

Opale gehören zu den amorphen Festkörpern: Sie besitzen keine Kristallstruktur.

MAX-PLANCK-MEDAILLE

Ungeordnete Festkörper

Von Defekten in Kristallen zu Gelen und Gläsern

Annette Zippelius

Unordnung gibt es überall, sie stellt sich spontan ein. Im Festkörper gibt es Defekte, welche die kristalline Ordnung stören, oder aber die Struktur ist vollständig ungeordnet wie Fensterglas. Manchmal spielen die Defekte eine zentrale Rolle, wie bei der Relaxation einer Scherspannung oder beim Schmelzen des Kristalls. In stark ungeordneten Systemen brauchen wir neue Konzepte und theoretische Ansätze, um die Struktur zu erfassen.

Ungeordnete oder amorphe Festkörper gibt es sowohl in der Natur wie in der Technik im Überfluss: Halbleiterelemente, Glas, Kohle, Gummi, Wachs und vulkanisches Gestein gehören dazu. Gleichwohl hat sich die Festkörperphysik lange Zeit vorwiegend mit kristallinen Festkörpern beschäftigt. Man könnte fast sagen: Diamanten sind des Festkörperphysikers bester Freund. Erst die letzten etwa 40 Jahre rückten die ungeordneten Systeme zunehmend in den Fokus. In der klassischen statistischen Physik

betrifft dies zunächst vorwiegend ungeordnete magnetische Systeme, wie Spingläser und stochastische Magnetfelder; in der Quantenphysik stand dagegen die Anderson-Lokalisierung im Vordergrund. Seitdem hat eine rasante Expansion stattgefunden, und ungeordnete Festkörper stellen heute ein riesiges Forschungsfeld dar.

Amorphe Festkörper besitzen eine ungeordnete und gleichzeitig feste Struktur und widerstehen einer statischen Scherung: Ihre Antwort auf eine kleine angelegte Scherspannung ist elastisch und nicht viskos wie in einer Flüssigkeit. Aus meiner Sicht gibt es keine umfassende Theorie der amorphen Festkörper, aber Teilaspekte sind gut verstanden. Im Folgenden beschränke ich mich auf die klassische statistische Physik und greife zwei Themen auf. Im ersten Teil geht es um topologische Defekte, die für das Schmelzen eines Kristalls verantwortlich sind und in jüngster Zeit im Kontext der aktiven, lebenden Materie eine wesentliche Rolle spielen. Im zweiten Teil diskutiere ich Gele als ein Beispiel amorpher Festkörper mit einer vollständig unge-

ordneten Struktur. Gele sind einfacher zu beschreiben als strukturelle Gläser und doch verwenden wir ähnliche Konzepte zum Verständnis beider Systeme, wie ich am Schluss ausführen möchte.

Dynamik von Defekten

In der Natur bilden perfekte Kristalle die Ausnahme: Fast immer treten Defekte auf, wie Zwischengitteratome, Leerstellen, Versetzungen und Korngrenzen. Diese zerstören nicht notwendig die langreichweitige Translationsordnung des Kristalls, tragen aber wesentlich zur Relaxation einer angelegten Scherspannung bei. Das einfache Beispiel einer plastischen Verformung (**Abb. 1**) zeigt, wie die relaxierte Struktur spannungsfrei zurückbleibt, nachdem Versetzungen durch die Probe gewandert sind.

Frühe Arbeiten [1] diskutieren den Schmelzübergang bereits mithilfe von Dislokationen – synonym für Versetzungen. Dem liegt als Bild eine Flüssigkeit in der Nähe des Einfrierens zugrunde, deren lokale Struktur dem Kristall ähnelt, die aber eine endliche Konzentration von Dislokationen besitzt, die zum Rand der Probe laufen, sobald eine beliebig kleine Scherspannung anliegt. In drei Dimensionen treten Dislokationen als Liniendefekte auf, beispielsweise als „edge dislocation“ (**Abb. 2**).

In zwei Dimensionen sind Dislokationen Punktddefekte und werden mit dem Endpunkt einer zusätzlich eingeschobenen Reihe von Atomen identifiziert. Dislokationen sind topologische Defekte: Sie können nicht durch stetige, lokale Deformationen eliminiert werden [2]. Eine Messung der Verschiebung entlang einer geschlossenen Kontur um eine Dislokation $\oint ds \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{b}$ verschwindet nicht. Dabei spielt es keine Rolle, wie weit entfernt die Kontur liegt, solange sie die Versetzung einschließt. Hier bezeichnet \mathbf{b} den Burgers-Vektor, der mit einem der Gittervektoren zusammenfällt.

Eine besondere Bedeutung kommt Defekten im zweidimensionalen Festkörper zu. Hier spielen Fluktuationen eine noch wichtigere Rolle als in drei Dimensionen. Das Mermin-Wagner-Theorem besagt, dass der Ordnungsparameter des zweidimensionalen Festkörpers – also die Dichte $\rho_G(\mathbf{r})$ an einem reziproken Gittervektor – verschwindet und keine langreichweitige Translationsordnung existieren kann. Gleichwohl lassen sich eine Tieftemperaturphase mit quasilangreichweitiger Ordnung und eine Hochtemperaturphase unterscheiden. Im zweidimensionalen Festkörper zerfallen Korrelationen des Ordnungsparameters al-

gebraisch gemäß $\langle \rho_G^*(\mathbf{r}) \rho_G(\mathbf{0}) \rangle \propto r^{-n}$; in der Flüssigkeit sind sie kurzreichweitig: $\langle \rho_G^*(\mathbf{r}) \rho_G(\mathbf{0}) \rangle \propto \exp(-r/\xi)$. Außerdem gibt es Rückstellkräfte für statische Scherspannungen, also endliche elastische Konstanten. Die Theorie des Schmelzens zweidimensionaler Festkörper geht zurück auf J. M. Kosterlitz und D. J. Thouless, die 2016 für ihre Arbeiten zu superfluiden Filmen mit dem Nobelpreis geehrt wurden. B. Halperin, D. R. Nelson und A. P. Young [3] verallgemeinerten deren Theorie auf den Schmelzprozess in zwei Dimensionen (KTHNY-Theorie).

