine Schlüsselrolle beim Verständnis des Schmelzens kristalliner Materialien. Die mikroskopischen Vorgänge beim Übergang von Gläsern in die flüssige Phase, und umgekehrt, sind allerdings noch weitgehend unverstanden. Durch die Analyse der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Glasübergangstemperaturen von mehr als 200 glasbildenden Materialien hat unser Forschungsteam nun unerwartet universelle Korrelationen dieser Größen aufgedeckt – ein Hinweis auf die wichtige Rolle kooperativer Teilchenbewegungen beim Glasübergang.

Anders als die meisten festen Materialien weisen Gläser keine Kristallstruktur auf – sie besitzen keine langreichweitige, gitterartige Anordnung der Atome oder Moleküle, und man kann sie als erstarrte Flüssigkeiten ansehen. Gläser gehören zu den ältesten vom Menschen genutzten Materialien und sind heute von großer technologischer Bedeutung, nicht nur für altbekannte Anwendungen wie Fenster oder Behälter, sondern zum Beispiel auch für die schnelle Datenübertragung mittels Glasfasern. Zudem gehören aus physikalischer Sicht alle festen Materialien ohne Kristallgitter zur Gruppe der Gläser, also auch die meist amorphen Polymere, diverse Elektrolytmaterialien in Brennstoffzellen und Akkumulatoren und sogar metallische Gläser, mit oft besonderen Werkstoffeigenschaften verglichen mit normalen kristallinen Metallen.

Während der Übergang zwischen Flüssigkeit und kristallinem Festkörper beim Abkühlen praktisch schlagartig über einen Phasenübergang erfolgt, erstarren Glasschmelzen kontinuierlich. Entsprechend findet auch die Verflüssigung von Gläsern nicht abrupt statt. Es gibt viele konkurrierende theoretische Modelle zur Erklärung dieses Glasübergangs. Konsens besteht nur darin, dass die beim Abkühlen immer langsamer werdenden Teilchenbewegungen in einer glasbildenden Flüssigkeit dazu führen, dass sich das Material unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g schließlich

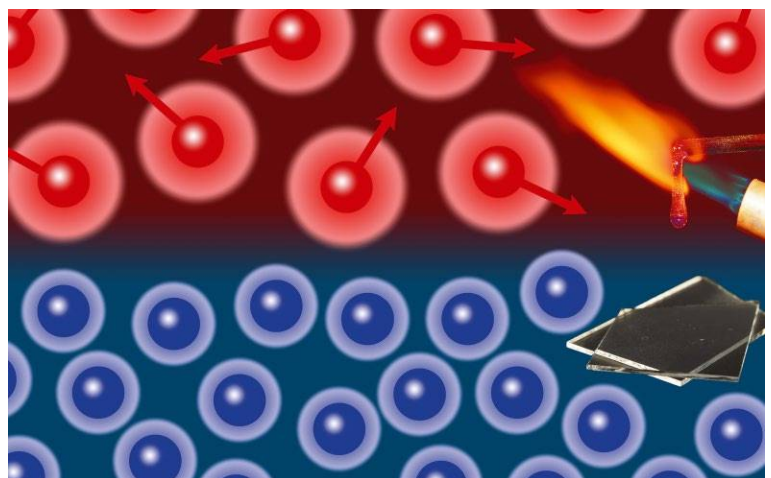
nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Teilchen frieren dann in ungeordneten Positionen ein, und ein festes Glas entsteht.

Verschiedene Modelle erklären die vielen ungeklärten Phänomene beim Glasübergang mit einem verborgenen Phasenübergang unterhalb T_g , der aber unter Beibehaltung des Gleichgewichts nicht erreichbar ist – denn dies würde unendlich langsame Kühlraten erfordern. Experimentelle Befunde weisen darauf hin, dass dies in den meisten glasbildenden Flüssig-

keiten mit einer Zunahme der Kooperativität, also mit einer zunehmend gemeinsamen Bewegung der miteinander wechselwirkenden Teilchen beim Abkühlen, verbunden ist [1].

