

# Diffusion in Gläsern und anderen Komplexen Systemen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doktor rerum naturalium (Dr.rer.nat)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Frau Beatrix Mercedes Schulz

geb. am: 24.12.1961 in Merseburg

## Gutachter

1. Prof. Dr. Steffen Trimper, Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr.Dr. Gunnar Berg, Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Peter Reinecker, Universität Ulm

Halle/Saale, 08. Februar 2000.



# Inhalt

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>  | <b>5</b>  |
| 1.1      | Die Klasse der komplexen Systeme . . . . .               | 5         |
| 1.2      | Gläser als komplexe Systeme . . . . .                    | 6         |
| 1.3      | Theoretische Beschreibung . . . . .                      | 9         |
| 1.3.1    | Analytische und phänomenologische Zugänge . . . . .      | 9         |
| 1.3.2    | Numerische Untersuchungen . . . . .                      | 13        |
| 1.4      | Zielsetzung . . . . .                                    | 15        |
| <b>2</b> | <b>Diffusion im Phasenraum</b>                           | <b>17</b> |
| 2.1      | Problemstellung . . . . .                                | 17        |
| 2.2      | Molekulare Reibung . . . . .                             | 19        |
| 2.2.1    | Wechselwirkung zwischen Partikeln und Photonen . . . . . | 19        |
| 2.2.2    | Wechselwirkung von Partikeln . . . . .                   | 21        |
| 2.3      | Numerische Simulationen . . . . .                        | 28        |
| 2.3.1    | Modellsysteme . . . . .                                  | 28        |
| 2.3.2    | Simulationsverfahren . . . . .                           | 29        |
| 2.4      | Resultate . . . . .                                      | 32        |
| 2.4.1    | Relaxation ins Gleichgewicht . . . . .                   | 32        |
| 2.4.2    | Dynamik im Phasenraum . . . . .                          | 34        |
| <b>3</b> | <b>Dynamische Heterogenität</b>                          | <b>43</b> |
| 3.1      | Spinunterstütztes kinetisches Ising Modell . . . . .     | 43        |
| 3.2      | SFM als Modell unterkühlter Flüssigkeiten . . . . .      | 45        |
| 3.3      | Kooperative Umlagerungen . . . . .                       | 48        |
| 3.4      | Bestimmung kooperativer Regionen . . . . .               | 48        |
| 3.5      | Dynamische Heterogenität im SFM[2, 2] . . . . .          | 50        |
| 3.5.1    | Verteilung kooperativer Regionen . . . . .               | 50        |
| 3.5.2    | Dynamische Heterogenität . . . . .                       | 52        |
| 3.5.3    | Mittlere Größe kooperativer Regionen . . . . .           | 53        |
| <b>4</b> | <b>Der Mischkalkaliefekt</b>                             | <b>55</b> |
| 4.1      | Leitfähigkeitsanomalien in Gläsern . . . . .             | 55        |
| 4.2      | Kinetisches Wechselwirkungsmodell . . . . .              | 57        |
| 4.3      | Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient . . . . .        | 58        |
| 4.4      | Anwendungen und experimenteller Vergleich . . . . .      | 65        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.4.1    | Tiefe und flache Potentialminima . . . . .                             | 65         |
| 4.4.2    | Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kationenkonzentration . . . . . | 66         |
| 4.4.3    | Leitfähigkeit von Mischalkaligläsern . . . . .                         | 68         |
| 4.4.4    | Deformierte Diffusionsfronten . . . . .                                | 73         |
| 4.5      | Numerische Untersuchungen . . . . .                                    | 76         |
| 4.5.1    | Modellierung des Mischkalieffektes im SFM[ $n, 2$ ] . . . . .          | 76         |
| 4.5.2    | Numerische Simulationen . . . . .                                      | 79         |
| <b>5</b> | <b>Anomale Diffusionseffekte</b>                                       | <b>83</b>  |
| 5.1      | Generalisierte Fokker–Planck Gleichung . . . . .                       | 83         |
| 5.2      | Numerische Untersuchungen . . . . .                                    | 86         |
| 5.2.1    | Dimension $d=1$ . . . . .  | 86         |
| 5.2.2    | Dimension $d=2$ . . . . .  | 92         |
| 5.2.3    | Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .                     | 95         |
| 5.2.4    | Verallgemeinerung: Schwaches Gedächtnis . . . . .                      | 98         |
| 5.3      | Diffusion im realen niedrigdimensionalen Glas . . . . .                | 99         |
| <b>6</b> | <b>Zusammenfassung</b>   | <b>101</b> |
| <b>7</b> | <b>Anhang</b>  | <b>105</b> |

# 1. EINLEITUNG

---

## 1.1 Die Klasse der komplexen Systeme

Die theoretische Beschreibung der Dynamik komplexer Systeme bildet heute einen wesentlichen Aspekt der Forschung innerhalb der statistischen Physik. Dabei wird die Definition des Begriffes 'komplexes System' im allgemeinen sehr weit gefaßt. Galaxien, biologische Systeme, die Atmosphäre der Erde, Insektenstaaten oder die globale Ökonomie sind typische Vertreter. Vom mathematischen oder physikalischen Standpunkt aus betrachtet, wird ein komplexes System durch  $N$  gekoppelte Freiheitsgrade beschrieben. Formal kann man festlegen:

*Eine komplexes System wird in seiner räumlichen und zeitlichen Evolution durch ein gekoppeltes (Differential-, Differenzen- oder Integral-) Gleichungssystem beschrieben, dessen Entkopplung durch keine einfache Transformation möglich ist.*

Diese Aussage ist bewußt nicht als Definition gewählt, da der Terminus 'einfache Transformation' nicht eindeutig festgelegt werden kann. Falls das System nämlich eine Lösung hat, findet man auch immer eine Transformation, die das System entkoppelt, d.h. in einen Satz von  $N$  Gleichungen zerlegt, wobei jeder Freiheitsgrad durch genau eine Gleichung bestimmt wird. Das Problem besteht darin, daß die Bestimmung der Transformation dann genau so kompliziert wie das Lösen des ursprünglichen Gleichungssystems ist [80, 109]. Eine 'einfache Transformation' sollte auf bekannten Standardoperationen und -Funktionen beruhen<sup>1</sup>, aber diese werden in der aktuellen mathematischen Forschung ständig ergänzt. Ist eine solche 'einfache Transformation' trotz des mathematischen Fortschritts nicht bekannt, wird man das jeweilige System als komplex einstufen können. Allerdings wird aus physikalischer Sicht meistens noch ein zweites Kriterium angewendet: Systeme mit einer schwachen Kopplung, die im Rahmen einer Störungstheorie behandelbar sind, werden im Allgemeinen nicht zu den komplexen Systemen gezählt.

Trotz dieser Einschränkungen ist die Klasse der bekannten komplexen Systeme sehr groß. Man unterscheidet deshalb bei den komplexen Systemen noch einmal zwischen deterministischen (mechanischen bzw. quantenmechanischen) Systemen und thermodynamischen (statistischen) Systemen. Bei deterministischen Systemen ist, ausgehend vom Anfangszustand, jeder weitere Zustand exakt bestimmt. Nur im Falle ungenauer Informationen über die Anfangsbedingungen wird ein chaotisches Verhalten möglich [74, 110], man spricht dann

---

<sup>1</sup>Eine einfache (Fourier-) Transformation erzeugt z.B. aus einem Festkörper mit harmonischen Kopplungen zwischen den Atomen einen Satz unabhängiger Oszillatoren.

auch von einem deterministischen Chaos<sup>2</sup>. Komplexe thermodynamische Systeme enthalten dagegen einen oder mehrere Zufallsprozesse, die die Wirkung der Umgebung des Systems (also des thermodynamischen Bades) repräsentieren und die Vorhersage des Endzustandes selbst aus einem exakt definierten Anfangszustand nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ermöglichen.

## 1.2 Gläser als komplexe Systeme

Ein typisches Beispiel für ein komplexes thermodynamisches System ist eine unterkühlte Flüssigkeit und bei weiterer Unterkühlung das zugehörige Glas. Im Unterschied zu anderen Typen von Gläsern (z.B. Spingläser), spricht man von strukturellen Gläsern. Diese stehen in der vorliegenden Arbeit im Vordergrund und sollen im Folgenden unter Glas verstanden werden. Heute ist die theoretische Beschreibung einer unterkühlten Flüssigkeit und dem damit zusammenhängenden Glasübergang von generellem physikalischem Interesse und wird von vielen Forschungsgruppen bearbeitet.

Der Glasübergang ist, vom thermodynamischen Standpunkt betrachtet, eine Zustandsänderung, die in unterkühlten Flüssigkeiten mit sinkender Temperatur beobachtbar ist. Heute ist man überwiegend der Meinung, daß der Glasübergang nicht mit einem Phasenübergang gleichzusetzen ist, wie er z.B. zwischen Flüssigkeit und kristallinem Festkörper beobachtet wird<sup>3</sup>. Man findet für den Glasübergang weder echte Schmelztemperaturen noch die symmetrische Ordnungstruktur des Kristalls. Der Glasübergang wird dagegen charakterisiert durch ein kontinuierliches Einschränken der Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle bis hin zur Ausbildung eines amorphen Festkörpers als Endzustand bei tiefen Temperaturen. Hier sind die Atome mehr oder weniger stark lokalisiert und schwingen fast nur noch um ihre Ruhelagen. Für Gläser typische Anomalien, z.B. Bosonenpeak [106] oder eine sehr hohe Dichte von Tunnelprozessen [78], bleiben aber selbst für diese tiefen Temperaturen erhalten.

Thermodynamisch betrachtet ist auch für die unterkühlte Flüssigkeit der kristalline Festkörper der dazugehörige Gleichgewichtszustand, aber die Kristallkeimbildungsrate ist so gering, daß der Kristall nie erreicht wird [60]. Daher kann der unterkühlte Zustand als System im metastabilen Gleichgewicht angesehen werden. In diesem Sinne soll auch innerhalb der vorliegenden Arbeit das thermische Gleichgewicht von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten

---

<sup>2</sup>Nach diesem Prinzip arbeiten z.B. die bei den meisten numerischen Simulationen benutzten Zufallsgeneratoren. Eine anfänglich vorgegebener Menge von Zahlen wird durch einen Algorithmus (das komplexe System) in eine neue Menge von Zahlen überführt, die ohne Kenntnis des Algorithmus rein zufällig aus der Anfangsmenge erzeugt zu sein scheint.

<sup>3</sup>Ob strukturelle Gläser nicht doch einen Phasenübergang, wie bei einigen Spingläsern, realisieren, ist bisher noch offen und wegen der hierzu notwendigen extrem langen Relaxationszeiten vorerst auch nur von theoretischem Interesse.

verstanden werden.

Wie bereits erwähnt, besteht der wesentliche Effekt bei der Unterkühlung einer Flüssigkeit in der extrem starken, aber kontinuierlich erfolgenden Verlangsamung der Dynamik, während strukturell nur geringe Änderungen beobachtbar sind. Ein solches Verhalten ist damit grundsätzlich von einem gewöhnlichen Phasenübergang 1. Art verschieden, der in den meisten Fällen von einer charakteristischen Änderung der Struktur begleitet wird.

Einfache thermodynamische Argumente sprechen aber auch gegen eine Interpretation als Phasenübergang 2. Art. Man findet zwar eine erhebliche, stufenähnliche Änderung spezifischer thermodynamischer Größen (spezifische Wärme, Leitfähigkeit oder mechanische Moduli) in der Umgebung der Glastemperatur  $T_g$ , aber diese Größen und die Glastemperatur selbst sind von der Abkühlrate abhängig. Dieses Verhalten ist typisch für Nichtgleichgewichtsprozesse. Beim Einfrieren der unterkühlten Flüssigkeit wird die Geschwindigkeit der Strukturfluktuationen immer kleiner, bis sie die Abkühlrate erreicht. Das System kann dann der Abkühlung nicht mehr vollständig folgen und das metastabile Gleichgewicht wird verlassen. Aber man kann versuchen aus experimentellen Daten die Gleichgewichtsgrößen für eine reversible Abkühlung mit unendlich langsamer Kühlrate zu extrapolieren. Damit ist es möglich, ein im thermischen Gleichgewicht gültiges Prüfkriterium anzuwenden: das aus den Differenzen  $\Delta c_p$ ,  $\Delta \kappa_T$  und  $\Delta \alpha_p$  der ober- und unterhalb der Glastemperatur  $T_g$  gemessenen Größen (isobare spezifische Wärme  $c_p$ , isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  und isobarer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_p$ ) gebildete Prigogine–Defay Verhältnis [46] sollte bei Vorhandensein eines Phasenüberganges 2. Art gleich 1 sein. Tatsächlich findet man jedoch einen wesentlich größeren Wert

$$\frac{\Delta \kappa_T \Delta c_p}{T_g [\Delta \alpha_p]^2} \simeq 3 \dots 5$$

Aktuelle Untersuchungen [86] legen zumindest die Vermutung nahe, daß die dem Prigogine–Defay Verhältnis zugrunde liegenden Ehrenfest’schen Relationen für den Glasübergang ergänzt werden müssen, allerdings mit dem Resultat, daß dann das Verhältnis kleiner als 1 ausfällt.

Die Verringerung der molekularen Mobilität während des Glasüberganges repräsentiert sich z.B. in einem starken, kontinuierlichen Anwachsen der statischen Viskosität  $\eta(T)$ . Phänomenologisch wird dieses Verhalten durch die empirisch gefundene Vogel – Fulcher – Tammann Gleichung [115]

$$\eta(T) \sim \exp\left(\frac{E_A}{T - T_0}\right)$$

beschrieben (mit  $\eta_0$  und  $E_A$  als Fitparametern). Diese Gleichung zeigt eine Singularität bei der Annäherung an die Vogeltemperatur  $T_0 < T_g$ . Die Festlegung der Vogeltemperatur erfolgt durch Extrapolation. Allerdings wird die Viskosität beim Erreichen der Vogeltemperatur auch von anderen molekularen

Prozessen, z.B. Sprung- und Tunnelübergängen kontrolliert, die eine echte Singularität bei  $T = T_0$  vermeiden. Außerdem gibt es Argumente, die gegen eine Vogeltemperatur selbst beim Fehlen dieser Prozesse sprechen [7].

Die molekularen Bewegungen, die man gewöhnlich mit der Viskosität der unterkühlten Flüssigkeit bzw. des Glases verbindet, werden unter dem Begriff  $\alpha$ -Prozeß (Hauptprozeß) zusammengefaßt und können in einer Vielzahl von Experimenten (mechanische Moduli, Dielektrizitätsmessungen, NMR, Neutronenstreuung, ...) nachgewiesen werden. Allerdings deuten neuere experimentelle Resultate [10, 16] an, daß noch langsamere Prozesse (verbunden mit dem Begriff der dynamischen Heterogenität) existieren. Neben diesen langsamen Prozessen können noch andere, wesentlich schnellere Prozesse (z.B.:  $\beta_{\text{slow}}$ ,  $\beta_{\text{fast}}$ , Bosonenpeak, anharmonische Vibrationen) beobachtet werden [5, 77, 106]. Die verschiedenen Relaxationszeiten dieser Prozesse sind natürlich temperaturabhängig. Insbesondere wird die Relaxationszeit  $\tau$  des  $\alpha$ -Prozesses durch die, der Vogel -Fulcher -Tammann Gleichung äquivalente, Williams - Landel -Ferry Gleichung [116] beschrieben. Diese Gleichung ist ebenfalls eine empirische Relation und wird durch mehrere Fitparameter ( $C_0$ ,  $C_1$  und der Vogeltemperatur  $T_0$ ) bestimmt:

$$\lg \tau = C_0 + \frac{C_1}{T - T_0} \quad (1.1)$$

Es gibt aber auch ähnliche Gleichungen, die ohne eine Singularität bei einer gegebenen Temperatur auskommen, z.B.  $\lg \tau = C_0 + C_1/T^\theta$ , wobei  $C_0$ ,  $C_1$  und  $\theta$  als Fitparameter verwendet werden können [7].

Schließlich sollte noch bemerkt werden, daß Korrelationen charakteristischer Observabler (z.B. der lokalen Dichte  $\rho$ ) über ein großes Zeitintervall<sup>4</sup> nach dem ebenfalls empirischen Kohlrausch -Williams -Watts Gesetz [69]

$$\langle \rho(0)\rho(t) \rangle \sim \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\gamma \right) \quad (1.2)$$

mit einem nichtuniversellen (in vielen Fällen temperaturabhängigen) Exponenten  $\gamma = \gamma(T) < 1$  zerfallen.

---

<sup>4</sup>Die Länge des Intervalles liegt natürlich in der Größenordnung der Relaxationszeit des  $\alpha$ -Prozesses, und auch die in (1.2) eingehende Zeitskala  $\tau$  ist mit der Relaxationszeit (1.1) vergleichbar. Ein Kohlrausch -Williams -Watts Verhalten ist also typisch für den  $\alpha$ -Prozeß

## 1.3 Theoretische Beschreibung

### 1.3.1 Analytische und phänomenologische Zugänge

Die für theoretische Untersuchungen interessante Fragestellung liegt in einer geschlossenen Erklärung des Phänomens Glasübergang in seiner Gesamtheit (also sowohl der thermischen als auch der dynamischen Aspekte) auf der Basis mikroskopischer Modelle und molekularer Parameter. Dieses Problem ist bis heute nur unvollständig geklärt. Zwar gibt es sehr gute theoretische Beschreibungen für einzelne ausgesuchte Eigenschaften und beschränkte Temperaturbereiche, aber leider versagen sie ganz oder teilweise bei der Erklärung anderer Erscheinungen und außerhalb ihrer Gültigkeitsbereiche.

#### Phänomenologische Theorien

Die ersten Versuche einer mikroskopisch (bzw. mesoskopisch) fundierten Erklärung der Dynamik von Gläsern basieren auf dem Begriff des freien Volumens [8, 24]. Diesem Konzept liegt die Vorstellung zugrunde, daß mit abnehmendem freien Volumen (also wachsender Dichte) die Mobilität eines Vielteilchensystems stark reduziert wird. Thermodynamisch läßt sich auf diesem Konzept eine Art Löchertheorie formulieren [65] und man erhält einige Beziehungen, die molekulare Parameter mit solchen Größen wie Lochbildungs- und Aktivierungsenergien verbinden. Hier liegt aber auch der Ansatzpunkt für eine ernsthafte Kritik: mit abnehmendem freien Volumen sollten die einzelnen Löcher immer mehr isoliert werden, der Glasübergang also durch eine Einzelchentheorie beschreibbar sein. Eine solche Theorie verlangt aber immer ein Arrhenius-artiges Verhalten der Relaxationszeiten ( $\ln \tau = \ln \tau_0 + E_A/T$ ), im Gegensatz zu den oben erwähnten Relationen. Auch die Verwendung anderer Kontrollparameter [20, 38] oder die Beschreibung des Glasüberganges auf der Basis von Platzwechselmodellen [52] führt zu einer ähnlichen unvollkommenen Situation.

#### Kooperativität und Skalenargumente

Heute wird in nahezu allen theoretischen Modellen zum Glasübergang von Vielteilchensystemen mit einer starken intermolekularen Wechselwirkung ausgegangen. Ein möglicher Ansatz basiert auf sogenannten kooperativen Regionen [1]. Diese Regionen werden mit dem  $\alpha$ -Prozeß in Verbindung gebracht, da strukturelle Umlagerungen in hinreichend dichten Systemen nur durch das Zusammenspiel mehrerer Teilchen, eben einer kooperativen Region, möglich sein sollten. Ein  $\alpha$ -Prozeß benötigt mit abnehmender Temperatur eine immer höhere Aktivierungsenergie, die einer wachsenden Anzahl  $N_{\text{eff}}$  der effektiv am Prozeß beteiligten Teilchen entspricht. Mit geeigneten Argumenten [60]

lassen sich die Temperaturabhängigkeit  $N_{\text{eff}}(T)$  und daraus folgend Relaxationszeiten und thermodynamische Eigenschaften des Glases bestimmen. Die Annahme kooperativer Regionen erlaubt die Zuordnung einer charakteristischen Längenskala  $\xi \sim N_{\text{eff}}^{1/3}$ . Hier setzt ein weiterer Zugang zum Verständnis des Glasübergangs an, bei dem die Länge  $\xi$  als eine, die Dynamik des Glases kontrollierende, Längenskala angenommen wird [22]. Damit lassen sich, unter Verwendung ähnlicher Argumente wie sie bei kritischen Phänomenen zum Tragen kommen, Skalenrelationen aufstellen und thermodynamische Eigenschaften des Glases ableiten. Die Länge  $\xi$  hat in diesem Konzept eine ähnliche Bedeutung wie etwa die Korrelationslänge in der Nähe des kritischen Punktes. Phänomenologische Überlegungen [28] geben zwar eine Begründung für die Existenz und eine Abschätzung solcher Längenskalen, aber eine theoretische Bestimmung dieser Länge und die experimentelle Verifikation ist weitgehend ungeklärt.

## Modenkopplungstheorie

Die bisher am weitesten anerkannte Theorie ist die Modenkopplungsapproximation, die wesentliche Aspekte des Glasüberganges qualitativ und quantitativ widerspiegelt. Die für die Modenkopplungstheorie notwendigen Evolutionsgleichungen werden gewöhnlich aus der Mori–Zwanzig–Theorie abgeleitet [40, 41], es gibt aber auch Zugänge über eine hydrodynamische Feldtheorie [67]. Grundidee ist dabei, daß die Evolution eines Systems durch die Hamiltonfunktion bestimmt ist. Die Aufspaltung aller Observablen (durch entsprechende Projektionstechniken) in relevante und irrelevante Größen liefert eine exakte, lineare Gleichung für die relevanten Observablen  $G_n(t)$

$$\frac{\partial G_n(t)}{\partial t} = \sum_m \left\{ \Xi_{nm} G_m(t) - \int_0^t K_{nm}(t') G_m(t-t') dt' \right\} + f_n(t) \quad (1.3)$$

Während die Frequenzmatrix  $\Xi_{mn}$  auf Mittelwerten und höheren Momenten der relevanten Observablen im thermischen Gleichgewicht basiert und damit relativ problemlos bestimmt werden kann, sind die Restkräfte  $f_n(t)$  und die Gedächtnismatrix  $K_{nm}(t) = \langle f_\mu(t) f_\nu(0) \rangle$  nach wie vor auch von den irrelevanten Observablen abhängig.

Die Mori-Gleichungen (1.3) können benutzt werden, um die Bewegungsgleichungen von Korrelationsfunktionen relevanter Observabler abzuleiten. Betrachtet man z.B. Dichte und Impulsstrom als relevant, so läßt sich die Evolution der Dichte–Autokorrelation  $\Phi(t) = \langle \rho(0) \rho(t) \rangle$  (mit der aktuellen lokalen Dichte  $\rho(t)$ ) durch eine Gleichung der Form

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma_{\text{R}} \frac{\partial}{\partial t} + \Xi^2 \right] \Phi(t) + \int_0^t K(t-t') \frac{\partial \Phi(t')}{\partial t'} dt' = 0$$

darstellen. Hier sind die Restkräfte herausprojiziert, aber deren Dynamik ist nach wie vor im Gedächtnisterm  $K(t)$  enthalten. Das Problem besteht jetzt in

einer sinnvollen Approximation des Gedächtnistermes durch die Korrelationsfunktion  $\Phi$ , um so zu einer geschlossenen Gleichung zu gelangen. Verschiedene Ansätze [40, 76] ( $K = 4\lambda\Phi^2$  oder  $K = c_1\Phi + c_2\Phi^2$ ) lassen sich relativ leicht behandeln und führen zu den entscheidenden Aussagen der Modenkopplungstheorie.

Für hinreichend große Kopplungsparameter ( $\lambda; c_1, c_2$ ) entsteht auf jeden Fall eine sogenannte nichtergodische Phase, d.h. die Korrelationsfunktion  $\Phi$  konvergiert nicht gegen den erwarteten Gleichgewichtswert  $\Phi(t) \rightarrow \Phi_\infty = 0$  für  $t \rightarrow \infty$ , sondern erreicht einen endlichen Wert  $\Phi(t \rightarrow \infty) = \Phi_\infty > 0$ . Da die Kopplungsparameter effektiv temperaturabhängig sind ( $\lambda = \lambda(T)$ ,  $c_1 = c_1(T)$ ,  $c_2 = c_2(T)$ ) findet man eine kritische Temperatur  $T_c$ , bei der die Existenz einer nichtergodischen Phase zum ersten Mal beobachtet werden kann. In diesem Sinne kann man auch beim Glasübergang von einem Phasenübergang sprechen<sup>5</sup>.

Der Zerfall der Korrelationsfunktion  $\Phi(t)$  wird durch verschiedene aufeinanderfolgende Regime kontrolliert. Typisch ist, daß nach einem kurzen Anfangsbereich ein Potenzgesetz  $\Delta\Phi = \Phi(t) - \Phi_\infty \sim t^{-a}$  beobachtet werden kann. Dieser Zerfall wird allgemein mit dem  $\beta_{\text{fast}}$ -Prozeß identifiziert. Ist  $T > T_c$ , dann folgt nach dem Potenzgesetz zunächst ein Plateau  $\Phi(t) \cong \Phi_\infty(T_c)$ , das um so länger anhält, je näher die Temperatur bei  $T_c$  liegt. Unterhalb  $T_c$  liegt dieses Plateau höher  $\Phi(t) \approx \Phi_\infty(T < T_c) > \Phi_\infty(T_c)$  und bildet zugleich den Endwert der Korrelationsfunktion, siehe Abb.1-1.

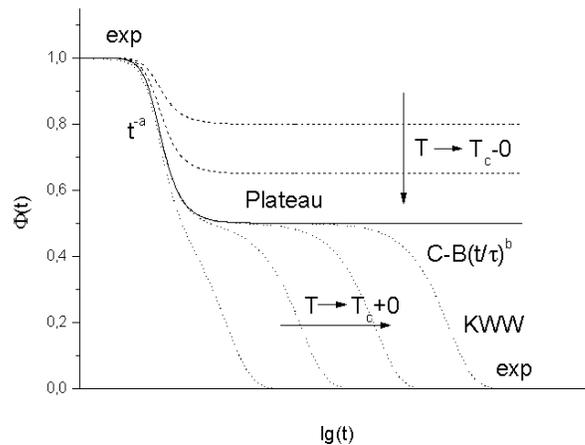


Abbildung 1-1 Schematische Darstellung der Lösung der Modenkopplungstheorie. Die ausgezogene Linie entspricht der kritischen Temperatur  $T_c$ , die gestrichelten Linien sind nichtergodische ( $T < T_c$ ), die gepunkteten Linien ergodische Lösungen. Die Temperatur nähert sich  $T_c$  in Richtung der Pfeile.

Für wesentliche größere Zeiten und  $T > T_c$  wird dann ein weiterer Zerfall

<sup>5</sup>In der Literatur ist hier der Begriff Ergodizitäts- Nichtergodizitätsübergang gebräuchlich.

entsprechend dem von Schweidler-Gesetz erwartet:  $\Delta\Phi \cong \Phi_\infty(T_c) - B(t/\tau)^b$ . Die hier enthaltene Relaxationszeit  $\tau$  ist dabei durch

$$\tau \sim |T - T_c|^{-[1/2\alpha+1/2b]} \quad (1.4)$$

bestimmt und divergiert für  $T \rightarrow T_c$ . Das von Schweidler-Gesetz leitet im Prinzip die eigentliche  $\alpha$ -Relaxation ein. Der weitere Verlauf läßt sich analytisch nicht mehr bestimmen, numerische Untersuchungen sprechen aber für ein dem KWW-Gesetz ähnliches Verhalten. Schließlich wird für sehr lange Zeiten noch ein exponentielles Abklingen  $\Phi \sim \exp(-\Omega't)$  erwartet [67].

Das Hauptproblem bei der Modenkopplungsapproximation besteht in der Analyse des  $\alpha$ -Prozesses. So kann (1.4) experimentell nur in kleinen Temperaturbereichen beobachtet werden. Natürlich könnte man die kritische Temperatur  $T_c$  mit der Vogeltemperatur  $T_0$  identifizieren, dann lassen sich aber experimentelle Relaxationszeiten und (1.4) nicht mehr in Übereinstimmung bringen. Ein Vergleich mit experimentellen Daten führt zu der sinnvollen Aussage  $T_c > T_g > T_0$ . Da nach der Modenkopplungstheorie für  $T < T_c$  der  $\alpha$ -Prozeß nicht mehr auftreten soll, experimentell aber sogar besonders stark ausgeprägt bei  $T \approx T_g$  beobachtet wird, ist man heute generell der Meinung, daß die Modenkopplungsapproximation eine gute Theorie für  $T > T_c$  ist, dagegen aber für Temperaturen unterhalb  $T_c$  versagt. Trotz dieser Schwierigkeiten ist die Modenkopplungstheorie heute die am weitesten vorangetriebene analytische Darstellung [43, 66], die wesentliche Erscheinungen des Glasüberganges richtig erfaßt und an sich auch viele Möglichkeiten einer Generalisierung beinhaltet.