In der KTHNY-Theorie ist der Schmelzübergang ein zweistufiger Prozess. In der festen Phase liegen alle Dislokationen als gebundene Paare mit $\mathbf{b}_1 = -\mathbf{b}_2 = \mathbf{b}$ vor, deren Energie mit dem Logarithmus des Abstands r wächst:

$$E = K \left(\ln(r/a) - \frac{(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})^2}{b^2 r^2} \right) + \text{konst.} \quad (1)$$

Die elastischen Module bestimmen die Konstante K ; a bezeichnet die Gitterkonstante. Solche gebundenen Paare verzerren den Kristall auf der Skala des Paarabstands, ohne die quasi-langreichweitige Translationsordnung zu stören. Erst bei der Schmelztemperatur T_m dissoziieren die Paare und zerstören damit die Translationsordnung. Ein einfaches Argument erlaubt die Abschätzung von T_m : Die Energie einer isolierten Versetzung $E_{\text{iso}} = 1/2 K \ln(L/a)$ wächst logarithmisch mit der Systemgröße L . Isolierte Versetzungen können deshalb im Gleichgewicht in der festen Phase nicht auftreten. Auch die Entropie einer isolierten Versetzung wächst logarithmisch mit der Systemgröße L^2 , sodass die feste Phase stabil gegen die Bildung isolierter Versetzungen ist, solange $T < T_m = K/4$ gilt.

Die Hochtemperaturphase $T > T_m$ stellt keine isotrope Flüssigkeit dar, sondern ist charakterisiert durch eine quasi-langreichweitige Orientierungsordnung und wird als flüssigkristalline Phase bezeichnet. Anders als in den bekannten Flüssigkristallen sind die Konstituenten – Atome oder Moleküle – isotrop. Quasi-langreichweitig geordnet sind stattdessen die Bindungswinkel θ der Verbindungsvektoren benachbarter Atome bezüglich einer festen Achse (**Abb. 3**). Ausgehend von einem Dreiecksgitter führt die Dissoziation von Versetzungen auf eine flüssigkristalline Phase mit quasi-langreichweitiger, sechszähliger Orientierungsordnung, die als hexatische Phase bezeichnet wird. Die topologischen Defekte der Orientierungsordnung sind die Disklinationen, für die gilt: $\oint d\theta = n\pi/3$, $n = \pm 1, \pm 2, \dots$. Ein Disklinationenpaar, bestehend aus einem Gitterpunkt

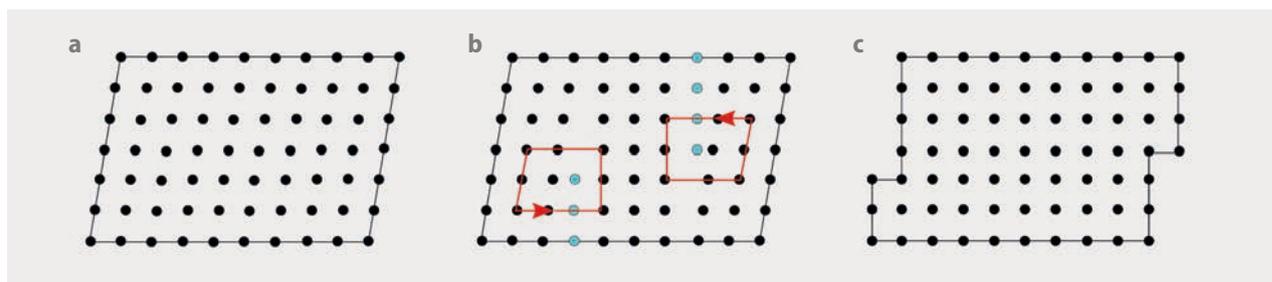
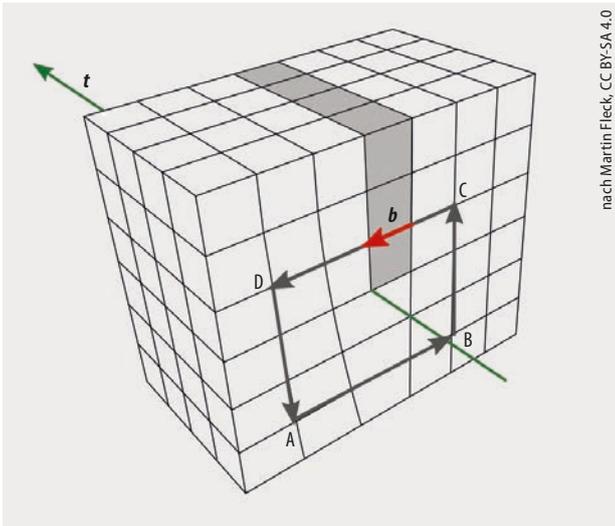