Im Gegensatz zum Glasübergang gilt der Fest-flüssig-Übergang kristalliner Materialien als weit besser verstanden. Er wird in Lehrbüchern oft im Rahmen des sogenannten Lindemann-Kriteriums erklärt: Überschreiten die beim Erwärmen immer stärker werdenden thermischen Vibrationen der Atome oder Moleküle eine gewisse Grenze, „reißen“ sie sich quasi aus ihren Positionen im Kristallgitter los und das Material schmilzt. Könnte ein solch einfaches Bild auch für den Glasübergang relevant sein? Um diese Frage zu klären, hat unser Forschungsteam aus Augsburg, Berlin und Göttingen, zusammen mit Alessio Zaccone von der Universität Mailand, Daten zur thermischen Ausdehnung und Glasübergangstemperatur von mehr als 200 Materialien analysiert, die in den vergangenen 100 Jahren veröffentlicht wurden. Dies umfasst teils sehr unterschiedliche Substanzklassen wie

ABB. 1 THERMISCHE AUSDEHNUNG



Schematische Darstellung der Beiträge zur thermischen Ausdehnung in der Glaschmelze (rot) und im Glas (blau). Die thermische Ausdehnung im festen Glas wird von Vibrationsbewegungen der unregelmäßig angeordneten Atome dominiert (blaue Kugeln mit schattiertem Vibrationsbereich). Die höheren Temperaturen in der Flüssigkeit verursachen stärkere Vibrations (rot), zudem sind auch noch translatorische Teilchenbewegungen möglich (Pfeile), die die Ausdehnung dominieren.

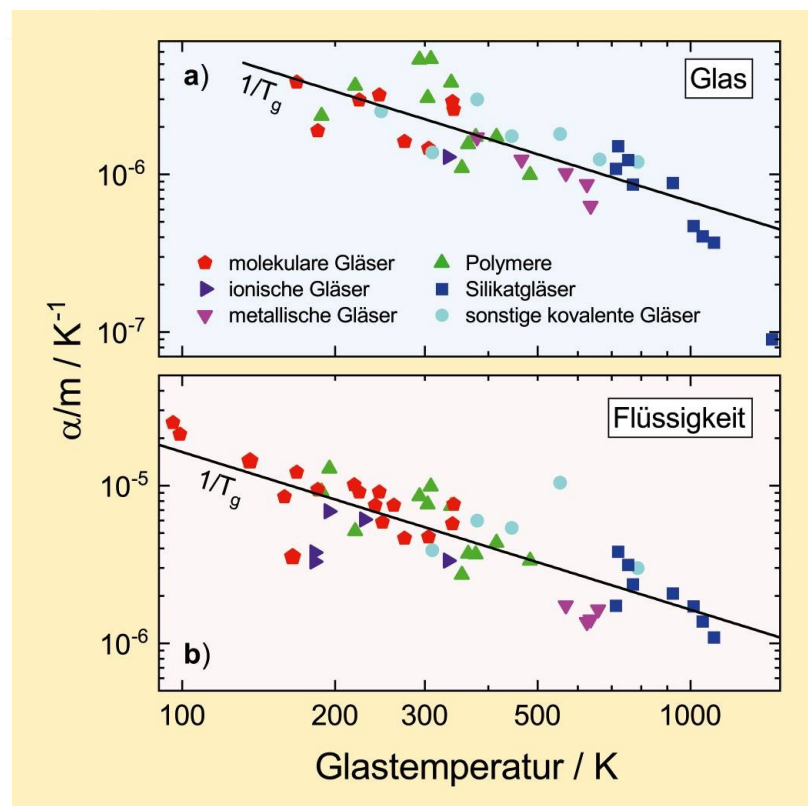
konventionelle Silikatgläser, Polymere und molekulare, ionische und metallische Gläser.