## Kinetische Gittermodelle

Ein anderer Zugang zur theoretischen Beschreibung des Glasüberganges ist auf der Basis kinetischer Modelle mit selbstinduzierten Restriktionen möglich [61]. Ein typischer Vertreter dieser Klasse, der auch in der vorliegenden Arbeit genutzt wird, ist das spinunterstützte kinetische Isingmodell [31]. Obwohl hier scheinbar ein sehr spezielles Modell vorliegt, lassen sich doch wichtige Erscheinungen der Glasdynamik gut erfassen. Die Grundidee besteht in der Abbildung eines realen Glases auf ein Spinsystem. Die Übergangsraten für lokale Zustandsänderungen  $\uparrow \rightleftharpoons \downarrow$  werden dabei entsprechend dem Gibb'schen Gesetz bestimmt. Dieses einfache kinetische Isingmodell (Modell A in der Klassifikation von Halperin und Hohenberg [48]) erhält zusätzliche Restriktionen, die die Kooperativität der molekularen Bewegungen realisieren sollen. Nur der Spin kann seinen Zustand ändern, der weniger als eine bestimmte Anzahl nächster Nachbarn im Zustand  $s = \downarrow$  hat. Damit entsteht mit sinkender Temperatur ein hochkooperatives System. Um etwa den Zustand eines willkürlich ausgewählten Spins ändern zu können, ist es notwendig, den Zustand einer großen Zahl anderer Spins zu ändern, bevor der ausgewählte Spin nicht mehr durch seine Nachbarn blockiert wird [31, 14]. Die Spin-Autokorrelationsfunktionen  $\langle s_i(t)s_j(0) \rangle$  zeigt für niedrige Temperaturen ein charakteristisches Kohlrausch-Williams-Watts Verhalten:  $\langle s_i(t)s_j(0) \rangle \simeq \exp[-(t/\tau)^\gamma]$ , und die Temperatur-

abhängigkeit der zugehörigen Relaxationszeiten weist ein typisches Abweichen vom Arrheniusverhalten auf [118], allerdings existiert keine Vogel–Temperatur. Eine analytische Behandlung des Modells ist im Rahmen einer Störungstheorie möglich [104, 105].

### 1.3.2 Numerische Untersuchungen

Zur Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten und zum Glasübergang existieren eine Vielzahl numerischer Untersuchungen. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Monte–Carlo (MC) und Molekulardynamik (MD) –Simulationen.

#### **Molekulardynamik –Simulationen**

Das Ziel von MD–Simulationen ist stets die numerische Lösung von mechanischen Bewegungsgleichungen durch geeignete Algorithmen (Runge–Kutta, Verlet [113], Leapfrog [114], Gear [37]). Aus den erhaltenen Trajektorien können dann die interessierenden physikalischen Größen bestimmt werden. Benutzt man zur Beschreibung der Dynamik die gewöhnlichen Newtonschen Bewegungsgleichungen, dann ist man auf der mikrokanonischen Ebene der klassischen Statistik. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Simulationen [47], auch zur Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten [39, 68]. In einigen Fällen ist es jedoch angebracht, nicht–mikrokanonische Systeme zu nutzen, z.B. wenn das System in Wechselwirkung mit einem thermischen Bad stehen soll. Auch hier unterscheidet man zwei Möglichkeiten. Einerseits kann man solche Systeme etwa durch Einführung eines oder weniger neuer virtueller Freiheitsgrade erweitern ('extended systems methods') oder durch Einführung zusätzlicher Erhaltungsgrößen einschränken ('constraint methods'). Im letzten Fall werden durch die Lagrangesche Methode der unbestimmten Multiplikatoren geeignete Restriktionen (z.B. die Forderung einer während des gesamten Laufes konstanten kinetischen Energie) in die Bewegungsgleichungen eingebaut [25, 26]. Typische Beispiele für eine Erweiterung der Freiheitsgrade sind z.B. der Nosé–Algorithmus [87] und der Hoover–Thermostat [53], die auch bei der MD–Simulation glasartiger Systeme [93] und schwach unterkühlter Flüssigkeiten [15] Anwendung finden. Alle diese nicht–mikrokanonischen Systeme basieren aber immer noch auf deterministischen Gleichungen.

Andererseits kann man aber auch stochastische Kräfte und zugeordnete Reibungsterme in die Newtonschen Gleichungen einbauen [3] und somit zu Langevin–Gleichungen übergehen. Solche Techniken eignen sich dann, wenn das System mesoskopischen Charakter besitzt, z.B. bei der Untersuchung von Emulsionen oder Polymerketten in Lösungsmitteln [70, 117]. Hier bilden die Freiheitsgrade des Lösungsmittels das thermische Bad, dessen Kopplung an die untersuchten Partikel durch die erwähnten stochastischen Kräfte und Reibungsterme repräsentiert wird. Für mikroskopische Systeme sind solche Strategien

aber weniger geeignet, da auf dieser Ebene kein Bad existiert, das die Partikel stochastisch anregt. Es wird aber innerhalb dieser Arbeit gezeigt, daß eine Modifikation der herkömmlichen Langevin-Gleichungen zu neuen, physikalisch sinnvollen stochastischen Differentialgleichungen auf der molekularen Ebene führt.

## Monte-Carlo Simulationen

Alle MC-Simulationen basieren im wesentlichen auf einem generellen Algorithmus. Ausgehend von einer gegebenen Konfiguration  $K_0$  (z.B. gegeben durch die Koordinaten aller Partikel) wird ein neuer Zustand  $K_1$  durch eine zufällige Änderung einer oder mehrerer Koordinaten erzeugt. Die neue Konfiguration wird mit einer Gibb'schen Wahrscheinlichkeit (folgend aus der Energiedifferenz zwischen altem und neuem Zustand) akzeptiert [81]. Außerdem darf sich kein Widerspruch zu den inneren Restriktionen ergeben (so z.B. darf bei einem System harter Kugeln keine Überlappung entstehen), ansonsten wird der alte Zustand beibehalten, d.h.  $K_1 \equiv K_0$ . Wiederholt man die Prozedur  $n$ -mal, erhält man die Konfiguration  $K_n$ . Startet man die MC-Simulation erneut von  $K_0$ , benutzt aber eine andere Folge von Zufallszahlen, gelangt man zu einer Konfiguration  $K'_n$ . Bei einer hinreichend häufigen Wiederholung erhält man einen Satz  $\{K_n, K'_n, K''_n, \dots\}$ , der die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit von der Konfiguration  $K_0$  in eine beliebige andere Konfiguration nach  $n$  Zeitschritten ermöglicht. In diesem Sinne sind MC-Simulationen numerische Lösungen der Evolutionsgleichungen für Übergangswahrscheinlichkeiten, z.B. Mastergleichungen oder Fokker-Planck-Gleichungen. Natürlich wird man bei einer effektiv gestalteten MC-Simulation die einzelnen Konfigurationen nicht so aufwendig speichern, aber der generelle Zusammenhang zwischen den Mastergleichungen und MC-Simulation bleibt auf jeden Fall erhalten. Techniken und Algorithmen zur MC-Simulation findet man in entsprechenden Monographien [9].

Im Prinzip können bei den MC-Simulationen die molekularen Details beliebig genau berücksichtigt werden. Da bei den MC-Simulationen aber das Ziel besteht, mit einem Elementarschritt möglichst große Änderungen der Konfiguration zu erzeugen, ohne daß die Akzeptanzrate stark abnimmt, wird meist ein vergrößertes Modell benutzt, das nur wesentliche Eigenschaften der Elementarbausteine enthält. Typische Beispiele für die Anwendungen von MC-Simulationen sind z.B. die Behandlung der Diffusion von Partikeln auf regulären und verdünnten Gittern [107] und das 'Bond-Fluctuation' Modell zur Realisierung der Dynamik von polymeren Schmelzen und Netzwerken [89, 102]. Insbesondere das letzte Modell wurde mehrfach zur Untersuchung der Dynamik dichter (und damit glasartiger) Polymerschmelzen herangezogen und zwar sowohl auf einem Gitter [6], als auch in kontinuierlichen Räumen [92].

Es gibt aber auch Systeme, die gar keine klassischen mechanischen Bewegungsgleichungen besitzen (z.B. Isingmodelle) und deren Zeitevolution ausschließlich durch Mastergleichungen beschrieben wird. Zu dieser Gruppe zählen

auch mesoskopische Modelle unterkühlter Flüssigkeiten, wie z.B. das bereits oben erwähnte, spinunterstützte kinetische Isingmodell. Die numerische Analyse solcher Systeme erfolgt daher ausschließlich durch MC-Simulationen [14, 91, 100].

## 1.4 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit werden Aussagen zur Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten, stellvertretend für komplexe Systeme, vorgestellt. Im Mittelpunkt steht dabei die Analyse verschiedener, diffusionskontrollierter Phänomene. Auf der Grundlage von Modellen mit bisher unberücksichtigten Aspekten werden die Untersuchungen vorrangig mittels verschiedener *numerischer Simulationen*, aber auch mit *analytischen mean-field Berechnungen* durchgeführt.

Zur Analyse der **Diffusion im Phasenraum** (Kap.2) wird die Bewegung des Gesamtsystems einer unterkühlten Flüssigkeit mit Molekulardynamik (MD) -Simulationen untersucht. Herkömmliche MD-Verfahren zeigen einige Schwächen für dichte Systeme bei tiefen Temperaturen. Algorithmen mit Newtonscher Reibung verletzen die Impulsbilanz und sind ungeeignet zur Beschreibung von Prozessen auf molekularer Ebene. Mikrokanonische Verfahren schließen, im Gegensatz zur Realität, die Platzwechselprozesse in endlichen Systemen und unterhalb bestimmter Temperaturen aus. Andere Techniken, die auf der Reduzierung oder Erweiterung der Zahl der Freiheitsgrade basieren, verfälschen die Dynamik des Systems. Deshalb wird ein *MD-Verfahren mit molekularer Reibung*, aber ohne Verletzung der, auf atomarem Niveau wichtigen, Impulserhaltung entwickelt. Die molekulare Reibung und die zugehörigen stochastischen Kräfte sind mit den (i.a. quantenmechanischen) inneren Freiheitsgraden begründbar. Das neue MD-Verfahren wird zur Analyse der Phasenraumdynamik eines dichten Lennard -Jones Systems, als Modell einer realen, unterkühlten Flüssigkeit, benutzt. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Klärung des *Einfriervorganges bei Gläsern*. Dazu werden verschiedene Szenarien auf der Grundlage unterschiedlicher Verteilungen der Minima der potentiellen Energie im Phasenraum diskutiert und mit der Bewegung des Lennard -Jones Systems verglichen. Diese numerischen Resultate liefern wichtige Hinweise für einen *quasi-ergodischen* Einfriervorgang bei realen Gläsern.

Zur **dynamischen Heterogenität und Kooperativität** (Kap.3) wird der Begriff Regionen kooperativer Umlagerungen (nach Adam und Gibbs) präzisiert. Diese *erweiterte Formulierung* wird durch numerische Untersuchungen quantitativ unterstützt. Die hierfür erstellten Monte -Carlo (MC) -Algorithmen werden für ein spinunterstütztes kinetisches Ising Modell realisiert. Inspiriert wurden die Untersuchungen durch experimentelle Ergebnisse zur Diffusionsbewegung von einzelnen Tracern in Gläsern [10, 51], die eine erhebliche Heterogenität in der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten erkennbar machen.

Ziel der entsprechenden Simulationen war es, die *Größenverteilung von kooperativen Regionen* in Gläsern zu bestimmen.

Zur Beschreibung der Leitfähigkeits- und Diffusionsanomalien des **Mischalkaliefekts** (Kap.4) in kationenhaltigen Gläser wird ein *neues Modell* vorgeschlagen, welches die *kinetischen Wechselwirkungen* zwischen der Glasmatrix und den darin befindlichen Kationen berücksichtigt. Bekannte Modelle sind entweder nur in der Lage, einzelne Phänomene zu beschreiben oder gelten nur für spezielle Gläser oder sind nur als numerische Studien aussagekräftig. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen ein sehr allgemeines Modell entwickelt, das die analytische Behandlung, vorerst auf der Ebene einer mean-field Theorie, ermöglicht. Damit werden *quantitative Aussagen zu Diffusions- und Leitfähigkeitsphänomenen in kationenhaltigen Gläsern* gemacht und experimentellen Daten gegenübergestellt. Insbesondere zeigt das *kinetische Wechselwirkungsmodell* die experimentell nachgewiesene starke Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Kationenkonzentration und -komposition. Aber auch andere Erscheinungen, wie z.B. die Beschreibung der Leitfähigkeit nach einem Kationenaustausch unterhalb der Glastemperatur, können mit diesem Modell richtig beschrieben werden. Ein weiterer Prüfstein ist die Anwendung des Modells zur Berechnung der *Diffusionsfronten* beim feldunterstützten Kationenaustausch, da auch dieser Prozeß durch den Mischalkaliefekt kontrolliert wird. Zusätzlich wird ein dem kinetischen Wechselwirkungsmodell entsprechendes modifiziertes spinunterstütztes kinetisches Isingmodell mit Monte-Carlo Verfahren simuliert. Auch hierbei wird für dieses vereinfachte System ein ausgeprägter Mischalkaliefekt gefunden.

Letztendlich wird noch die **anomale Diffusion** untersucht (Kap.5), die einzelne Teilchen in niedrigdimensionalen, glasartigen Systemen zeigen können. Solche Partikel weisen eine typische Rückkopplung mit der Umgebung auf, die sich in einem vorzeichenbehafteten Gedächtnisterm äußert. Die durchgeführten Monte Carlo -Simulationen berücksichtigen genau diese *Rückkopplungen*. Ziel der Numerik ist es, die erwarteten Anomalien für verschiedene Gedächtnisterme unterhalb, bzw. für die kritische Dimension  $d_c = 2$  quantitativ nachzuweisen. Je nach Art des Gedächtnisses wird ein *superdiffusives oder subdiffusives* Verhalten der Partikel beobachtet. Insbesondere besteht auch die Möglichkeit der vollständigen *Lokalisierung* der Partikel unterhalb der kritischen Dimension.

Mit dieser Arbeit wird ein Beitrag zur Beurteilung der Dynamik komplexer Systeme erbracht, wobei als wesentlicher Aspekt die Diffusion als ein Resultat der inneren "Triebkräfte" der Dynamik betrachtet wird.

# 2. DIFFUSION IM PHASENRAUM

---

## 2.1 Problemstellung

Wie bereits in der Einleitung gezeigt wurde, versagt die Modenkopplungstheorie unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ . Eine Möglichkeit, den Temperaturbereich zwischen  $T_c$  und der Glastemperatur  $T_g$  zu erschließen<sup>1</sup>, besteht in der Analyse der Bewegung im Phasenraum. Man bildet dabei das  $N$ -Teilchenproblem in einem  $d$ -dimensionalen Raum (gewöhnlich ist  $d = 3$ ) auf die Bewegung eines einzigen „Superteilchens“ im  $Nd$ -dimensionalen Raum ab. Die  $N$  ( $N \gg 1$ ) gewöhnlichen Ortsvektoren  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  der einzelnen Partikel werden dabei zu einem Supervektor  $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  zusammengefaßt und das gesamte Wechselwirkungspotential  $U(\mathbf{R})$  kann als eine Hyperfläche (Energiewand) im  $Nd$ -dimensionalen Raum verstanden werden, in dem sich das „Superteilchen“ (oder einfach das System) bewegt. Obwohl diese Interpretation der Bewegungsgleichungen trivial ist, eröffnet sie eine ganz andere Sicht auf die Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit. So kann die Kenntnis von Verteilungsfunktionen für Energiebarrieren und Potentialminima im Phasenraum [4] oder deren Bestimmung aus thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften [99] dazu benutzt werden, das nicht-Arrheniusartige Verhalten der statischen Viskosität, der Diffusionskoeffizienten oder der Relaxationszeiten des  $\alpha$ -Prozesses zu bestimmen [99] oder wenigstens zu erklären [4].

Entscheidend ist dabei die räumliche und energetische Verteilung der einzelnen Potentialminima im Phasenraum, da in der Umgebung dieser lokalen Extrema die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Systems relativ groß ist. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen ( $T < T_c$ ) stellt man sich die Bewegung des Systems so vor, daß sich das Teilchen zunächst eine gewisse Zeit in der Umgebung eines Minimums aufhält und hier oszillationsähnliche Bewegungen um diesen Punkt ausführt<sup>2</sup>. Nach einer gewissen Wartezeit verläßt das System jedoch das Einzugsgebiet dieses Minimums und bewegt sich über eine Barriere in das Einzugsgebiet eines im  $Nd$ -dimensionalen Raum benachbarten Minimums, wo es wiederum eine gewisse Zeit verharrt. Die Pseudotrajektorie, die die einzelnen Minima der nacheinander okkupierten Bereiche verbindet, kann als eine Folge von Sprüngen auf einem mehr oder weniger stochastischen Git-

---

<sup>1</sup>Bei noch tieferen Temperaturen wird die Dynamik des Glases entweder so langsam, daß das experimentelle Zeitfenster nicht mehr ausreicht, um ein repräsentatives Ensemble von Gleichgewichtszuständen zu durchlaufen (d.h. es gibt an sich keine sinnvolle Gleichgewichtsstatistik mehr), oder das System realisiert einen Übergang in eine nichtergodische Phase, etwa bei der Vogeltemperatur  $T_0$ .

<sup>2</sup>Im realen Raum bedeutet das, alle Partikel oszillieren für eine gewisse Zeit um ihre aktuellen Ruhelagen, die sie bei einer momentanen Abkühlung  $T \rightarrow 0$  einnehmen würden.

ter interpretiert werden, dessen Gitterpunkte die erreichbaren Minima bilden. Diese Pseudotrajektorie ist nur eine Hilfskonstruktion, die nicht mit der realen (im mathematischen Sinne glatten) Trajektorie des Systems im Phasenraum verwechselt werden darf. Die Charakterisierung der Pseudotrajektorie erlaubt wesentliche Aussagen über die Dynamik des Systems.

Ausgangspunkt sei eine unterkühlte Flüssigkeit im ergodischen Zustand, die kontinuierlich abgekühlt wird. Mit sinkender Temperatur erfolgt eine Ausdünnung des durch die erreichbaren Minima gebildeten stochastischen Gitters. Einerseits sinkt die zur Verfügung stehende Energie des Systems unter das energetische Niveau einiger Minima und diese können somit nicht mehr erreicht werden. Andererseits können aus demselben energetischen Grund auch einzelne Barrieren zwischen benachbarten Minima nicht mehr überwunden werden. Im Prinzip gibt es drei denkbare Szenarien für diese Ausdünnung:

1. Die Minima sind im Phasenraum sowohl räumlich, als auch energetisch statistisch<sup>3</sup> relativ gleichmäßig verteilt. In diesem Fall erfolgt die Ausdünnung derart, daß die noch erreichbaren Minima immer einen zusammenhängenden unendlichen Cluster<sup>4</sup> bilden. Das System ist also für jede Temperatur ergodisch. Die Sprünge zwischen den Minima werden aber im Mittel länger und seltener.
2. Die erreichbaren Minima sind so im Phasenraum verteilt, daß sie mehrere unendliche Cluster bilden, innerhalb derer die räumlichen Abstände und Energiebarrieren zwischen benachbarten Minima nur gering sind. Diese Cluster durchdringen sich gegenseitig wie unendliche Netzwerke. Sie sind aber untereinander durch größere Abstände und relativ hohe Barrieren getrennt<sup>5</sup>. Durch Senken der Temperatur werden immer mehr der hohen Barrieren zwischen den Clustern unüberwindbar (Ausdünnung). Der Anteil langer Sprünge über hohe Barrieren wird also mit sinkender Temperatur immer mehr abnehmen, während der Anteil kurzer Sprünge (innerhalb der Cluster) erhalten bleibt. Bei einer bestimmten Temperatur zerfällt das Gitter der erreichbaren Minima in getrennte Cluster und die Bewegung des Systems wird nichtergodisch. Das System wird ab dieser Temperatur auf einem Cluster fixiert, ist aber in der Lage sich den Phasenraum zu erschließen (quasi-ergodisch), da alle unendlichen Cluster den gesamten Raum durchdringen. In der Arbeit soll dieses Szenario als Einfriervorgang erster Art bezeichnet werden.

---

<sup>3</sup>Natürlich sind die Minima im Phasenraum durch  $U(\mathbf{R})$  wohldefiniert verteilt. Es kommt aber darauf an, daß diese deterministische Verteilung auf einer hinreichend großen Skala nicht mehr erkennbar ist und damit zufällig erscheint.

<sup>4</sup>Man beachte, daß auf einem unendlich dimensionalen Gitter (dieses entspricht dem thermodynamischen Limes  $N \rightarrow \infty$ ) bereits die statistische Besetzung einer beliebig kleinen Anteil der Gitterpunkte zu einem unendlichen Cluster führt.

<sup>5</sup>Tatsächlich existieren z.B. bei der Percolation bereits auf einem niedrigdimensionalen Gitter mehrere unendliche Cluster, erst recht natürlich in einem extrem hochdimensionalen Raum wie dem Phasenraum.

3. Die Minima sind in diesem Fall ähnlich wie im zweiten verteilt, aber die Cluster sind von endlicher räumlicher Ausdehnung. Mit sinkender Temperatur wird auch hier der Anteil langer Sprünge über hohe Barrieren immer mehr abnehmen. Bei genügender Ausdünnung des Gitters wird aber das System in einem der endlichen Cluster lokalisiert und ist nicht in der Lage den gesamten Phasenraum zu erschließen, d.h. die Ergodizität geht vollständig verloren (Einfriervorgang 2.Art).

Im folgenden soll versucht werden zu entscheiden, welches der hier kurz diskutierten Szenarien die Bewegung im Phasenraum realistisch beschreibt. Dazu werden zuerst geeignete Bewegungsgleichungen entwickelt, die eine Berücksichtigung innerer Freiheitsgrade von Molekülen oder Atomen im Rahmen des Konzeptes der molekularen Reibung ermöglichen und dadurch die Einführung eines thermodynamischen Bades in Molekulardynamik (MD) – Simulationen auf der molekularen Ebene erlauben. Anschließend wird dann die numerische Lösung dieser Bewegungsgleichungen für ein Lennard – Jones – System im Rahmen von MD – Simulationen realisiert, ausgewertet und mit bekannten Ergebnissen verglichen.

## 2.2 Molekulare Reibung

### 2.2.1 Wechselwirkung zwischen Partikeln und Photonen

#### Vorbemerkungen

Brownsche Partikel stehen in Kontakt mit einem "Bad" vieler kleiner Teilchen, die ständig über mechanische Stöße Einfluß auf die aktuelle Bewegung des i.a. viel schwereren Brownschen Partikels nehmen. Diese Bewegung kann durch eine Langevin-Differentialgleichung beschrieben werden, die neben den kanonischen Anteilen eine Reibungskraft  $\mathbf{F}_R = \gamma_R \mathbf{v}$  und eine stochastische Kraft enthält. Die beiden zusätzlichen Beiträge erfassen die thermische Wechselwirkung des Brownschen Teilchens mit seiner Umgebung auf einer mesoskopischen Skala, auf der eine genaue Kenntnis der mechanischen Freiheitsgrade des Bades nicht notwendig vorausgesetzt ist.

Auf molekularer Ebene wird die Bewegung aller Moleküle durch die exakten Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben<sup>6</sup>, d.h. hier ist eine genaue Information über alle mechanischen Freiheitsgrade des Systems als Anfangsbedingung notwendig, zu allen späteren Zeitpunkten wird diese Information

---

<sup>6</sup>Quantenmechanische Effekte werden im folgenden wegen der im allgemeinen noch relativ hohen Temperatur einer unterkühlten Flüssigkeit als klein vorausgesetzt und ausschließlich auf den Austausch von Photonen reduziert bzw. durch effektive mechanische Größen (z.B. Lennard-Jones-Potentiale) beschrieben.

durch die Bewegungsgleichung generiert. Stochastische Kräfte und dazu korrespondierende Reibungsterme, die aus der Unkenntnis der genauen Koordinaten und Orientierungen von Partikel resultieren, existieren auf dieser Skala nicht mehr. Erst bei Berücksichtigung der immer vorhandenen thermischen Photonen als externes Bad sollte wieder eine Langevin-Gleichung für die Bewegung der molekularen oder atomaren Partikel erwartet werden.

Die Dichte der thermischen Photonen [75] ist durch  $\rho = 0.224 (k_B T / \hbar c)^3$  gegeben. Pro Zeitintervall  $\Delta t$  treffen etwa  $N = \rho c A \Delta t$  Photonen auf eine Fläche der Größe  $A$ . Bei einem Durchmesser in der Größenordnung  $1 \text{ \AA}$  pro Atom bzw. Molekül und einer Temperatur von etwa  $1000 \text{ K}$  kommen damit etwa  $10^4 \dots 10^5$  Photonen je Sekunde mit einem Partikel in Kontakt. Dagegen realisiert ein Partikel bei der gleichen Temperatur und einer ungefähren Dichte von ca.  $0.1$  Partikel je  $1 \text{ \AA}^3$  zwischen  $10^{10} \dots 10^{12}$  Stöße je Sekunde mit anderen Partikeln. Photonen können also nur dann ein relevantes thermisches Bad bilden, wenn jeder Stoß mit einem Partikel zu einer wesentlichen Änderung von Energie und Impuls dieses Teilchens führt.

### Stöße von Partikeln und Photonen

Es soll im folgenden nur der Fall betrachtet werden, daß zwischen Photonenfeld und Partikeln ein thermisches Gleichgewicht existiert. Dann ist die mittlere Energie eines Photons durch  $\hbar\omega \sim k_B T$  und die mittlere kinetische Energie eines Partikel durch  $E_{kin} \sim k_B T$  gegeben. Andererseits gilt für jeden Stoß zwischen einem Partikel und einem Photon die Impulserhaltung

$$\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}' + \hbar\mathbf{k}'$$

$\mathbf{p}$  und  $\hbar\mathbf{k}$  sind Partikel- und Photonenimpuls vor dem Stoß,  $\mathbf{p}'$  und  $\hbar\mathbf{k}'$  die entsprechenden Größen nach dem Stoß. Die mittlere Änderung des Partikelimpulses  $\Delta p = |\mathbf{p} - \mathbf{p}'|$  ist gegeben durch:

$$\Delta p = \hbar |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = \hbar |\Delta\mathbf{k}|$$

Die Änderung der Energie eines Photons bei einem Stoß ist im günstigsten Fall von der Größenordnung der mittleren Energie dieses Photons. Damit ist dann  $|\Delta\mathbf{k}| \simeq \Delta\omega/c \simeq k_B T / (\hbar c)$ , d.h. die relative Impulsänderung des Partikels bei einem Stoß mit einem Photon kann abgeschätzt werden als:

$$\frac{\Delta p}{p} \simeq \frac{\hbar |\Delta\mathbf{k}|}{\sqrt{2mE_{kin}}} \simeq \frac{k_B T}{c\sqrt{mk_B T}} = \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}$$

Mit einer typischen Partikelmasse in der Größenordnung von  $10^{-24} \dots 10^{-26} \text{ kg}$  erhält man für das Verhältnis  $\Delta p/p \simeq 10^{-5} \dots 10^{-7}$  bei einer Temperatur von  $T \sim 10^3 \text{ K}$ , d.h. ein Stoß zwischen Partikel und Photon verändert den Impuls

des Partikels nur unwesentlich. Damit bleibt auch die relative Änderung der kinetischen Energie des Partikels sehr gering:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{|p^2 - p'^2|}{p^2} \cong \frac{|\mathbf{p} + \mathbf{p}'| |\mathbf{p} - \mathbf{p}'|}{p^2} \cong \frac{\Delta p}{p} = 10^{-5} \dots 10^{-7}$$

### Absorption bzw. Emission von Photonen

Ein Elementarteilchen, z.B. ein Elektron, kann ein einzelnes Photon weder absorbieren noch emittieren ohne die Impuls- oder Energiebilanz zu verletzen [45]. Dagegen kann ein Partikel mit inneren Freiheitsgraden, z.B. ein Atom, durchaus ein Photon absorbieren bzw. spontan aussenden. Allerdings führt auch dieser Mechanismus nicht zu einer nennenswerten Änderung der kinetischen Energie der Partikel (siehe Anhang 1). So findet man z.B. für Wasserstoffatome ( $m = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{kg}$ ) bei einer Temperatur  $T \simeq 300 \text{K}$  für die Änderung der kinetischen Energie bei der Adsorption bzw. Emission eines thermischen Photons die Abschätzung  $|\Delta E_{\text{kin}}|/k_B T \approx 10^{-5}$ , d.h. die Adsorption oder Emission eines Photons führt nahezu ausschließlich zu einer Änderung der inneren Energie der Partikel, die kinetische Energie bleibt dagegen nahezu unverändert.

## 2.2.2 Wechselwirkung von Partikeln

### Vorbemerkungen zur Dissipation

Stöße zwischen elementaren Partikeln (Elektronen, Protonen...) erfolgen im allgemeinen elastisch. Inelastische Stöße werden nur bei höheren Energien relevant, wobei ein Teil der ursprünglich kinetischen Energie der Partikel in Form von Photonen emittiert wird. Die für diese Art von Energiedissipation notwendige kinetische Energie der stoßenden Partikel ist aber beträchtlich höher als die typische thermische Energie der in Flüssigkeiten auftretenden Partikel. Haben die wechselwirkenden Partikel jedoch innere Freiheitsgrade, so wie das von Atomen und vor allem von Molekülen<sup>7</sup> erwartet wird, dann kommt ein anderes Szenario der Dissipation zur Geltung, das wesentlich auf der Einbeziehung dieser inneren Freiheitsgrade beruht: Moleküle können beim Stoßprozeß einen Teil ihrer kinetischen Energie auf diese Freiheitsgrade übertragen oder von diesen Freiheitsgraden Energie übernehmen. Andererseits wurde bereits gezeigt, (siehe Kapitel 2.2.1) daß die inneren Freiheitsgrade Energie in das Photonenfeld emittieren oder vom thermischen Photonenfeld

---

<sup>7</sup>Die Anregung der Elektronenniveaus der Atome ist nur durch relativ seltene Photonen im hochenergetischen Bereich des thermischen Spektrums möglich. Dagegen ist die Mehrzahl der Schwingungs- und Rotationszustände der Moleküle durch ein breites Spektrum thermischer Photonen anregbar.

aufnehmen und damit akkumulieren können, ohne daß der Impuls der zugehörenden Partikel merkbar verändert wird. Falls dieser Mechanismus relevant ist, dann bilden die Photonen ein thermisches Bad, das über die inneren Freiheitsgrade der Partikel mit deren äußeren (oder mechanischen) Freiheitsgraden (definiert durch die Positionen und Impulse der Partikelschwerpunkte) in Wechselwirkung steht.