Abb. 1 Die schematische Darstellung zeigt, wie sich nach der Scherung des Kristalls (a) im Inneren der Probe ein Dislokationspaar mit entgegengesetzten Burgers-Vektoren bildet (b), die anschließend zum Rand der Probe laufen. Der Endzustand ist eine plastische Verformung mit vollständig relaxierter Scherspannung (c).



nach Martin Fleck, CC BY-SA 4.0

Abb. 2 Die Stufenversetzung in drei Dimensionen ist ein Linien-defekt mit Orientierung \mathbf{t} (grün). Die Versetzung wird durch den Burgers-Vektor \mathbf{b} (rot) charakterisiert: Er schließt den Pfad von A über B und C nach D (grau) mit der gleichen Zahl von Schritten in jede Richtung.

mit fünfzähliger und einem mit siebenzähliger Symmetrie ist in **Abb. 4** gezeigt. Die Dissoziation von Disklinationspaaren treibt einen zweiten Übergang zur isotropen Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur $T_i > T_m$ – entsprechend dem Kosterlitz-Thouless-Szenario. Die experimentelle Überprüfung der KTHNY-Theorie in einem Kolloid hat Georg Maret diskutiert [4].

Die dynamische Theorie des Schmelzens [5] basiert auf der Erweiterung der Hydrodynamik um die Dynamik der topologischen Defekte. Im hydrodynamischen Limes wird das System durch wenige Moden beschrieben, die durch Erhaltungsgrößen und die Symmetrie des Ordnungsparameters bestimmt sind. Bei Annäherung an die Schmelztemperatur divergiert der Abstand R von einem Dislokationspaar und die charakteristische Frequenz $\omega \sim D/R^2$ wird klein, wobei D hier die Diffusionskonstante der Dislokationen bezeichnet. Wir haben deshalb ein semimikroskopisches Modell für die dynamische Kopplung von den Defekten an die Erhaltungsgrößen und Phasenvariablen abgeleitet [5].

Speziell wollen wir genauer verstehen, wie Dislokationen eine Scherspannung relaxieren und zu einer endlichen Viskosität führen, die für ein Fluid charakteristisch ist. Dazu benötigen wir eine Bewegungsgleichung für die Versetzungen bei angelegter Scherspannung σ . M. O. Peach und

J. S. Koehler [6] haben schon 1950 die Kraft auf eine Versetzung abgeleitet: $\mathbf{F} = (\mathbf{b}\sigma) \times \hat{\mathbf{t}}$, wobei $\hat{\mathbf{t}}$ die lokale Orientierung der Versetzungslinie bezeichnet. Die Peach-Koehler-Kraft stellt das Analogon der Magnus-Kraft auf eine Vortexlinie dar; beide Kräfte wirken senkrecht zur Orientierung der Linie. Für den zweidimensionalen Festkörper wählen wir $\hat{\mathbf{t}} = \mathbf{e}_z$ und betrachten die Bewegung des Ortsvektors \mathbf{R} des Punktdefekts in der x - y -Ebene. Bei konstanter angelegter Scherspannung erwarten wir eine konstante Geschwindigkeit der Versetzung gemäß

$$\frac{d\mathbf{R}_i}{dt} = \frac{a}{k_B T} \sum_j D_{ij} F_j.$$

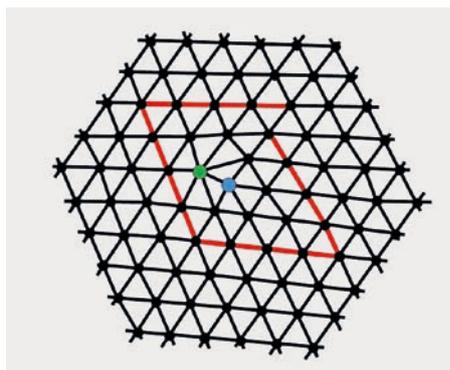
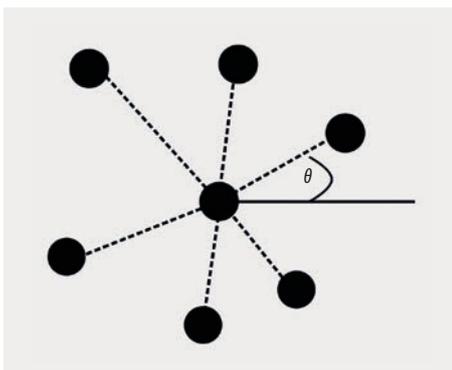
Die Diffusion der Versetzung ist stark anisotrop: In Richtung von \mathbf{b} gleitet die Versetzung relativ leicht, während die Bewegung senkrecht zu \mathbf{b} zusätzliche Defekte wie Zwischengitteratome oder Fehlstellen benötigt. Tatsächlich führt eine Nichtgleichgewichtskonzentration der Defekte zu einer zusätzlichen treibenden Kraft auf die Versetzungen, die wir hier aber nicht berücksichtigen. Obwohl es anschaulich klar ist, dass eine laufende Versetzung die Scherspannung relaxiert, ist die mathematische Formulierung nicht ganz einfach (**Infokasten**). Für den Spezialfall einer reinen Scherverzerrung

$$u_{xy} = \frac{\partial u_y}{\partial x},$$

impliziert diese Rechnung:

$$\frac{\partial}{\partial t} u_{xy} = \sum_v b_y^v \frac{dR_y^v}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^v) \sim \frac{D a^3}{k_B T} \sigma_{xy} n_t. \tag{2}$$