Die erwähnten, mit ansteigender Temperatur zunehmenden Vibrationsbewegungen sind nämlich auch für die thermische Ausdehnung von Festkörpern verantwortlich (Abbildung 1). Aus dem Lindemann-Kriterium lässt sich dann eine inverse Proportionalität von thermischer Ausdehnung und Schmelzpunkt ableiten, die für kristalline Materialien als erfüllt gilt. Wir konnten nun nachweisen, dass für Glasausdehnung und Glasübergangstemperatur kein analoger Zusammenhang besteht und somit das Lindemann-Kriterium für den Glasübergang nicht gilt [2].

Die Vermutung liegt nahe, dass die für glasbildende Flüssigkeiten typische Kooperativität der Teilchenbewegungen für dieses abweichende Verhalten verantwortlich ist. Sie unterscheidet sich je nach Material und wird mit dem sogenannten Fragilitätsindex m , den man zum Beispiel aus temperaturabhängigen Viskositätsmessungen bestimmen kann, quantitativ erfasst [3]. Wie Abbildung 2a zeigt, ergibt sich tatsächlich auch für glasbildende Materialien eine inverse Proportionalität zwischen Glasübergangstemperatur und thermischem Ausdehnungskoeffizienten α , wenn man Letzteren durch den Fragilitätsindex teilt. Dies heißt also, dass Vibrationen beim Glasübergang zwar auch eine Rolle spielen, allerdings kann er nicht als einfacher Schmelzvorgang im Sinne des Lindemann-Kriteriums angesehen werden, sondern man muss zusätzlich die Kooperativität der Teilchenbewegungen berücksichtigen. Letztlich führt sie zu einer Erhöhung des Energieaufwands für die Glasverflüssigung und somit der Glasübergangstemperatur, da nicht nur die lokalen paarweisen Bindungen, sondern auch das ganze kooperative Teilchennetzwerk aufgebrochen werden muss.

Der riesige, im Rahmen dieser Forschung gesammelte Datensatz enthüllt noch weitere unerwartete Universalitäten: Für die thermische

ABB. 2 UNIVERSELLE KORRELATIONEN



Doppel-logarithmische Auftragung des mit dem Fragilitätsindex m skalierten Ausdehnungskoeffizienten α gegen die Glasübergangstemperatur a) für Gläser und b) für Flüssigkeiten aus verschiedenen Materialklassen. Die Linien mit Steigung -1 kennzeichnen eine universelle Korrelation $(\alpha/m) \propto 1/T_g$.

Ausdehnung in Flüssigkeiten finden wir eine ähnliche Korrelation mit der Glasübergangstemperatur und dem Fragilitätsindex wie für Gläser (Abbildung 2b). Zudem sind die Ausdehnungskoeffizienten glasbildender Flüssigkeiten generell um etwa einen Faktor 3 größer als im Glaszustand des jeweiligen Materials, unabhängig davon, zu welcher Materialklasse es gehört. Dies ist überraschend, da die thermische Ausdehnung in Festkörpern und Flüssigkeiten eigentlich von grundsätzlich verschiedenen physikalischen Prozessen dominiert werden sollten: Vibrationen im festen Glas oder Kristall und translatorische Teilchenbewegungen in der Flüssigkeit (Abbildung 1). Unsere Ergebnisse ermöglichen interessanterweise auch die Vorhersage der Glasübergangstemperatur durch Messung der thermischen Ausdehnung -

im Glas oder in der Flüssigkeit - und umgekehrt.

Insgesamt belegen die von uns gefundenen Universalitäten klar den signifikanten Einfluss der Kooperativität auf den Glas-flüssig-Übergang. Ihre Erklärung stellt hohe Anforderungen an existierende und zukünftige Modelle zum Glasübergang.

Literatur

- [1] S. Albert et al., Science **2016**, 352, 1308.
- [2] P. Lunkenheimer et al., Nat. Phys. **2023**, <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01920-5>
- [3] R. Böhmer, C. A. Angell, Phys. Rev. B **1992**, 45, 10091.

Peter Lunkenheimer, Alois Loidl,
Universität Augsburg;
Birte Riechers, Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung,
Berlin; Konrad Samwer,
Universität Göttingen