

AZ ÜVEGÁTALAKULÁS

Hogyan jelennek meg hegyek és völgyek a szabadenergia felszínén

Kurt Binder – Institut für Physik, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, Németország
Iglói Ferenc – Wigner FK SZFI; Szegedi Tudományegyetem Elméleti Fizikai Tanszék

Az üveget, mint anyagot már az ókori Egyiptomban is ismerték, de akkor és a Római Birodalom idején is az üveg birtoklása csak a különösen gazdag emberek kiváltsága volt. Használata jelenleg nagyon elterjedt az ablakok, palackok, ivópoharak, optikai műszerek stb. területén, így meglepően hangozhat, hogy az anyag üvegállapota és a túlhűtött olvadékból ezen állapotba való átmenet megértését a kondenzált anyagok fizikája nagy kihívásának tekintjük. E cikkben röviden összefoglaljuk az ezen problémákkal kapcsolatos fontosabb tényeket és ismertetjük azokat az elgondolásokat, amelyek évtizedek óta viták tárgyát képezik. Továbbá rámutatunk arra, hogy a „spinüveg” anyagok felfedezése, valamint *Giorgio Parisi* és munkatársai ezen rendszerekre kidolgozott elmélete hogyan adott új lökést a téma iránti érdeklődésnek. Megvitatjuk, hogy mennyire tekinthető sikeresnek az üvegátmenet elméletének kidolgozása.

Kísérleti háttér

Termikus egyensúlyban lévő szilárd anyagok általában kristályos szerkezetűek [1]. Ezért, ha egy folyadékot kellően lassan hűtünk le, akkor kristályosodás következik be: jellemzően a csíráképződés és -növe-

Az *Europhysics News* 53/1 11. oldalán megjelent cikk bővített változata.

Ezt a munkát a Nemzeti Kutatási Alap K128989 és KKP-126749 számú projekttel támogatta. Köszönet illeti *Pető Tamást* néhány ábra elkészítéséért és *Gránásy Lászlót* hasznos diszkuszióért.



Kurt Binder 1969-ben doktorált a Bécsi Műszaki Egyetemen, majd a Müncheni Műszaki Egyetem Fizika Intézetében dolgozott, ahol 1973-ban habilitált. A saarbrückeni, kölni és (1983-tól) mainzi egyetemen professzorként dolgozott, ahonnan 2012-ben vonult nyugdíjba. Számos kitüntetést kapott, mint a Max-Planck- és a Boltzmann-érem.



Iglói Ferenc Széchenyi-díjas fizikus, az MTA Wigner FK SZFI tudományos tanácsadója, az SZTE Elméleti Fizikai Tanszék egyetemi tanára. Kutatási területe a statisztikus fizika és az elméleti szilárdtest-fizika, különös tekintettel a fázisátalakulások és kritikus jelenségek, rendezetlen klasszikus és kvantum rendszerek, nemegyensúlyi folyamatok vizsgálatára.

kedés polikristályos anyagok képződéséhez vezet. Ezekben a polikristályokon röntgensugárzással vagy neutronokkal végzett szórás kísérletek Bragg-csúcsokat mutatnak, amelyek az atomok vagy molekulák periodikus elrendezését tükrözik egy szabályos rács pontjain. Az üveg szórásképe azonban alapvetően eltér ettől, feltűnően hasonlít a folyadékból származó mintázatokhoz [2]. Ugyanakkor a dinamika élesen különbözik a folyadékoktól, mivel üvegekben a diffúziós mozgások és a szerkezeti relaxáció „leáll” [3]. Az említett kísérleti technikák csak a részecskék (atomok vagy molekulák) közötti párkorrelációs függvények szintjén vizsgálják a szerkezetet. Ezért a „rend” finomabb formái – amelyek párkapcsolatok szintjén nem mutatkoznak meg – nem kizártak! Arra is magyarázatot kell találnunk, hogy mely mechanizmusok lassítják le annyira a részecskéket, hogy miközben a folyadékot a T_g üvegesedési hőmérséklet közelébe hűtjük, nem következik be kristályosodás.