Die inneren Freiheitsgrade werden in den meisten Fällen erst durch quantenmechanische Zustände richtig beschrieben, während die äußeren Freiheitsgrade bereits durch die klassische Mechanik hinreichend genau erfaßt werden. Somit wird bei ausgeschalteter Wechselwirkung zwischen inneren und äußeren Freiheitsgraden die Dynamik der letzteren durch zeitumkehrinvariante Newtonsche (oder Hamiltonsche) Bewegungsgleichungen definiert. Die Hamiltonfunktion selbst ist durch die kinetische Energie und dem Wechselwirkungspotential zwischen den Partikeln gegeben. Dieses Potential wird in dieser Arbeit durch die Superposition radialsymmetrischer Zweiteilchenpotentiale bestimmt, eine Verallgemeinerung auf Mehrteilchenpotentiale und Orientierungsabhängigkeiten ist aber immer möglich.

### Energiedissipation beim Stoß zweier Teilchen

Hier soll zunächst die Frage geklärt werden, wie die kinetische Energie von Partikeln oder die im effektiven Wechselwirkungspotential der Partikel gespeicherte potentielle Energie auf mögliche innere Freiheitsgrade übertragen werden kann. Dazu wird zunächst nur der Fluß dieser äußeren (oder mechanischen) Energie auf innere Freiheitsgrade erlaubt. Der umgekehrte Transfer sei dagegen vorerst ausgeschlossen. Außerdem sollen zunächst nur zwei Partikel betrachtet werden. Die Dissipation der mechanischen Energie dieser zwei Teilchen kann allgemein durch

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d(E_{\text{kin}} + V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))}{dt} = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist  $E_{\text{kin}}$  die aktuelle kinetische Energie der beiden Partikel,  $V(r)$  ist das radialsymmetrische Wechselwirkungspotential,  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$  bzw.  $\mathbf{v}_1$  und  $\mathbf{v}_2$  sind die aktuellen Positionen und Geschwindigkeiten.  $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$  ist eine noch unbestimmte Funktion, von der nur gefordert werden muß, daß sie negativ semidefinit ist. Die allgemeine Funktion  $\Phi$  soll im folgenden spezifiziert werden. Dazu betrachtet man zuerst den Fall, daß jegliche Dissipation fehlt, also

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE_{\text{kin}}}{dt} + \frac{dV}{dt} = 0$$

Hier kompensieren sich gerade die zeitlichen Änderungen von kinetischer und potentieller Energie, d.h. es erfolgt ein ständiger Austausch zwischen den beiden Energieformen, der schematisch durch die Bilanz

$$\boxed{E_{\text{kin}}} \rightleftharpoons \boxed{V} \quad (2.2)$$

dargestellt werden kann. Jeder Verlust an  $E_{\text{kin}}$  führt zu einer Änderung der potentiellen Energie  $V$  und umgekehrt. Wie kann in dieses Schema sinnvoll eine Dissipation eingebaut werden? Drei Möglichkeiten sind denkbar:

1. *Spontane Abgabe von kinetischer Energie*, d.h.  $\Phi = \Phi(E_{\text{kin}})$ : Dieser Fall ist ausgeschlossen, da die Teilchen in hinreichender Entfernung voneinander nicht mehr wechselwirken und sich somit wie freie Teilchen verhalten. Eine spontane Änderung der kinetischen Energie ist für ein freies Teilchen nicht möglich, außer das Teilchen steht in Kontakt zu einem thermodynamischen Bad. Auf der hier betrachteten molekularen Ebene kommen aber als Träger dieses Bades nur noch die thermischen Photonen in Betracht. Es wurde bereits gezeigt, daß ein „Bad“ thermischer Photonen die kinetische Energie der Partikel praktisch kaum ändert, d.h. erst beim Fehlen jeglicher anderer Möglichkeiten der Energiedissipation über große Zeitskalen zum Tragen kommt. Dieser sehr kleine Effekt wird in den nachfolgenden Betrachtungen immer vernachlässigt. Es sollte an dieser Stelle bemerkt werden, daß die gewöhnliche Reibungskraft  $\mathbf{F}_R = \gamma_R \mathbf{v}$  (mit dem Reibungskoeffizienten  $\gamma_R$ ) gerade auf eine Darstellung  $\Phi \sim E_{\text{kin}}$  führt. Diese übliche Brownsche Reibung entspricht einer Wechselwirkung mit einem, als überall vorhanden angenommenen, thermodynamischen Bad. Die, für mesoskopische Skalen sinnvolle Brownsche Reibung (etwa von einem massiven Partikel in einem Bad vieler kleiner Teilchen), verliert auf der mikroskopischen Ebene aber ihren Sinn und kann hier nicht zur Beschreibung von Dissipationsprozessen benutzt werden.
2. *Spontane Abgabe von potentieller Energie*, d.h.  $\Phi = \Phi(V)$ : Dieser Effekt ist auf der Basis quantenmechanischer Prozesse durchaus möglich, aber dann muß er auch für Partikel auftreten, die in einem festen Abstand fixiert sind. Eine signifikante Veränderung des Wechselwirkungspotentials bei festgehaltenem Partikelabstand zugunsten der im thermischen Bereich wichtigen Rotations- und Schwingungszustände wird aber nicht beobachtet. Die Kopplung zwischen thermodynamisch relevanten inneren Freiheitsgraden und dem äußeren Wechselwirkungspotential kann somit als hinreichend schwach angesehen werden, d.h. eine spontane Abgabe von potentieller Energie an innere Freiheitsgrade ist weitgehend ausgeschlossen.
3. *Dissipation bei der Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie und umgekehrt*: Hier erfolgt die Dissipation durch Abgabe eines Teils der Energie an andere Freiheitsgrade während der Umwandlungsprozedur (2.2). Diese Dissipation hängt nicht von der aktuellen Stärke des Wechselwirkungspotentials  $V$  oder der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  ab, sondern nur von dem Energieanteil, der gerade in dem Zeitintervall  $dt$  zwischen  $V$  und  $E_{\text{kin}}$  übertragen wird. Damit kann die zeitliche Änderung

$dV/dt$  als Kontrollparameter angenommen werden und man kommt zu der folgenden Darstellung

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right) \quad (2.3)$$

mit der generellen Potenzreihenentwicklung

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} h_n \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)^n \quad (2.4)$$

### Dissipation im Schwerpunktsystem

Die formalen Darstellungen (2.3) und (2.4) sollen jetzt näher bestimmt werden. Die rechte Seite von (2.3) wird nur vom Potential und daher nur vom Relativabstand der Partikel bestimmt. Daraus folgt, daß die Schwerpunktbewegung des Zweipartikelsystems keinen Beitrag zur Dissipation liefern kann, d.h. die Energie des Schwerpunktes ist eine Erhaltungsgröße. Nur die Änderung des Potentials und damit des Relativabstandes erzeugt eine Energiedissipation. Die molekulare Reibung zeichnet also kein absolutes Bezugssystem aus<sup>8</sup>, d.h. sie ist im Gegensatz zur gewöhnlichen Reibung *Galilei-invariant*. Aufgrund dieser Galilei-Invarianz genügt es die Energie im Schwerpunktsystem zu formulieren:

$$E_{\text{sp}} = \frac{\mu}{2} \mathbf{v}^2 + V(\mathbf{r})$$

Dabei ist  $E_{\text{sp}}$  die Energie im Schwerpunktsystem,  $\mu$  die reduzierte Masse,  $\mathbf{v}$  die Relativgeschwindigkeit und  $\mathbf{r}$  der Relativabstand der beiden Partikel. Weiter gilt die Beziehung  $dV/dt = (\partial V/\partial \mathbf{r}) \mathbf{v}$ , d.h. man erhält mit (2.4)

$$\frac{dE_{\text{sp}}}{dt} = \mu \mathbf{v} \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} = h_0 + h_1 \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v} + h_2 \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v} \right]^2 + \dots \quad (2.5)$$

Setzt man in (2.5)  $\mathbf{v} = 0$ , dann folgt notwendig  $h_0 = 0$ . Die verbleibende Gleichung muß für beliebige  $\mathbf{v}$  und  $\mathbf{r}$  gelten und führt somit auf die Bewegungsgleichung

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = h_1 \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + h_2 \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \right) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + \dots \quad (2.6)$$

Substituiert man hier die Trägheitskraft  $\mu d\mathbf{v}/dt$  durch eine äußere Kraft  $\mathbf{F}_A$ , so daß das System stationär bleibt, dann muß entsprechend den Gesetzen der klassischen Statik,  $\mathbf{F}_A = -\partial V/\partial \mathbf{r}$  gelten:

$$-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = h_1 \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + h_2 \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \right) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + \dots \quad (2.7)$$

<sup>8</sup>Im Gegensatz dazu zeichnet die gewöhnliche Reibung  $\mathbf{F}_R = \gamma_R \mathbf{v}$  den Raum als absolut aus, in dem das "thermische Bad" ruht. Die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  muss hier als die Relativgeschwindigkeit der Bewegung der Partikel gegenüber dem "Bad" verstanden werden.

Setzt man in (2.7) wiederum  $\mathbf{v} = 0$  (stationärer Fall), dann folgt sofort  $h_1 = 0$ , und es bleibt statt (2.6):

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = h_2 \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \right) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + \dots$$

Schließlich sollen nur kleine Geschwindigkeiten betrachtet werden, d.h. Terme zweiter und höherer Ordnung in  $\mathbf{v}$  werden vernachlässigt. Damit bleibt die endgültige Bewegungsgleichung

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} - h_2 \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \right) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = 0 \quad (2.8)$$

Um das Vorzeichen von  $h_2$  zu bestimmen, betrachtet man noch einmal die Gleichungen (2.3) und (2.4) im Schwerpunktsystem. Da Terme höherer Ordnung nicht berücksichtigt werden und  $h_0 = h_1 = 0$  gilt, bleibt nur

$$\frac{dE_{\text{sp}}}{dt} = h_2 \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)^2$$

Wie bereits oben erwähnt, bedeutet Dissipation von Energie eine negativ semi-definite zeitliche Änderung der Energie  $dE_{\text{sp}}/dt \leq 0$ , d.h.  $h_2$  ist eine negative Größe und wird entsprechend  $h_2 = -\gamma_M$  gewählt. Der hier eingeführte molekulare Reibungskoeffizient  $\gamma_M$  ist also immer positiv.

### Einführung einer stochastischen Kraft

Bisher wurde nur die Übertragung von Energie aus den mechanischen Freiheitsgraden eines Zweiteilchensystems auf die inneren Freiheitsgrade der Partikel untersucht. Es existiert aber auch der umgekehrte Effekt: Energie wird von den inneren Freiheitsgraden auf die äußeren Freiheitsgrade übertragen. Dieser Energietransfer ist quantenmechanisch verursacht und erscheint daher auf dem Niveau der klassischen Mechanik zufällig. Damit ist es sinnvoll, diesen Prozeß durch eine zusätzliche stochastische Kraft  $\tilde{\varphi}(t)$  zu modellieren, d.h. die vollständige Bewegungsgleichung des Zweipartikelsystems mit molekularer Reibung lautet in Schwerpunktkoordinaten

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \mathbf{F} + \gamma_M \overset{\circ}{M} \mathbf{v} = \tilde{\varphi}(t) \quad (2.9)$$

Dabei ist:  $\mathbf{F} = -\partial V/\partial \mathbf{r}$  die Wechselwirkungskraft zwischen den Partikeln und  $\overset{\circ}{M}$  ist das dyadische Produkt  $\overset{\circ}{M} = \mathbf{F} \circ \mathbf{F}$ . Diese Bewegungsgleichung kann im Ito-Kalkül als stochastische Differentialgleichung [35] geschrieben werden. Da die Energiedissipation nur den Freiheitsgrad des Relativabstandes betrifft, kann  $\tilde{\varphi}(t)$  als Funktion eines skalaren Rauschens geschrieben werden, d.h. man wählt den Ansatz:

$$\tilde{\varphi}(t)dt = \chi(t)dW(t) \quad (2.10)$$

Dabei ist  $\boldsymbol{\chi}(t)$  ein noch zu bestimmender Vektor, der aber in Richtung des Relativabstandes zeigen muß.  $dW(t)$  ist ein stochastisches Differential mit verschwindendem Mittelwert ( $\langle dW(t) \rangle = 0$ ) und den Eigenschaften [35]

$$\langle dW(t)dW(t) \rangle = dt \quad \text{und} \quad \langle dW(t)dW(t') \rangle = 0 \quad \text{für} \quad t \neq t' \quad (2.11)$$

Die Bewegungsgleichung (2.9) nimmt damit die Form

$$\mu [\mathbf{v}(t+dt) - \mathbf{v}(t)] - \mathbf{F}dt + \gamma_M \overset{\circ}{M} \mathbf{v}(t)dt = \boldsymbol{\chi}(t)dW(t) \quad (2.12)$$

an. Man multipliziert jetzt (2.12) mit dem stochastischen Differential  $dW(t)$  und beachtet, daß  $\mathbf{v}(t)$  und  $\mathbf{F}(t)$  zur Zeit  $t$  nur von stochastischen Beiträgen  $dW(t')$  der Vergangenheit ( $t' < t$ ) bestimmt sind. Dann gilt wegen der Eigenschaften (2.11) sofort  $\langle \mathbf{v}(t)dW(t) \rangle = 0$  und  $\langle \mathbf{F}(t)dW(t) \rangle = 0$ , d.h. man erhält

$$\mu \langle \mathbf{v}(t+dt)dW(t) \rangle = \boldsymbol{\chi} \langle dW(t)dW(t) \rangle = \boldsymbol{\chi}(t)dt \quad (2.13)$$

Multipliziert man dagegen (2.12) mit dem Faktor:  $\frac{1}{2}(\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t))$  dann bekommt man zunächst die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{2} [\mathbf{v}^2(t+dt) - \mathbf{v}^2(t)] - \mathbf{F} [\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t)] \frac{dt}{2} \\ + \gamma_M \overset{\circ}{M} \mathbf{v}(t)dt \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t)] \\ = \frac{1}{2} [\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t)] \boldsymbol{\chi}dW(t) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Der erste Term entspricht der Änderung der kinetischen Energie des Zweiteilchensystems im Schwerpunktsystem

$$\frac{\mu}{2} [\mathbf{v}^2(t+dt) - \mathbf{v}^2(t)] = E_{\text{kin,sp}}(t+dt) - E_{\text{kin,sp}}(t) = \frac{dE_{\text{kin,sp}}}{dt}dt \quad (2.15)$$

Der zweite Term liefert bei Berücksichtigung von Gliedern bis zur 1.Ordnung in  $dt$  die zeitliche Änderung der potentiellen Energie des Zweiteilchensystems

$$\mathbf{F} [\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t)] \frac{dt}{2} = \mathbf{F}\mathbf{v}dt = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt}dt = -\frac{dV}{dt}dt \quad (2.16)$$

Analog liefert der dritte Term bis zur 1.Ordnung in  $dt$

$$\sum_{\alpha,\beta} \gamma_M M_{\alpha\beta} v_\beta \frac{1}{2} [v_\alpha(t+dt) + v_\alpha(t)] dt = \sum_{\alpha,\beta} \gamma_M M_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta dt \quad (2.17)$$

Mit (2.15)–(2.17) kann (2.14) auch als

$$\left( \frac{dE_{\text{sp}}}{dt} + \sum_{\alpha,\beta} \gamma_M M_{\alpha\beta} v_\alpha v_\beta \right) dt = \frac{1}{2} \boldsymbol{\chi}dW(t) [\mathbf{v}(t+dt) + \mathbf{v}(t)]$$

geschrieben werden. Dabei ist  $E_{\text{sp}} = E_{\text{kin,sp}} + V$  die gesamte mechanische Energie im Schwerpunktsystem. Bildet man unter Berücksichtigung von (2.13) den Mittelwert und beachtet, daß im thermischen Gleichgewicht  $\langle E_{\text{sp}} \rangle = \text{const.}$  gelten muß, dann folgt:

$$\sum_{\alpha,\beta} \gamma_M M_{\alpha\beta} \langle v_\alpha v_\beta \rangle dt = \frac{1}{2} \boldsymbol{\chi} \langle \mathbf{v}(t+dt) dW \rangle \quad (2.18)$$

Die hier auftretenden Geschwindigkeitskorrelationen sind im Gleichgewicht für jedes beliebige mechanische System, dessen Hamiltonfunktion als Summe von kinetischer und potentieller Energie darstellbar ist, immer durch

$$\langle v_\alpha v_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{\mu} k_B T$$

gegeben [75]. Setzt man diese Relation in (2.18) ein und beachtet außerdem (2.13), dann erhält man

$$\sum_{\alpha,\beta} \gamma_M \mu M_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{\mu} k_B T dt = \frac{1}{2} \boldsymbol{\chi} \mu \langle \mathbf{v}(t+dt) dW \rangle = \frac{1}{2} \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{\chi} dt$$

und damit die wichtige Beziehung

$$2 \sum_{\alpha} \gamma_M k_B T M_{\alpha\alpha} = \boldsymbol{\chi} \boldsymbol{\chi}$$

Diese Relation ist für  $\boldsymbol{\chi} = \sqrt{2\gamma_M k_B T} \mathbf{F}$  identisch erfüllt. Damit nimmt unter Beachtung von (2.10) die stochastische Bewegungsgleichung (2.9) die einfache Gestalt

$$\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} + \gamma_M \left( \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{v} \right) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} \varphi(t) \quad (2.19)$$

an. Die stochastische Funktion  $\varphi(t)$  ist jetzt ein thermisches weißes Rauschen und erfüllt die Bedingungen

$$\langle \varphi(t) \rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle \varphi(t) \varphi(t') \rangle = 2\gamma_M k_B T \delta(t - t')$$

## Übergang zum N-Partikelsystem

Die Bewegungsgleichungen waren bisher im Schwerpunktsystem formuliert. Geht man wieder zum Laborsystem zurück, in dem die Partikel durch die Koordinaten  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{v}_i$  bestimmt sind, dann genügen die Partikel 1 und 2 den Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d\mathbf{v}_1}{dt} + \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} + \gamma_M \left[ \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \right] \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \varphi_{12}$$

und

$$m \frac{d\mathbf{v}_2}{dt} + \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} + \gamma_M \left[ \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \right] \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} = \frac{\partial V_{12}}{\partial \mathbf{r}_2} \varphi_{21}$$

Dabei gilt  $V_{12} = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  und  $\varphi$  ist durch  $\varphi_{12} = \varphi_{21}$  gegenüber (2.19) ersetzt worden. Die Verallgemeinerung auf ein Vielteilchensystem mit  $N$  Partikeln liefert sofort

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} + \gamma_M \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \right] \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{j=1}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \varphi_{ij} \quad (2.20)$$

Es ist zu beachten, dass jetzt jedem Partikelpaar eine stochastische Kraft zugeordnet ist. Dabei gilt die Symmetrierelation  $\varphi_{ij} = \varphi_{ji}$ . Diese Bewegungsgleichung entspricht der erwarteten Situation für die molekulare Reibung. Die Wechselwirkung mit den inneren Freiheitsgraden ändert nur die aktuelle mechanische Energie des Systems, der Gesamtimpuls bleibt erhalten. Diese Impulserhaltung ist eine Konsequenz aus der Galilei-Invarianz der Bewegungsgleichungen. Für die stochastischen Kräfte gelten die verallgemeinerten Relationen

$$\langle \varphi_{ij}(t) \varphi_{mn}(t') \rangle = 2\gamma_M k_B T (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}) \delta(t - t') \quad (2.21)$$

## 2.3 Numerische Simulationen

### 2.3.1 Modellsysteme

Die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen (2.20) unter Beachtung der Korrelationsfunktion (2.21) wird durch eine gewöhnliche Molekulardynamik-Simulation realisiert. Grundlage ist ein Runge-Kutta-Algorithmus zur numerischen Integration der Gleichungen (2.20). Die Positionen der Partikel sind dabei auf ein Volumen der Größe  $L^3$  beschränkt, das durch zyklische Randbedingungen abgeschlossen wird.

Als Ausgangskonfiguration werden zufällig im Volumen verteilte Teilchenpositionen genutzt. Die Wechselwirkung zwischen den  $N$  Teilchen wird durch ein radialsymmetrisches Lennard-Jones Potential definiert:

$$V_{ij} = u_0 \left[ \frac{1}{12} \left( \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^{-12} - \frac{1}{6} \left( \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^{-6} \right] \quad (2.22)$$

wobei  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  der Relativabstand zwischen den Partikeln und  $\sigma_{ij}$  der effektive Stoßparameter der Partikel  $i$  und  $j$  ist. Jedes Teilchen  $i$  hat den effektiven Radius  $\sigma_i$ , der Stoßparameter ist dann definiert durch:

$$\sigma_{ij} = \sigma_i + \sigma_j \quad (2.23)$$

Bei konstantem Radius für alle Partikel besteht die Gefahr einer Kristallisation. Um diesen Effekt zu vermeiden, wird der Radius jedes einzelnen Teilchens zufällig aus einem Wertebereich  $\sigma_i \in [0.35\dots 0.49]$  festgelegt<sup>9</sup>.  $u_0$  dient als Energieskala und wird mit  $u_0 = 0.2$  festgelegt. Ein solches System unterschiedlicher Partikel mit radialsymmetrischer Wechselwirkung ist natürlich idealisiert, trotzdem sollten wesentliche Eigenschaften der Dynamik realer unterkühlter Flüssigkeiten richtig wiedergegeben werden. Jedes Teilchen hat ein Volumen  $v_i = (4\pi/3) \sigma_i^3$ , der Volumenanteil aller Partikel ist demnach  $\Phi = \sum_i v_i/V$ . Die hier behandelten Systeme (Teilchenzahl  $N = 304$ ) haben alle den Wert  $\Phi = 0.817$ .

Die aus dem Potential (2.22) folgende Wechselwirkungskraft wird an ihrer Nullstelle abgeschnitten. Somit entsteht zwar ein System rein repulsiv wechselwirkender Teilchen, aber dafür gibt es keine numerischen Instabilitäten durch eine sprunghaft einsetzende Kraft. Prinzipiell wäre auch eine andere Technik denkbar, die als 'shifted forces' Methode [85, 90] bekannt ist. Dabei wird eine radialsymmetrische Kraft konstanten Betrages von der aus (2.22) folgenden Kraft abgezogen. Abgeschnitten wird wieder an der Nullstelle der Kraft, die aber jetzt gegenüber der ursprünglichen Nullstelle verschoben ist. Allerdings ist die zusätzliche Kraft physikalisch schwer zu begründen, so dass die 'shifted forces' Methode bei den vorliegenden Simulationen nicht verwendet wird. Durch das gewählte Abschneideverfahren entsteht eine kurzreichweitige Wechselwirkung, deren maximaler Radius kleiner als 1 ist. Damit erweist sich eine Einteilung des gesamten Volumens in ein virtuelles Gitter mit der Einheitslänge 1 als sinnvoll. Jedes Teilchen, das eine bestimmten Zelle okkupiert, kann nur mit Teilchen in Wechselwirkung stehen, die sich in der gleichen Zelle oder in einer der 26 benachbarten Zellen befinden. Diese Gitterstruktur eignet sich daher zur Definition geeigneter Nachbarschaftstabellen bzw. 'linked cell' Strukturen [2, 82], mit deren Hilfe die an sich  $N(N-1)/2$  Paarwechselwirkungen (2.22) auf wenige relevante Beiträge reduziert werden können.

Als Gesamtvolumen wurde ein Würfel der Länge  $L = 5$  gewählt. Testuntersuchungen mit größeren Volumina ergaben keine wesentliche Änderung der Dynamik des Systems, allerdings ein erhebliches Anwachsen der Rechenzeit. Die Zelleinteilung erlaubt eine konsequente Parallelisierung der Bewegungsgleichungen (2.20) und damit die numerische Verarbeitung auf geeigneten Parallelrechnern.

### 2.3.2 Simulationsverfahren

Die Simulation erfolgt in mehreren Schritten:

---

<sup>9</sup>Die genaue Festlegung der Einheit ist, wie auch bei den folgenden Größen, hier nicht notwendig. Im Prinzip kann eine beliebige Länge als Basiseinheit festgelegt werden. Dann bedeutet z.B.  $\sigma_i = 0.4$ , daß der effektive Radius des  $i$ -ten Teilchens gerade das 0.4-fache der Einheitslänge ist.

1. Erzeugung einer Anfangskonfiguration: Hierzu werden die Teilchenpositionen zufällig im vorgegebenen Volumen verteilt. Dadurch kommt es natürlich zwischen einigen Teilchen zu starken Überlappungen mit einer extrem hohen Wechselwirkungsenergie.
2. Gradientenabstiegsverfahren: Die Teilchen werden jetzt in die jeweilige Richtung der aktuell auf sie wirkenden Kraft solange verschoben, bis die resultierende Kraft für jedes Teilchen verschwindet. Auf diese Weise wird das der Anfangskonfiguration benachbarte lokale Minimum im Phasenraum erreicht. Natürlich besteht auch hier immer noch die Möglichkeit, daß das erreichte Minimum ein sehr hohes Niveau besitzt.
3. Relaxation ins Gleichgewicht: Die erreichte Konfiguration dient jetzt als Satz von Anfangspositionen, die zusammen mit den Anfangsgeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i = 0$  zur numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen (2.20) genutzt werden. Der in diesen Gleichungen vorkommende Reibungskoeffizient  $\gamma_M$  wurde für alle hier vorgestellten Simulationen als temperaturunabhängig angenommen und durch den Wert  $\gamma_M = 0.1$  festgelegt. Die in (2.20) auftretenden Rauschterme  $\varphi_{ij}$  werden durch stochastische Zufallsgrößen  $\varphi_i$  realisiert. Dabei wird die Relation

$$\varphi_{ij} = \varphi_i + \varphi_j \quad (2.24)$$

genutzt. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Darstellung (2.24) und die zugehörige Korrelationsfunktion

$$\langle \varphi_i(t) \varphi_j(t') \rangle = \gamma_M k_B T \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.25)$$

mit der Forderung (2.21) konsistent sind. Damit müssen jetzt statt  $N(N-1)/2$  verschiedene Rauschterme nur noch  $N$  stochastische Funktionen berechnet werden. Die hiermit verbundene Einschränkung der Rauschfreiheitsgrade spielt keine besondere Rolle, denn Simulationen mit  $N(N-1)/2$  unabhängigen Rauschtermen  $\varphi_{ij}$  führen zu keinen erkennbaren Änderungen der weiter unten diskutierten Ergebnisse. Auch das Ersetzen der eigentlich gaußverteilten Zufallsgrößen  $\varphi_i$  durch gleichverteilte Zufallsgrößen hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Dynamik des Systems. Einzig die durch (2.25) festgelegte Temperatur muß reskaliert werden, d.h. (2.25) wird ersetzt durch

$$\langle \varphi_i(t) \varphi_j(t') \rangle = \alpha_{\text{reskal}} \gamma_M k_B T \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.26)$$

Da die analytische Bestimmung des Reskalierungsfaktors  $\alpha_{\text{reskal}}$  im allgemeinen sehr kompliziert ist, wird die Temperatur über die kinetische Energie des Systems definiert:

$$T = \frac{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle}{3Nk_B}$$

Während der Relaxation in das Gleichgewicht kann die Temperatur, besonders zu Beginn der Prozedur, rapide ansteigen. Diese Überhitzung ist ein typischer Effekt dafür, daß das nach dem Gradientenabstiegsverfahren gefundene Minimum nur lokal ist und noch weit außerhalb der Gleichgewichtskonfigurationen steht. Natürlich wird durch die ständige Dissipation diese Überhitzung allmählich wieder abgebaut<sup>10</sup>.

4. Nach dem Erreichen der Gleichgewichtstemperatur wird das System noch eine längere Zeit (ungefähr das Dreifache der bisher verbrauchten Relaxationszeit) dem Simulationsalgorithmus unterworfen. Damit soll gesichert werden, daß die erreichte Konfiguration tatsächlich als ein geeignetes Element des Gleichgewichtsensembles angesehen werden kann. Durch Fortsetzung dieses Algorithmus kann man einen Satz hinreichend weit voneinander getrennter Konfigurationen des thermischen Gleichgewichts erzeugen. Diese Konfigurationen können zur Bildung signifikanter Mittelwerte benutzt werden.
5. Bestimmung lokaler Minima im Phasenraum: Ausgehend von einer erzeugten Konfiguration des Gleichgewichtes erfolgt jetzt über ein sehr kurzes Zeitintervall  $\Delta t$ , die in den beiden vorangegangenen Punkten beschriebene Simulation. Dann werden sämtliche Partikelpositionen und -geschwindigkeiten gespeichert und anschließend wird durch ein Gradientenabstiegsverfahren das der erreichten Position im Phasenraum benachbarte lokale Minimum bestimmt. Dann wird mit den gespeicherten Partikelpositionen und -geschwindigkeiten die Simulation über das nächste Zeitintervall  $\Delta t$  fortgesetzt, die erreichten neuen Koordinaten werden wieder gespeichert und das zu der neuen Position gehörige Minimum bestimmt. Durch Fortsetzung dieser Prozedur erhält man einen hinreichend großen Satz von Minima, die von dem System im Laufe seiner Bewegung durch den Phasenraum berührt werden<sup>11</sup>.

---

<sup>10</sup>Hier liegt auch ein wesentlicher Vorteil einer dissipativ arbeitenden Molekulardynamik-Simulation. Während ohne die Rauschsterme und die ihnen zugeordneten Reibungsterme eine numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen sehr kompliziert ist (So ist es z.B. notwendig die durch numerische Fehler entstehenden Abweichungen in der Gesamtenergie ständig auszugleichen), werden hier die numerischen Fehler implizit in die Stochastik einbezogen und automatisch korrigiert. Der Preis ist eine Reskalierung der Temperatur, der aber bei einer direkten Bestimmung über die kinetische Energie des Systems bedeutungslos ist.

<sup>11</sup>Unter Berührung eines Minimumpunktes versteht man hier den Aufenthalt in dem durch das Gradientenabstiegsverfahren festgelegte Einzugsgebiet dieses Punktes.

