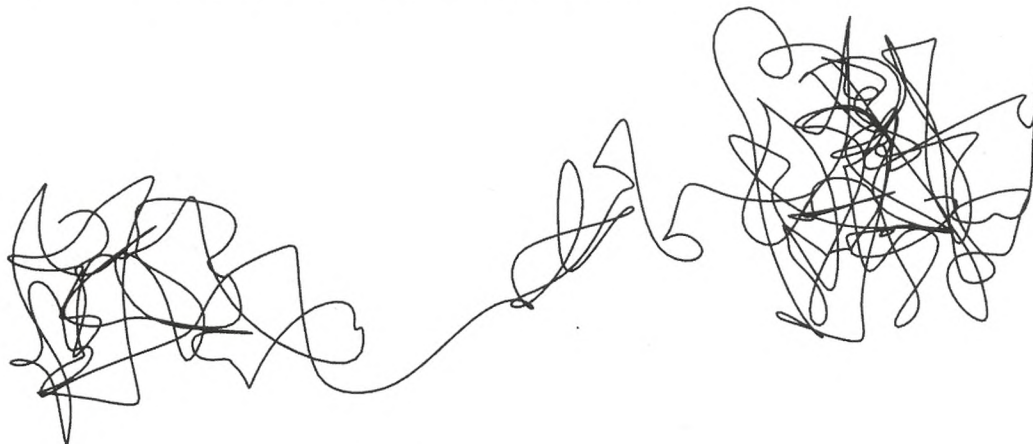


Seje væsker og glasovergangen

Jeppe Dyre og Thomas Schrøder, Institut for Matematik og Fysik (IMFUFA), Glas og tid – Danmarks Grundforskningsfonds Center for Seje Væskers Dynamik, RUC

Enhver væske kan danne en glas, hvis den køles så hurtigt at krystallisation undgås. Ét blandt mange fascinerende træk ved glasdannende væsker er, at kemisk set helt forskellige væsker har en række fælles karakteristika når de bliver meget sejtflydende. Der er dog stadig mange forhold ved glasdannende væsker som ikke er velforståede. I denne artikel beskrives disse problemer nærmere.



Figur 1. Computer-simulering af et molekyles bevægelse i en sej væske [2]. Molekylet forbliver relativt lokaliseret i lang tid og bevæger sig så til en ny position, hvor det igen lokaliseres og vibrerer. I laboratoriet er væskerne ca. en milliard gange mere sejtflydende end i denne simulering og lokaliseringen endnu mere udpræget.

Indledning

Fysikeren P.W. Anderson omtalte i 1995 problemet med at forstå glas således, *“The deepest and most interesting unsolved problem in solid-state physics is probably the theory of the nature of glass and the glass transition”*. Dette citat afspejler efter vores opfattelse stadig situationen – for så vidt som at problemet ikke i dag anses for mere “løst” end for 10 år siden.

Glas er det første kunstige materiale mennesket udviklede. De ældste eksempler på glasur stammer fra Ægypten og er dateret til mere end 10.000 år før vor tidsregning. Det ældste eksempel på rent glas er en støbt amulet fra omkring 7.000 år før Kr. [1].

Almindeligt glas er et ikke-krystallinsk netværk af silicium-oxygen kovalente bindinger iblandet forskellige metal-ioner (natrium, kalium, calcium, etc). Disse traditionelle oxid-glasser er dog kun ét af mange eksempler på glasser. I dag står ordet glas for et ikke-krystallinsk fast stof fremstillet ved kontinuert køling af en væske indtil den størkner. Enhver væske kan danne en glas, hvis den køles så hurtigt at krystallisation undgås.

Forskning i seje væsker og glasovergangen er en omfattende og tværvidenskabelig disciplin, der foruden fysik involverer fag som kemi, materialevidenskab og polymervidenskab – med vigtige anvendelser inden for biologi og geologi. Glasforskning har først inden for

de seneste 15 år for alvor fænet fysikerne. Interessen for spin-glasser og for amorfe (uordnede) halvledere i 1980'erne var utvivlsomt en katalysator. Når nu så mange fænomener udviste glasagtig opførsel med lange relaxationstider, hvorfor så ikke studere *“the real thing”*: Seje væsker og glasovergangen?

Glasovergangen

Glasovergangen sker når væskens viskositet ved afkøling bliver så høj at atomare bevægelser i praksis stopper på den eksperimentelle tidsskala. Det fascinerende ved dette fænomen er at kemisk set helt forskellige væsker har en række fælles karakteristika når de bliver meget sejtflydende.