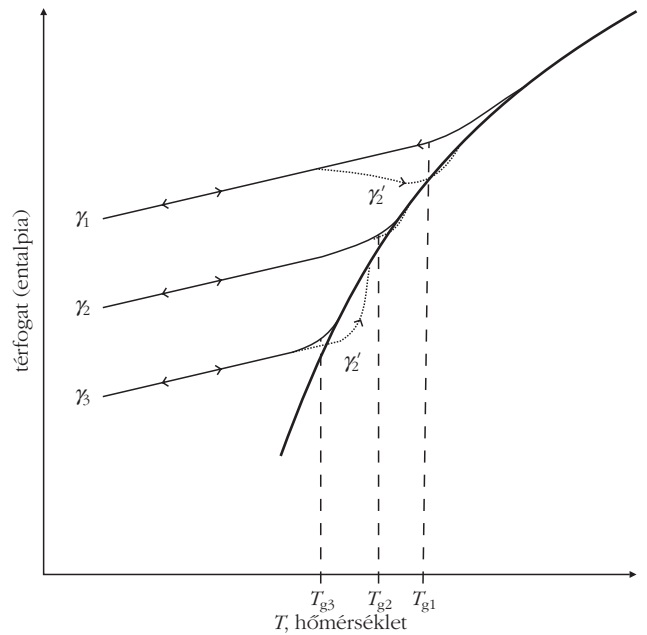
Ez utóbbi kérdés megválaszolása kevésbé jelent problémát a polimerolvadékok lehűtésével keletkező műanyagok esetén: ott a hosszú, rugalmas makromolekulák véletlenszerű, bolyongási trajektóriákra emlékeztető, egymással szorosan összefonódó tekercek formájában jelennek meg. A polimerláncok szétválasztásához és egymáshoz igazításához hatalmas szabadenergia-gátakat kell leküzdeni, ezért a kristályosodás folyamata korántsem egyszerű. Mindazonáltal, egy ilyen üvegszerű polimeranyag befagyott szerkezetének részletei bizonyos mértékig függnek a hűtési sebességtől. Valójában minden fizikai tulajdonság függ a figyelembe vett termodinamikai állapottól (T hőmérséklet, p nyomás), valamint az „előkészítési előzményektől”, és ez a tény más üveges anyagokra is igaz. Ez látható azon kísérletekben, ahol a folyadékot gyorsan valamivel a T_g alatti hőmérsékletre hűtik, majd a t_w (makroszkopikus) várakozási idő letelte utáni relaxációt tanulmányozzák. A relaxáció a t és a t_w időktől is függ. *Érdekes módon nem csak az embe- rek öregednek, hanem az öregedés az üvegekre is jellemző!*

Speciális esetet képez a „kolloid üveg”, amely egy olyan modellrendszer, ami mikrométer méretű kolloidrészecskéket tartalmaz koncentrált szuszpenzióban. Itt nem a hőmérséklet, hanem a szuszpenzióban lévő gömb alakú kolloidok térfogatkitöltése (a pakolási hányad) jelenti a kontrollparamétert, amelynek függvényében az üvegátalakulás lezajlik. A kolloidok közötti erők a kemény gömbök közötti egyszerű, a kizárt térfogaton alapuló taszításhoz hasonlítanak. Ezen részecskék diffúziója sok nagyságrenddel lassabb, mint a kis molekulák diffúziós mozgása stan-

dard olvadékokban. A részecskék nagy mérete és lassúsága miatt e szuszpenziókban a lokális szerkezet és annak változása kísérletileg megjeleníthető: így e rendszerekben az üvegszerű relaxáció kezdete hasonló részletességgel vizsgálható, mint ahogy megfelelő modellek esetén számítógépes szimulációval. Ugyanakkor problémák léphetnek fel – mint például a részecskeméret-eloszlás enyhe polidiszperzitása –, amelyek akadályozzák az elemzést. Ezenkívül sokkal kevesebb nagyságrendi változás érhető el a gyakorlatban (legfeljebb 5), mint a kis molekulájú üvegeképző rendszerek esetében, ahol 12 vagy magasabb nagyságrendi változás is elérhető.

Természetesen fontos figyelembe venni, hogy hűtéskor nem minden folyadék képez üveget. A nemesgázatomokból, például Ne, Ar, Kr stb. álló folyadékok üvegállapotai nem ismertek. Még az egyszerű fémek sem fagynak üvegekké; „fémüvegek” csak nagyon speciális, nem fémes összetevőket is tartalmazó olvadékok gyorshűtésével állíthatók elő. Ugyancsak nem léteznek üveges állapotban az egyszerű molekuláris folyadékok, mint az O_2 , N_2 , CO_2 stb.

Ahhoz, hogy a folyadék hűtéskor üveg képződjön, a sűrű folyadékban lévő atomok vagy molekulák lokális elrendezésében energetikai „frusztrációs hatások” kell érvényesülnie. Egy tipikus példa a SiO_2 , az ablaküveg fő összetevője. A SiO_2 jó üvegeképző anyag, de számos kristályos módosulata is létezik, amelyek szabadenergiájukban kis mértékben különböznek egymástól, és ezért termodinamikai szempontból versenyeznek egymással. A szerkezetek alapeleme egy szabályos tetraéder középpontjában egy Si-atommal és négy sarkában O-atomokkal, minden O-atomon két szomszédos tetraéder osztozik. Ezek a tetraéderek a kristályszerkezetekben tökéletes hálózatokat alkotnak, különböző elrendezésű 6 tagú gyűrűkkel. A SiO_2 üveges módosulatában azonban ezek a tetraéderek nem szabályosak, hanem torzultak, és 5, valamint 7 tagú gyűrűk is befagynak. Az üvegátmenet közelébe lehűtött folyékony SiO_2 -ban már nagyon hasonló a szerkezet, a kovalens Si-O kötések elég gyakran felszakadnak és átalakulnak, hogy lehetővé tegyék a szerkezeti ellazulást. Ez a kép nemcsak a találmányos képzelőerőnek köszönhető, hanem számítógépes szimulációkból is kirajzolódik [3, 4], amelyek azt is megmutatják, hogy a fizikai tulajdonságok (például az a $P(n)$ valószínűség, hogy n tagú gyűrűket találnak a szerkezetben) egyértelműen a hűtési sebességtől függenek [5]. Figyelmeztetésként megemlíjtjük, hogy a hűtési sebesség a szimulációkban sok nagyságrenddel nagyobb, mint a kísérletekben; de ha valós üvegekben empirikusan meghatározunk egy üvegesedési átmeneti hőmérsékletet, amely a (fajlagos) térfogat/hőmérséklet görbén lévő (a valóságban kissé lekerekített) törésből lehetséges, akkor a T_g üvegesedési hőmérsékletnek is létezik hűtési sebesség-függése (1. ábra)! A T_g heurisztikus meghatározására alternatív megoldásként gyakran használatos a nyírési viszkozitás, amikor annak értéke eléri a 10^{12} Pa·s értéket (ami körülbelül egyperces relaxációs időnek felel meg). Természetesen ez a vá-