## 2.4 Resultate

### 2.4.1 Relaxation ins Gleichgewicht

#### Temperatur und kinetische Energie

Die Verfolgung der Zeitevolution der kinetischen Energie und damit der Temperatur der unterkühlten Flüssigkeit liefert einen ersten Eindruck von der Dynamik dieses Systems. Natürlich könnte man die Temperatur während des oben (in Abschnitt 2.3) angegebenen Präparationsalgorithmus verfolgen. Allerdings ist die Ausgangssituation nicht sehr physikalisch, so daß eine Interpretation des Temperaturverlaufes nicht unbedingt allgemeingültig ist. Deshalb soll ein realistischerer Verlauf untersucht werden. Dazu wird die Abkühlung der unterkühlten Flüssigkeit von einer Temperatur  $T_1$  auf eine Temperatur  $T_2$  betrachtet. Das System wird dafür zunächst bei  $T_1$  equilibriert. Anschließend wird die Temperatur des Bades durch Veränderung der Korrelationsstärke der stochastischen Terme entsprechend (2.26) sprungartig geändert. Da das Bad im wesentlichen auf schnellen quantenmechanischen Prozessen beruht, ist eine solche Abkühlung zumindest für kleine Systeme sogar realistisch. Die langsameren klassischen Prozesse können dagegen dieser momentanen Abkühlung nicht folgen, sie geben ihre Energie allmählich an das Bad ab.

Abb. 2-1 zeigt den zeitlichen Verlauf der kinetischen Energie bei der Abkühlung des Systems von  $k_B T_1 = 0.0092$  auf  $k_B T_2 = 0.00505$ . Man erkennt, daß das thermische Gleichgewicht bei der Temperatur  $T_2$  etwa nach einer Zeit  $t = 1000$  erreicht ist.

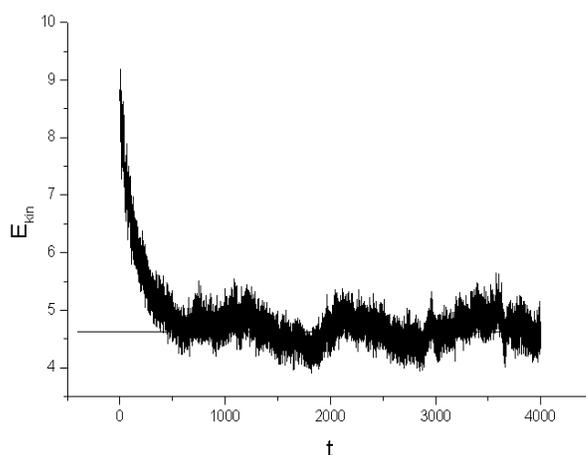


Abbildung 2-1 Zeitlicher Verlauf der kinetischen Energie bei der Abkühlung. Die ausgezogene Linie symbolisiert den Gleichgewichtswert.

Aber auch nach dem Erreichen des Gleichgewichtes beobachtet man noch

deutliche Schwankungen der kinetischen Energie des Systems, die aus sehr verschiedenen Moden kombiniert sind. Neben sehr schnellen Prozessen gibt es deutlich erkennbare langsame Fluktuationen. Die typische Lebensdauer der langsamen Fluktuationen ist, zumindest qualitativ, von der Größenordnung der Relaxationszeit in das Gleichgewicht.

Diese rein qualitative Aussage gibt einen ersten Aufschluß über die typischen Zeitskalen, die für die einzelnen Stufen des Simulationsverfahrens interessant sind.

### Mittlere quadratische Abweichung

Eine zweite Möglichkeit, die Relaxation in das Gleichgewicht zu verfolgen, besteht in der Analyse der aktuellen Diffusionskoeffizienten. Dazu wird die mittlere quadratische Verschiebung der Partikel

$$s(t_W, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t_W + t) - \mathbf{r}_i(t_W))^2 \rangle \quad (2.27)$$

über einen hinreichend langen Zeitraum  $t$ , beginnend nach einer Wartezeit  $t_W$ , verfolgt. Die in (2.27) vorkommende Mittelwertbildung bezieht sich hierbei auf verschiedene Startkonfigurationen des Ensembles. Dabei versteht man hier unter der Wartezeit  $t_W$  die Zeit, die seit dem Beginn der Relaxation nach der sprunghaften Abkühlung (siehe oben), bis zum Beginn der Messung vergangen ist. Auch hier erkennt man eine allmähliche Konvergenz gegen eine Grenzkurve. Abb. 2-2 zeigt dieses Verhalten für die bereits oben diskutierte Abkühlung des Systems von  $k_B T_1 = 0.0092$  auf  $k_B T_2 = 0.00505$ .

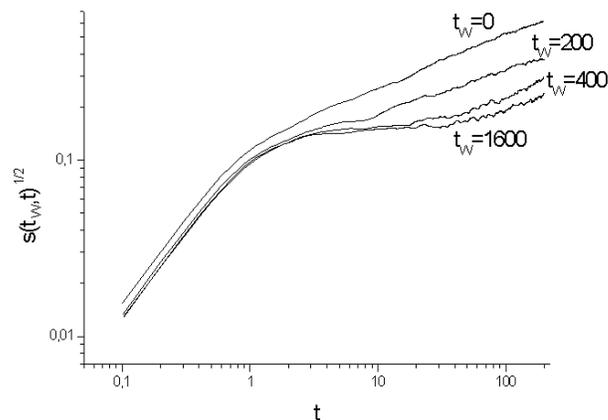


Abbildung 2-2 Die Funktion  $s(t_W, t)$  für verschiedene Wartezeiten  $t_W$ . Ab  $t_W \sim 10^3$  ändert sich der Verlauf von  $s(t_W, t)$  nicht mehr signifikant.

Man erkennt auch hier, daß das thermische Gleichgewicht ungefähr nach einer Zeit  $t = 1000$  erreicht ist.

## 2.4.2 Dynamik im Phasenraum

### Verteilung der kinetischen Energie

Im Gleichgewicht sollte die kinetische Energie einer Gibb'schen Verteilung genügen, d.h. man erwartet

$$P(E_{\text{kin}}) = \mathcal{N} E_{\text{kin}}^{(Nd/2-1)} \exp \{-E_{\text{kin}}/k_B T\} \quad (2.28)$$

mit dem Normierungsfaktor  $\mathcal{N}$ . Entwickelt man diese Verteilung um den Gleichgewichtswert  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{d}{2} N k_B T$ , dann erhält man bis zur vierten Ordnung in der Abweichung  $\delta E = E_{\text{kin}} - \langle E_{\text{kin}} \rangle$ :

$$P(E_{\text{kin}}) = \mathcal{N}' \exp \left\{ -\frac{\delta E^2}{Nd (k_B T)^2} + \frac{4\delta E^3}{3(Nd)^2 (k_B T)^3} - \frac{2\delta E^4}{(Nd)^3 (k_B T)^4} \right\} \quad (2.29)$$

Im thermischen Limes, also  $N \rightarrow \infty$  verschwindet der Term dritter und vierter Ordnung und es bleibt nur noch die gewöhnliche Gaußverteilung. Bei einer endlichen Zahl von Partikeln ( $N \sim 10^3$ ) sind aber noch geringe Asymmetrien, speziell durch den Term dritter Ordnung vorhanden, die bei einem Vergleich mit den numerischen Ergebnissen berücksichtigt werden müssen. Die Abbildung 2-3 zeigt die Verteilung der kinetischen Energie im Vergleich mit der theoretischen Kurve (2.29) für eine Temperatur  $k_B T = 0.00505$ .

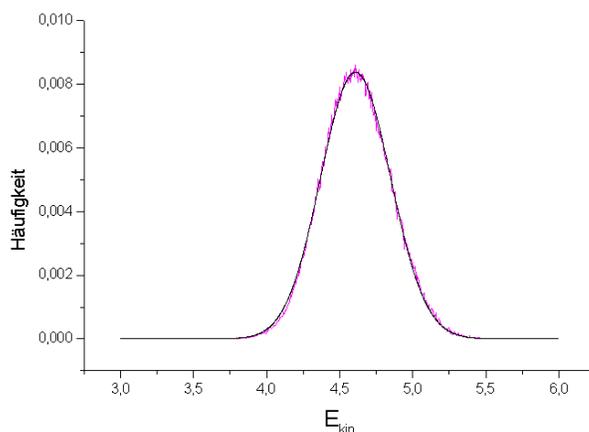


Abbildung 2-3 Vergleich der numerisch bestimmten Verteilungsfunktion der kinetischen Energie mit der theoretisch erwarteten Verteilung (2.29).

Die sehr gute Übereinstimmung beider Kurven ist einerseits ein Indiz dafür, daß sich das untersuchte System im thermischen Gleichgewicht befindet, andererseits bestätigt die Übereinstimmung aber auch, daß der verwendete Algorithmus korrekt arbeitet.

## Mittlere quadratische Abweichung

Aus den Trajektorien der einzelnen Teilchen läßt sich sofort das mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i^2(0))^2 \rangle \quad (2.30)$$

und damit das mittlere Verschiebungsquadrat für die Diffusion im Phasenraum

$$\langle \Delta \mathbf{R}^2(t) \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i^2(0))^2 \rangle = N \langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle \quad (2.31)$$

bestimmen. Ganz allgemein findet man das folgende Schema, das sich anhand der Partikeldiffusion für ein System der Temperatur  $k_B T = 0.00505$  diskutieren läßt, siehe Abb. 2-4.

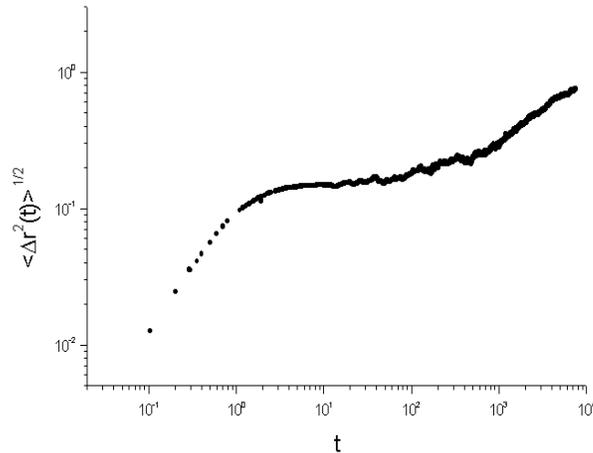


Abbildung 2-4 Mittlere quadratische Verschiebung  $\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle$  für ein System der Temperatur  $k_B T = 0.00505$ .

Auf sehr kurzen Zeitskalen (in Abb. 2-4:  $t < 1$ ) erfolgt eine nahezu ballistische Bewegung der Partikel ( $\langle \Delta \mathbf{r}^2(t) \rangle \sim t^2$ ). Dieses Kurzzeitverhalten ist typisch für alle mechanischen Systeme und wird durch die Trägheitsterme in den Bewegungsgleichungen verursacht. Dann folgt zunächst eine Art Lokalisierung, das Teilchen wird in einem relativ kleinen Raumgebiet festgehalten. Man spricht hier von einem Käfig-Effekt: die Partikel werden durch ihre nächsten Nachbarn am Verlassen ihrer Anfangsumgebung gehindert. Auf der entsprechenden Zeitskala (in Abb.2-4:  $1 < t < 10^2$ ) ändert sich die Struktur des Systems nur sehr wenig, denn wegen (2.31) ist das System auch im Phasenraum lokalisiert. Dieses Käfig-Regime ist typisch für die Diffusion in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern [5]. Mit sinkender Temperatur besteht

es zeitlich immer länger, während es in der eigentlichen Flüssigkeit und auch noch im schwach unterkühlten Zustand nahezu verschwindet.

Nach dem Käfig-Regime erfolgt dann der Übergang zur normalen Diffusion, d.h. die Partikel verlassen die durch die Umgebung aufgebauten Käfige. Auch im Phasenraum verschwindet die zeitweilige Lokalisierung und das diffusive Verhalten zeigt, daß kein Einfrieren der zweiten Art erfolgt. Es wäre ein Einfriervorgang zweiter Art (siehe Kap. 2.1) sogar auch dann ausgeschlossen, wenn die Partikel nur Platzwechselprozesse realisieren würden<sup>12</sup>. Die Menge aller dieser Prozesse führt automatisch immer zu einer Diffusion im Phasenraum. Damit brauchen die folgenden Untersuchungen nur noch Argumente zu liefern, ob bei einer Verminderung der Temperatur die unterkühlte Flüssigkeit einen Einfrierprozeß erster Art durchläuft oder beständig ergodisch bleibt.

## Pseudotrajektorien

Um eine, wenigstens qualitative, Entscheidung zu treffen, ob das System einen Einfrierprozeß erster Art realisiert oder nicht, ist es angebracht, die Pseudotrajektorien näher zu analysieren. Wie bereits zu Beginn bei der Darlegung

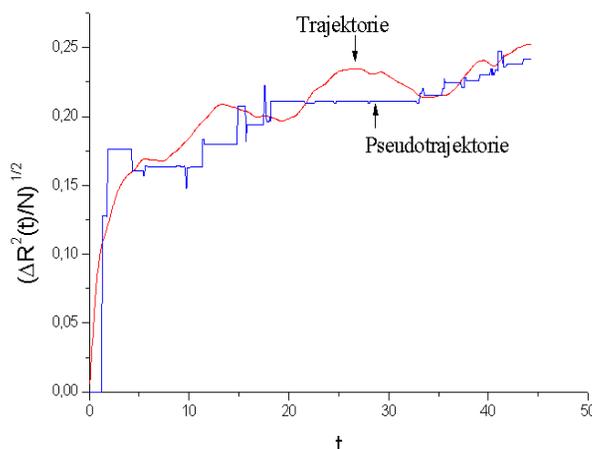


Abbildung 2-5 Vergleich der aktuellen quadratischen Verschiebung  $\Delta\mathbf{R}^2(t)/N$  der Trajektorie und der Pseudotrajektorie des Systems bei der Temperatur  $k_B T = 0.00505$ .

des Problems angedeutet, verbindet die Pseudotrajektorie die Minima der entsprechend nacheinander vom System durchlaufenen Einzugsgebiete. Sie ist daher eine diskrete Kurve und mit der eigentlichen Trajektorie des Systems im

<sup>12</sup>Für Platzwechselprozesse in einem System, dessen Partikel keine harten Kugeln sind (sondern z.B. über Lennard-Jones Potentiale wechselwirken), kann mit einer endlichen, wenn auch oft sehr kleinen, Wahrscheinlichkeit genügend Energie zur Verfügung gestellt werden. Dafür sorgen bereits die Energiefluktuationen, die durch die Wechselwirkung mit dem thermodynamischen Bad in dem System erzeugt werden.

Phasenraum nicht identisch, obwohl beide mehr oder weniger benachbart verlaufen. Abb. 2-5 zeigt einen aktuellen Verlauf der quadratischen Verschiebung einer Trajektorie und der zugehörigen Pseudotrajektorie als Funktion der Zeit. Man erkennt deutlich die Stufen in der Verschiebung  $\Delta \mathbf{R}^2(t)$  der Pseudotrajektorie, die Sprünge zwischen benachbarten Minima repräsentieren.

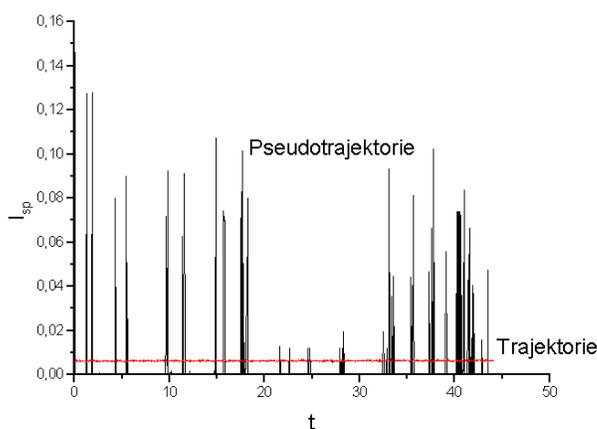


Abbildung 2-6 Vergleich der aktuellen Sprunglängen  $l_{sp}$  der Pseudotrajektorie und der Trajektorie (Basiszeitintervall 0.05, Temperatur  $k_B T = 0.00505$ )

Die Trajektorie des Systems zeigt dagegen einen glatten Verlauf, und selbst größere Änderungen in ihrem Verlauf korrelieren nicht direkt mit den Stufen der Pseudotrajektorie. Dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man die

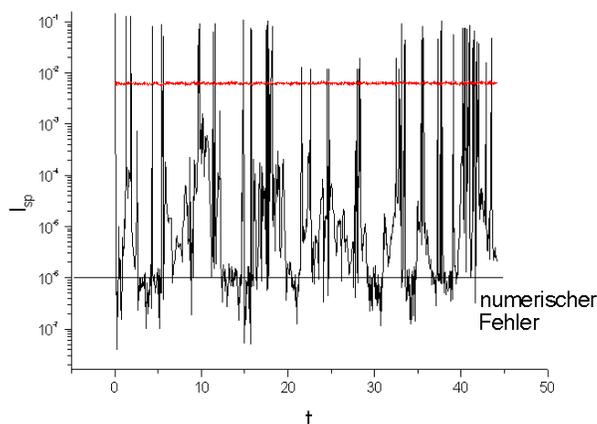


Abbildung 2-7 halblogarithmische Darstellung der Abb. 2-6. Die ausgezogene Linie gibt die ungefähre Lage des numerischen Fehlers bei der Berechnung der lokalen Minima an, die schwach fluktuierende Kurve im Bereich  $10^{-2} < l_{sp} < 10^{-3}$  sind die aktuellen Sprunglängen der Trajektorie.

aktuellen Sprunglängen der Pseudotrajektorie und der Trajektorie vergleicht,

siehe Abb.2-6. Dazu wird die Zeitachse in diskrete Basiszeitintervalle der Länge  $t_{\text{basis}}$  zerlegt und die während dieses Intervalls zurückgelegte euklidische Distanz gemessen. Als Sprunglänge  $l_{\text{sp}}$  bezeichnet man die auf die Gesamtteilchenzahl normierte Distanz. Diese intensive Größe eignet sich besser zur Diskussion, da sie im thermische Limes  $N \rightarrow \infty$  nicht divergiert. Man erkennt, daß die so definierte Sprunglänge der Trajektorie des Systems nur geringfügig um einen Mittelwert schwankt, die Pseudotrajektorie dagegen sporadisch sehr lange Sprünge realisiert. Noch deutlicher wird diese Situation in der halblogarithmischen Darstellung Abb.2-7, aus der hervorgeht, daß die Pseudotrajektorie neben einer Vielzahl kurzer Sprünge auch vergleichsweise sehr lange Sprünge aufweist.

### Elementare Sprünge und korrelierte Sprünge

Ein Sprung zwischen zwei benachbarten Minima wird als Elementarsprung bezeichnet. Es gibt jetzt zwei Möglichkeiten die Existenz der langen Sprünge der Pseudotrajektorie zu erklären. Ein langer Sprung kann sein:

1. eine Kombination *vieler* kurzer Elementarsprünge zwischen eng benachbarten Minima, oder
2. *ein* Elementarsprung zwischen benachbarten Minima, die im Phasenraum räumlich weit voneinander entfernt sind.

Um zu entscheiden, welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, kann man z.B. die Basiszeitintervalle  $t_{\text{basis}}$  verkürzen und mit der dadurch verbesserten Auflösung die Sprunglängen der Pseudotrajektorien bei gleichen Anfangsbedingungen vergleichen.

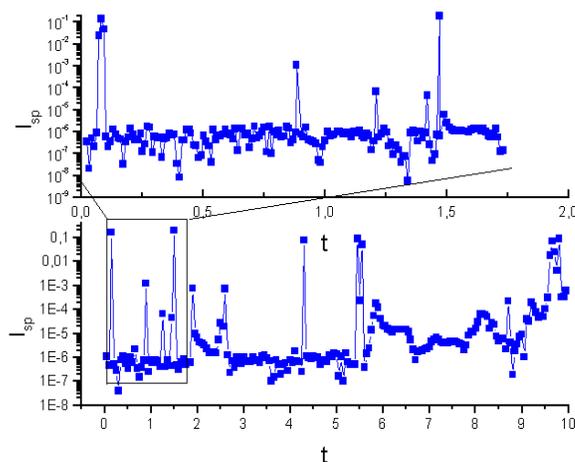


Abbildung 2-8 Vergleich der Sprünge bei unterschiedlicher Zeitauflösung (oben  $t_{\text{basis}} = 0.01$  (Zoom), unten  $t_{\text{basis}} = 0.05$ ) bei der Temperatur  $k_B T = 0.00505$ .

Aus Abb.2-8 geht hervor, daß sich die langen Sprünge beim Übergang zu einer feineren Zeitskala nicht bzw. nur geringfügig auflösen. Man kann also davon ausgehen, daß die Mehrzahl der numerisch bestimmten langen Sprünge elementar sind. Da aber auch viele kurze Sprünge gefunden werden, folgt daraus, daß die räumliche Verteilung der Minima im Phasenraum heterogen sein muß.

## Verteilung der Sprunglängen

Um eine etwas qualitativere Vorstellung über die räumliche Verteilung der Minima im Phasenraum zu gewinnen, kann man z.B. die Häufigkeit  $H(l_{sp})$  der Sprunglängen  $l_{sp}$  untersuchen. Obwohl  $H(l_{sp})$  nicht identisch mit der Verteilung der Abstände benachbarter Minima ist<sup>13</sup>, gibt diese Funktion doch ein anschauliches Bild über die Struktur der Energielandschaft im Phasenraum. Abb.2-9 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Sprunglängen bei einer gegebenen Temperatur.

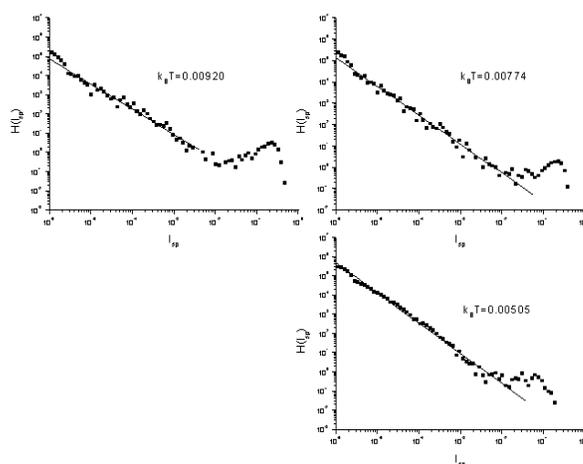


Abbildung 2-9 Häufigkeitsverteilung der Sprunglängen entlang der Pseudotrajektorien für verschiedene Temperaturen. Die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen an ein angenommenes Potenzgesetz im Bereich kleiner Sprunglängen.

Charakteristisch ist ein im Bereich  $10^{-6} < l_{sp} < 10^{-2}$  beobachtbares Potenzgesetz, das erst bei größeren Sprunglängen  $l_{sp} > 10^{-2}$  verletzt wird. Die Abweichungen von diesem Potenzgesetz werden mit sinkender Temperatur geringer, verschwinden aber nicht vollständig, selbst bei der niedrigsten numerisch untersuchten Temperatur. Die Häufigkeit kürzerer Sprunglängen ändert sich dagegen nur wenig.

<sup>13</sup>Um aus der Verteilung der Abstände benachbarter Minima die Sprunglängenverteilung zu bestimmen, benötigt man noch einen Gewichtungsfaktor, der die Höhe der Barrieren zwischen benachbarten Minima berücksichtigt.

Man kann daher vermuten, daß die kürzeren Sprünge Minima verbinden, die nur durch geringe Energiebarrieren getrennt sind. Derart verbundene Minima bilden im Phasenraum Cluster. Zwischen den Clustern kann das System nur über wesentlich höhere Barrieren wechseln. Die für solche Barrieren notwendigen Sprunglängen sind bei allen untersuchten Temperaturen noch dominant und bestimmen wesentlich die Pseudotrajektorie<sup>14</sup>.

Trotzdem ist die Frage berechtigt, was passiert, wenn unterhalb einer bestimmten Temperatur nur noch kurze Sprünge innerhalb eines zufällig erreichten Clusters möglich sind oder wenigstens die langen Sprünge zwischen verschiedenen Clustern irrelevant werden. In diesem Fall wird der Übergang zu einem nichtergodischen Verhalten realisiert, wie es einem Einfriervorgang erster Art entspricht. Allerdings stellen die hier vorliegenden numerischen Untersuchungen nur einen Anhaltspunkt für diese Hypothese, aber keinen Beweis dar.

Das Potenzgesetz für die kürzeren Sprunglängen entspricht zwar einer typischen Levi-Verteilung, allerdings muß man mit möglichen Konsequenzen und Verallgemeinerungen sehr vorsichtig sein. Zum einen könnte diese Verteilung hauptsächlich durch die Wahl des Wechselwirkungspotentials erzeugt worden sein, zum anderen sind Levi-Verteilungen in physikalischen Problemen meistens nur über einen begrenzten Bereich gültig. Wesentliche Eigenschaften werden dann von der oberen bzw. unteren Abschneidelänge dieser Verteilung bestimmt. So würde im vorliegenden Fall die mittlere quadratische Verschiebung

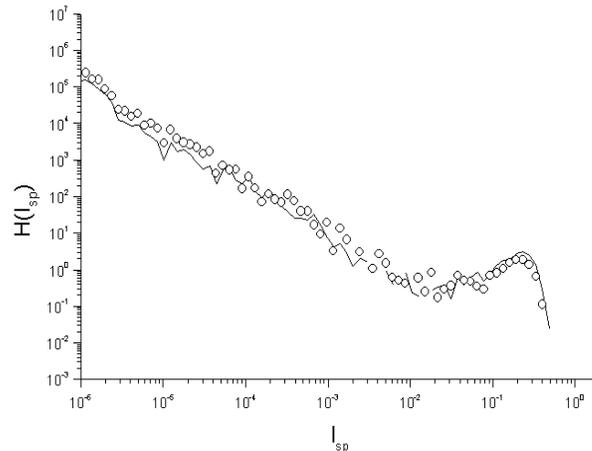


Abbildung 2-10 Vergleich der Häufigkeitsverteilung der Sprunglängen bei unterschiedlichen Basiszeitintervallen (Kreise:  $t_{\text{basis}} = 0.01$ , ausgezogene Linie  $t_{\text{basis}} = 0.05$ , Temperatur  $k_B T = 0.00920$ ).

durch die obere Abschneidelänge kontrolliert, die kürzeren Sprünge hätten also

<sup>14</sup>Nicht die Häufigkeit  $H(l_{\text{sp}})$  entscheidet über den Beitrag zur Trajektorie, sondern das Produkt  $H(l_{\text{sp}})l_{\text{sp}}$ .

auch nachdem der Einfrierprozeß erster Art vollzogen ist, nur eine untergeordnete Bedeutung.

Abb.2-10 vergleicht noch einmal die Häufigkeitsverteilung der Sprunglängen bei unterschiedlichen Basiszeitintervallen. Eine Verfeinerung der Auflösung führt zu keiner relevanten Änderung der Sprunglängenverteilung. Damit wird die obige Aussage gefestigt, daß tatsächlich die Mehrzahl der Sprünge elementar ist und kombinierte Sprünge nur vereinzelt auftreten.



# 3. DYNAMISCHE HETEROGENITÄT

## 3.1 Spinunterstütztes kinetisches Ising Modell

Die im vorangegangenen Kapitel dargestellten numerischen Simulationen erlauben eine detaillierte Untersuchung der Dynamik einer unterkühlten Flüssigkeit im Phasenraum. Dabei werden aber Zusammenhänge, die sich im realen Raum und über sehr lange Zeiten repräsentieren, nur indirekt wiedergegeben. Deshalb bleibt man zum Verständnis der hier interessierenden Erscheinungen auf analytische Rechnungen oder numerische Simulationen an reduzierten Modellen angewiesen.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist eine exakte mathematische Behandlung des thermodynamischen Vielteilchensystems 'unterkühlte Flüssigkeit' zur Zeit unbekannt. Es gibt aber zumindest zwei Wege, zu einem reduzierten Modell zu gelangen, das eine analytische Beschreibung oder eine effiziente numerische Simulation ermöglicht:

1. Mit Projektionstechniken werden reduzierte Gleichungen für *relevante Observablen* erhalten. Dieser, als Mori–Zwanzig Formalismus [83] bekannte Weg, führt auf Gleichungen mit Gedächtnistermen und ist die Grundlage der Modenkopplungstheorie [40, 42, 76].
2. Bei der zweiten Möglichkeit wird die Evolutionsgleichung nicht für Observable, sondern für die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Phasenraum* (Liouville–Gleichung) auf den Phasenraum relevanter Freiheitsgrade reduziert. Diese Technik führt zur Nakajima–Zwanzig Gleichung [27], die ebenfalls Gedächtnisterme enthält und deren systematische Behandlung im allgemeinen noch viel komplizierter als bei den Mori–Zwanzig Gleichungen erscheint. Die genaue Definition dieser Reduktion ist im Einzelfall sehr kompliziert und auch nicht immer mathematisch realisierbar.

Die hier untersuchten Bewegungsgleichungen entsprechen dem zweiten generellen Weg. Das Ziel dieser Version besteht im vorliegenden Fall darin, eine Vergrößerung des Phasenraumes und der Observablen zu erreichen, so daß nur noch diskrete Konfigurationen auf einem Raum mit Gitterstruktur bleiben. Die Gedächtnisterme sollten bei dieser Prozedur gleichzeitig zu einfachen Dämpfungen entarten [72]. Die Evolution der einzelnen Konfigurationen läßt sich dann durch eine Mastergleichung [112]:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_n(t) = \sum_m (W_{nm} P_m(t) - W_{mn} P_n(t)) \quad (3.1)$$

mit der Übergangsmatrix  $\mathbf{W} = (W_{nm})$  beschreiben. Die Indizes  $n, m$  bezeichnen Konfigurationen und  $P_n(t)$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Konfiguration  $n$  zur Zeit  $t$  realisiert ist. Praktisch läßt sich der Weg von der Liouville-Gleichung zu Mastergleichungen nur in wenigen Ausnahmefällen exakt nachvollziehen. Für Flüssigkeiten und Gläser ist eine mathematisch befriedigende Herleitung bisher noch nicht bekannt. Man hilft sich daher mit plausiblen Argumenten, die je nach Modell an bestimmte Aspekte der Realität angelehnt sind.