Die Relaxation der Verzerrung ist durch den Dislokationsstrom gegeben, der über alle freien Dislokationen summiert wird. Das Einsetzen der Peach-Koehler-Kraft führt dann auf den approximativen Ausdruck unter der vereinfachenden Annahme einer diagonalen Diffusionskonstanten. Die entscheidende Größe ist hier die Dichte der freien Versetzungen n_t , die nur oberhalb der Schmelztemperatur T_m vorliegen. Freie Dislokationen implizieren eine viskose Antwort $\eta \frac{\partial}{\partial t} u_{xy} = \sigma_{xy}$ mit der Viskosität $\eta \propto 1/n_t$. Der typische Abstand zweier freier Versetzungen ist durch die Korrelationslänge ξ gegeben, die bei Annäherung an die Schmelztemperatur $T \rightarrow T_m^+$ divergiert wie $\xi \propto \exp[b(T - T_m)^{-\nu}]$ mit $\nu \sim 0,37$. Die Viskosität wächst also dramatisch an bei Annäherung an die Schmelztemperatur aus der fluiden Phase.



◀◀ **Abb. 3** Der Winkel θ der Verbindungslinie benachbarter Atome ist bezüglich einer festen Achse definiert.

◀ **Abb. 4** Die isolierte Dislokation in einem Dreiecksgitter; sie besteht aus einem Disklinationpaar mit einem Gitterpunkt mit fünfzähliger (blau) und einem mit siebenzähliger (grün) Symmetrie.



Abb. 5 Das Disklinationspaar in von Motoren getriebenen Bündeln aus Mikrotubuli besteht aus einer +1/2- (rot) und einer -1/2-Disklination (blau). Anders als in thermischen Nematen, sind Disklinationen in aktiver Materie nicht stationär, sondern in stetiger Bewegung.

Freie Dislokationen zerstören die Orientierungsordnung nicht, die Hochtemperaturphase ist flüssigkristallin mit quasi-langreichweitiger hexatischer Ordnung. Die Hydrodynamik dieser Phase umfasst neben longitudinalem Schall und Wärmediffusion zwei transversale Moden, die gekoppelte Anregungen von transversalem Impuls und Bindungswinkel θ beschreiben. Diese Anregungen können sowohl propagierend wie diffusiv sein. Die topologischen Defekte sind die Disklinationen, für die wir eine Bewegungsgleichung formuliert haben. Inhomogenitäten im Bindungswinkel bewirken eine endliche Geschwindigkeit der Disklinationen analog zur Peach-Köhler-Kraft auf Dislokationen. Oberhalb von T_i zerstört ein verdünntes Gas freier Disklinationen die Orientierungsordnung: Nur die Diffusion von transversalem Impuls überlebt als hydrodynamische Anregung.

Die Dynamik topologischer Defekte ist aktuell von großem Interesse im Kontext aktiver Materie [7, 8]. Aktive Teilchen entziehen ihrer Umgebung lokal Energie, um sich fortzubewegen, ohne dass eine äußere Kraft wirkt. Einige

Beispiele aus der belebten Materie sind bakterielle Suspensionen, von molekularen Motoren getriebene Filamente und Verbände lebender Zellen. Die Wechselwirkungen aktiver Teilchen untereinander führen zu stark korrelierter, kollektiver Bewegung mit geordneten, glasartigen und chaotischen Zuständen. Als fundamentaler Unterschied zu thermodynamischen Phasen und Übergängen ist aktive Materie inhärent im Nichtgleichgewicht, da die aktiven Elemente der Umgebung fortwährend Energie entziehen. Die bewährten Konzepte der statistischen Mechanik des Gleichgewichts finden also keine Anwendung: Viele fundamentale Fragen sind noch offen und werden derzeit intensiv untersucht.

Dazu gehört die Frage, ob es auch in einem Nichtgleichgewichtssystem das Analogon eines defektgetriebenen Übergangs à la Kosterlitz und Thouless gibt. Ein viel beachtetes Experiment von Sanchez et al. [9] demonstriert die nematische Ordnung polymerer Filamente (Mikrotubuli), die von molekularen Motoren getrieben werden (**Abb. 5**). M. Cristina Marchetti und Mitarbeitende [10] haben gezeigt, dass es auch in diesem zweidimensionalen Nichtgleichgewichtssystem einen Phasenübergang gibt, den die Dissoziation von Defektpaaren treibt und der die nematische Ordnung zerstört. Die relevanten Defekte sind $\pm 1/2$ -Disklinationen, bei denen der nematische Direktor \mathbf{n} um ± 180 Grad gedreht wird (**Abb. 6**). Die +1/2-Disklination ist polar, obwohl die nematische Flüssigkeit keine Polarität besitzt. Aufgrund der Polarisation läuft die +1/2-Disklination mit einer Geschwindigkeit $\mathbf{v} = v_0 \mathbf{e}$ (self propulsion), während die -1/2-Disklination ruht. Der Abstand eines $\pm 1/2$ -Disklinationspaares genügt im überdämpften Fall einer einfachen Bewegungsgleichung mit effektivem Potential U :

$$\dot{r} = -\mu \partial_r U(r) \text{ mit } U(r) = \frac{\pi K}{2} \ln(r/a) - |v_0| r / \mu.$$

Anscheinend dissoziiert bei jeder endlichen Temperatur das Paar, da die Barriere $U_{\max}(r_c)$ endlich ist. Doch diese naive Schlussfolgerung ist falsch. Thermisches Rauschen randomisiert die Polarität der +1/2-Disklination. Diese zufällige Rotationsbewegung wird charakterisiert durch eine Persistenzlänge, die angibt, über welche Abstände die Disklination in eine Richtung läuft. Ist die Persistenzlänge größer als r_c , dann dissoziiert das Defektpaar; ist sie kleiner, bleibt der gebundene Zustand erhalten.