1. ábra. A térfogat vagy az entalpia hőmérsékletfüggésének sematikus diagramja üvegeképző folyadékokon végzett hűtési és melegítési kísérletben. A vastag folytonos görbe az egyensúlyi viselkedést mutatja. A vékony folytonos vonalak három különböző γ hűtési sebességű kísérletnek felelnek meg, ahol $\gamma_1 > \gamma_2 > \gamma_3$. A görbék „lekerekített” töréspontjai definiálják a γ -függő üvegátalakulási hőmérsékleteket. A pontozott vonalak olyan melegítési kísérletek eredményeit mutatják, ahol a $\gamma_2' = \gamma_2$ fűtési sebességet választottuk, ezzel illusztrálva, hogy hiszterézis léphet fel.

lasztás teljesen önkényes – a módszer azonban széles körben elfogadott, mivel sokkal nagyobb viszkozitást aligha lehet megbízhatóan mérni.

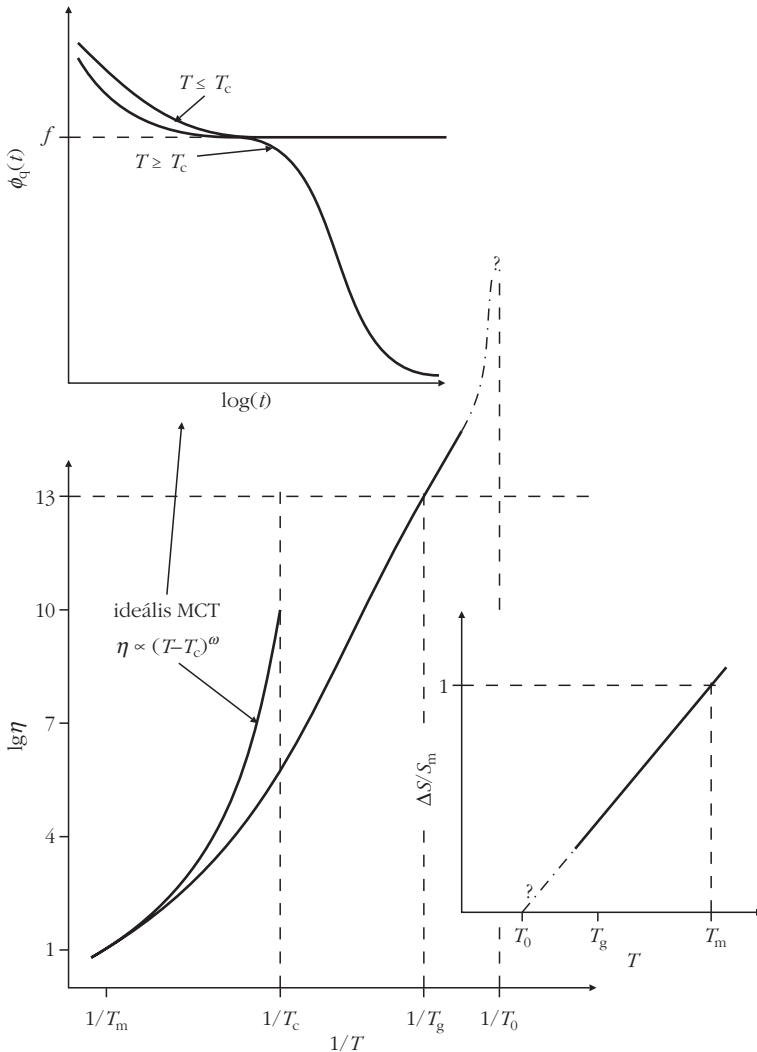
A különböző üvegeképzők összehasonlítására az η viszkozitás logaritmusát szokás a T_g/T függvényében ábrázolni (Angell-diagram [6]), amely az SiO_2 -ra egyenes vonalat eredményez, és megfelel az

$$\eta \propto \exp\left(\frac{E_{act}}{k_B T}\right)$$

Arrhenius-viselkedésnek, ahol E_{act} az aktiválási energia és k_B a Boltzmann-állandó. Sok más üvegeképző, például a molekuláris folyadékok, mint például a glicerin, orto-terfenil, toluol stb., határozott görbületet mutatnak ezen az ábrán, összhangban a Vogel–Fulcher–Tammann (VFT) [3] összefüggéssel,

$$\eta(T) \propto \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right). \quad (1)$$

Itt B egy állandó, és az a T_0 hőmérséklet, ahol $\eta(T)$ divergenciát mutat, jellemzően körülbelül 30 K-nel T_g alatt van. Általánossá vált szóhasználat szerint az Arrhenius-viselkedésű üvegeképzőket „erősnek”, míg az (1) egyenletet követőket „törekenynek” hivatkozzák [3]. Megjegyezzük, hogy a szimulációk [4] az Angell-diagram erős görbületét sugallják SiO_2 esetében is olyan magas T értéknél, ahol a kísérletek már nem végezhetőek el: így nem világos, hogy az üvegek ezen osztályozása milyen értelemmel bír.