Die in diesem Kapitel dargestellten theoretischen Überlegungen und numerischen Untersuchungen beziehen sich auf das  $n$ -Spin unterstützte kinetische Isingmodell ( $n$ -spin facilitated Ising model,  $n$ SFM), das 1986 von Fredrickson und Andersen entwickelt [30, 31, 32] wurde. Neben diesem Modell existiert noch eine Anzahl ähnlicher Modelle [60], die alle mehr oder weniger geeignet sind, wichtige Eigenschaften von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern, auf der Basis der in solchen Systemen erwarteten Kooperativität der Partikelbewegungen, zu erklären.

Die Grundidee des  $n$ SFM ist sehr einfach und wird in einer Vielzahl von einschlägigen Arbeiten [31, 32] beschrieben. Das Volumen der unterkühlten Flüssigkeit wird durch ein virtuelles kubisches Gitter in hinreichend kleine Zellen unterteilt, die je nach lokaler Dichte als mobil ( $\rho_{\text{cell}} < \bar{\rho}$ ) oder flüssigkeitsähnlich bzw. immobil ( $\rho_{\text{cell}} > \bar{\rho}$ ) oder festkörperähnlich bezeichnet werden. Hier bezeichnet  $\rho_{\text{cell}}$  die mittlere Partikeldichte in der jeweils betrachteten Zelle,  $\bar{\rho}$  dagegen die über das ganze Volumen gemittelte Partikeldichte der unterkühlten Flüssigkeit. Mobilien Zellen wird der Spin  $s = \uparrow (+1)$ , immobilen Zellen dagegen der Spin  $s = \downarrow (-1)$  zugeordnet. Schließlich können die Zellen eines kubischen Gitters durch Punkte eines gleichartigen Gitters ersetzt werden, ohne daß der topologische Zusammenhang verändert wird. Diese Abbildung erlaubt die formale Übertragung der momentanen Struktur einer unterkühlten Flüssigkeit auf eine entsprechende Gitterkonfiguration.

Die energetische Situation des  $n$ SFM entspricht der eines paramagnetischen Gittergases und wird durch die Hamiltonfunktion  $H = h/2 \sum_i s_i$  beschrieben. Damit ist auch das thermodynamische Gleichgewicht vollständig bekannt.

Die Übergänge zwischen den einzelnen Konfigurationen werden einerseits durch die thermodynamischen Flipraten für eine lokale Änderung einer Spineinstellung bestimmt

$$W(\uparrow \rightarrow \downarrow) = W(\downarrow \rightarrow \uparrow) \exp\left(\frac{h}{k_B T}\right) = W(\downarrow \rightarrow \uparrow) \exp\left(\frac{\varepsilon}{T}\right) \quad (3.2)$$

(mit  $\varepsilon = h/k_B$ ), andererseits durch selbstinduzierte kinetische Restriktionen kontrolliert. Diese Restriktionen erlauben einen Spinflip nur dann, wenn die nächsten Nachbarn die Bedingung

$$\sum_{j(i)} s_j \leq z - 2n \quad z: \text{Gitterkoordinationszahl}, n: \text{Restriktionszahl} \quad (3.3)$$

erfüllen. Die letzte Bedingung entspricht der Vorstellung, daß zur Zustandsänderung eines Gitterpunktes eine Mindestanzahl mobiler Nachbarn ( $s = \uparrow$ ) notwendig ist. Kooperative Prozesse, wie sie in Gläsern erwartet werden können, lassen sich als Folge der kinetischen Restriktionen (3.3) simulieren. Ein weiterer Grund für die Verwendung dieses Modells ist, daß das  $n$ SFM nur durch wenige Kontrollparameter ( $h/k_B T$ ,  $n$ ) bestimmt ist. In den folgenden Kapiteln soll ein  $n$ -Spin unterstütztes kinetisches Ising Modell auf einem (kubischen) Gitter der Dimension  $d$  als SFM[ $n, d$ ] bezeichnet werden.

## 3.2 SFM als Modell unterkühlter Flüssigkeiten

Das SFM[ $n, d$ ] hat nur dann einen physikalischen Sinn, wenn die Restriktionszahl richtig gewählt wird. Ist  $n = 0$ , dann spielen die Restriktionen gar keine Rolle, d.h. das SFM[ $0, d$ ] ist ein einfaches paramagnetisches Gittergas. Wird dagegen  $n$  zu groß festgelegt, also z.B.  $n = z$ , dann kann das System nicht mehr für alle Temperaturen das Gleichgewicht erreichen. Insbesondere ist dann das Gleichgewichtsverhältnis der Anzahl  $N_+$  der Gitterplätze mit  $s = \uparrow$  zur Anzahl  $N_-$  der Gitterplätze mit  $s = \downarrow$  nicht mehr durch

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{h}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \quad (3.4)$$

gegeben. In diesem Fall ist das SFM[ $n, d$ ] aber nicht mehr für die Beschreibung einer unterkühlten Flüssigkeit im (wenigstens metastabilen) Gleichgewicht geeignet. Sinnvoll ist das SFM[ $n, d$ ] nur dann, wenn die Restriktionszahl der Bedingung  $0 < n \leq d$  genügt. Trotzdem gibt es auch für diesen Fall einige wenige Konfigurationen, die nicht in andere Konfigurationen umgewandelt werden können, so z.B., wenn alle Gitterpunkte die Spineinstellung  $s = \downarrow$  haben. Im thermodynamischen Limes, also in einem unendlich großen Volumen, verschwindet der Beitrag dieser nichtergodischen Strukturen. In einem endlichen Volumen haben dagegen solche Konfigurationen eine endliche Wahrscheinlichkeit und können Probleme bereiten. So führt die zufällige Wahl einer Anfangskonfiguration auf einem endlichen Gitter mit zyklischen Randbedingungen zu Strukturen, die nicht vollständig in beliebige andere umgewandelt werden können [14]. So sind in einer zufälligen Anfangskonfiguration Doppel- oder Mehrfachstreifen mit  $s = \downarrow$ , die sich über das gesamte (endliche) Gitter hinziehen, stets mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit vorhanden, sie sind aber im SFM[ $2, 2$ ] nicht abbaubar, d.h. ein einmal vorhandener Streifen bleibt immer stabil. Solche Strukturen müssen bei numerischen Simulationen im Gleichgewicht auf jeden Fall vermieden werden, da sie zu einer Verfälschung der Dynamik führen. Numerisch wird man Konfigurationen des SFM[ $n, d$ ] in einem endlichen Volumen erzeugen, indem man von der Anfangskonfiguration

$s = \uparrow$  für alle Gitterpunkte startet. Alle auf diese Weise erzeugten Konfigurationen sind ergodisch verbunden, d.h. man gelangt innerhalb dieser Klasse mit endlich vielen elementaren Spinflips von einer Konfiguration zu einer anderen [100]. Es sei bemerkt, daß für etwa  $10^3 \dots 10^4$  Gitterpunkte das thermodynamische Gleichgewicht (3.4) innerhalb dieser Ergodizitätsklasse für alle numerisch realisierbaren Temperaturen erreicht wird<sup>1</sup>.

Im Gleichgewicht offenbart das SFM $[n, d]$  thermodynamische Eigenschaften, die auch für (metastabile) unterkühlte Flüssigkeiten beobachtet werden. Dazu zählt vor allem der zeitliche Zerfall von Spinfluktuationen. Im Prinzip wählt man zur Analyse dieses Verhaltens entweder die Spin–Autokorrelation

$$\Phi(t) = \frac{\langle s_i(t)s_i(0) \rangle - \langle s_i \rangle^2}{\langle s_i s_i \rangle - \langle s_i \rangle^2} \quad (3.5)$$

die nach Kapitel 3.1 der Dichte–Autokorrelation in der realen Flüssigkeit entspricht, oder man benutzt die sogenannte globale Mobilität  $\Psi(t)$  [14, 104]. Letztere bezeichnet den Anteil der Gitterpunkte, die von einem gegebenen Startzeitpunkt bis zur Zeit  $t$  noch nicht ihren Spinzustand geändert haben. Beide Funktionen können für sehr hohe Temperaturen durch ein exponentielles Verhalten angepaßt werden, für niedrige Temperaturen wird dagegen eine Anpassung durch ein gestrecktes Exponentialgesetz sinnvoll. Man kann den zeitlichen Zerfall durch ein Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) Verhalten [69] beschreiben, also z.B.

$$\ln \Psi(t) \simeq - \left( \frac{t}{\tau(T)} \right)^{\gamma(T)}$$

mit temperaturabhängigen Relaxationszeiten  $\tau(T)$  und Streckungsexponenten  $\gamma(T)$ . Allerdings bestehen erhebliche Unterschiede zwischen der Autokorrelationsfunktion  $\Phi(t)$  und der globalen Mobilität  $\Psi(t)$ . Diese Differenz wird besonders am SFM[1, 1] deutlich, für das neben numerischen Simulationen auch analytische Aussagen möglich sind [104], aber auch numerische Simulationen [14, 118] am SFM[2, 2] bestätigen diese Aussagen. Speziell im eindimensionalen Fall läßt sich für tiefe Temperaturen zeigen, daß der Streckungsexponent  $\gamma(T)$  für die globale Mobilität gerade 1/2 ist, dagegen wird für die Autokorrelation  $\Phi(t)$  nur eine Korrektur des exponentiellen Zerfalls durch eine Gauß'sche Fehlerfunktion bewirkt. Auf einem zweidimensionalen Gitter findet man aus numerischen Simulationen, daß für tiefe Temperaturen der Streckungsexponent der globalen Mobilität  $\Psi(t)$  gegen den Wert  $\lim_{T \rightarrow 0} \gamma(T) = 0.44$  konvergiert [118], während die Autokorrelation mit einem wesentlich größeren Streckungsexponenten  $\gamma(T) \approx 0.8$  bei tiefen Temperaturen zerfällt. Das KWW Verhalten ist eine typische, experimentell beobachtbare Eigenschaft von Korrelationsfunktionen vieler Observablen in der Nähe der Glastemperatur  $T_g$ . Die Reflexion dieser

<sup>1</sup>Eine numerisch realisierbare Temperatur bedeutet, daß für das zugehörige Verhältnis  $h/k_B T$  innerhalb einer realistischen Rechenzeit ein stationärer Zustand erreicht wird.

universellen Erscheinung im SFM[ $n, d$ ] ist ein Grund dafür, das  $n$ -Spin unterstützte kinetische Ising Modell zur Beschreibung eines Glases heranzuziehen.

Ein zweiter Punkt, der die Verwendung des SFM[ $n, d$ ] als Modell einer unterkühlten Flüssigkeit rechtfertigt, ist die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau(T)$ .

In einem realen Glas findet man näherungsweise ein typisches Williams-Landel-Ferry-Verhalten (1.1). Es gibt allerdings experimentelle Hinweise, phänomenologische Überlegungen [7] und analytische Zugänge [99], die ein Potenzgesetz ohne Singularität favorisieren, also

$$\ln \tau(T) \simeq C_0 + C_1 T^{-\theta} \quad (3.6)$$

Die experimentelle Genauigkeit ist nicht so hoch, daß eine eindeutige Entscheidung zwischen (1.1) und (3.6) getroffen werden kann, obwohl in den meisten Fällen (3.6) einen etwas kleineren Fehler aufweist. Außerdem spricht für (3.6), daß diese Relation ohne Fitparameter auskommt, d.h. die Parameter  $C_0$ ,  $C_1$  und der Exponent  $\theta$  können aus Gleichgewichtsdaten des jeweiligen Glasbildners bestimmt werden. Aus diesem Grunde soll, zumindest bei der hier erfolgenden Analyse, die Beziehung (3.6) bevorzugt werden. Tatsächlich zeigen die Relaxationszeiten des SFM[ $n, d$ ] eine nicht-arrheniusartige Temperaturabhängigkeit [14, 100], die im Bereich der numerisch realisierbaren Temperaturen sowohl durch (1.1), als auch durch (3.6) mit etwa der gleichen Genauigkeit angepaßt werden kann.

Zu den beiden dynamischen Eigenschaften des SFM[ $n, d$ ] kommt noch hinzu, daß das Modell keine besonderen strukturellen Eigenschaften aufweist. Der statische Strukturfaktor ist für alle Temperaturen der einer zufälligen Spinverteilung, räumliche Korrelationen werden nicht beobachtet [62]. Dieses Verhalten wird auch von einer einfrierenden Flüssigkeit erwartet, bei der sich oberhalb der molekularen Skala keine strukturellen Inhomogenitäten entwickeln sollten.

Hier zeigen sich aber auch die Grenzen des SFM[ $n, d$ ]. Skalen auf molekularem Niveau werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Die intrinsisch vorhandene Vergrößerung räumlicher Strukturen (bei der Einführung des Gitters) und zeitlicher Abstände (bei der Einführung der Mastergleichungen) hat zur Folge, daß schnelle Prozesse in dem Modell gar nicht erfaßt werden. Man kommt deshalb zu dem Schluß, daß das SFM[ $n, d$ ] nur zur Beschreibung des langsamen  $\alpha$ -Prozesses in Frage kommt, während der schnellere  $\beta_{\text{fast}}$ -Prozeß -von der Modenkopplung vorhergesagt [40, 41] und z.B. in Neutronenstreuexperimenten [5] bestätigt- ausgeschlossen bleibt. Das Modell versagt also sowohl bei sehr kurzen Zeiten, als auch bei hohen Temperaturen, für die  $\alpha$ - und  $\beta_{\text{fast}}$ -Prozeß vergleichbare Relaxationszeiten aufweisen. Damit kommt man automatisch zu der Feststellung, daß das SFM[ $n, d$ ] nur dann ein vernünftiges Modell für eine unterkühlte Flüssigkeit ist, wenn die Temperatur wesentlich unter der kritischen Temperatur  $T_c$  der Modenkopplung liegt, also die Zeitskalen von  $\alpha$ - und  $\beta_{\text{fast}}$ -Prozeß hinreichend weit voneinander getrennt sind.

### 3.3 Kooperative Umlagerungen

Der Begriff Kooperativität oder genauer 'Regionen kooperativer Umlagerungen' wurde ursprünglich von Adam und Gibbs [1] eingeführt. Verbunden war damit die Erkenntnis, daß der Glasübergang, d.h. der Einfrierprozeß einer Flüssigkeit, nicht durch eine Einteilchentheorie beschrieben werden kann. Vielmehr basiert jede strukturelle Änderung auf einer hochgradig koordinierten Bewegung der Moleküle innerhalb einer hinreichend großen Region des Glases, d.h. der kooperativen Region. Eine quantitative Definition dieser Regionen blieb zunächst offen und gab Anlaß zu verschiedenen Interpretationen. Immerhin ließ sich auf dieser Grundlage und einigen, heute aber nicht mehr allgemein anerkannten, weiteren Annahmen (z.B. der Existenz des Kauzmann Paradoxons) eine phänomenologische Herleitung des Vogel–Fulcher Gesetzes [60] finden. Weit verbreitet war allerdings die, auch von Adam und Gibbs vertretene Vermutung, daß ein Glas zu jedem Zeitpunkt aus etwa gleichgroßen kooperativen Regionen aufgebaut ist.

Folgt man diesen Vorstellungen, so dürfte sich die Dynamik der Partikel in den einzelnen Regionen nur wenig oder gar nicht unterscheiden. Tatsächlich zeigen verschiedene Experimente [10, 16, 17] aber genau das Gegenteil: markierte Teilchen (Tracer), in verschiedenen Gebieten des Glases lokalisiert, zeigen über längere Zeitintervalle ein sehr unterschiedliches dynamisches Verhalten. Diese sogenannte Heterogenität der Dynamik ist typisch für Gläser nahe der Glastemperatur  $T_g$  und führt zu dem Schluß, daß kooperative Regionen zumindest für hinreichend niedrige Temperaturen unmöglich nahezu äquivalent sein können.

### 3.4 Bestimmung kooperativer Regionen

In diesem Kapitel soll der Frage nachgegangen werden, ob sich Kooperativität und dynamische Heterogenität im Bild des SFM $[n, d]$  verstehen lassen. Dazu ist aber eine Definition der kooperativen Region notwendig, die eine quantitative Auswertung erlaubt [101]. Zu diesem Zweck wird jedem Gitterpunkt eine (zeitabhängige) kooperative Region zugeordnet. Betrachtet man die zur Zeit  $t$  erreichte Konfiguration, dann gilt:

*Die kooperative Region eines gegebenen Gitterpunktes wird durch die minimale Menge aller anderen Gitterpunkte festgelegt, deren Zustand notwendig geändert werden muß, bevor der Zustand des ausgewählten Gitterpunktes geändert werden kann.*

Dazu sind zwei Bemerkungen angebracht: (i) Die Größe der kooperativen Region kann für jeden Gitterpunkt und zu jeder Zeit verschieden sein. (ii) Die Festlegung der notwendigen minimalen Zahl der Gitterpunkte bei der

Definition der kooperativen Region steht nicht im Zusammenhang mit der eigentlichen Evolution des SFM $[n, d]$ . Man kann sich vorstellen, daß die Evolution zu einer bestimmten Zeit  $t$  angehalten wird. Dann erfolgt die Bestimmung der Größe  $N_{\text{coop}}^{(k)}$  der den einzelnen Gitterpunkten  $k$  zugeordneten aktuellen kooperativen Regionen durch virtuelle Zustandsänderungen und zwar immer ausgehend von derselben, zum Zeitpunkt  $t$  erreichten Konfiguration  $C$ . Sind alle kooperativen Regionen bestimmt, wird die zeitliche Evolution der Konfiguration  $C$  nach den Regeln (3.2) und (3.3) fortgesetzt, um zu einem späteren Zeitpunkt (also für eine neue Konfiguration) erneut die kooperativen Regionen zu vermessen.

Die hier vorgestellten numerischen Simulationen [101] beziehen sich auf das SFM $[2, 2]$ . Der verwendete Algorithmus zerfällt in drei Schritte. Zunächst wird, wie in Kapitel 3.2 erwähnt, das SFM $[2, 2]$  aus dem vollständig mobilen Zustand ( $s = \uparrow$  für jeden Gitterpunkt) in das zu einer gegebenen Temperatur  $T$  gehörige Gleichgewicht unter Berücksichtigung der Regeln (3.2) und (3.3) relaxiert. Das Gitter selbst hat die Abmessungen  $50 \times 50$  Gitterpunkte und wird durch zyklische Randbedingungen zu einem Torus geschlossen. Nach dem Erreichen des Gleichgewichts –erkennbar an der Einstellung des zu der entsprechenden Temperatur gehörigen Gleichgewichtsverhältnisses  $N_+/N_-$  (3.4)– erfolgen im Wechsel Evolutionsintervalle und Auswertungsschritte. Die zeitliche Länge der Evolutionsintervalle wird durch die Relaxationszeit bestimmt. Im vorliegenden Fall wird die Regel verwendet, daß die Zeit zwischen zwei Auswertungen genau so lang ist wie die Zeit, die zum Erreichen des Gleichgewichts notwendig war. Die Auswertung folgt dem hier dargestellten Schema:

1. Evolution über ein gegebenes Zeitintervall
2. Stoppen der Evolution  $\rightarrow$  erreichte Konfiguration  $C(t)$
3. Zufällige Auswahl eines Gitterpunktes (Index  $k$ )
4. Setze  $\tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)} = 1$  (für den ersten ausgewählten Gitterpunkt)
  - (a) Wiederherstellung der Beweglichkeit nur für die zufällig ausgewählten Gitterpunkte (im ersten Schritt also nur für einen Gitterpunkt)
  - (b) Fortführung der Simulation über ein hinreichend großes Zeitintervall
  - (c) erneutes Stoppen der Evolution  
Hat Gitterpunkt  $k$  irgendwann den Zustand geändert?
  - (d) **Nein:** zufällige Auswahl eines benachbarten Gitterpunktes  
 $\rightarrow \tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)} = \tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)} + 1$  zurück nach (a)
  - (e) **Ja:** Neustart des Zyklus, zurück nach (4)  
 $\rightarrow$  Ziel:  $N_{\text{coop}}^{(k)} = \min \left\{ \tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)} \right\}$   
Ist Minimum erreicht, dann weiter mit (5)

5. Auswahl der nächsten Zelle:  $\rightarrow$  Punkt (3)

oder

Erzeugung der nächsten Gleichgewichtskonfiguration  $\rightarrow$  Punkt (1)

Zum Punkt (e) sollte bemerkt werden, daß numerisch das Minimum von  $\tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)}$  bestimmt ist, wenn nach einer hinreichend großen Anzahl von Versuchen (hier  $\sim 10^4$ ) kein kleinerer Wert  $\tilde{N}_{\text{coop}}^{(k)}$  mehr gefunden wird (Abbruchbedingung).

Die Realisierung des hier vorgestellten Ablaufschemas führt zu der Verteilungsfunktion  $P(N_{\text{coop}}, T)$  für die Größe der kooperativen Regionen bei einer gegebenen Temperatur [101].

## 3.5 Dynamische Heterogenität im SFM[2, 2]

### 3.5.1 Verteilung kooperativer Regionen

Die Verteilungsfunktion  $P(N_{\text{coop}}, T)$  zeigt für alle Temperaturen einen monotonen Abfall mit wachsender Größe  $N_{\text{coop}}$  der kooperativen Region, siehe dazu Abb.3-1. Es gibt keine charakteristische Größe  $N_{\text{char}}$ , bei der die Verteilungs-

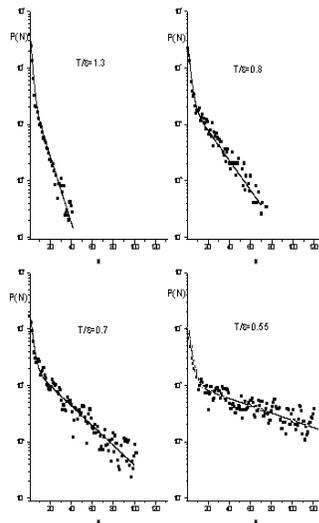


Abbildung 3-1 Verteilungsfunktion  $P(N)$  für verschiedene reduzierte Temperaturen  $T/\varepsilon$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen dem unter Benutzung von (3.8).

funktion ein Extremum aufweist. Damit widersprechen diese Simulationen der

ursprünglich auch von Adam und Gibbs vertretenen Hypothese, daß die kooperativen Regionen in unterkühlten Flüssigkeiten etwa von gleicher Größe  $N_{\text{char}}$  sind. In diesem Fall wäre ein ausgeprägtes Maximum der Verteilungsfunktion bei  $N_{\text{char}}$  zu erwarten. Da aber jeder Hinweis auf eine solche Eigenschaft fehlt, ist auch die Motivation für eine  $N_{\text{char}}$  entsprechende charakteristische Längenskala problematisch. Die vorliegenden Simulationen zeigen, daß kooperative Regionen des gleichen Glases –insbesondere bei tiefen Temperaturen– ein sehr breites Spektrum aufweisen können. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung selbst kann empirisch durch eine Superposition von zwei Exponentialfunktionen dargestellt werden:

$$P(N_{\text{coop}}, T) = \varphi(T) \left( \exp \{n_1^{-1}(T)\} - 1 \right) \exp \left\{ -\frac{N_{\text{coop}}}{n_1(T)} \right\} + (1 - \varphi(T)) \left( \exp \{n_2^{-1}(T)\} - 1 \right) \exp \left\{ -\frac{N_{\text{coop}}}{n_2(T)} \right\} \quad (3.7)$$

Dabei gilt  $n_1(T) < n_2(T)$ . Diese Darstellung erfüllt natürlich die Normierungsbedingung  $\sum_{N_{\text{coop}}=1}^{\infty} P(N_{\text{coop}}, T) = 1$ . Während  $n_2(T)$  stark von der Temperatur abhängt, ist der Wert von  $n_1(T)$  nur schwach temperaturabhängig und bleibt zudem auch noch relativ klein (man findet  $n_1 \approx 5$  für die niedrigste bei der Simulation verwendete Temperatur, siehe Abb.3-2).

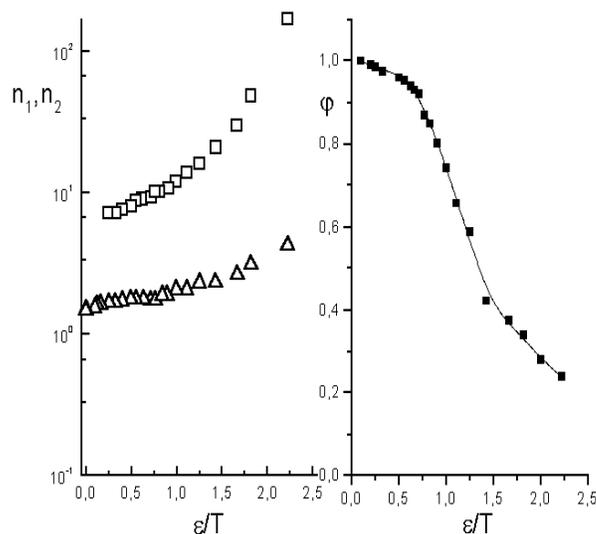


Abbildung 3-2 Die rechte Figur zeigt den Anteil  $\varphi(T)$  der relativ beweglichen Regionen als Funktion von  $\epsilon/T$ . Die linke Abbildung stellt die Temperaturabhängigkeit von  $n_1$  (Dreiecke) und  $n_2$  (Quadrate) dar.

### 3.5.2 Dynamische Heterogenität

Der erste Term von (3.7) kann als Beitrag relativ kleiner kooperativer Regionen zur Verteilungsfunktion  $P(N_{\text{coop}}, T)$  interpretiert werden. Die diesen kooperativen Regionen in Umkehrung der obigen Definition zugeordneten Gitterzellen sind sehr beweglich und können ihren Zustand bereits nach kurzer Zeit ändern. Der zweite Term entspricht dagegen wesentlich größeren Regionen mit einer breiten Verteilung. Die zugehörigen Gitterpunkte sind damit erheblich stärker behindert und zeigen eine ausgeprägte dynamische Heterogenität<sup>2</sup>. Es sollte bemerkt werden, daß bewegliche und stark behinderte Gitterpunkte durchaus in unmittelbarer Nachbarschaft existieren können. Der Anteil der relativ großen kooperativen Regionen beträgt  $1 - \varphi(T)$ , während die kleineren, beweglichen Regionen dementsprechend den Anteil  $\varphi(T)$  haben. Die Funktion  $\varphi(T)$  selbst wird mit sinkender Temperatur immer kleiner, siehe Abb.3-2.

Man kommt also zu der Schlußfolgerung, daß die dynamische Heterogenität mit sinkender Temperatur erheblich zunimmt, da sowohl der Anteil der hierzu beitragenden kooperativen Regionen als auch die Breite  $n_2(T)$  der zugehörigen Verteilung mit abnehmender Temperatur anwachsen.

Dieses Verhalten ist eine charakteristische Eigenschaft unterkühlter Flüssigkeiten unterhalb  $T_c$  und wird auch durch andere numerische Simulationen [39, 50] sowie verschiedenen experimentellen Techniken [10, 51] bestätigt. Die dynamische Heterogenität realer Gläser und unterkühlter Flüssigkeiten kann sehr leicht im Rahmen des SFM[2, 2] verstanden werden. Da die einzelnen Gitterpunkte Zellen mit einer Anzahl von Molekülen repräsentieren, bedeutet die dynamische Heterogenität, daß Tracermoleküle in Zellen mit einer kleinen kooperativen Region sehr beweglich sind und deshalb z.B. relativ schnell diffundieren. Andere Tracer in Zellen mit sehr großen kooperativen Regionen sind über lange Zeiten praktisch blockiert, obwohl sie sich unter Umständen in der Nähe beweglicher Tracermoleküle befinden können. Die Lebensdauer der stark blockierten Zustände ist bei tiefen Temperaturen extrem lang. Diese Tatsache ist bereits von anderen Simulationen [14, 104, 118] bekannt. Dazu genügt es, die Spin-Autokorrelation  $\Phi(t)$  und die globale Mobilität  $\Psi(t)$  zu vergleichen. Man findet, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen  $\Phi(t)$  bereits fast abgeklungen ist (d.h. die Struktur gilt als nahezu relaxiert), während  $\Psi(t)$  noch erheblich von 0 verschieden ist, d.h. ein beträchtlicher Anteil von Gitterpunkten hat noch keine Zustandsänderung realisieren können.

An dieser Stelle sollte rückwirkend bemerkt werden, daß die gewonnenen numerischen Resultate die eingangs getroffene Aussage unterstützen, daß das SFM[2, 2] (hier stellvertretend für alle in Frage kommenden SFM[ $n, d$ ]) eine vernünftige Beschreibung langsamer dynamischer Prozesse in Gläsern und un-

---

<sup>2</sup>Die dynamische Heterogenität beruht darauf, daß Gitterpunkte mit großen kooperativen Regionen eine sehr lange Zeit benötigen, bevor eine Zustandsänderung erfolgen kann. Es gilt ein ungefähr exponentieller Zusammenhang zwischen  $N_{\text{coop}}$  und der zugehörigen 'lokalen' Relaxationszeit, siehe [60].

terkühlten Flüssigkeiten für  $T < T_c$  bietet.