Ved typiske kølerater (Kelvin/minut) sker glasovergangen når viskositeten er ca. 15 størrelsesordner større end for almindeligt vand. Så det er naturligt at forvente, at seje væskers fysik adskiller sig afgørende fra fysikken af “almindelige” væsker. Dette er da også for længst bekræftet af en række eksperimenter og – senest – ved omfattende computer-simuleringer. Man ser dér at molekylerne næsten ikke flytter sig, men blot vibrerer (som forventet når temperaturen ikke er nul). Kun meget sjældent sker der noget: Ved en såkaldt “flow event” omlægges molekylerne pludselig til ny ligevægtspositioner, hvorfra de vibrerer frem og tilbage mange gange før en ny flow event finder sted, osv. (se

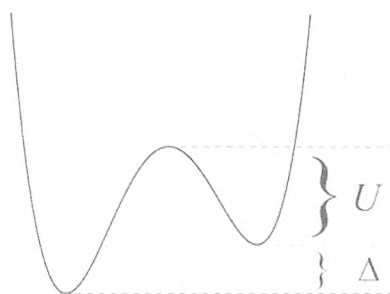
figur 1). Efter vores mening er en sej væske faktisk mere at betragte som et fast stof, der flyder meget langsomt, end som en "sædvanlig væske" som vand eller alkohol.

Ved et første blik ligner glasovergangen en anden ordens faseovergang i Ehrenfests betydning med kontinuitet af entropien og den fri energi, men diskontinuitet af deres afledede. Men glasovergangen er ikke nogen faseovergang. Den er kontinuert, og overgangstemperaturen afhænger lidt af kølehastigheden: Jo langsommere man køler ned, desto lavere er temperaturen hvor glasovergangen finder sted. Dette skyldes at glasovergangen er et *kinetisk fænomen*. Dette blev allerede understøttet i Kauzmann's klassiske artikel fra 1948 [3], der markerer starten på moderne glasvidenskab i den engelsksprogede litteratur¹.

For at forstå glasovergangen er det nyttigt at referere til Maxwells model for viskoelasticitet, som er den simpleste model for et system, som flyder som en væske over lange tider, men opfører sig elastisk på en kort tidsskala. Hvis viskositeten betegnes med η og det såkaldte kort-tids shear modul med G_∞ , forudsiger Maxwell modellen at den karakteristiske "relaxationstid", som adskiller kort- og langtidsopførslen, er givet ved

$$\tau = \frac{\eta}{G_\infty} \quad (1)$$

Ved typiske kølehastigheder har væsken en viskositet på omkring 10^{12} Pa·s ved glasovergangen. Da kort-tids shear modulet generelt ligger mellem 10^9 og 10^{10} Pa, er Maxwells relaxationstid 100-1000 sekunder ved glasovergangen. Glasovergangen finder derfor sted når relaxationstiden er sammenlignelig med køleraten (eller mere præcist: når $1/\tau$ er af samme størrelsesorden som $d \ln T/dt$). Defineres glastemperaturen T_g som temperaturen hvor væskens viskositet er 10^{12} Pa·s, gælder at glasovergangen ved sædvanlige kølehastigheder finder sted tæt på T_g .



Figur 2. Asymmetrisk dobbelt potentialbrønd som et modelsystem for den molekulære potentielle energi som funktion af koordinaterne. Selv dette simple system udviser en glasovergang når det køles med jævn hastighed: På et eller andet tidspunkt "fryser" systemet enten i det ene eller det andet minimum, hvilket tyrer sig ved at varmfylden falder.

¹Allerede i 1920'erne havde tyske forskere som Simon og Tammann gjort betydningsfulde bidrag til glasforskningen, fx ved at påvise fænomenets universalitet. I øvrigt anses samarbejdet mellem tysk glasindustri og universiteterne – etableret allerede inden år 1900 – som et af de første eksempler på vellykket (regeringsunderstøttet) universitets-industri samarbejde.

En simpel model for glasovergangen er den asymmetriske dobbeltpotentialbrønd vist på figur 2. På en tidsskala meget kortere end den tid det typisk tager at hoppe fra det ene minimum til det andet (relaxationstiden) vil systemet enten befinde sig omkring det ene eller det andet minimum. Derfor er varmfylden på denne tidsskala stort set den samme som for et klassisk harmonisk system ($k_B/2$ i én dimension). På den lange tidsskala kommer der yderligere bidraget til varmfylden fra "hop" mellem de to minima. Derfor må varmfylden være afhængig af frekvensen ved en periodisk temperaturvariation, så den ved lave frekvenser er større end ved høje frekvenser. Denne effekt blev først observeret i 1985 ved to uafhængige arbejder, det ene udført af Tage Christensen i forbindelse med hans KU-speciale udført på RUC [4].