2. ábra. Egy folyadék $\eta(T)$ viszkozitásának sematikus diagramja az $1/T$ inverz hőmérséklet függvényében. A vízszintes tengelyen jelölve van az $1/T_m$ inverz olvadási hőmérséklet, az $1/T_g$ üvegesedési hőmérséklet és az MCT által jósolt $1/T_c$ inverz kritikus hőmérséklet. Az a T_0 hőmérséklet, ahol $\eta(T)$ divergálna, gyakran spekulatív módon azzal a hőmérséklettel van társítva, ahol a folyadék és kristály közötti extrapolált $\Delta S(T)$ entrópiakülönbség eltűnik („Kauzmann-hőmérséklet” [3]); erről a viselkedésről lásd a jobb oldali betétet, ahol $S_m = \Delta S(T_m)$. Felső betét: a sűrűségkorrelációs függvény Fourier-transzformáltjának időfüggése. Az idealizált MCT az aszimptotikus viselkedést a $\phi_q(t \rightarrow \infty) = f$ alakban jósolja, amely nem felel meg a kísérleteknek. Az ismert érvek szerint a további csökkenés termikusan aktivált folyamatokat igényel, amelyek nem írhatók le az idealizált MCT keretein belül.

Az üvegeképző folyadékok még sok más érdekes tulajdonságot mutatnak; ezek közül néhányat a 2. ábrán sematikus módon mutatunk, ahol a móduscsoport elmélet (mode coupling theory – MCT) [7] által szolgáltatott leírás is szerepel. Különösen érdekes a túlűtött folyadék entrópiájának erős csökkenése. Amikor a folyadék kiesik az egyensúlyból, entrópiája is befagy, így az üveg nem felel meg a termodinamika 3. főtételenek. Ha feltételezzük, hogy a folyadékban és a kristályban a kis amplitúdójú, rezgészerű mozgások entrópiája hasonló, akkor a folyadék és a kristály entrópiájának ΔS különbsége a kísérleti eredmények extrapolációja szerint a T_0 Kauzmann-hőmérsékletnél előjelet vált, lásd a 2. ábrát. Ez azt jelentheti, hogy T_0 -nál fázisátmenetre van szükség az „entró-

piakatasztrófa elkerülése érdekében” (hogy az entrópia ne legyen negatív); de ez a következtetés nyilvánvalóan pusztán spekuláció. Ami az MCT előrejelzéseket illeti, azok csak a mérsékelt túlűtött folyadék szerkezeti relaxációja kezdeti szakaszainak megértéséhez hasznosak. A $\phi_q(t)$ sűrűségkorrelációs függvény, valamint más relaxációs függvények gyakran jól közelíthetők egy nyújtott exponenciális lecsengéssel:

$$\phi_q(t) \propto \frac{1}{\exp\left(\frac{t}{\tau_q}\right)^\beta},$$

ahol τ_q a szerkezeti relaxációs idő, és a β kitevő értéke gyakran közel van a 3/5-höz [8]. Az üvegeképző folyadékok másik nagyon fontos tulajdonsága a „dinamikus heterogenitás” [9]: megfigyelték, hogy az üveges átmenet közelében a diffúzió és a viszkozitás közötti Stokes–Einstein-összefüggés, valamint a molekulák translációs és rotációs diffúziója közötti Stokes–Einstein–Debye-összefüggés nem érvényes. Ezek az eredmények szimulációkon alapulnak, amelyek azt mutatják, hogy a részecskéket mobilitásuk alapján meg lehet különböztetni: a lassú részecskék a szerkezeti relaxációs idő skáláján lényegében mozdulatlanok maradnak; ugyanakkor viszonylag sokkal gyorsabb részecskék is előfordulnak, amelyek ráadásul térben hűrszerű objektumokként egymással korreláltan viselkednek.

Az üvegátmenettel kapcsolatos gazdag jelenségeket itt csak nagy vonalakban tudtuk áttekinteni; vannak olyan esetek is, amikor üvegek keletkeznek, de gyors kristályosodás miatt nem érhető el az üvegátalakulás környéke. Ilyen viselkedésre a víz szolgáltat példát: gyorsűtéssel amorf jeget lehet előállítani (két változatban, az alkalmazott nyomástól függően, kis sűrűségű és nagy sűrűségű amorf jeget). Amikor azonban a jég felmelegszik, inkább kikristályosodik, mint olvad: a magas hőmérsékletéről extrapolálva talált T_g a „senki-földjére” is esik. Valójában ez a „poliamorfizmus” (amikor egy anyag többféle, minőségileg eltérő üveges szerkezetben létezhet) más anyagoknál is ismert, de ezt a kérdést itt nem tárgyaljuk tovább.

Korai elméleti magyarázatok

Az üvegátalakulás magyarázatával kapcsolatban soha nem volt konszenzus a kutatók között; nagyon különböző ötletek születtek, amelyeket itt csak vázlatosan tudunk ismertetni.