### 3.5.3 Mittlere Größe kooperativer Regionen

Die Kenntnis der Verteilungsfunktion  $P(N_{\text{coop}}, T)$  ermöglicht die Bestimmung beliebiger thermodynamischer Mittelwerte. Hier soll speziell die mittlere Größe der kooperativen Regionen  $\bar{N}$  bestimmt werden. Abb. 3-3 zeigt eine relative starke Temperaturabhängigkeit. Wie erwartet ist die mittlere Größe der ko-

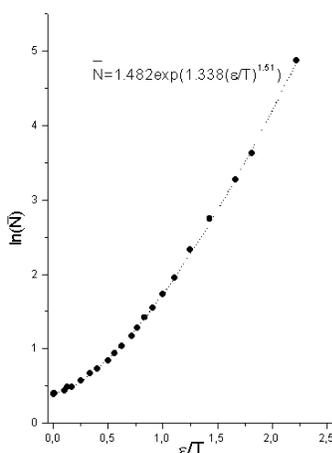


Abbildung 3-3 mittlere Größe  $\bar{N}$  der kooperativen Regionen als Funktion von  $\epsilon/T$ . Die gestrichelte Linie entspricht einem Fit mit  $\ln \bar{N} = C_0 + C_1(\epsilon/T)^\theta$ .

operativen Regionen nicht Arrhenius aktiviert. Eine (3.6) nachempfundene Darstellung  $\ln \bar{N} = C_0 + C_1(\epsilon/T)^\theta$  erweist sich als zweckmäßig. Eine einfache Anpassung führt auf  $C_0 = 0.394 \pm 0.005$ ,  $C_1 = 1.34 \pm 0.01$  und  $\theta = 1.51 \pm 0.02$ . Es sollte aber noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die mittlere Größe  $\bar{N}$  der kooperativen Regionen nicht mit einer charakteristischen Größe  $N_{\text{char}}$  verwechselt werden darf. Gäbe es ein  $N_{\text{char}}$  dann gäbe es auch einen großen Anteil von Regionen, deren Größe in der Umgebung  $N_{\text{char}}$  liegt.  $\bar{N}$  existiert dagegen auch für strukturlose Verteilungsfunktionen (im vorliegenden Fall Exponentialfunktionen) und hat nicht notwendig etwas mit einem dominanten Anteil zu tun. Der Glasübergang wird, wie man sehen kann, zumindest im Rahmen des SFM[2, 2] und sicher auch jedes anderen vernünftig gewählten SFM[ $n, d$ ], nicht durch eine dominante Skala auszeichnet. Dieses Ergebnis wird durch eine Vielzahl experimenteller Befunde bestätigt [21].



# 4. DER MISCHALKALIEFFEKT

---

## 4.1 Leitfähigkeitsanomalien in Gläsern

Im Gegensatz zu den relativ universellen thermodynamischen Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten ist die Struktur auf der atomaren Ebene stark von der jeweiligen Substanz abhängig. Daher kann man erwarten, daß sowohl die lokale Struktur als auch die nichtlokale kooperative Dynamik des jeweiligen Glases die Diffusion von eventuell vorhandenen Ionen und damit die ionische Leitfähigkeit in solchen Materialien kontrollieren. Ein typisches Beispiel ist das für technische Anwendungen häufig verwendete amorphe Quarzglas, das aus nichtkristallin angeordneten  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besteht. Dieses Netzwerk wird durch chemische Bindungen zwischen den Tetraedern (Sauerstoffbrücken) stabilisiert, wobei aber nicht alle Sauerstoffatome aus topologischen Gründen gesättigt werden können<sup>1</sup>. Die Dynamik des Glases basiert auf dem Öffnen von Sauerstoffbrücken, kooperativen Umlagerungen der so kurzzeitig mobil gewordenen Atome und der anschließenden Bildung neuer Sauerstoffbrücken. Unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist die Struktur des Quarzglases nahezu fixiert, d.h. die Mehrzahl der chemischen Bindungen ist hier auch über eine längere Beobachtungszeit stabil.

Die Implantation von Alkalikationen in reines Quarzglas führt zu einem erheblichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Verwendet man gleichzeitig zwei Sorten von Kationen, z.B.  $\text{Na}^\oplus$  und  $\text{K}^\oplus$ , dann zeigt die Leitfähigkeit eine ausgeprägte nichtlineare Abhängigkeit vom Kompositionsverhältnis der Kationen [19, 57], obwohl die Gesamtkonzentration der Kationen konstant gehalten wird. Die Leitfähigkeit zeigt in den meisten Fällen ein Minimum in der Umgebung eines Verhältnisses von 1:1 zwischen den beiden Kationentypen. Zwischen der Leitfähigkeit von Gläsern mit jeweils nur einer Kationenkomponente (Kompositionverhältnis 1:0 und 0:1) und dem Minimum besteht ein Größenunterschied von 3 bis 6 Dekaden [84]. Dieses Phänomen läßt sich nicht mit dem bekannten Superpositionsprinzip der Einzelleitfähigkeiten erklären, das man z.B. bei elektrolytischen Lösungen problemlos anwenden kann. So ist dieser Mischalkaliefekt (MAE), auch als 'mixed mobile ion effect' (MMIE) bezeichnet, eine typische Eigenschaft der Ionenleitfähigkeit in komplexen Systemen, wie z.B. Gläsern.

Das Phänomen Mischalkaliefekt ist bereits seit über 100 Jahren bekannt. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Erscheinung wurde in den vergangenen Jahrzehnten eine Vielzahl von Modellen entwickelt. Eine Zusammenstellung

---

<sup>1</sup>Eine vollständige Sättigung aller Sauerstoffvalenzen ist nur im kristallinen Zustand möglich.

dieser Modelle findet man bei Day [19] und Ingram [57, 58]. Trotzdem existiert bis heute kein brauchbarer theoretischer Rahmen zur analytischen Darstellung dieses Problems auf der Basis einer Fern-Wechselwirkung zwischen den Kationen.

Von der Vielzahl verschiedener Modelle enthält das 'unified site relaxation model' (USRM) von Bunde, Funke und Ingram [13, 18] realistische Züge, die zumindest eine qualitative Erklärung der Leitfähigkeitsanomalie ermöglichen. Die Autoren kombinierten die Relaxation des lokalen Coulombfeldes<sup>2</sup> und spontane Sprungprozesse, um sowohl die Frequenzabhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit als auch den Mischalkaliefekt erklären zu können. Im wesentlichen wird der Sprung eines Kations auf eine benachbarte Leerstelle mit einer thermodynamisch bestimmten Wahrscheinlichkeit erlaubt, wenn diese Leerstelle nicht bereits durch ein anderes Kation besetzt ist. Wird eine vakante Stelle durch ein Kation besetzt, so erfolgt eine Anpassung der Umgebung an das jeweilige spezifische Kation durch lokale, strukturelle Relaxationen der Glasmatrix. Entscheidend ist dabei, ob die jeweils neu besetzte Stelle zuvor von einem Kation des gleichen Typs, des jeweils anderen Typs oder lange Zeit gar nicht besetzt war. Die jeweilige aktuelle Situation bestimmt sowohl die Sprungwahrscheinlichkeit des betrachteten Kations als auch die notwendige Relaxationszeit für die Änderung der lokalen Umgebung. Die numerische Behandlung dieses Modells zeigt bei einer entsprechenden Parameterwahl (Relaxationszeiten, Übergangswahrscheinlichkeiten) ein Leitfähigkeitsminimum bei einem Kompositionsverhältnis  $f \approx 0.5$  in qualitativer Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Probleme entstehen hauptsächlich für Gläsern, bei denen ein Teil der Kationen unterhalb der Glasübergangstemperatur ausgetauscht wurde. Hier versagt das USRM vollständig, so daß eine Erweiterung bzw. ein anderes Modell wünschenswert erscheint. Deshalb wurde versucht, eine Erklärung des Mischalkaliefektes unter Berücksichtigung der kooperativen Bewegung der Kationen auf Grund ihrer Wechselwirkung mit dem kovalenten Glasnetzwerk zu geben. Wie bereits oben angedeutet, ist das USRM eine typische lokale Theorie, d.h. die strukturellen Relaxationen in der Umgebung der Kationen bzw. momentan nicht besetzter Plätze sind vollständig entkoppelt. Im Vergleich dazu basiert die hier vorgestellte Theorie [94] auf einer effektiven kinetischen Wechselwirkung der Kationen in einem Volumen von der Größenordnung der kooperativen Regionen (siehe Kap.3).

---

<sup>2</sup>Diese Relaxation erfolgt hauptsächlich durch lokale Bewegungen der Counterionen. Im Fall des Silikatglases werden diese Ionen durch Sauerstoffionen gebildet, die immer noch kovalent am Silikatnetz gebunden sind, aber im Moment nicht zur Bildung von Sauerstoffbrücken beitragen.

## 4.2 Kinetisches Wechselwirkungsmodell

Die folgenden Untersuchungen orientieren sich an Gläsern, die ein kovalentes Netzwerk bilden. Typische Materialien sind z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{GeO}_2$ , aber auch einige Polymere und polymere Netzwerke sind geeignete Kandidaten. Werden solche Gläser durch Zugabe von Salzen oder Oxiden modifiziert, dann wird folgendes Szenario beobachtet: die mit den zusätzlichen Substanzen eingebrachten Anionen (in den meisten Anwendungen handelt es sich um Sauerstoffionen) werden an das bereits vorhandene Netzwerk durch kovalente Bindungen gebunden und gewährleisten als Counterionen die Neutralität des gesamten Systems. Nur die Kationen, z.B. die Alkaliionen  $\text{Na}^\oplus$  und  $\text{K}^\oplus$ , bleiben mobil. In diesem kovalenten Netzwerk verhalten sich die Kationen ähnlich wie in einer Potentiallandschaft mit einer großen Zahl verschieden tiefer lokaler Minima, in denen die Kationen temporär gefangen sind. Die Ursache für die Existenz unterschiedlich tiefer Minima resultiert aus der ungeordneten Struktur der Glasmatrix: Stärker gebundene und damit relativ immobile Kationen werden hauptsächlich in der Umgebung von Counterionen erwartet, während schwächer gebundene, mobilere Kationen in nahezu neutralen Regionen des Glases lokalisiert sind.

Für die weiteren Überlegungen soll angenommen werden, daß für jedes Kation nur zwei Zustände (also zwei Sorten Minima) existieren: schwach oder stark gebunden. Natürlich ist das eine sehr vereinfachende Annahme. In der Realität wird man eine nahezu glatte Verteilung der Minima bzgl. der Potentialtiefe erwarten können. Trotzdem ist die Annahme flacher und tiefer Minima für das hier verfolgte Ziel eine akzeptable Approximation.

Die Bewegung der stark gebundenen Kationen ist eng mit der Dynamik des umliegenden Glases verbunden, d.h. diese Partikel sollten die Relaxationsprozesse der Glasmatrix nachhaltig modifizieren. Damit gewinnen die stark gebundenen Kationen natürlich auch einen indirekten Einfluß auf die Mobilität der anderen (schwach gebundenen) Kationen, denn die Beweglichkeit aller Kationen in der Glasmatrix hängt nicht nur vom aktuellen Bindungszustand, sondern auch von der momentanen Beweglichkeit des kovalenten Netzwerkes ab. Dieses Phänomen soll hier als kinetische Wechselwirkung bezeichnet werden, im Gegensatz zur dynamischen (oder energetischen) Wechselwirkung, die auf einem direkten Kontakt der Partikel über entsprechende Felder beruht<sup>3</sup>.

Für die folgende, quantitative Analyse müssen einige Größen definiert werden. Die Konzentrationen der Kationen vom Typ A und B seien  $c_A$  und  $c_B$ . Damit ist die Gesamtkationenkonzentration durch  $c = c_A + c_B$  und das Kompositionsverhältnis der Kationen durch  $f = c_A/(c_A + c_B)$  gegeben.  $\Phi_d$  ist

---

<sup>3</sup>Die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kationen ist eine typische energetische Wechselwirkung. Durch Counterionen ist diese aber praktisch abgeschirmt und kann vernachlässigt werden. Eine ausgeprägte energetische Wechselwirkung zwischen den Kationen würde außerdem zu Korrelationen in der räumlichen Verteilung der Kationen führen, die experimentell aber nicht bestätigt werden.

die Konzentration der tiefen Minima,  $c^*$  (mit  $c^* \leq \Phi_d$ ) die Gesamtkonzentration der stark gebundenen Kationen und  $f^*$  das entsprechende Kompositionsverhältnis. Die Konzentration der tiefen Minima hängt natürlich von der Struktur des kovalenten Netzwerkes ab und wird wesentlich von der Verteilung der Defekte, z.B. der offenen Sauerstoffbrücken, bestimmt. Da deren Anzahl auch vom Kationengehalt bestimmt ist, wird  $\Phi_d$  implizit eine Funktion der Gesamtkationenkonzentration  $c$  und zumindestens teilweise auch des Kompositionsverhältnisses  $f$  sein, d.h.  $\Phi_d = \Phi_d(c, f)$ . Im allgemeinen besteht eine monotone Beziehung zwischen der Gesamtkonzentration der Kationen  $c$  und der Konzentration der tiefen Minima  $\Phi_d$ : die Anzahl der tiefen Minima wächst mit dem Kationengehalt an. Die Abhängigkeit vom Kompositionsratio  $f$  ist dagegen wesentlich schwächer. Daher soll in der folgenden Diskussion die hinreichende Annahme  $\Phi_d \approx \Phi_d(c)$  gemacht werden, wobei eine Erweiterung auf den allgemeinen Fall  $\Phi_d = \Phi_d(c, f)$  jederzeit möglich ist.

Im allgemeinen ist die potentielle Energie der Kationen in den tiefen und flachen Minima vom Kationentyp abhängig, d.h. im vorliegenden Modell gibt es vier Energien<sup>4</sup>: die Energie der Kationen in den flachen Minima  $-E_A$  und  $-E_B$  und die Energie der Kationen in den tiefen Minima  $-E_A^*$  und  $-E_B^*$ . Damit ist die Konzentration der relativ immobilen Kationen in den tiefen Löchern eine Funktion der Temperatur  $T$ , der Konzentration der tiefen Minima  $\Phi_d$  und der Kationenkonzentration:  $c^* = c^*(T, \Phi_d, c_A, c_B) = c^*(T, \Phi_d, cf, c(1-f))$  oder, wenn man  $\Phi_d = \Phi_d(c, f)$  berücksichtigt,  $c^* = c^*(T, c, f)$ . Das Kompositionsverhältnis  $f^*$  wird natürlich ebenfalls durch diese Parameter kontrolliert, d.h.  $f^* = f^*(T, c, f)$ .

Ein wichtiger Grenzfall ist gegeben, wenn die Bindungsenergien nicht vom Kationentyp abhängen ( $E_A = E_B$  und  $E_A^* = E_B^*$ ). Natürlich ist dieser Spezialfall nur eine Approximation für ein reales Glas. Trotzdem kann für ein generelles Verständnis von dieser Näherung Gebrauch gemacht werden. Eine Erweiterung auf den realistischeren allgemeinen Fall ist gegebenenfalls immer realisierbar. Damit erhält man sofort  $c^* = c^*(T, \Phi_d, c) = c^*(T, c)$  und  $f^* = f$ . Für die weitere Diskussion soll dieser Grenzfall Grundlage sein.

Schließlich wird noch die Konzentration der schwach gebundenen, relativ mobilen Kationen  $c_{\text{mob}} = c - c^*$  und das entsprechende Kompositionsratio  $f_{\text{mob}}$  benötigt. Der eben erwähnte Spezialfall liefert sofort  $f_{\text{mob}} = f$ .

## 4.3 Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient

Die Fraktionen der stark bzw. schwach gebundenen Kationen sind im thermodynamischen Limes wohldefinierte Größen, d.h. thermische Fluktuationen der Kationenkonzentrationen sind im makroskopischen System irrelevant.

<sup>4</sup>Da es sich um Bindungsenergien handelt, sind alle vier Energiewerte negativ, d.h. bei der gewählten Darstellung ist  $E_{A,B} > 0$  und  $E_{A,B}^* > 0$ .

Jedes Kation okkupiert ein Minimum nur für eine mehr oder weniger zufällige Wartezeit und es bewegt sich während relativ kurzer Sprungzeiten in ein anderes Minimum, d.h. der Anteil der Kationen außerhalb der Minima ist vernachlässigbar gering. Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung und damit die Wartezeitverteilung wird bestimmt durch die Tiefe der Potentialminima und die lokale Mobilität der umgebenden Glassmatrix. Über ein hinreichend langes Zeitintervall wird jedes Kation sowohl tiefe als auch flache Potentialminima besetzt haben. Daher sind die individuellen Diffusionskoeffizienten<sup>5</sup> für alle Kationen eines Types äquivalent und können als gewichtete Mittelwerte der Sprungraten für das Verlassen der tiefen und flachen Minima ausgedrückt werden [49].

Natürlich ist die Leitfähigkeit eine kollektive Eigenschaft der Menge aller Kationen. Im thermischen Gleichgewicht ist die Anzahl der Kationen, die während eines gegebenen Zeitintervall die tiefen (bzw. flachen) Potentialminima verlassen, gleich der Anzahl von Kationen die solche Minima besetzen (Prinzip des detaillierten Gleichgewichts). Obwohl sich die individuelle energetische Situation jedes Kations permanent ändert, bleibt der kollektive Zustand erhalten. Jedes Kation, das eine bestimmte Fraktion<sup>6</sup> verläßt, wird durch ein Kation aus einer anderen Fraktion ersetzt. Damit kann das Gesamtsystem allein durch Fraktionen stark und schwach gebundener Kationen beschrieben werden, unabhängig davon, ob die individuellen Kationen ständig zwischen den einzelnen Fraktionen wechseln. Aus Sicht der statistischen Physik verbirgt sich hinter dieser Tatsache das Prinzip der Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen. Für die Bestimmung kollektiver Eigenschaften, wie etwa der Ionenleitfähigkeit, bedeutet dieses Prinzip, daß ein thermodynamisches System von Kationen, die ständig zwischen den einzelnen Fraktionen (unter Erhaltung der Konzentration in den Fraktionen) wechseln, durch ein System ersetzt werden kann, bei dem kein Austausch zwischen den Fraktionen erfolgt. Für die weiteren Betrachtungen soll dieses Ersatzsystem genutzt werden.

Wegen der Energiedifferenz  $\Delta E_\gamma = E_\gamma^* - E_\gamma$  zwischen stark und schwach gebundenen Kationen der Sorte  $\gamma = A, B$  gilt die Relation:

$$\frac{D_{\text{mob}}^\gamma}{D_{\text{immob}}^\gamma} = e^{\Delta E_\gamma/k_B T} \quad (4.1)$$

zwischen den Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{mob}}^\gamma$  der mobilen und der  $D_{\text{immob}}^\gamma$  immobilen Fraktionen. Die Leitfähigkeit  $\sigma_\gamma$  der einzelnen Komponenten ist durch die Nernst–Einstein Gleichung, zusammengesetzt aus den Beiträgen der mobilen und immobilen Fraktionen, bestimmt:

$$\begin{aligned} \sigma_\gamma &= \frac{q_\gamma^2}{k_B T} (D_{\text{mob}}^\gamma c_{\text{mob}}^\gamma + D_{\text{immob}}^\gamma c_\gamma^*) \\ &= \frac{q_\gamma^2 D_{\text{mob}}^\gamma}{k_B T} (c_\gamma + c_\gamma^* (e^{-\Delta E_\gamma/k_B T} - 1)) \end{aligned} \quad (4.2)$$

<sup>5</sup>Der Diffusionskoeffizient ist im  $d$ -dimensionalen Raum gewöhnlich definiert als der Grenzwert  $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle (2dt)^{-1}$ .

<sup>6</sup>Es gibt im vorliegenden Modell vier Fraktionen: die stark und schwach gebundenen Kationen der Sorten A und B.

(mit  $\gamma = A, B$ ). Hier ist  $q_\gamma$  die elektrische Ladung der entsprechenden Kationen. Die Diffusionskoeffizienten sind durch Eigenschaften der Kationen und durch die Mobilität des kovalenten Netzwerkes festgelegt. Formal können die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{mob}}^\gamma$  als ein Produkt von zwei Faktoren geschrieben werden:

$$D_{\text{mob}}^\gamma = L_\gamma \bar{\tau}_c^{-1} \quad (4.3)$$

Der erste Faktor  $L_\gamma$  berücksichtigt die spezifischen Eigenschaften der Kationensorten  $\gamma = A, B$ , z.B. die Masse der Kationen, die Bindungsenergie und mögliche Wechselwirkungen mit der unmittelbaren Umgebung der einzelnen Kationen. Der zweite Faktor  $\bar{\tau}_c^{-1}$  ist hauptsächlich bestimmt durch die Relaxationsprozesse der Glasmatrix und wird durch die Temperatur und den Alkaligehalt des Glases kontrolliert. Dieser Faktor definiert die eigentliche Zeitskala  $\bar{\tau}_c$  der Diffusion. Daher kann  $\bar{\tau}_c$  auch als mittlere Leitfähigkeitsrelaxationszeit interpretiert werden.

Wie bereits angenommen wurde (siehe oben), führt der Einbau stark gebundener Kationen in die Glasmatrix zu einer Modifikation des kovalenten Netzwerkes. Diese Modifikation muß bei der Berechnung der mittleren Relaxationszeit  $\bar{\tau}_c$  berücksichtigt werden. Allgemein kann man daher erwarten, daß  $\bar{\tau}_c$  von  $c^*$  und  $f^*$  abhängt. Die genaue funktionale Abhängigkeit soll jetzt bestimmt werden.

Offenbar wird der Sprung eines Kations von einem Minimum in ein anderes behindert. Ursache ist das umgebende kovalente Netzwerk, das ähnlich wie ein Käfig wirkt. Die mittlere Zeit zum Verlassen eines solchen Käfigs wird bestimmt durch die lokale Beweglichkeit der Glasmatrix und damit durch die Größe der dem ausgewählten Kation zugeordneten kooperativen Region<sup>7</sup>, d.h. eine mittlere Anzahl  $\bar{N}$  von Partikeln des kovalenten Netzwerkes muß erst verschoben werden, bevor das gefangene Kation einen elementaren Sprungprozeß realisieren kann. Die Modifikation des Netzwerkes durch den Einbau stark gebundener Kationen führt zu der Beziehung  $\bar{N} = \bar{N}(T, c^*, f^*)$ .

Unter der Voraussetzung, daß eine gegebene kooperative Region aus  $N$  Partikeln besteht, kann die zugehörige Relaxationszeit entsprechend einer Argumentation von Adam und Gibbs [1] (siehe auch [60]) geschrieben werden als

$$\tau_c = \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c N) \quad (4.4)$$

Hierbei ist  $\alpha_c$  ein empirischer Faktor, der später als Fitparameter benutzt werden kann.  $\tau_{c,\infty}$  ist die natürliche Zeitskala des entsprechenden Relaxationsprozesses und wird durch den Hochtemperaturlimes  $\tau_{c,\infty} = \tau_c(T \rightarrow \infty)$  definiert. Benutzt man (4.3) und den funktionalen Zusammenhang (4.4), dann kann die Leitfähigkeit des Glases mit Kationen durch die Beziehung:

---

<sup>7</sup>Hier wird die bereits in Kap.3 benutzte Definition der kooperativen Region verwendet.

$$\begin{aligned} \sigma = & q_A^2 L_A (cf + c^* f^* (e^{-\Delta E_A/k_B T} - 1)) \frac{\exp(-\alpha_c \bar{N})}{\tau_{c,\infty} k_B T} \\ & + q_B^2 L_B (c(1-f) + c^*(1-f^*) (e^{-\Delta E_B/k_B T} - 1)) \frac{\exp(-\alpha_c \bar{N})}{\tau_{c,\infty} k_B T} \end{aligned} \quad (4.5)$$

ausgedrückt werden<sup>8</sup>. Für die weitere Diskussion von (4.5) wird jetzt ein expliziter Ausdruck zur Beschreibung der mittleren Größe der kooperativen Regionen  $\bar{N} = \bar{N}(T, c^*, f^*)$  benötigt. Für ein reines kovalentes Netzwerk ohne Kationen hängt die mittlere Größe der kooperativen Regionen nur von der Temperatur ab [1]. Die genaue Abhängigkeit ist materialspezifisch. Auf jeden Fall wird man einen nichtlinearen Zusammenhang finden können, der qualitativ mit den Ergebnissen in Kap.3 übereinstimmt. Für eine empirische Darstellung, hinreichend weit oberhalb der Vogel-Temperatur  $T_0$ , genügt bereits das bekannte Vogel-Fulcher Gesetz [115] zur Approximation der mittleren Anzahl von Partikeln pro kooperativer Region des reinen kovalenten Netzwerkes [60]

$$\bar{N}^0(T) = \frac{\theta_0}{T - T_0} \quad (4.6)$$

In der Nähe von  $T_0$  sollten dagegen andere, divergenzfreie Näherungen, z.B.  $\ln \tau \sim \bar{N}^0(T) \sim T^{-\kappa}$  [7, 99] verwendet werden. Daß ein solches Potenzgesetz sinnvoll ist, wurde bereits in Kap. 3 durch numerische Simulationen am SFM[2, 2] gezeigt. Eine wichtige Klasse ionisch leitender Gläser<sup>9</sup>, die den Mischalkaliefekt zeigen, sind starke Gläser [11], d.h. ihre Vogeltemperatur ist sehr klein oder verschwindet sogar ( $T_0 \rightarrow 0$ ). Solche Gläser werden in ihrem Relaxationsverhalten durch ein Arrheniusgesetz bestimmt. In diesem Fall wird die mittlere Größe der kooperativen Regionen durch  $\bar{N}^0(T) \simeq T^{-1}$  beschrieben, d.h. das empirische Vogel-Fulcher Gesetz und das Potenzgesetz liefern in diesem Limes das gleiche Verhalten. Für die weiteren Überlegungen ist jedoch die genaue Beziehung zwischen  $\bar{N}^0$  und der Temperatur nicht von entscheidender Bedeutung.

Die Modifikation des Glases durch den Einbau von zwei Arten Kationen ( $A, B$ ) ändert die Größen der kooperativen Regionen. Es wird jetzt ein beliebiges Kation ausgewählt, mit dem Index  $I$  versehen und die Größe der zu diesem Kation gehörenden kooperativen Region mit  $N_I$  bezeichnet. Diese Definition der kooperativen Region entspricht genau dem Vorgehen in Kap.3. Enthält die Region außerdem  $N_I^A$  relativ immobile Kationen vom Typ  $A$  und  $N_I^B$  Kationen vom Typ  $B$ , dann wird sich die aktuelle Größe dieser kooperativen

<sup>8</sup>Es sollte an dieser Stelle bemerkt werden, daß  $\bar{N}$  nicht wie in Kap.3 durch eine einfache Mittelwertbildung aus der Verteilung  $P(N)$  erzeugt werden kann. Vielmehr muß  $\bar{N}$  aus der Beziehung  $\tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c \bar{N}) \equiv \bar{\tau}_c = \tau_{c,\infty} \langle \exp(\alpha_c N) \rangle$  bestimmt werden, wobei die Mittelung selbst mit der Verteilungsfunktion  $P(N)$  für die Größe der kooperativen Regionen erfolgt (siehe Anhang 3).

<sup>9</sup>Hauptsächlich auf der Basis von  $\text{SiO}_2$  or  $\text{GeO}_2$ .

Region gegenüber einer Region ohne stark gebundene Kationen verändern. Die Berücksichtigung ausschließlich linearer Korrekturen führt zu der allgemeinen Darstellung

$$N_I = N_I^0 + g \sum_{i=1}^{M_I} n_i + h M_I = N_I^0 + g (N_I^A - N_I^B) + h (N_I^A + N_I^B) \quad (4.7)$$

$N_I^0$  ist dabei die Größe der aktuellen kooperativen Region ohne implantierte Kationen,  $g$  und  $h$  sind empirische Faktoren, die natürlich noch von dem jeweiligen Glas bestimmt sind und daher als Materialkonstanten zu betrachten sind. Die spezielle Wahl der Darstellung (4.7) erlaubt zumindest eine Interpretation des Faktors  $g$ : da dieser an die Differenz  $N_I^A - N_I^B$  koppelt, charakterisiert  $g$  den Einfluß der Massendifferenzen und Abweichungen im spezifischen Volumen zwischen beiden Kationensorten auf die Mobilität des modifizierten Glases. Die aktuelle Relaxationszeit der dem Kation  $I$  zugeordneten kooperativen Region ist dann durch

$$\tau_{c,I} = \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c N_I) \quad (4.8)$$

gegeben. Die benötigte mittlere Relaxationszeit  $\bar{\tau}_c$  folgt durch Mittelung, sowohl über alle möglichen Verteilungen der kooperativen Regionen, als auch über alle möglichen Verteilungen der relativ immobilen Kationen vom Typ  $A$  und  $B$ :

$$\bar{\tau}_c = \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c \bar{N}) = \langle \tau_I \rangle = \tau_{c,\infty} \langle \exp(\alpha_c N_I) \rangle \quad (4.9)$$

Hieraus folgt die gesuchte mittlere Größe der kooperativen Regionen:

$$\bar{N} = \frac{1}{\alpha_c} \ln \langle \exp(\alpha_c N_I) \rangle \quad (4.10)$$

Der Mittelwert kann jetzt durch eine Kumulantenentwicklung bestimmt werden. Bis zur zweiten Ordnung dieser Darstellung erhält man (Anhang 3):

$$\begin{aligned} \frac{\bar{N}}{\bar{N}^0(T)} &= 1 + (g(2f^* - 1) + h) c^* + \frac{\alpha_c c^* \Phi_d - c^*}{2} [g(2f^* - 1) + h]^2 \\ &+ 2\alpha_c g^2 c^* f^* (1 - f^*) + c^{*2} [g(2f^* - 1) + h]^2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Diese Gleichung erlaubt die Bestimmung der Relaxationszeit  $\bar{\tau}_c$ . Zunächst soll die mittlere Größe der kooperativen Regionen bestimmt werden, falls nur eine Kationensorte vorhanden ist. Der Fall, daß das Glas nur Komponente  $B$  enthält ( $f^* = 0$ ) führt auf:

$$\frac{\bar{N}_B(c^*, T)}{\bar{N}^0(T)} = 1 + c^* (h - g) + \frac{\alpha_c c^* \Phi_d - c^*}{2} (h - g)^2 + c^{*2} (h - g)^2 \quad (4.12)$$

während der Fall eines Glases mit der reinen Komponente  $A$  ( $f^* = 1$ ) gegeben ist durch:

$$\frac{\bar{N}_A(c^*, T)}{\bar{N}^0(T)} = 1 + c^* (h + g) + \frac{\alpha_c c^* \Phi_d - c^*}{2} (g + h)^2 + c^{*2} (g + h)^2 \quad (4.13)$$

Damit kann die mittlere Anzahl der Partikel pro kooperative Region für ein beliebiges Kompositionsverhältnis geschrieben werden als

$$\begin{aligned}\bar{N} &= \bar{N}_B(c^*, T)(1 - f^*) + \bar{N}_A(c^*, T)f^* \\ &+ 2\bar{N}^0(T) \left( \frac{\alpha_c}{\Phi_d} - 2 \right) c^{*2} g^2 f^* (1 - f^*)\end{aligned}\quad (4.14)$$

Aus (4.14) und (4.9) folgt der gesuchte Ausdruck für die mittlere Relaxationszeit  $\bar{\tau}$

$$\bar{\tau}_c = \bar{\tau}_A(c^*, T)^{f^*} \bar{\tau}_B(c^*, T)^{(1-f^*)} \left( \frac{\tau_0(T)}{\tau_{c,\infty}} \right)^{\mu c^{*2} f^* (1-f^*)} \quad (4.15)$$

mit dem Koeffizienten  $\mu = 2(\alpha_c/\Phi_d - 2)g^2$  und den Relaxationszeiten der Alkaligläser mit einer Komponente:  $\bar{\tau}_\gamma(c^*, T)$  ( $\gamma = A, B$ ):

$$\bar{\tau}_A(c^*, T) = \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c \bar{N}_A) \quad \text{und} \quad \bar{\tau}_B(c^*, T) = \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c \bar{N}_B) \quad (4.16)$$

Die Relaxationszeit  $\tau_0(T)$  in (4.15) entspricht dem extrapolierten Fall eines reinen kovalenten Netzwerkes mit derselben Struktur und Verteilung der tiefen und flachen Potentialminima, wie auch in dem entsprechenden kationenhaltigen Glas<sup>10</sup>.