Relaxationstiden af den asymmetriske dobbeltpotentialbrønd er givet ved en invers Boltzmann-faktor og stiger derfor enormt når temperaturen sænkes. Måles varmfylden på dette system under kontinuert afkøling, vil man på et tidspunkt observere et ret skarpt fald. Det sker når systemet ikke mere har tid nok til at hoppe mellem de to minima. Dette er glasovergangen, som finder sted når den indre relaxationstid bliver meget længere end køletiden. For rigtige seje væsker ses da også altid et fald i varmekapaciteten ved glasovergangen. Tilsvarende fald ses også fx i kompressibiliteten og den termiske udvidelseskoefficient.

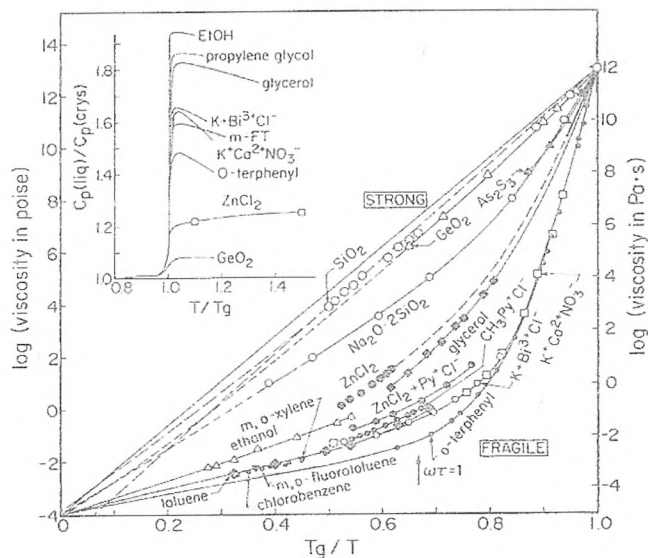
Der er to konklusioner at drage fra ovenstående. Dels er glasovergangen et rent kinetisk fænomen, noget der altid vil finde sted for et system som ikke har tid til at komme rigtigt i ligevægt. Dels har glasovergangen klare "signaler" i egenskaberne af væsken *før* den falder ud af ligevægt. I konsekvens heraf er vores forskning i høj grad fokuseret på at forstå egenskaberne af de seje væsker i ligevægt, ud fra betragtningen at dette burde være den simpleste angrebsvinkel på problemet at forstå glasser og glasovergangen.

Eksempler på gode glasdannere

Med betegnelsen en "god glassdanner" mener man en væske som har svært ved at krystallisere og derfor er nem at underafkøle. Dem er der mange af, og man har nu fundet eksempler på gode glassdannere med alle typer kemiske bindinger:

1. *Metalliske glasser* blev først fremstillet i 1960. I mange år kunne de kun fremstilles ved såkaldt "splat cooling", med kølerater af størrelsesorden 10^6 K/s. Men i løbet af 1990'erne lykkedes det at udvikle legeringer som danner glasser selv ved kølerater af størrelsesordenen K/min. Dette er de såkaldte "bulk metallic glasses".

2. For *polymerer* har glasovergangen været kendt og studeret i rigtig mange år. Selve begrebet "glasovergangen" refererer dog her ikke til den sædvanlige væske-glas størkningsproces, men til overgangen fra den såkaldte gummifase til glasfasen. Selvom den molekulære struktur fryses ligesom for den sædvanlige glasovergang, er der i stigende grad enighed om at glasovergangen for polymerer har sine egne, særlige karakteristika.
3. De klassiske glassdannere er som som nævnt *oxidglasserne* (silikater, borater, osv), som involverer de stærke kovalente bindinger. Disse glasser består generelt af en såkaldt "network former" med en eller flere ioner i rollen som "network modifier", som lokalt bryder det kovalente netværks tredimensionale struktur.
4. Der er en række gode glassdannere hvor *ion-bindinger* dominerer, fx smeltet kaliumnatrium nitrat. For relativt nyligt er det lykkedes at lave såkaldte "room temperature ionic liquids" som ofte er gode glassdannere.
5. Væsker med *hydrogenbindinger* som fx glycerin er ofte glimrende glassdannere (og tit meget vanskelige at krystallisere overhovedet). Vand er en interessant undtagelse, der kun danner glas ved ekstremt høje kølerater.
6. Endelig er der væsker holdt sammen af rene *van der Waals kræfter*, som fx toluen eller orthoterphenyl, der ofte også er glimrende glassdannere.