Az entrópia csökkenésével szorosan összefüggő elméletben (2. ábra) ξ lineáris méretű alrendszereket vezetnek be, amely alrendszerekben a részecskék konfigurációjának kooperatív átrendeződése megy végbe, a többi alrendszerrel függetlenül. Mindegyik alrendszernek néhány energetikailag előnyös állapota van, és így konfigurációs entrópiája egy nagyságrendű. Az S_{conf} teljes konfigurációs entrópia tehát arányos a kooperatíván átrendeződő régiók számával, azaz térfogatokkal fordítottan arányos. Egy ilyen régió átrendeződési folyamatának kinetikájára vonatkozó feltevések szerint a tipikus relaxációs idő:

$$\tau(T) \propto \exp\left(\frac{C}{TS_{\text{conf}}}\right),$$

ahol C egy állandó. Feltételezve, hogy a S_{conf} lényegében arányos az entrópiakülönbséggel:

$$\Delta S(T) \propto T - T_0,$$

az (1) egyenletben szereplő eredmény adódik, mivel $\eta(T) \propto \tau(T)$. Sajnos nem világos, hogyan lehet pontosan meghatározni ezeket a kooperatíván átrendeződő régiókat; a ξ meghatározását célzó becslések különböző kísérletekben nem igazán vezetnek biztató eredményre (értékük tipikusan $\xi = 2-3$ nm), és a kinetikai feltételezések is kétségesek [3]. A szimulációk [3] ξ fokozatos növekedését találják csökkenő T mellett, de nem jutnak el a T_g közeli hőmérséklethez.

A szabadterfogat-elmélet a kollektív átrendeződések hangsúlyozásával szemben az egyes részecskék mozgására összpontosít. Az elmélet szerint minden részecskének meg kell találnia a szomszédságában a „szabad térfogatot”, amelybe be tud lépni. Nagy távolságra történő diffúzió akkor lehetséges, ha a szabad térfogatú régiók perkolációja következik be. Az elméletet néhány feltételezéssel kiegészítve eljuthatunk az (1) egyenlethez; de nyilvánvalóan a szabad térfogat fogalma kissé homályos, és a tényleges levezetés sok olyan feltevést igényel, amelyeket nem lehet könnyen tesztelni.

Az előzőekben említett elméletekkel szemben az MCT [7] a folyadékok dinamikájának elméletében jól megalapozott kiindulóponttal rendelkezik. A $\phi_q(t)$ időfüggésének pontos egyenletéből indul ki, és speciális intuícióval az úgynevezett „memóriafüggvények” faktorizálását vezeti be (amelyek egyébként magasabbrendű korrelációs függvényeket tartalmaznának). Itt a szükséges bemeneti paraméter a folyadék statikus szerkezeti tényezője. Az MCT a relaxációs folyamat lassú kezdetét jósolja, amely többé-kevésbé kompatibilis a nyújtott exponenciális relaxációval, amint azt a kísérleti részben említettük. $T \rightarrow T_c$ esetén $\phi_q(t)$ -n egy plató alakul ki (amely leírja a bezárási „ketreceffektust”). E plató „élettartama” hatványfüggvényként divergál ezen T_c hőmérsékleten (2. ábra). Míg a kétlépéses relaxáció kompatibilis a kísérletekkel (különösen a kolloid szuszpenziók esetén) és a szimulációkkal, a kritikus hatványtörvényalak viszont nem: a megjósolt T_c egyértelműen magasabb, mint a

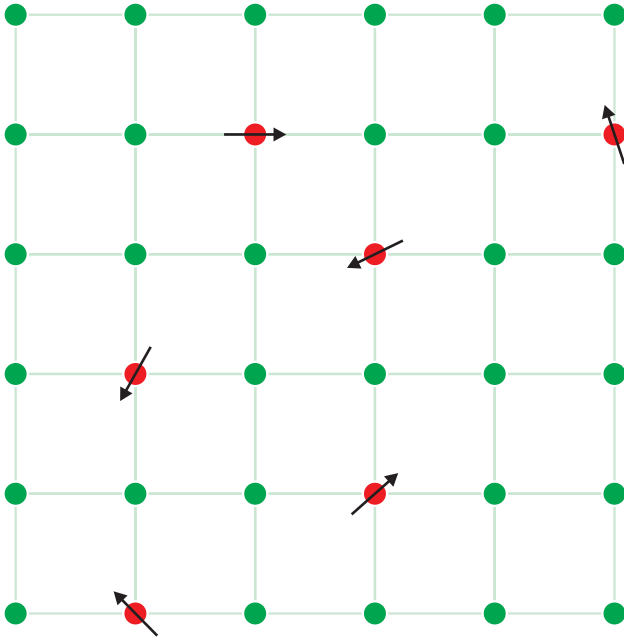
T_g . Ezzel kapcsolatban azt az elképzelést szokás felhozni, hogy ha az MCT ezen „idealizált” változatán túllépünk, akkor a T_c -nél látott kritikus divergencia elsimul és helyette a $T_g < T < T_c$ tartományon egy a termikusan aktivált viselkedésre utaló átmenet valósul meg (amelyre ezért van szükség, hogy a részecskék a „ketreceből” kijussanak) [7]. E termikusan aktivált relaxáció MCT keretében történő meggyőző leírása azonban még várat magára.