Weiterhin soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, daß der materialabhängige Faktor  $\alpha_c$  eine spezifische Größe des betrachteten Relaxationsprozesses ist, der im vorliegenden Fall an die Leitfähigkeit bzw. die Diffusion der Kationen gekoppelt ist. Ein anderer Prozeß im gleichen Glas, z.B. die strukturelle Relaxation, besitzt nach dem vorliegenden Konzept kooperative Regionen der gleichen mittleren Größe  $\bar{N}$ , aber einen anderen Faktor  $\alpha_s$ . Damit zeigen verschiedene Prozesse im gleichen Glas verschiedene Relaxationszeiten, z.B. ist die eben erwähnte strukturelle Relaxation durch  $\bar{\tau}_s = \tau_{s,\infty} \exp\{\alpha_s \bar{N}\}$  charakterisiert, während die Leitfähigkeitsrelaxationszeit gegeben ist durch  $\bar{\tau}_c = \tau_{c,\infty} \exp\{\alpha_c \bar{N}\}$ . Diese Abhängigkeiten entsprechen der im Rahmen des empirischen Ansatzes von Adam und Gibbs [1] gemachten generellen Annahme, daß die allen Observablen zugrunde liegende Dynamik des Glases Größe und Verteilung der kooperativen Regionen vollständig bestimmt. Damit bekommen innerhalb dieser Vorstellung physikalische Größen, welche die kooperativen Regionen direkt beschreiben, einen nahezu universellen Charakter. Andere physikalische Observablen, z.B. die elektrische Leitfähigkeit, der dynamische Strukturfaktor oder der dielektrische Modul sind verschieden stark an die dynamischen Prozesse und damit an die kooperativen Regionen gekoppelt. Die Kopplungsstärke wird empirisch durch solche Parameter wie  $\alpha_s$  bzw.  $\alpha_c$  beschrieben. Es ist durchaus möglich, daß Koeffizienten  $\alpha_c$  und  $\alpha_s$  eine gewisse, wenn auch allgemein schwache, Temperaturabhängigkeit aufweisen

<sup>10</sup>Es sollte beachtet werden, daß diese Relaxationszeit  $\tau_0(T)$  nur aus experimentellen Daten extrapoliert werden kann, weil ein leeres kovalentes Netzwerk mit der gleichen Struktur wie das kationenhaltige Netzwerk stets instabil und damit experimentell nicht erreichbar ist.  $\tau_0(T)$  ist aber auf keinen Fall identisch mit der Relaxationszeit des reinen kovalenten Glases, z.B. amorphes SiO<sub>2</sub>.

können. Bereits geringe Abweichungen, sowohl von der Darstellung (4.4) als auch von der Annahme, daß kooperative Regionen als alleinige Kontrollparameter der Dynamik unterkühlter Flüssigkeiten und Gläsern ausreichen, genügen, um eine Temperaturabhängigkeit zu rechtfertigen.

Gewöhnlich erhält man  $\alpha_s > \alpha_c$ . Damit folgt für den sogenannten Entkopplungsindex [54]  $R_\tau(T) = \ln(\tau_s/\tau_c) = \ln(\tau_{s,\infty}/\tau_{c,\infty}) + (\alpha_s - \alpha_c)\bar{N}$ , d.h. dieser Wert wächst mit abnehmender Temperatur.  $R_\tau(T)$  ist sehr klein oder verschwindet für hohe Temperaturen, d.h. strukturelle und Leitfähigkeitsrelaxation erscheinen als stark gekoppelte Prozesse. Für tiefe Temperaturen (experimentell meistens für  $T \leq T_g$ ) wächst der Entkopplungsindex stark an und die Leitfähigkeitsrelaxation ist scheinbar von der strukturellen Relaxation entkoppelt. So daß sich bei einer kleinen Änderung der Temperatur mechanische Eigenschaften in der Umgebung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  oft erheblich ändern, während die Leitfähigkeit bei den gleichen Temperaturänderungen meistens nur gering variiert.

Die Substitution von (4.15) in (4.5) liefert schließlich die elektrische Leitfähigkeit des alkalihaltigen Glases:

$$\sigma = \frac{1}{k_B T} \frac{q_A^2 L_A (cf + Z_A c^* f^*) + q_B^2 L_B (c(1-f) + Z_B c^*(1-f^*))}{\tau_A(c^*, T)^{f^*} \tau_B(c^*, T)^{1-f^*} (\tau_0(T)/\tau_{c,\infty})^{\mu c^{*2} f^*(1-f^*)}} \quad (4.17)$$

mit  $Z_\gamma = \exp\{-\Delta E_A/k_B T\} - 1$ . An dieser Stelle sind drei Bemerkungen angebracht:

- Die 1. Ordnung der Kumulantenentwicklung ist identisch zur einfachen mean-field Approximation  $\langle \tau_I \rangle = \tau_{c,\infty} \langle \exp(\alpha_c N_I) \rangle \approx \tau_{c,\infty} \exp(\alpha_c \langle N_I \rangle)$ . Diese Näherung vernachlässigt sämtliche Fluktuationen des Kompositionsverhältnisses und des Alkaligehaltes. Insbesondere erkennt man, daß der nichtlineare Exponent  $\mu c^{*2} f^*(1-f^*)$  in (4.15) aus der Abweichung des aktuellen Kationengehaltes innerhalb der kooperativen Regionen von den entsprechenden Mittelwerten resultiert.
- Das Resultat (4.15) kann auch durch eine rein phänomenologische Entwicklung von  $\bar{N} = \bar{N}(T, c^*, f^*)$  nach Potenzen des Kompositionsverhältnisses erhalten werden, also  $\bar{N} = \bar{N}_0(1 + \vartheta^{(1)} f^* + \vartheta^{(2)} f^{*2})$ . Die Substitution dieser Beziehung in (4.4) liefert eine analoge Abhängigkeit wie (4.15), nur der Einfluß der Gesamtkonzentration bleibt offen.
- Das Resultat (4.17) ist auch dann gültig, wenn nur ein Minimumtyp vorhanden ist. In diesem Fall hat man den Limes  $c \rightarrow c^*$ ,  $f \rightarrow f^*$  und  $\Delta E_{A,B} \rightarrow 0$  ausgeführt. Formal bleiben dann also nur stark gebundene Kationen zurück. Tatsächlich lassen sich auch dafür die Mehrzahl der nachfolgend aufgeführten Phänomene wenigstens qualitativ erklären. Die Unterscheidung flacher und tiefer Minima ist aber notwendig, wenn der Mischalkaliefekt nach einem Ionenaustausch unterhalb der Glasübergangstemperatur beschrieben werden soll. Außerdem gibt es eine Anzahl

von Experimenten und Vorstellungen zur ionischen Leitfähigkeit, die mit der Existenz tiefer und flacher Minima verträglich sind (siehe unten).

## 4.4 Anwendungen und experimenteller Vergleich

### 4.4.1 Tiefe und flache Potentialminima

Die Annahme der Existenz relativ mobiler und immobilisierter Kationen, d.h. die Existenz von zwei verschiedenen Minimumtypen und damit Bindungszuständen von Kationen ist dem Modell für den ionischen Transport in Silikatgläsern von Greaves und Ngai [44] verwandt. Die Autoren interpretieren das Anwachsen sowohl der makroskopischen Aktivierungsenergie als auch der Bindungsenergie mit abnehmendem Alkaligehalt auf der Basis von sogenannten Netzwerksprüngen und Intrakanalprüngen der Kationen. Bei geringen Konzentrationen sollten die im kovalenten Netzwerk verteilten Counterionen praktisch isoliert sein. Tatsächlich nähert sich die experimentell bestimmte Bindungsenergie der Kationen der Coulombenergie isolierter Alkaliionen. Die Coulombwechselwirkung zwischen Kationen und Counterionen ist, entsprechend dem oben vorgestellten kinetischen Wechselwirkungsmodell, aber gerade die Ursache für die Existenz tiefer Potentialminima. Vorhandene flache Minima werden dagegen bei geringen Kationenkonzentrationen selten okkupiert. Daher ist bei geringem Alkaligehalt die Fraktion der stark gebundenen Kationen in Übereinstimmung mit dem Experiment dominant, die Leitfähigkeit also sehr gering. Bei höheren Alkalikonzentrationen bilden sich unter Einbeziehung eines Teiles der vorhandenen Counterionen zumindest in einigen Silikatgläsern Kanäle, entlang denen die Bewegung der Kationen offenbar wesentlich erleichtert ist. Die hier stattfindenden Intrakanalprünge sind nach Greaves und Ngai der entscheidende Mechanismus [44], der die Mobilität der Kationen mit wachsender Konzentration merklich erhöht. Die Kanalplätze können im kinetischen Wechselwirkungsmodell als ein Teil der flachen Minima interpretiert werden. Da die noch verbliebenen tiefen Minima (isolierte Counterionen) nahezu vollständig besetzt sind, muß in den Kanälen zwangsläufig eine endliche Fraktion von Kationen vorhanden sein, die den Hauptteil zur Leitfähigkeit beitragen. Es sollte aber bemerkt werden, daß weitere Ähnlichkeiten zwischen dem kinetischen Wechselwirkungsmodell und dem Kanalmodell von Greaves und Ngai nicht bestehen. Das kinetische Wechselwirkungsmodell benötigt an sich nur die Existenz von tiefen und flachen Potentialminima, komplexere Strukturelemente wie z.B. die erwähnten Kanäle werden nicht direkt benötigt. Deshalb kann das kinetische Wechselwirkungsmodell generell auf alle ionisch leitenden Gläser angewandt werden, also z.B. auch zur Erklärung der Leitfähigkeitsanomalien in Bor- und Germaniumgläsern, in denen die oben beschriebenen Kanäle experimentell nicht gefunden werden konnten [55, 56]. Andererseits gibt es ex-

perimentelle Hinweise, daß die wesentlichen Voraussetzungen für das kinetische Wechselwirkungsmodell, also die Existenz stark und schwach gebundener Kationen, auch in diesen Gläsern erfüllt sind. Insbesondere die Auswertung von  $\text{Rb}_2\text{O-GeO}_2$  Spektren im fernen Infrarot [63] liefert dafür einige wichtige Indikationen. Relativ schwach gebundene Kationen lassen sich mit einem hochfrequenten Band im IR-Spektrum identifizieren. Die Intensität dieses Bandes verschwindet mit abnehmendem Alkaligehalt bei einer bestimmten Grenzkonzentration. Zusätzlich existiert noch ein zweites, niederfrequentes Band, das den stark gebundenen Kationen entspricht. Oberhalb der Grenzkonzentration bleibt die Intensität dieses Bandes nahezu konstant (die tiefen Minima sind dann nahezu vollständig besetzt), und erst wenn die Grenzkonzentration unterschritten ist (also die flachen Minima praktisch entleert sind), sinkt auch die Intensität dieses Bandes. Die Existenz dieser zwei IR-Bänder kann auch bei vielen anderen Gläsern beobachtet werden, z.B. Silikat- und Borgläsern [64].

#### 4.4.2 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Kationenkonzentration

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration soll hier am Beispiel eines einkomponentigen Alkaliglasses (das z.B. nur die Komponente  $A$  enthält) dargestellt werden, d.h. man wählt  $f = f^* = 1$ . Die Leitfähigkeit ist dann

$$\sigma = \frac{q_A^2 L_A}{k_B T} \frac{(c - c^* + c^* e^{-\Delta E_A / k_B T})}{\tau_A(c^*, T)} \quad (4.18)$$

Für die weitere Diskussion von (4.18) benötigt man wenigstens eine näherungsweise Angabe der Relation  $c^* = c^*(c, T)$ . Hier soll eine Approximation verwendet werden, die zu einem qualitativen Resultat führt. Eine detaillierte Analyse benötigt mehr Informationen über  $c^*$ , die nur aus hinreichend genauen Experimenten erhalten werden können. Die dafür benutzte Näherung geht von der Annahme aus, daß das kovalente Netzwerk unempfindlich gegenüber einer Änderung des Kationengehaltes ist, d.h. die Konzentration tiefer und flacher Potentialminima hängt nicht von der Kationenkonzentration ab. Diese Annahme ist mit Sicherheit eine starke Einschränkung, denn mit wachsendem Alkalianteil nimmt natürlich auch die Zahl der Counterionen und damit die Konzentration der tiefen Potentialminima  $\Phi_d$  kontinuierlich zu. Jede Änderung des Alkaligehaltes hat in realen Gläsern also auch immer eine gleichzeitige Änderung der Struktur und damit der physikalischen Eigenschaften des kovalenten Netzwerkes<sup>11</sup> zur Folge. Für eine qualitative Diskussion sollte aber bereits die erwähnte grobe Näherung ausreichen. In diesem Fall folgt für die Konzentration der stark gebundenen Kationen:

$$\frac{\Phi_d - c^*}{c^*} \frac{c - c^*}{\Phi_{\text{tot}} - \Phi_d - c + c^*} = \exp \left\{ -\frac{\Delta E_A}{k_B T} \right\} \quad (4.19)$$

<sup>11</sup>Dieser Einfluß äußert sich neben der diskutierten Abhängigkeit der Konzentration tiefer Minima  $\Phi_d = \Phi_d(c)$  auch in einer Beziehung  $\Delta E_A = \Delta E_A(c)$ .

(siehe Anhang A.2), wobei  $\Phi_{\text{tot}}$  die Gesamtkonzentration der Minima in dem kovalenten Netzwerk ist. Aus (4.19) folgt eine Sättigung für hinreichend hohe Gesamtkonzentrationen  $c$ , d.h.  $\lim_{c \rightarrow \Phi_{\text{tot}}} c^*(c, T) = \Phi_{\text{d}}$ . Der umgekehrte Fall ( $c \rightarrow 0$ ) ist definiert durch  $\lim_{c \rightarrow 0} c^*(c, T) \sim c / (1 + \exp\{-\Delta E_A / k_B T\})$ , d.h. der Hauptteil der Kationen ist für geringe Konzentrationen  $c$  stark gebunden.

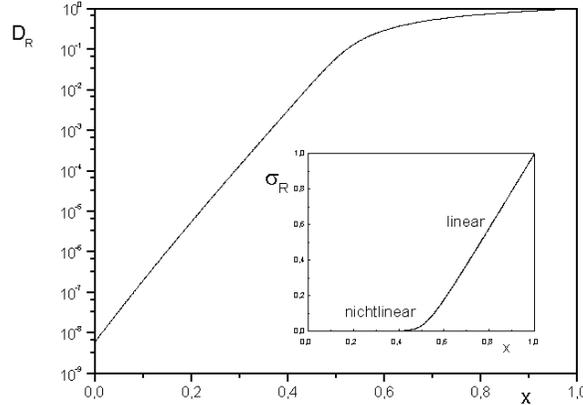


Abbildung 4-1 qualitatives Verhalten von reduzierter Leitfähigkeit  $\sigma_R = \sigma(c) / \sigma(\Phi_{\text{tot}})$  und reduziertem Diffusionskoeffizienten  $D_R$  eines ionenleitenden Glases als Funktion der reduzierten Konzentration  $x = c / \Phi_{\text{tot}}$ .  $D_R$  ist hier definiert durch  $D_R = \sigma_R / x$ . Parameter:  $\alpha_c N_0(T) = 80$ ,  $\alpha_c / \Phi_{\text{tot}} = 0.5$ ,  $(g + h)\Phi_{\text{tot}} = -0.5$ ,  $\Phi_{\text{d}} / \Phi_{\text{tot}} = 0.5$  und  $\exp(-\Delta E_A / k_B T) = 0.005$ .

Nach (4.18) ist damit die Leitfähigkeit bei kleinen Kationenkonzentrationen ( $c \ll \Phi_{\text{d}}$ ) stark nichtlinear in  $c$  (exponentielle Abhängigkeit, siehe Abb.4-1)

$$\sigma = \frac{q_A^2 L_A e^{-\Delta E_A / k_B T}}{k_B T (1 + e^{-\Delta E_A / k_B T})} \frac{c}{\tau_A(c / (1 + \exp\{-\Delta E_A / k_B T\}), T)} \quad (4.20)$$

während bei höheren Konzentrationen eine annähernd lineare Relation zwischen  $\sigma$  und  $c$  vorliegt:

$$\sigma = \frac{1}{k_B T} \frac{q_A^2 L_A (c - \Phi_{\text{d}} + \Phi_{\text{d}} e^{-\Delta E_A / k_B T})}{\tau_A(\Phi_{\text{d}}, T)} \quad (4.21)$$

Natürlich ist diese lineare Abhängigkeit im vorliegenden Fall ein Resultat der benutzten Näherung. In realen Gläsern findet man ebenfalls eine stark nichtlineare Funktion  $\sigma(c)$  bei kleinen Konzentrationen  $c$ , während der Zusammenhang für höheren Konzentrationen zwar nicht immer linear, aber wenigstens wesentlich schwächer nichtlinear ausgeprägt ist. So z.B. zeigen  $\text{SiO}_2$ -Gläser eine nichtlineare Abhängigkeit vom Alkaligehalt für hinreichend kleine Konzentrationen von  $\text{Na}_2\text{O}$  (im ppm Bereich) [56, 88], während bei höheren Konzentrationen (über 5 Molprozent  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ein annähernd lineares Gesetz beobachtet wird.

Abb.4-1 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für den Fall relativ großer Energiedifferenzen  $\Delta E_A \gg k_B T$ . Die hier dargestellte qualitative Form findet man tatsächlich für die meisten ionenleitenden Gläser [56], siehe auch Abb. 4-2.

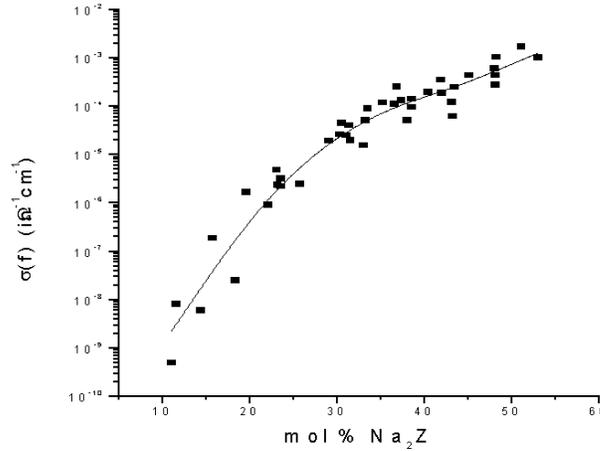


Abbildung 4-2 elektrische Gleichstromleitfähigkeit verschiedener Boratgläser ( $B_2O_3$ ) mit Natriumanteil ( $Na_2Z$  mit  $Z=SO_4, Cl_2, O, F_2$ ) bei  $300^\circ C$ , Daten entnommen aus [56]

#### 4.4.3 Leitfähigkeit von Mischalkaligläsern

##### Niedrige Kationenkonzentration ( $c < \Phi_d$ )

Im folgenden wird eine konstante Gesamtkationenkonzentration vorausgesetzt, nur das Kompositionsverhältnis  $f$  sei variabel. Bei geringen Kationenkonzentrationen werden die meisten Kationen tiefe Potentialminima besetzen. Beschränkt man sich auf den oben eingeführten Spezialfall  $E_A^* = E_B^* = E^*$  und  $E_A = E_B = E^* - \Delta E$  und verlangt  $\Delta E/k_B T \gg 1$ , dann ist die Gesamtkonzentration der relativ immobilen Kationen durch die Näherung  $c^* \approx c$  gegeben, während ihr Kompositionsratio durch  $f^* = f$  festgelegt ist.

Der Exponent von  $\tau_0(T)/\tau_{c,\infty}$  (siehe (4.17)) kann wegen der vorausgesetzten geringen Konzentration  $c$  vernachlässigt werden, d.h.  $\mu c^2 \rightarrow 0$ . Man erhält

$$\sigma = \frac{2e^2 c}{k_B T} e^{-\Delta E/k_B T} \frac{L_A f + L_B (1-f)}{\tau_A(c, T)^f \tau_B(c, T)^{1-f}} \quad (4.22)$$

mit der Vereinfachung  $q_A = q_B = e$ . Die Leitfähigkeit zeigt ein Extremum beim Kompositionsverhältnis  $f_{\text{extr}}$ .

$$f_{\text{extr}} = \left[ 1 - \frac{L_A}{L_B} \right]^{-1} - \left[ \ln \left( \frac{\tau_B(c, T)}{\tau_A(c, T)} \right) \right]^{-1} \quad (4.23)$$

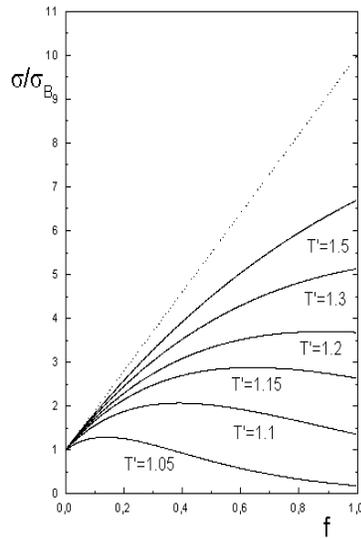


Abbildung 4-3 reduzierte elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(T)/\sigma_B(T)$  als Funktion des Kompositionsverhältnisses  $f$  für sehr kleine Gesamtkationenkonzentration  $c$ . Die verwendeten Parameters sind  $L_A/L_B = 10$ ,  $h = 0$  und  $\theta_0 c^* g/T_0 = 0.1$ . Die Temperaturabhängigkeit der kooperativen Region wird durch ein Vogel–Fulcher Gesetz (4.6) beschrieben. Die reduzierte Temperatur  $T'$  ist definiert durch  $T' = T/T_0$ . Die gestrichelte Linie entspricht dem Hochtemperaturlimes  $T' \rightarrow \infty$ .

mit der Restriktion  $0 \leq f_{\text{extr.}} \leq 1$ . Ist diese Nebenbedingung nicht erfüllt, ändert sich die Leitfähigkeit monoton mit dem Kompositionsratio über den gesamten Bereich  $f \in [0, 1]$ . Abb.4-3 zeigt die erwartete typische Abhängigkeit von Temperatur und Kompositionsratio für hinreichend geringen Kationengehalt und einer Temperaturabhängigkeit der mittleren Größe der kooperativen Regionen des kationenfremen Glases  $\bar{N}_0(T)$  entsprechend der empirischen Relation (4.6). Während für hohe Temperaturen eine einfache lineare Relation  $\sigma \sim f$  besteht, weicht  $\sigma$  für niedrige Temperaturen zunehmend von dieser Beziehung ab. Es ist aber auf jeden Fall charakteristisch, daß der Mischkalkaliefekt (ausgeprägtes Leitfähigkeitsminimum bei  $f \approx 0.3 \dots 0.7$ ) für Gläser mit geringem Kationengehalt nicht beobachtet werden kann<sup>12</sup> Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit verschiedenen experimentellen Ergebnissen [59].

### Hohe Kationenkonzentration ( $c > \Phi_d$ )

**Hochtemperaturregime** Eine erheblich veränderte Situation entsteht für einen hinreichend hohen Alkalianteil, wo experimentell ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsminimum bei der Variation des Kompositionsverhältnisses  $f$  beobachtet wird [19, 57].

Bei hohen Konzentrationen ( $c > \Phi_d$ ) sind nahezu alle tiefen Minima besetzt

<sup>12</sup>In dem vorliegenden Beispiel findet man sogar ein Maximum in der Leitfähigkeit.

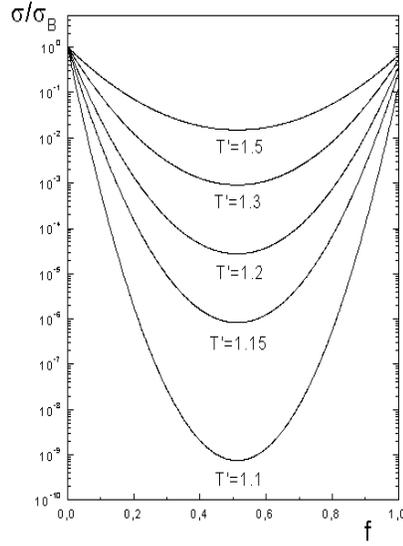


Abbildung 4-4 reduzierte elektrische Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma(T)/\sigma_B(T)$  als Funktion des Kompositionsverhältnisses  $f$  bei hohen Kationenkonzentrationen  $c$ . Die verwendeten Parameter sind  $D_A^0/D_B^0 = 1$ ,  $h = 0$ ,  $\theta_0 c^* g/T_0 = 0.1$  und  $\theta_0 (\alpha_c/\Phi_d - 2) c^{*2} g^2/T_0 = 8$ . Auch hier ist die Größe der kooperativen Region bestimmt durch das Vogel–Fulcher Gesetz (4.6). Die reduzierte Temperatur  $T'$  ist gegeben durch das Verhältnis  $T' = T/T_0$ .

und man erhält  $c^* = \Phi_d$ . Zur Demonstration soll hier wieder der Spezialfall  $E_A^* = E_B^* = E^*$  und  $E_A = E_B = E^* - \Delta E$  und damit  $f^* = f$  betrachtet werden. Diese Vereinfachung führt zur elektrischen Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T} \frac{[c + \Phi_d (e^{-\Delta E/k_B T} - 1)] [L_A f + L_B (1 - f)]}{\tau_A (\Phi_d, T)^f \tau_B (\Phi_d, T)^{1-f} (\tau_0(T)/\tau_{c,\infty})^{\mu \Phi_d^2 f(1-f)}} \quad (4.24)$$

Man erhält jetzt eine stark nichtlineare Abhängigkeit von  $f$  mit einem deutlichen Minimum, siehe Abb.4-4. Als Beispiel soll die Kompositionsabhängigkeit der Leitfähigkeit des Systems  $(K_2O)_f (Na_2O)_{(1-f)} (SiO_2)_3$  untersucht werden, das durch Abkühlung direkt aus der Glasschmelze erzeugt wurde. Die hier verwendeten Leitfähigkeitsdaten (■, ●) beruhen auf Messungen von Moynihan et al. [84] und wurden mit (4.24), gefittet. Abb.4-5 zeigt, daß unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Meßmethode eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Aussagen der Theorie und den experimentellen Resultaten vorliegt.

Dabei ist bemerkenswert, daß beide Kurven in Abb.4-5 auf den gleichen Parametern beruhen und sich nur in der Temperatur unterscheiden. Die Leitfähigkeit zeigt das vorhergesagte Minimum bei  $f \approx 0.5$ .

**Tiefemperaturregime** ( $T < T_g$ ). Natürlich ist (4.24) auch unterhalb der Glasübergangstemperatur gültig, d.h. die generelle Abhängigkeit der Leit-

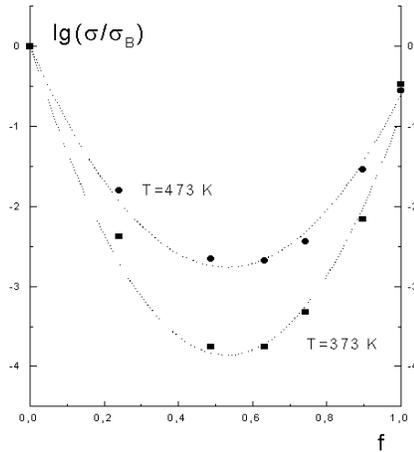


Abbildung 4-5 reduzierte elektrische Gleichstromleitfähigkeit von  $(\text{K}_2\text{O})_f(\text{Na}_2\text{O})_{1-f}(\text{Si}_2\text{O})_3$  als Funktion des Kompositionsverhältnisses  $f$  (Kationensorte A:  $\text{K}^\oplus$ , Kationensorte B:  $\text{Na}^\oplus$ ). Die experimentellen Daten basieren auf [84]. Die gepunkteten Linien entsprechen den theoretischen Vorhersagen unter Verwendung der Parameter:  $D_A^0 = D_B^0$ ,  $\lg \tau_A(c, T)/\tau_B(c, T) = 13.7$  und  $\mu\Phi_d^2 \lg \tau_0(T)/\tau_\infty = 0.8425$ . Diese Daten folgen als Fitparameter aus den Daten bei  $T = 373$  K. Die zweite Kurve ( $T = 473$  K) folgt dann unmittelbar aus diesen Fitparametern unter Benutzung der Vogeltemperatur  $T_0 = 122$  K.

fähigkeit mit einem Extremum bei  $f \simeq \frac{1}{2}$  kann ober- und unterhalb der Glasübergangstemperatur beobachtet werden. Damit sind offenbar beide Regime ( $T > T_g$  und  $T < T_g$ ), wenigstens in Bezug auf den Mischalkaliefekt, nicht voneinander getrennt.