Dies ist nur ein Beispiel aus einer Vielzahl geordneter Systeme, in denen topologische Defekte das kollektive

Relaxation einer Scherspannung

Wir verallgemeinern den Ausdruck für eine einzelne Versetzung $\oint_C \mathbf{d}\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{b}$ auf eine endliche Dichte von Dislokationen $\mathbf{b}(\mathbf{r})$:

$$\oint_C \frac{\partial u_i}{\partial r_j} d r_j = \int_F d^2 r b_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \int_F d^2 r b_i^{\nu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\nu}). \quad (3)$$

Integriert wird über die Fläche F , die von der Kontur C eingeschlossen wird. \mathbf{b}^{ν} ist einer der Gittervektoren des Dreiecksgitters, \mathbf{R}^{ν} bezeichnet den Ortsvektor der ν -ten Versetzung. Wie man eine Verzerrung $u_{ij} = \partial u_i / \partial r_j$ für eine nicht mehr eindeutige Verschiebung \mathbf{u} definiert, wird in [5] diskutiert. Die gesamte Burgers-„Ladung“ bleibt erhalten, sodass eine Kontinuitätsgleichung gilt

$$\frac{\partial b_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial r_k} J_k^i$$

mit dem Dislokationsstrom $J_k^i = \sum_{\nu} b_i^{\nu} \frac{dR_j^{\nu}}{dt} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\nu})$.

Ableiten von Gl. (3) nach der Zeit und Anwenden des Satzes von Gauß ergibt

$$\partial_t u_{ij} = -\varepsilon_{ik} J_k^j + \partial_i h_j \quad \text{mit} \quad \varepsilon_{ik} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Die eindeutige Funktion h_j bestimmen wir so, dass für $J_k^j = 0$ das bekannte Ergebnis herauskommt. Das ergibt: $h_j = g_j / n_o m$, die Impulsdichte geteilt durch die Massendichte. Wenn freie Dislokationen präsent sind, dominieren sie die Relaxation der Verzerrung und der zweite Term in Gl. (4) ist vernachlässigbar.

Verhalten bestimmen. Auch andere Symmetriegruppen sind von Interesse, zum Beispiel biaxiale Nemat, deren Ordnungsparameter durch ein Dreibein dargestellt wird.

Gele und strukturelle Gläser

Solange keine Proliferation von Defekten auftritt, stören diese zwar die kristalline Ordnung, aber sie zerstören sie nicht. In diesem Sinne ist die Unordnung schwach. Gele und strukturelle Gläser hingegen sind vollständig ungeordnet mit höchstens kurzreichweitigen Korrelationen, wie sie auch in Flüssigkeiten vorliegen.

Gele besitzen eine Vielzahl technischer Anwendungen und spielen in der lebenden Materie eine wichtige Rolle. So sorgen das Zytoskelett und die extrazelluläre Matrix unter anderem für die Stabilität und allgemein die mechanischen Eigenschaften der lebenden Zelle und werden intensiv in der Biophysik untersucht. Die technischen Anwendungen gehen zurück bis Charles Goodyear. Ihm gelang 1839 die Vulkanisation – der Prozess, bei dem aus Polymerketten unter Zugabe von Schwefel Gummi bzw. Latex entsteht. Seine Entdeckung löste einen wahren Kautschuk-Boom von 1839 bis 1910 aus. Goodyear selbst war von dem Material begeistert: „There is probably no other inert substance, the properties of which excite in the human mind an equal amount of curiosity, surprise and admiration. Who can examine and reflect upon the properties of gum-elastic without adoring the wisdom of the creator?“ [11].

Die Bausteine der Gele sind lange Polymerketten, die durch chemische Bindungen irreversibel vernetzt werden. Bei hinreichend hoher Konzentration der Vernetzer (cross-links) entsteht ein makroskopischer Cluster vernetzter Polymere: Aus dem flüssigen Sol wird das feste Gel. Dieser Übergang ist ein Perkulationsübergang und gleichzeitig der Übergang von der flüssigen in die amorphe feste Phase.

Eine lange Liste von Zufallsvariablen charakterisiert ein Stück Gummi auf mikroskopischer Ebene. Diese spezifizieren, welches Monomer auf welcher Kette mit welchem anderen Monomer auf einer anderen Kette verknüpft ist. Diese Zufallsvariablen sind vorgegeben und variieren im Experiment von Probe zu Probe. Wir sprechen von eingefrorener Unordnung, um deutlich zu machen, dass die Vernetzungen zufällig gewählt sind und permanenten Bestand haben, also nicht thermisch relaxieren. Diese *Trennung der Freiheitsgrade* in thermische und eingefrorene macht die theoretische Behandlung der Gele so viel einfacher als die Analyse der Gläser, in denen das System selbst die eingefrorene Unordnung generiert.