Az eddig leírtak alapján az üvegesedési relaxáció korai elméletei termodinamikai tulajdonságokat használnak bemeneti paraméterként, mint például az entrópia hőmérsékletfüggését, a szabad térfogatot szabályozó helyi struktúrát, vagy a statikus szerkezeti tényezőt (az amorf diffrakciós kép vastagsága a T csökkenésével nő). Van azonban olyan nézet is, amely azt vallja, hogy mindezen statikus tulajdonságok lényegtelen részletek és ami számít, az a kinetikai kényszer. Ezt a nézetet a statikus korreláció nélküli kinetikus Ising-moddellel szokás szemléltetni. Az Ising-spinek átfordulási sebességének korlátai miatt nem triviális dinamika keletkezik, ami az üveges viselkedéshez hasonló lassú relaxációt eredményez. E modellek azokat a megfontolásokat is támogatják, amelyek az üvegátmenetet nem a fázistérben lévő állapotok sokaságain, hanem a rendszer időbeli trajektóriái terében fellépő szimmetriasértésként írják le: így „történet definiálta sokaságokkal” és az azokkal kapcsolatba hozható dinamikus átmenetekkel van dolgunk [10]. Azonban a pontos kapcsolat e megközelítés és a hagyományos elméletek között kissé homályos.

Spinüvegek: megoldást nyújtanak-e a rejtvényre?

Ötven évvel ezelőtt fedezték fel, hogy nemmágneses fémekben (például réz, ezüst, arany) feloldott néhány százalékos, véletlenszerű eloszlású, mágneses ionok (például vas, mangán, kobalt) (3. ábra) új típusú fázisátalakuláson mennek keresztül: a χ mágneses szuszceptibilitás, a T_f hőmérsékleten csúcspontot mutat, de $T < T_f$ esetén semmilyen ferro- vagy antiferromágneses rendeződést nem lehet neutronszórással kimutatni. A dinamikus spinkorrelációk ezzel szemben drámaian lelassulnak, ahogy a hőmérséklet a T_f -et felülről közelíti: a relaxációs idők pikoszekundumról fokozatosan makroszkopikus időkre nőnek! Mivel a mágneses momentumok közötti kicserélődési kölcsönhatás előjele a távolságuk függvényében oszcillál, és a távolságok véletlenszerűek, várható, hogy $T < T_f$ esetén a mágneses momentumok (spinek) véletlenszerű irányokban fagynak be: így létezik a szerkezeti üveg mágneses analógja, a *spinüveg*!

Ez a felfedezés nagy érdeklődést váltott ki: azzal a reménnyel kecsegtetett, hogy a viszonylag egyszerűbb spinüvegek vizsgálatánál nyerhető eredmények hozzásegítenek az üvegátalakulás általános megértéséhez is. Hamarosan konszenzus alakult ki a modell egyszerűsítéséről, a J kicserélődési kölcsönhatást

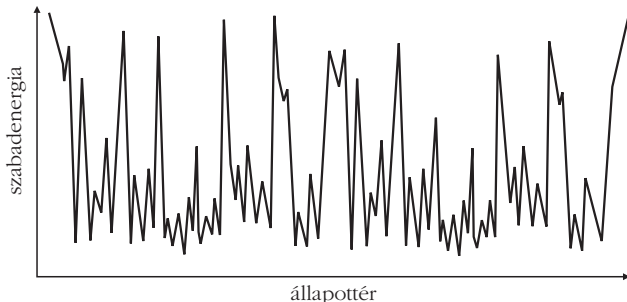


3. ábra. Kétdimenziós spinűveg vázlatos képe, ahol a nem mágneses atomok (zöld színű) kristályrácsába véletlenszerűen néhány százalékos koncentrációjú mágneses iont (piros színű) oldunk fel.

Gauss-eloszlású véletlen változókkal azonosították, amely az átlagtérváltozatban minden spinpár között a távolságtól függetlenül hat; míg a rövid hatótávolságú változatnál a legegyszerűbb modell Ising-spineket ($S_i = \pm 1$) tartalmaz egy egyszerű köbös rács helyein.

Noha e modellek egyszerűnek tűnnek, még mindig nagyon nehéz kezelni őket; a mintába befagyott véletlenszerű rendezetlenségre történő átlagolás komoly akadályt jelent a statisztikus mechanika számára. Giorgio Parisi [11, 12] zseniális megközelítése, amelyet a 2021. évi Nobel-díjjal jutalmaztak [13], tisztázta a „rend” jellegét az üvegszerű fázisban: a rendparaméter nem egy szám, mint a mágnesezettség a ferromágneses fázisban, hanem egy függvény, $q(x)$. Ez a függvény azt a tényt tükrözi, hogy $T < T_f$ esetén a szabadenergiát reprezentáló „felszín” sok „völgyre” oszlik, amelyeket korlátok választanak el egymástól (ezek végtelenül magasak az átlagtér-határesetben) (4. ábra). A völgyek által reprezentált minimumok felelnek meg a spinűveg lehetséges állapotainak (azaz „ergo-

4. ábra. A szabadenergia-felszín tipikus alakja az üvegfázisban. A völgyek reprezentálják a lehetséges (meta)stabil állapotokat, amelyeket elválasztó korlátok végtelenül magasak az átlagtér-határesetben, de valós rendszerek esetén végesek.



dikus komponenseknek”). De ezen állapotok nem merőlegesek egymásra, annak $P(q)$ valószínűsége, hogy két állapot között q mértékű átfedés legyen, az $x(q)$ inverz függvény deriváltja,

$$P(q) = \frac{dx}{dq}.$$

A Parisi-elmélet rendkívül gyümölcsöző volt sok más, ingadozásokkal és rendezetlenséggel foglalkozó probléma esetében is, amelyek meglehetősen eltérő területekről származnak (például neurális hálózati modellek, optimalizálási problémák stb.). Az elmélet útmutatást adott a $\pm J$ spinűveg esetén végzett numerikus szimulációk értelmezéséhez is, amely modellt feltehetően jól leírja a valós rendszereket is. Összehasonlítva az univerzális tulajdonságokra vonatkozó kísérleti és elméleti eredményeket valóban lenyűgöző egyezést találunk [14].