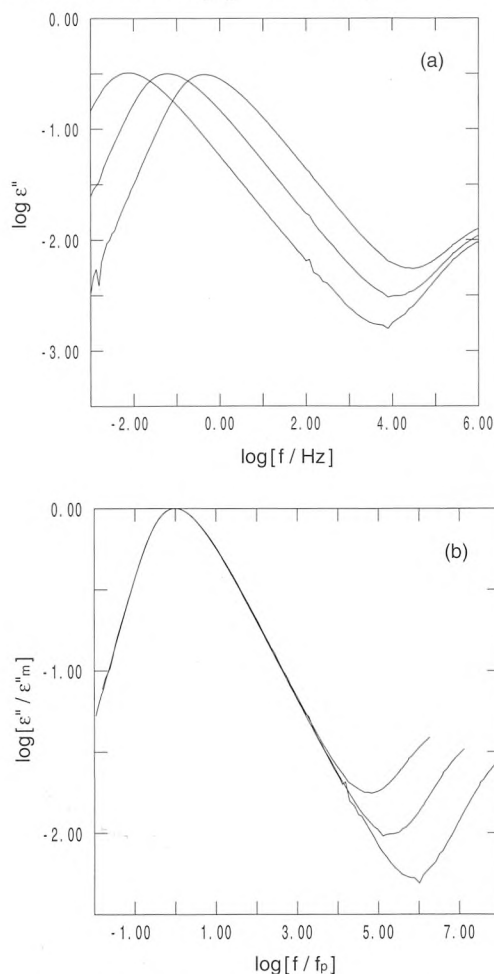


Figur 3. Austen Angell's oprindelige såkaldte "fragilitets" plot (denne betegnelse referer til væskens ikke-Arrhenius karakter, ikke til den velkendte skørhed af glas) [6]. Diagonalen svarer til en Arrhenius temperaturafhængighed af viskositeten. Temperaturerne er alle normaliserende ved skalering med glastemperaturen. Den indskudte figur viser faldet i varmfylde ved glasovergangen.

Universelle træk ved seje væsker tæt på glasovergangen

Adskillige træk er fælles for alle ekstremt seje væsker [5]. Ét slående træk er viskositetens temperaturafhængighed. Simple modeller ville forudsige en såkaldt Arrhenius temperaturafhængighed, proportional med $\exp(\Delta E/k_B T)$, men næsten alle seje væsker har en meget stærkere stigning i viskositeten end dette udtryk forudsiger. Et plot af logaritmen til viskositeten versus invers temperatur giver derfor krumme linier som vist på figur 3.

Et andet universelt træk ved seje væskers fysik er at lineær-respons funktioner altid er *ikke-eksponentielle*. Eksempler er dielektrisk relaxation (der måler dipolers rotation), shear and bulk moduli (der måler de mekaniske egenskaber af væsken) og varmfylde. Alle disse størrelser bliver frekvens-afhængige i seje væsker, og de bliver det ved meget lavere frekvenser end man ser det i andre dele af faststoffysikken (er væskens relaxationstid fx 1 s, så er responsfunktionerne typisk stærkt frekvens-afhængige ved 1 Hz).



Figur 4. (a) Det dielektrisk relaxationstab for trifenyl-fosfit ved 204, 206 og 208 K [7]; (b) de samme data skaleret til sammenfald. Ved høje frekvenser – dog før beta processen kommer ind – ses en $\omega^{-1/2}$ opførsel, som muligvis er universel. I reglen er billedet dog mere mudret end her, idet beta-processer ofte blander med hovedrelaxationen (alfa-processen).

Ovenstående figur viser det såkaldte dielektriske tab målt på trifenyf-fosfit ved de tre temperaturer 204, 206 og 208 K. Maksimum tabet finder sted ved en frekvens der formindskes med en faktor 100 alene ved 4 graders nedkøling fra 208 K. Det interessante er, at formen af kurven er uændret (når den højfrekvente ekstra "beta" proces ignoreres), hvilket ses i (b) hvor kurverne er skaleret til sammenfald. Dette kaldes "time-temperature superposition." Hældningen ved høje frekvenser er meget tæt på $-1/2$. RUCs glasgruppe har fremsat den hypotese at denne opførsel er universel [7], men at det hidtil er blevet overset fordi de såkaldte betaprocesser ofte ligger ved meget lavere frekvenser end hidtil formodet og forplumrer billedet.