Die Trennung der Freiheitsgrade erlaubt die Berechnung der Struktur und der Elastizität des amorphen Zustands aus einem (semi-)mikroskopischen Modell. Die thermischen Freiheitsgrade sind die Positionen der Monomere \mathbf{r}_i , die mit i nummeriert werden. Die eingefrorene Unordnung ist die Liste der M Monomerpaaire $C = \{i_m, j_m\}_{m=1}^M$, die angeben, welches Monomer mit welchem anderen vernetzt ist. Eine Hamilton-Funktion \mathcal{H} , die neben der Bindungsenergie der Kette, den Volumenausschluss und die Vernetzungen berücksichtigt, beschreibt eine dichte, zufällig vernetzte Schmelze von N Polymeren. Die Vernetzungen lassen sich

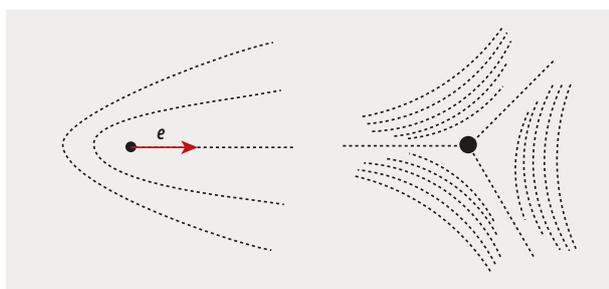


Abb. 6 Die schematische Darstellung einer $\pm 1/2$ -Disklination zeigt, wie sich beim Umlaufen der Disklination der nematische Direktor um ± 180 Grad ändert. Die $+1/2$ -Disklination ist polar mit Polarität \mathbf{e} (rot).

z. B. durch harmonische Federn modellieren. Die kanonische Zustandssumme $Z(C) = \int \mathcal{D}\mathbf{r}_j \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{r}_j)]$ wird für eine feste Konfiguration C der Vernetzer berechnet und anschließend die freie Energie $F = -k_B T \log Z(C)$ über alle Konfigurationen der Vernetzer gemittelt [12].

In den ungeordneten Systemen erfolgt die statistische Mittelung also zweimal: über die thermischen Fluktuationen und über die Fluktuationen der Unordnung. Letzteres ist konzeptionell und technisch nicht einfach. Das Mitteln über die Unordnung setzt voraus, dass physikalische Observable selbstmittelnd sind: In einem hinreichend großen System sind Abweichungen vom Mittelwert beliebig klein. Dies ist zum Beispiel für die freie Energie als zentrale Größe der statistischen Physik gegeben. Andererseits berechnen wir ausgehend von einem mikroskopischen Modell zunächst die Zustandssumme. Die technischen Probleme $\log Z(C)$ zu mitteln, lassen sich mithilfe des Replika-Tricks lösen.

Was charakterisiert die Struktur eines amorphen Festkörpers? Die Monomere sind lokalisiert auf zufälligen Positionen \mathbf{a}_i , sodass eine Momentaufnahme nicht zwischen Glas und Fluid unterscheiden kann. Eine zweite Aufnahme zu einer sehr viel späteren Zeit korreliert im eingefrorenen Zustand – also im Glas – stark mit dem ersten Schnappschuss; für die Flüssigkeit ist das nicht der Fall. Die fluide und die glasartige Phase lassen sich also mithilfe der inkohärenten Strukturfunktion für sehr große Zeiten unterscheiden. Eine Alternative stellen statische Größen dar, was die folgende einfache Modellvorstellung erläutern soll. Wir nehmen an,

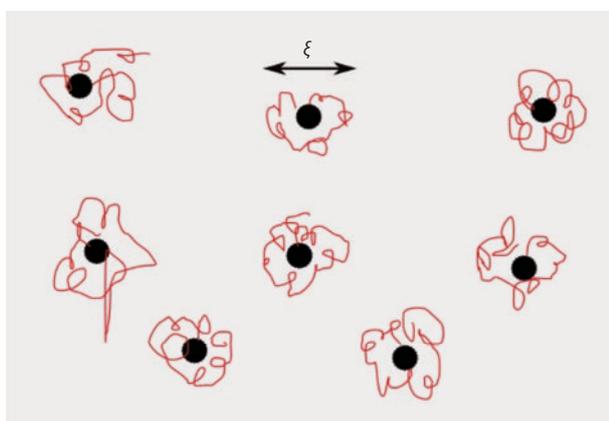


Abb. 7 Im Einstein-Modell eines amorphen Festkörpers sind die Atome oder Moleküle auf zufälligen Positionen lokalisiert und führen nur endliche thermische Fluktuationen um die Ruhelagen aus.

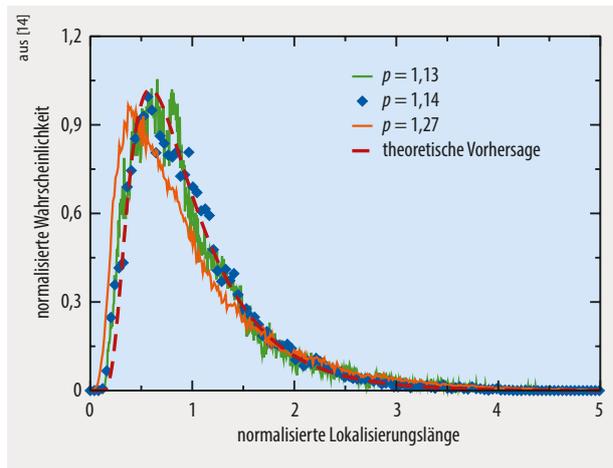


Abb. 8 Der Vergleich der Verteilungen der Lokalisierungslängen zeigt, dass die theoretische Vorhersage gut mit Simulationen in der Nähe des Perkolationsübergangs bei $\rho = 1,12$ übereinstimmt.