Ugyanakkor a spinűvegre nyert eredmények szerkezeti üvegekre történő közvetlen alkalmazását megnehezíti az a tény, hogy a szerkezeti üvegek nem rendelkeznek spinforgatási szimmetriával, mint a spinűveg (ami akkor áll fenn, ha a mágneses tér, $H = 0$). A spinűveg és a szerkezeti üveg fizikai tulajdonságai között fontos különbség, hogy a T_f hőmérsékletet felülről közelítve a spinűveg standard kritikus viselkedést mutat [15]: a „spinűveg nemlineáris szuszeptibilitása” (amely a

$$\chi(H) = \chi_0 + \chi_{nl}H^2 + \dots$$

sorfejtésben szereplő χ_{nl} együttthatóhoz kapcsolódik) divergál,

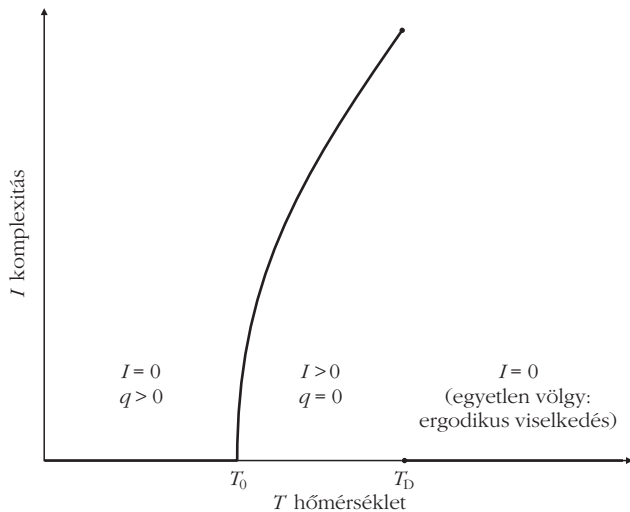
$$\chi_{nl} \propto (T - T_f)^{-\gamma_{sg}},$$

és hasonló igaz a relaxációs idő esetén is,

$$\tau \propto (T - T_f)^{-\Delta};$$

csak a γ_{sg} és Δ kritikus kitevők értékei szokatlanul nagyok [15]. Ezért, ha a spinűvegemélet egyáltalán hasznos lehet szerkezeti üvegeknél, akkor nyilvánvalóan olyan általánosításra van szükség, amely ezt a speciális szimmetriát nem tartalmazza.

Ilyen általánosítások valóban léteznek, például a p -állapotú Potts-üveg, a $p > 4$ érték esetén. Ezen modellnél minden spinváltozó különböző p állapotú lehet; $p = 2$ felel meg az Ising-spinűvegnek. A „Potts-spinék” közötti párkölcsönhatás energiája J és véletlenszerű, ha azok azonos állapotban vannak; míg különböző állapotok esetén a kölcsönhatás energiája nulla. Ez a modell és a hasonló általánosítások elsőrendű fázisátalakulást mutatnak egy T_0 hőmérsékletnél, ahol az üvegállapotra jellemző rend ugrás formájában jelenik meg [16]. Érdekes módon e modell dinamikus változatai (az átlagtér-határesetben) a relaxációs idő divergenciáját mutatják $T_D > T_0$ hőmérsékleten, és $T < T_D$ hőmérséklet esetén a rendszer nem ergodikus. Egy l állapot bekövetkezésének valószínű-



5. ábra. Az I komplexitás hőmérsékletfüggése olyan rendszerek esetében, amelyek ergodikus-nemergodikus átalakuláson mennek keresztül T_D -nél és elsőrendű üvegátalakuláson T_0 -nál. Az üvegfázisban $T < T_0$ -nál a q üvegesedési rendparaméter véges értékű (vázlatos ábra).

ségét P_I -vel jelölve meghatározhatjuk e nemergodikus rendszer egyfajta konfigurációs entrópiáját (más néven „komplexitást”) az

$$I = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

definícióval. A $T > T_D$ rendezetlen fázis számára egyetlen „völgy” van a szabadenergia-felszínen; de $T_0 < T < T_D$ esetén végtelenül sok ilyen „völgy” alakul ki, amikor I egy extenzív termodinamikai mennyiség lesz. Ezen a hőmérséklet-tartományon nem valósul meg üveges rend, de T_0 -nál az I komplexitás eltűnik, és ott az üvegre jellemző rendparaméter ugrásos módon jelenik meg (5. ábra).