Afrunding

Siden P. W. Anderson i 1995 i Science skrev som citeret i starten af denne artikel, er der ikke sket de store gennembrud inden for forskningsområdet. Der er fx stadig ikke enighed om hvad der forårsager afvigelse fra Arrhenius opførsel vist i figur 3. Dette er et af de store uløste problemer. Et andet er at forklare relaxationsfunktionernes frekvensafhængighed. Begge problemer arbejder vi på at løse i RUCs glasgruppe, der med en større bevilling fra Danmarks Grundforskningsfond nu har fået et kæmpe skub fremad. Vi har nogle idéer der går på tværs af de gængse opfattelser [8,9], men det må vi fortælle om en anden god gang...

Læs mere på "Glas og tid" hjemmesiden <http://glass.ruc.dk>.

Litteratur

- [1] Sir Flinders Petrie (1925), Trans. British Newcomen Soc. bind **5**, s. 72.
- [2] T.B. Schrøder, S. Sastry, S.C. Glotzer, and J. C. Dyre (2000), J. Chem. Phys. bind **112**, s. 9834.
- [3] W. Kauzmann (1948), Chem. Rev. bind **43**, s. 219.

- [4] T. Christensen (1985), J. Phys. Colloq. bind **46**, C8-635 (1985); N. O. Birge and S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett. bind **54**, 2674 (1985).
- [5] P. G. Debenedetti, Metastable Liquids: Concepts and Principles (Princeton University Press, 1996); C. A. Angell et al., J. Appl. Phys. bind **88**, s. 3113 (2000).
- [6] C. A. Angell, in Relaxations in Complex Systems, Eds. K. L. Ngai and G. B. Wright, p. 3 (Naval Research Laboratory, US Government printing office, 1985).
- [7] N. B. Olsen, T. Christensen, and J. C. Dyre (2001), Phys. Rev. Lett. bind **86**, s. 1271.
- [8] J.C. Dyre, T. Christensen, og N.B. Olsen (2004), cond-mat/0411334 (J. Non-Cryst. Solids, to appear) .
- [9] J.C. Dyre, Europhys. Lett. bind **71**, s. 646 (2005); Phys. Rev. E bind **72**, 011501 (2005).



Jeppe Dyre, der er professor i fysik, arbejder på at opstille fænomnologiske modeller for seje væskers dynamiske egenskaber. Modellerne opstilles i dialog med RUC glasgruppens eksperimentalfysikere. Målet er en model som gælder for alle seje væsker, uanset kemisk sammensætning.



Thomas Schrøder, som er lektor i fysik, forsker i computer-simuleringer af seje væskers dynamik og søger at opstille simple modeller, der afspejler disse egenskaber. Han har tidligere arbejdet med simulering af modeller for AC elektrisk ledning i uordnede stoffer, samt protein- og polymerdynamik.

KVANT udgives af:

Astronomisk Selskab (AS)
www.as-dk.org

Michael Quaade (formand)
Hviddingvej 48
2610 Rødovre
Tlf. 36723634 (privat)
43386947 (arbejde)
mq@spacecenter.dk

Aksel Gasbjerg (kasserer)
Tlf. 48245514, ag@atp.dk

Inge Frederiksen (medl.)
Tlf. 46756676
inge.frederiksen@mail.dk

Dansk Fysisk Selskab (DFS)
www.nbi.dk/dfs

Jørgen Schou (formand)
Afd. for Optik og Plasmaforskning
Forskningscenter RISØ
4000 Roskilde
Tlf. 46774755
j.schou@risoe.dk

Erik H. Pedersen (kasserer)
horsdal@phys.au.dk

Dansk Geofysisk Forening (DGF)
dgf.gfy.ku.dk

Karen G. Schmidt (formand)
Nordisk Astrobiologi Projekt
NORDITA, Blegdamsvej 17
2100 København Ø
Tlf. 35325502
kgs@nordita.dk

Bo Vinther (kasserer)
Tlf. 35320518, bo@gfy.ku.dk

Lars Stenseng (sekretær, web)
Tlf. 35325792
stenseng@spacecenter.dk

Selskabet for Naturlærens Udbredelse (SNU)
www.naturvidenskab.net

Dorte Olesen (formand)
UNI-C, Vermundsgade 5
2100 København Ø
Tlf. 35878804 (sekretær)
bente.egaa@uni-c.dk

Jørn Johs. Christiansen
(sekretær, medlemmer)
Tlf. 39695818
jjchr@tdcadsl.dk

Lene Körner (bogholder)
Tlf. 35320762
koerner@math.ku.dk