die Teilchen oder Monomere seien Gaussisch lokalisiert: $\rho_i(\mathbf{r}) = \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle \propto \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i)^2 / (2\xi_i^2)]$. Die Lokalisierungslänge ξ_i ist ein Maß für die thermischen Fluktuationen um \mathbf{a}_i und fluktuiert von Teilchen zu Teilchen (**Abb. 7**). Die Fourier-Transformierte der lokalen Dichte lautet $\rho_i(\mathbf{k}) = \langle \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \rangle = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_i - k^2\xi_i^2/2)$. Amorphe Festkörper sind makroskopisch homogen, sodass für alle $\mathbf{k} \neq 0$ gilt: $\lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \sum_i \rho_i(\mathbf{k}) = 0$. Im Gegensatz dazu bleibt im Kristall die makroskopische Dichte für ausgezeichnete Vektoren – die Gittervektoren des reziproken Gitters – endlich. Der physikalische Grund für das Verschwinden der makroskopischen Dichte ist die Translationsinvarianz des Glases, der mathematische Grund die zufällige Phase. Um die eingefrorene Struktur zu detektieren, müssen wir höhere Momente der lokalen Dichte betrachten, im einfachsten Fall das zweite Moment:

$$\begin{aligned} \Omega(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_i \rho_i(\mathbf{k}) \rho_i(-\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_i \exp(-k^2\xi_i^2) \\ &= \int_0^\infty d\xi^2 \mathcal{P}(\xi^2) \exp(-k^2\xi^2). \end{aligned} \quad (5)$$

Als zentrale Größe charakterisiert die Verteilung der Lokalisierungslängen $\mathcal{P}(\xi^2)$ die ungeordnete Struktur. Sie lässt sich im Rahmen einer Molekularfeldtheorie analytisch berechnen und mit Simulationen vergleichen (**Abb. 8**). Bei Annäherung an den Gelationsübergang wird die Lokalisierung zunehmend schwächer und die Fluktuationen der Teilchen um ihre Gleichgewichtslagen zunehmend raumgreifender: Die Lokalisierungslänge divergiert. Gleichzeitig verliert das Gel die Steifigkeit gegen statische Scherspannungen [13]: Der Schermodul verschwindet am Gelationspunkt. Das Sol ist eine viskose Flüssigkeit, deren Scherviskosität bei Annäherung an den Gelationsübergang divergiert [15].

Auch in einem strukturellen Glas sind die Atome oder Moleküle auf zufälligen Positionen lokalisiert und führen nur endliche thermische Exkursionen um die Ruhelage aus. Die Struktur lässt sich also durch den gleichen Ordnungsparameter $\Omega(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ charakterisieren. Ist dieser wie für ein Gel aus einem mikroskopischen Modell berechenbar?

Eine Möglichkeit stellt ein dynamischer Ansatz dar, der ausnutzt, dass die Lokalisierung der Atome zeitpersistente

Korrelationen impliziert. Wie bereits angedeutet, zerfällt im Glas die van-Hove-Korrelation für asymptotisch große Zeiten nicht:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S(\mathbf{k}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_i \rho_i(\mathbf{k}, t) \rho_i(-\mathbf{k}, 0) = f_{\mathbf{k}}. \quad (6)$$

Einen solchen dynamischen Ansatz verfolgt die Modenkopplungstheorie, die im Physik Journal von Wolfgang Götzke beschrieben wurde [16]. Die Theorie erlaubt es nicht nur, den sogenannten Formfaktor des Glases $f_{\mathbf{k}}$ zu berechnen, sondern bestimmt auch im Detail die Singularitäten am Glasübergang, zum Beispiel die divergente Viskosität. Die Theorie beschreibt sehr erfolgreich zahlreiche Experimente vorwiegend nahe des Glasübergangs.

Auch ein rein statischer Ansatz im Rahmen der statistischen Mechanik des Gleichgewichts ist möglich, wie in den letzten Jahren Giorgio Parisi und Mitarbeitende gezeigt haben [17]. Sobald die Translationssymmetrie spontan gebrochen ist, kann sich das System in vielen Zuständen befinden. Wie lässt sich einer davon auszeichnen? Im Ferromagneten ist das einfach: Um die Magnetisierung zu berechnen, legen wir ein kleines homogenes Magnetfeld an, das den Zustand mit positiver Magnetisierung energetisch favorisiert. Lassen wir dann das Magnetfeld gegen 0 laufen (nach dem thermodynamischen Limes), dann bleibt die Magnetisierung im ferromagnetischen Zustand endlich. Für die zufällige Anordnung der Atome im Glas kennen wir das ordnende Feld nicht; wir müssten dazu erst die zufälligen Ruhelagen kennen – das ist schon unendlich viel Information. Die Lösung dieser scheinbar hoffnungslosen Situation ist es, zwei Kopien desselben Systems einzuführen und diese durch eine schwache attraktive Wechselwirkung zu koppeln. Der Ordnungsparameter ist dann die Korrelation der beiden Kopien unseres Systems. Bleibt diese im Limes verschwindender Wechselwirkung bestehen, befindet sich das System im Glaszustand; verschwindet die Korrelation, liegt das System im fluiden Zustand vor. Die Einführung der zweiten Kopie erlaubt also die Berechnung des Ordnungsparameters für die amorphe Struktur allein aus statischen Betrachtungen. Es gibt noch eine weitere Schwierigkeit: Zwar ist die Hamilton-Funktion einer klassischen Flüssigkeit offensichtlich, aber systematische Theorien, wie die Mayer-Cluster-Entwicklung sind als unendliche Reihen gegeben und als solche nur approximativ zu nutzen. Das ist anders in sehr hochdimensionalen Räumen: Wenn Atom A und Atom B benachbart sind und ebenso Atom A und Atom C, dann sind B und C mit verschwindender Wahrscheinlichkeit benachbart; die Cluster-Entwicklung bricht nach der zweiten Ordnung ab. Parisi und Mitarbeitende [17] haben das grob skizzierte Programm mithilfe von Replikas in Raumdimension $d = \infty$ im Detail ausgearbeitet und eine Reihe interessanter Resultate erzielt, insbesondere in der Glasphase. Sie können zum Beispiel den Jamming-Übergang im Glas für verschwindende Temperatur oder hohen Druck berechnen.