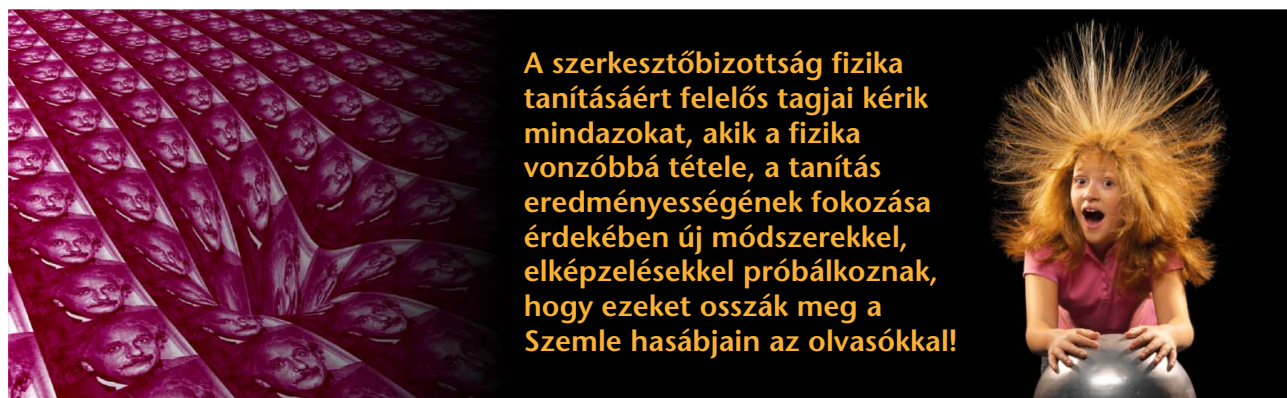
A szerkezeti üvegekhez analógiát jelentő rendszerek leírásához a végtelen hatótávolságú spin-spin kölcsönhatást tartalmazó modell a véges hatótávolság esetére kell általánosítani. Ez esetben a szabadenergia-felszínen szereplő völgyeket $T_0 < T < T_D$ esetén csak véges kiterjedésű korlátok választják el egymástól, ezért T_D -nél nem lesz éles átmenet a dinamikában, a rendszer állapotát $T < T_D$ -re független és jellemzően ξ lineáris méretű alrégiók „mozaikszerű”

összessége alkotja. Az alrégiók a lehetséges metastabil állapotok egyikében tartózkodnak (amely különbözik a szomszédos régiók állapotától). Termikusan aktivált fluktuációk következtében az alrégiók ezen „mozaikállapotában” átmenetek lépnek fel a különböző állapotok között [17, 18]. Ebben a „véletlenszerű elsőrendű átalakulásméletben” néhány elfogadható feltételezéssel megkaphatjuk az (1) egyenlet szerinti VFT-összefüggést a relaxációs idő T_0 -nál mutatott divergenciájára.

Ugyanakkor meg kell jegyezni, hogy sajnos ez a leírás kevés pontosan megfogalmazott és tesztelhető jóságot szolgáltat, és ellentétben a spinűvegekkel, a numerikus szimulációk [3] (eddig még?) nem nyújtottak egyértelmű bizonyítékot a fenti leírás mellett vagy ellene, bár az utóbbi időben az elérhető időskálákat figyelemre méltóan sikerült növelni [19]. *Ezért az üvegátalakulás továbbra is kihívás marad...*

Irodalom

1. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin: *Solid State Physics*. Holt-Saunders International Editors, Philadelphia (1976).
2. J.-L. Barrat, J.-P. Hansen: *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
3. K. Binder, W. Kob: *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics*. World Scientific, Singapore (2011).
4. J. Horbach, W. Kob, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 3169.
5. K. Vollmayr, W. Kob, K. Binder, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 15808.
6. C. A. Angell, in *Relaxation in Complex Systems*. (K. L. Ngai, G. B. Wright, eds.) US Dept. Commerce, Springfield (1985) 1.
7. W. Götze: *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids*. Oxford University Press, Oxford (2009).
8. J. C. Phillips, *Rep. Progr. Phys.* 59 (1996) 1133.
9. L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipeletti, W. van Saarloos (eds.): *Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids and Granular Media*. Oxford University Press, Oxford (2011).
10. J. P. Garrahan, R. L. Jack, V. Leconte, E. Pitard, K. von Duijvendijk, F. van Wijland, *J. Phys. A.: Math. Theor.* 42 (2009) 075007.
11. G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1754.
12. M. Mezard, G. Parisi, M. A. Virasoro: *Spin Glasses Theory and Beyond*. World Scientific, Singapore (1987).
13. Kondor Imre: Giorgio Parisi Nobel-díja. *Fizikai Szemle* 71 (2021) 365.
14. Q. Zhai et al., *Phys. Rev. Lett.* 125 (2020) 237202.
15. K. Binder, A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986) 801.
16. T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, P. G. Wolynes, *Phys. Rev. A* 40 (1989) 1045.
17. X. Xia, P. G. Wolynes, *Phys. Rev. Lett.* 80 (2001) 5526.
18. J.-P. Bouchaud, G. Biroli, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 7347.
19. L. Berthier, *Phys. Rev. Lett.* 127 (2021) 088002.



A szerkesztőbizottság fizika tanításáért felelős tagjai kéri mindazokat, akik a fizika vonzóbbá tétele, a tanítás eredményességének fokozása érdekében új módszerekkel, elképzelésekkel próbálkoznak, hogy ezeket osszák meg a Szemle hasábjain az olvasókkal!