Natürlich ist die Welt viel komplizierter, als die theoretischen Physiker denken. Unendlich dimensionale Räume erscheinen den meisten absurd. Zwar weisen Simulationen auf eine qualitative Anwendbarkeit der Theorie in endlicher Dimension hin, sodass eine $1/d$ -Entwicklung möglich er-

scheint. Aber diese Entwicklungen sind gefährlich, wie das Spinglasproblem zeigt. Auch nach mehr als 40 Jahren harter Arbeit ist nicht wirklich klar, ob das Parisi-Szenario in endlicher Dimension realisiert ist und ob ein entsprechendes dreidimensionales Spinglas existiert.

*

Die Diskussion der hier angeschnittenen Themen basiert auf einer Zusammenarbeit mit Bert Halperin, David Nelson und Paul Goldbart. Ihnen gilt mein herzlichster Dank, ebenso wie meinem Doktorvater Wolfgang Götze.

Literatur

- [1] *F. R. Nabarro*, Theory of dislocations, Clarendon, New York (1967)
- [2] *P. M. Chaikin* und *T. C. Lubensky*, Principles of condensed matter physics, Cambridge University Press (1995)
- [3] *D. R. Nelson*, Defect-mediated phase transitions, in: *C. Domb* und *J. L. Lebowitz* (Hrsg.), Phase transitions and critical phenomena 7, Academic Press, London (1983)
- [4] *G. Maret*, Physik Journal, August/September 2011, S. 35
- [5] *A. Zippelius*, *B. I. Halperin* und *D. R. Nelson*, Phys. Rev. B **22**, 2514 (1980)
- [6] *M. Peach* und *J. S. Koehler*, Phys. Rev. **80**, 436 (1950)
- [7] *M. C. Marchetti* et al., Rev. Mod. Phys. **85**, 1143 (2013)
- [8] *B. Liebchen* und *H. Loewen*, Physik Journal, Januar 2022, S. 31
- [9] *T. Sanchez* et al., Nature **491**, 431 (2012)
- [10] *S. Shankar* et al., Phys. Rev. Lett. **121**, 109002 (2018)
- [11] *C. Goodyear*, Gum Elastic, New Haven (1853); s.si.edu/3yyxNqe
- [12] *A. Zippelius* und *P. M. Goldbart*, Vulcanised matter: a model glass?, in *A. P. Young* (Hrsg.), Spin glasses and random fields, World Scientific, Singapore, (1998)

- [13] *S. Mukhopadhyay*, *P. M. Goldbart* und *A. Zippelius*, Europhys. Lett. **67**, 49 (2004)
- [14] *G. Wang*, *A. Zippelius* und *M. Müller*, erscheint in Macromolecules (2022)
- [15] *K. Broderix* et al., Europhys. Lett. **48**, 421 (1999)
- [16] *W. Götze*, Physik Journal, August/September 2006, S. 35
- [17] *G. Parisi*, *P. Urbani* und *F. Zamponi*, Theory of simple glasses, Cambridge University Press, Cambridge (2020)

Die Autorin



Annette Zippelius hat an der TU München und der University of Colorado in Boulder, USA, Physik studiert. Nach der Promotion an der TU München und Postdoc-Jahren in den USA (Harvard, Cornell) habilitierte sie sich in München und arbeitete am FZ Jülich. Seit 1988 ist sie Professorin an der U Göttingen – als erste Frau

auf einer C4-Professur in theoretischer Physik an einer bundesdeutschen Universität, mittlerweile mit einer Senior-Professur der Wilhelm und Else-Heraeus-Stiftung. Ihr breit gestreutes Forschungsinteresse hat ihr zahlreiche Auszeichnungen eingebracht, darunter den Gottfried Wilhelm Leibniz-Preis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Prof. Dr. Annette Zippelius, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Theoretische Physik, Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen

Hamburg Symposium on Theoretical Physics 2022 November 9-11, 2022

The Wolfgang Pauli Centre for Theoretical Physics, a joint forum of Universität Hamburg and DESY, organizes a three-day symposium on theoretical physics, which brings together leading international experts from different areas of physics, particularly condensed matter physics, many-body quantum physics, chemical physics, and material physics.

This year's focus topics are:

- ◆ Theory of condensed matter
- ◆ Quantum materials
- ◆ Dynamics of quantum many-body systems

The symposium features the award ceremony for the **Hamburg Prize for Theoretical Physics 2022** which will be awarded to Professor **Nicola Spaldin**, ETH Zurich, at the Planetarium Hamburg on November 9, 2022.

The Wolfgang Pauli Centre encourages the participation of graduate students and therefore awards **travel grants** together with the Joachim Herz Foundation.

► More information at www.wpc-hh.de

Apply for
travel grants
until
**October 1,
2022**

JOACHIM
HERZ

STIFTUNG