Trotzdem gibt es eine bemerkenswerte Situation, bei der eine Unterscheidung beider Regime auch beim Mischalkaliefekt notwendig ist. Tauscht man einen Teil der Kationen oberhalb bzw. unterhalb der Glastemperatur aus<sup>13</sup> und realisiert anschließend die experimentelle Untersuchung des Mischalkaliefektes bei einer Temperatur  $T < T_g$ , dann findet man ein überraschendes Resultat. Die oberhalb  $T_g$  präparierte Probe weist den bekannten Mischalkaliefekt auf, während das unterhalb  $T_g$  erzeugte Material den Mischalkaliefekt nur schwach oder gar nicht zeigt.

Offenbar sind unterhalb  $T_g$  die stark gebundenen Kationen bereits soweit eingefroren, daß sie praktisch fest in das kovalente Netzwerk integriert sind. Daher sind von einem partiellen Austausch der Kationen hauptsächlich die relativ mobilen Kationen betroffen. Das bedeutet, daß Kompositionsratio  $f^*$  und Konzentration  $c^*$  der stark gebundenen Kationen beim Austauschprozeß nur wenig oder gar nicht verändert werden. Der Austausch unterhalb  $T_g$  erzeugt ein Nichtgleichgewichtssystem, das erst über einen sehr langsamen Alterungsprozeß in das Gleichgewicht relaxiert. Zur Illustration kann man von

<sup>13</sup>Kationen können z.B. unter dem Einfluß äußerer elektrischer Felder aus einer Lösung oder Schmelze in Gläser implementiert werden können.

der Annahme ausgehen, daß weit unterhalb  $T_g$  der Kationenaustausch sowohl  $c^*$  als auch  $f^*$  konstant läßt. Da bei einem Austausch auch die Gesamtkonzentration der Kationen konstant bleibt, wird nur das Kompositionsverhältnis der mobilen Kationen (und damit das Kompositionsratio aller Kationen  $f$ ) verändert. Nach dem Austausch sei das neue Kompositionsverhältnis  $f'$ . Selbst wenn wir wieder die Annahmen  $E_A^* = E_B^* = E^*$  und  $E_A = E_B = E^* - \Delta E$  nutzen, gilt jetzt nicht mehr  $f^* = f'$ . Dieser Grenzfall stellt sich erst im Gleichgewicht, also entweder nach einer sehr langen (eventuell sogar unendlich langen) Alterungszeit unterhalb  $T_g$  oder nach einer relativ kurzen Relaxationszeit, aber für  $T > T_g$ , ein. Unterhalb  $T_g$  ist also immer mit  $f' \neq f^*$  zu rechnen. Die Leitfähigkeit ist nach dem Ionenaustausch statt (4.17), gegeben durch:

$$\sigma = \frac{e^2}{k_B T} \frac{L_A (c f' + Z_A c^* f^*) + L_B (c(1 - f') + Z_B c^*(1 - f^*))}{\tau_A(c^*, T)^{f^*} \tau_B(c^*, T)^{1-f^*} (\tau_0(T)/\tau_{c,\infty})^{\mu \Phi_d^2 f^*(1-f^*)}} \quad (4.25)$$

Erzeugt man aus Proben mit einem Kompositionsratio  $f$  durch Ionenaustausch unterhalb  $T_g$  neue Proben mit den neuen Kompositionsverhältnissen  $f'$ , dann sollte offenbar die Leitfähigkeit nach dem Austausch nur noch eine lineare Abhängigkeit von  $f'$  zeigen, d.h. der Mischalkaliefekt sollte nicht mehr beobachtbar sein. Erfolgt dagegen der Kationenaustausch oberhalb  $T_g$ , dann stellt sich z.B. für den Spezialfall  $E_A^* = E_B^* = E^*$  und  $E_A = E_B = E^* - \Delta E$  kurz nach Beendigung des Austausches auch für die stark gebundenen Kationen das Kompositionsratio  $f^* = f'$  ein, d.h. die Leitfähigkeit folgt jetzt wieder der bekannten nichtlinearen Abhängigkeit von  $f'$  entsprechend (4.24) und der Mischalkaliefekt kann wie gewohnt beobachtet werden. In der gleichen Weise kann der Mischalkaliefekt auch bei den unterhalb  $T_g$  ionenausgetauschten Proben beobachtet werden, wenn diese Proben für einige Zeit oberhalb  $T_g$  getempert werden.

Experimente mit ionenausgetauschten Alkaligläsern zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten in Bezug auf die erwartete lineare Relation  $\sigma \sim f'$ . Experimentell ist diese Relation sowohl für Na/Li ausgetauschte Aluminiumsilikatgläser [36] als auch für K/Na ausgetauschte Silicatgläser [111] bestätigt. Entsprechend der Vorhersage des kinetischen Wechselwirkungsmodells sollte man annehmen, daß der Ionenaustausch bei einer wesentlich geringeren Temperatur als der Glasübergangstemperatur realisiert wurde. Tatsächlich wurde der K/Na-Austausch in den Experimenten von Tomandl und Schaeffer [111] bei 440°C, also weit unterhalb  $T_g$  ausgeführt.

Andererseits fanden Frischat und Schütz [34] bei partiellen Rb/Na-Substitutionen in Natriumsilikatgläsern und Na/Rb-Substitutionen in Rubidiumsilikatgläsern einen typischen Mischalkaliefekt für die Leitfähigkeitsabhängigkeit vom Kompositionsverhältnis. Der Kationenaustausch in den von diesen Autoren benutzten  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ - bzw.  $\text{Rb}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ -Gläsern erfolgte aber bei 530°C und damit oberhalb der Glasübergangstemperatur beider Materialien. Außerdem erfolgte nach dem Austausch noch eine längere Temperaturbehandlung bei der Austauschtemperatur von 530°C, um eine möglichst homogene

Verteilung der Kationen im Probenkörper zu erzielen. Nach dieser Temperungsprozedur konnte der zu erwartenden Mischalkaliefekt natürlich vollständig nachgewiesen werden.

#### 4.4.4 Deformierte Diffusionsfronten

Der Mischalkaliefekt beruht auf einer anomalen Kompositionsabhängigkeit der den Kationen zugeordneten Diffusionskoeffizienten. Aus (4.1) folgt sofort der mittlere (oder effektive) Diffusionskoeffizient für die Kationen der Sorte  $\gamma$

$$D^\gamma = [D_{\text{mob}}^\gamma(c_\gamma - c_\gamma^*) + D_{\text{immob}}c_\gamma^*] / c_\gamma \quad (4.26)$$

$$= D_{\text{mob}}^\gamma [1 + (e^{-\Delta E_\gamma/k_B T} - 1) c_\gamma^*/c_\gamma] \quad (4.27)$$

Für die folgenden Überlegungen sollen hohe Temperaturen oder kleine Energiedifferenzen betrachtet werden. Der Beitrag  $(e^{-\Delta E_\gamma/k_B T} - 1)$  kann in diesem Fall vernachlässigt werden. Diese Einschränkung dient aber wieder nur zur vereinfachten Darstellung des Problems und kann bei Bedarf jederzeit auf die allgemeinere Form (4.26) erweitert werden. Mit (4.3) und (4.15), sowie dem bereits mehrfach genutzten Grenzfall  $E_A = E_B$  und  $E_A^* = E_B^*$  und damit  $f = f^*$  erhält man:

$$D_{A,B} = \frac{L_{A,B}}{\tau_A^f \tau_B^{1-f} (\tau_0/\tau_{c,\infty})^{\mu c^{*2} f(1-f)}} \quad (4.28)$$

Der Diffusionskoeffizient der Kationen in einem einkomponentigen Glas ist dann durch  $f = 0$  bzw.  $f = 1$  bestimmt, also  $D_A^0 = L_A/\tau_A$  bzw.  $D_B^0 = L_B/\tau_B$ . Dieses Resultat soll für die Beschreibung des feldunterstützten Kationenaustausches [95] genutzt werden, bei dem Kationen der Sorte  $A$  unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes gegen Kationen der Sorte  $B$  ausgetauscht werden. Dieser Prozeß findet oberhalb der Glasübergangstemperatur statt, der Austausch betrifft also sowohl die mobilen als auch immobilen Kationen. Während des Kationenaustausches bleibt natürlich die Gesamtladung der Kationen erhalten, also

$$q_A c_A + q_B c_B = \text{const.} \quad (4.29)$$

Im weiteren Verlauf der Diskussion wird  $q_A = q_B = e$  gewählt. Auch diese Vereinfachung ist keine wesentliche Einschränkung und kann leicht verallgemeinert werden. Der Kationenstrom  $\mathbf{j}_{A,B}$  im elektrischen Feld ist definiert durch die Onsager-Relation:

$$\mathbf{j}_{A,B} = D_{A,B} \left[ -\nabla + \frac{e}{k_B T} \mathbf{E} \right] c_{A,B} \quad (4.30)$$

Das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  wird als homogen angenommen. Die Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  sind jetzt aber ortsabhängige Funktionen. Da aber andererseits

das Erhaltungsgesetz (4.29) im vorausgesetzten Spezialfall  $q_A = q_B = e$  auf  $c_A + c_B = c = \text{const.}$  führt, ist folglich nur das Kompositionsratio eine orts- und zeitabhängige Funktion  $f(\mathbf{r}, t)$ . Zu (4.30) kommt die Kontinuitätsgleichung für die Konzentration (Fick'sches Gesetz) hinzu, also

$$\frac{\partial c_{A,B}}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_{A,B} = 0 \quad (4.31)$$

Es soll jetzt eine Lösung der Differentialgleichungen (4.30) und (4.31) für hinreichend lange Zeiten gefunden werden. Eine exakte Lösung der aus beiden Gleichungen gebildeten Diffusionsgleichung ist wohlbekannt für konstante Diffusionskoeffizienten, aber im vorliegenden Fall sind beide Koeffizienten  $D_A$  und  $D_B$  in (4.28) abhängig von dem lokalen Kompositionsverhältnis  $f(\mathbf{r}, t)$ . Für gewöhnliche praktische Anwendungen dringt die Komponente  $B$  durch eine ebene Oberfläche in das Glas ein. Orientiert man die  $x$ -Achse so, daß sie senkrecht auf dieser Fläche steht, dann kann man aus Symmetrieüberlegungen die räumliche Dimension entsprechend  $c_{A,B}(\mathbf{r}, t) = c_{A,B}(x, t)$  auf  $d = 1$  reduzieren. Diese Darstellung setzt natürlich voraus, daß auch das homogene elektrische Feld senkrecht zu dieser Oberfläche, also parallel zur  $x$ -Achse, orientiert ist ( $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_x$ ).

Die Diffusionsgleichung, die direkt aus der Substitution des Stromes in (4.31) durch (4.30) entsteht, erlaubt einige generelle Aussagen. Insbesondere existieren für die Diffusionsgleichung zwei sogenannte Lie-Symmetrien [109], die zur Konstruktion selbstähnlicher Lösungen verwendet werden können. Die erste Symmetrie basiert auf der reduzierten Variable  $x^2/t$ , die entsprechende Lösung der Diffusionsgleichung kann als verallgemeinerte Gaußkurve für das lokale Kompositionsratio  $f(x, t) = f(x^2/t)$  verstanden werden. Die zweite Symmetrie definiert eine forminvariante Lösung  $f(x, t) = f(x - vt)$ , bei der ein noch zu bestimmendes Profil entlang der  $x$ -Achse mit der Geschwindigkeit  $v$  verschoben wird. Offenbar definiert diese Symmetrie die asymptotische Lösung der Diffusionsgleichung im vorliegenden Fall, d.h. sie beschreibt das Kompositionsprofil für  $t \rightarrow \infty$ . Es bleibt noch das Profil zu bestimmen. Bezeichnet man als Gesamtstrom  $j_0 = j_A + j_B$  und beachtet die notwendigen Relationen  $j_A = j_0 c_A / c$  und  $j_B = j_0 c_B / c$ , sowie  $c_A = cf$  und  $c_B = c(1 - f)$  dann kann man aus den beiden Gleichungen (4.30)<sup>14</sup> das elektrische Feld eliminieren und es bleibt

$$\frac{df}{d\eta} = \frac{j_0}{c_0} f(1 - f) \left[ \frac{1}{D_B(f)} - \frac{1}{D_A(f)} \right] \quad (4.32)$$

mit  $\eta = x - vt$ . Es sollte aber beachtet werden, daß das elektrische Feld, obwohl es explizit nicht in (4.32) vorkommt, trotzdem einen entscheidenden Einfluß auf das Profil ausübt. Es gilt nämlich immer noch die Abhängigkeit  $j_0 = j_0(E)$ , die z.B. nach der Bestimmung des Profiles aus (4.32) und unter Berücksichtigung von  $j_A = j_0 c_A / c$  und  $c_A = cf$  aus (4.30) berechnet werden

<sup>14</sup>Einmal für die Komponente  $A$  und einmal für die Komponente  $B$ .

kann. Aus (4.32) folgt unter Verwendung von (4.28)

$$\frac{df}{d\eta} = A_0 f (1 - f) \left[ \frac{1}{D_B^0} - \frac{\tau_B}{\tau_A D_A^0} \right] \tau_A^f \tau_B^{-f} \left( \frac{\tau_0}{\tau_{c,\infty}} \right)^{\mu c^{*2} f(1-f)}$$

mit  $A_0 = j_0/c_0$ .  $D_A^0 \tau_A / \tau_B$  ist der Diffusionskoeffizient  $D_A(f = 0)$ , der die Diffusion eines einzelnen Kations vom Typ  $A$  in einer Glasmatrix, die ansonsten nur die Komponente  $B$  enthält, beschreibt. Mit

$$A = A_0 \left[ \frac{\tau_B}{\tau_A D_A^0} - \frac{1}{D_B^0} \right] = A_0 \lim_{f \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{D_A(f)} - \frac{1}{D_B(f)} \right]$$

und den Definitionen  $\beta = \ln(\tau_A / \tau_B)$  und  $\Delta_0 = \mu c^{*2} \ln(\tau_0 / \tau_{c,\infty})$  folgt

$$\frac{df}{d\eta} = -A f (1 - f) \exp \{ \beta f + \Delta_0 f (1 - f) \} \quad (4.33)$$

Die Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung ist allgemein durch Trennung der Variablen möglich, aber die entstehenden Integrale müssen letztendlich noch durch numerische Methoden bestimmt werden.

Die experimentelle Überprüfung von (4.33) bzw. der zugehörigen (numerischen) Lösung wurde z.B. für die feldunterstützte Drift von Silberkationen  $\text{Ag}^\oplus$  (Kationentyp  $A$ ) in gewöhnliches Flachglas, das ursprünglich nur Natriumkationen  $\text{Na}^\oplus$  (Kationentyp  $B$ ) enthielt, realisiert [73]. Die erhaltenen experimentellen Daten wurden dann mit verschiedenen Lösungen der Diffusionsgleichung verglichen.

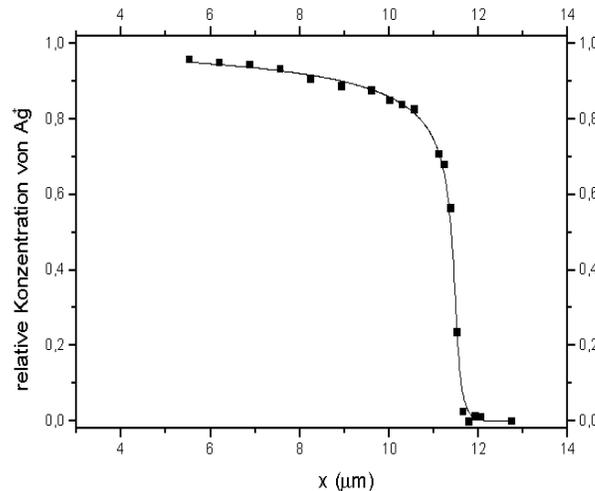


Abbildung 4-6 Die relative Konzentration von Silberkationen als Funktion der Eindringtiefe  $x$ . Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit mit (4.32).

Während ein Fit mit konstanten Diffusionskoeffizienten nur sehr unbefriedigend ist, führt die Anpassung mit der Lösung der aus dem kinetischen Wech-

selwirkungsmodell abgeleiteten Gleichung (4.33) zu einer sehr guten Übereinstimmung (siehe Abb. 4-6) bei physikalisch vernünftigen Werten für die Fitparameter:

$$A = 7.491 \mu\text{m}^{-1}, \quad \beta = -4.358 \quad \text{and} \quad \Delta_0 = 7.980$$

Immerhin kann man aus  $\beta = \ln(\tau_A/\tau_B) < 0$  schlußfolgern, daß die Relaxationszeit  $\tau_{\text{Ag}}$  eines Glases, das nur Silberkationen enthält, wesentlich kleiner als die Relaxationszeit  $\tau_{\text{Na}}$  desselben Glases mit ausschließlich Natriumkationen ist. Wegen  $\tau_{\text{Ag}} \ll \tau_{\text{Na}}$  ist die qualitative Aussage zu erwarten, daß die Glasübergangstemperatur des silberhaltigen Glases tiefer als die Glasübergangstemperatur des Natriumglases ist, was mit experimentellen Ergebnissen gut übereinstimmt. Außerdem läßt der Parameter  $\Delta_0 \approx 8$  einen ausgeprägten Mischkalkaliefekt für Ag/Na-Gläser erwarten [94].

## 4.5 Numerische Untersuchungen

### 4.5.1 Modellierung des Mischkalkaliefektes im SFM[ $n, 2$ ]

Zur Beschreibung der Glasmatrix wird das in Kapitel 3 beschriebene 2-Spin unterstützte kinetische Isingmodell für ein zweidimensionales Gitter verwendet. Allerdings muß das Modell noch modifiziert werden, um den Mischkalkaliefekt numerisch beschreiben zu können [96]. Dazu führt man für jede Zelle  $i$  des Gitters einen zweikomponentigen Spin  $J_i = s_i \otimes c_i$ , mit den möglichen Zuständen  $s_i = \pm 1$  und  $c_i = \pm 1$ , ein. In Analogie zu dem originalen SFM[ $n, d$ ] entspricht der Zustand  $s_i = -1$  einer relativ immobilen Zelle (festkörperähnlicher Zustand), während der Zustand  $s_i = +1$  eine flüssigkeitsähnliche Zelle hoher Mobilität kennzeichnet. Neben diesen bereits bekannten Zuständen bezeichnet  $c_i = +1$  eine Zelle, die überwiegend Kationen vom Typ  $A$  enthält. Folglich charakterisiert  $c_i = -1$  eine Zelle mit dominanten Anteil an  $B$ -Kationen.

Um den Mischkalkaliefekt simulieren zu können, werden folgende Elementarschritte erlaubt:

- $s_i = -1 \rightleftharpoons s_i = +1$  ( $s$ -Sektor)

Ein solcher Flip wird mit der Wahrscheinlichkeit 1 für  $+1 \rightarrow -1$  und der Wahrscheinlichkeit  $\exp\{-\varepsilon/T\}$  für  $-1 \rightarrow +1$  ( $\varepsilon$  ist wieder die Energiedifferenz zwischen dem flüssigkeitsähnlichen und dem festkörperähnlichen Zustand, siehe Kap.3 ) realisiert, wenn gleichzeitig die topologischen Restriktionen

$$\sum_{j(i)} (1 + s_j) \geq 2n[\mathbf{c}] = (z + 1) - \left| \sum_{j[i]} c_j \right| \quad (4.34)$$

erfüllt sind. ( $j(i)$  bedeutet hier die Summation über alle  $z$  Nachbarn der Gitterzelle  $i$ , während  $j[i]$  die Summation über alle  $z$  Nachbarn und die Zelle  $i$  kennzeichnet.  $z$  ist wiederum die Koordinationszahl des Gitters). Im Gegensatz zum originalen SFM[ $n, d$ ] sind die Restriktionszahlen  $n[\mathbf{c}]$  nicht mehr für alle Zellen gleich, sie werden von der aktuellen Verteilung der Kationen in der Umgebung der Gitterzelle  $i$  bestimmt. Die durch diese Restriktionen entstehenden Behinderungseffekte sind in Abb.4-7 schematisch dargestellt.

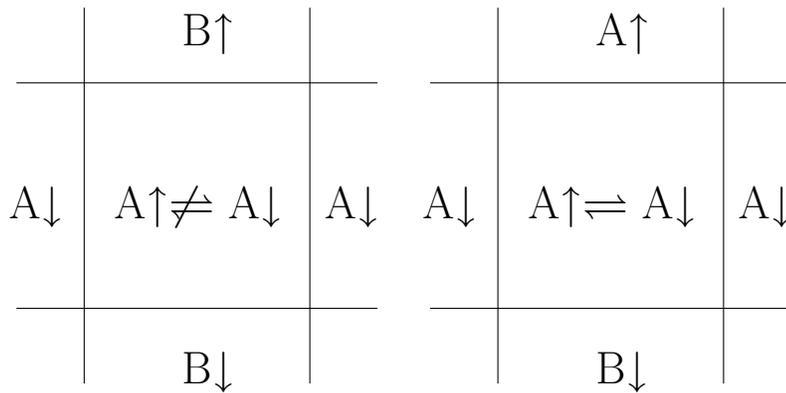


Abbildung 4-7 Beispiele für erlaubte und verbotene Flipprozesse

Für das vorliegende Modell ist die Restriktion (4.34) so orientiert, daß eine möglichst homogene Umgebung (also z.B. wenn eine Gitterzelle überwiegend A enthält und auch nur A-reiche Nachbarn besitzt) eine möglichst geringe Behinderung erfährt. Diese Modellierung entspricht den Vorstellungen des kinetischen Wechselwirkungsmodells. Allein die Präsenz einer bestimmten Anzahl von Kationen der Sorten A und B in einer gewissen Umgebung bestimmt die lokale Beweglichkeit an dieser Stelle des Glases.

- Diffusion (c-Sektor)

Der Austausch von Ionen zwischen benachbarten Zellen kann formal durch die Austauschbilanz:  $c_i + c'_j \rightleftharpoons c_j + c'_i$  beschrieben werden (z.B.:  $-1_i + 1_j \rightleftharpoons -1_j + 1_i$ ). Jeder dieser Sprünge wird mit der temperaturabhängigen Wahrscheinlichkeit  $p_{ij}(T)$  realisiert, falls:

- beide benachbarten Zellen  $i$  und  $j$  mobil sind, d.h.  $s_i = s_j = +1$  und
- die folgende Restriktion erfüllt ist

$$\sum_{k(i,j)} (1 + s_k) \geq 2m[\mathbf{c}] = 2z - \left| \sum_{k[i,j]} c_k \right| \quad (4.35)$$

$(k(i, j))$  steht hier für alle Nachbarn des Paares  $(i, j)$ , während  $k[i, j]$  alle benachbarten Zellen und das Paar  $(i, j)$  selbst erfaßt). Damit wird natürlich die diffusive Dynamik durch die Verteilung der Kationen in der jeweiligen lokalen Umgebung bestimmt, siehe hierzu auch Abb. 4-8

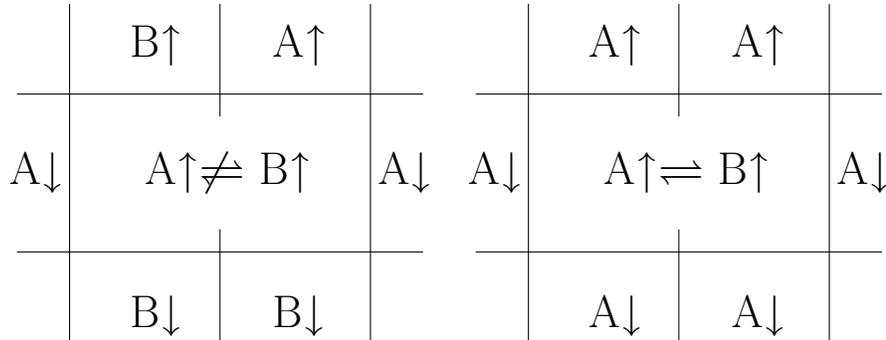


Abbildung 4-8 Beispiele für erlaubte und verbotene Austauschprozesse

Auch die lokalen Diffusionsprozesse genügen dem oben erwähnten generellen Gesetz, daß eine Zustandsänderung um so leichter erfolgt, je homogener die lokale Umgebung erscheint.

Die Wahrscheinlichkeit  $p_{ij}(T)$  ist definiert durch das Maß:

$$p_{ij}(T) = p_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta H}{T} \right\}$$

Der exponentielle Term beschreibt den Einfluß einer möglichen Wechselwirkung zwischen den Kationen benachbarter Zellen. Dementsprechend ist  $\Delta H$  die Energiedifferenz zur Realisierung eines elementaren Austauschprozesses. Die Wechselwirkungsenergie wird für die folgenden Untersuchungen durch die konventionelle Ising-Kopplung zwischen nächsten Nachbarn approximiert:

$$H = J \sum_{(i,j)} c_i c_j$$

$((i, j))$  bezeichnet jeweils ein Paar benachbarter Zellen). In dieser Notation entspricht  $J < 0$  einer ferromagnetischen Wechselwirkung und  $J > 0$  bezeichnet den antiferromagnetischen Fall.

Natürlich bleibt die detaillierte Balance für alle vorgestellten Elementarschritte erfüllt. Weiterhin ist das globale Kompositionsratio der  $A$ - und  $B$ -Zellen eine über die ganze Zeitevolution feste Größe. Startet man die Evolution, ausgehend von der Anfangsbedingung  $s_i = +1$  für alle Gitterplätze  $i$  und

für ein gegebenes Kompositionsverhältnis  $f = [A]/([A] + [B])$ , dann erreicht man in einem hinreichend großen Volumen und nach einer hinreichend langen Simulationszeit das thermische Gleichgewicht. Dieses ist definiert durch das Verhältnis:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \quad (4.36)$$

( $N_{\pm}$  ist die Anzahl der Zellen im Zustand  $s = +1$  bzw.  $s = -1$ ).

Es sollte natürlich bemerkt werden, daß die Restriktionen (4.34) und (4.35) in einem gewissen Maße willkürlich sind. Andererseits entsprechen sie aber qualitativ den Vorstellungen, die auch dem kinetischen Wechselwirkungsmodell zugrunde liegen. Dazu gehört insbesondere, daß die Kationenverteilung die lokale Dynamik kontrolliert.

#### 4.5.2 Numerische Simulationen

Für die hier vorgestellten numerischen Untersuchungen wurde ein zweidimensionales quadratisches Gitter ( $d = 2$ ,  $z = 2d = 4$ ) mit  $N = L^2$  Gitterzellen ( $L = 50$ ) und periodischen Randbedingungen genutzt. Ausgehend von dem Nichtgleichgewichtszustand  $\sigma_i \equiv +1$  (für alle Gitterzellen  $i$ ) und dem festen Kompositionsratio  $f$  wird, wie beim originalen SFM[n,d], zunächst auf der Basis der oben aufgeführten Elementarschritte das thermische Gleichgewicht hergestellt. Nachdem dieses erreicht ist, werden die Kationendiffusionskoeffizienten bestimmt. Dazu wird die, durch die Austauschprozesse  $A+B \rightleftharpoons B+A$  erzeugte, Bewegung der  $A$ - und  $B$ -Zustände auf dem Gitter verfolgt. Durch eine einfache Berechnung der zurückgelegten quadratischen euklidischen Distanz pro Zeit  $r^2/t$  und der Mittelung über alle Kationen einer Sorte, erhält man dann die entsprechenden Diffusionskoeffizienten aus der Relation  $D_{A,B} = \langle r^2 \rangle_{A,B}/4t$ . Die Anwendung der Nernst-Einstein Beziehung (d.h. der Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient) erlaubt schließlich Aussagen über die elektrische Leitfähigkeit.

Das System wird durch drei wesentliche Kontrollparameter bestimmt: die reduzierte Temperatur  $T/\varepsilon$ , die reduzierte Kopplungskonstante  $J/\varepsilon$  und das Kompositionsverhältnis  $f$ . Da das Hauptinteresse der Untersuchungen der Temperatur- und Kompositionsabhängigkeit gelten soll, wurden nur zwei Parameter  $J/\varepsilon$  realisiert. Der Fall  $J/\varepsilon = 0$  entspricht wahrscheinlich der experimentellen Situation [57], wie sie auch bei der analytischen Beschreibung des kinetischen Wechselwirkungsmodells benutzt wurde, d.h. die Verteilung der Kationen  $A$  und  $B$  in einem Gebiet ist zufällig. Der Fall  $J/\varepsilon = 1$  entspricht einer antiferromagnetischen Wechselwirkung, die bisher nicht vollständig durch das Experiment ausgeschlossen werden kann. Dagegen hat der ferromagnetische Fall  $J/\varepsilon < 0$  keine physikalische Bedeutung bei der Behandlung des Mischalkaliefektes, da eine solche Wechselwirkung zumindest in der Nähe einer kritischen Temperatur eine langreichweitige Korrelation zwischen den Kationen

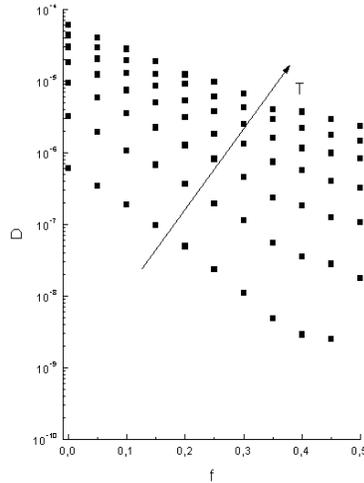


Abbildung 4-9 Diffusionskoeffizient als Funktion des Kompositionsverhältnisses  $f$  und der reduzierten Temperatur  $T/\varepsilon$  für den Fall  $J/\varepsilon = 0$ . Wegen der Symmetrie beim Tausch beider Kationentypen genügt die Darstellung des Intervalls  $f \in [0, 1/2]$ . Die Temperatur wächst in Richtung des Pfeiles,  $T/\varepsilon = 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ . Die Einheit des Diffusionskoeffizienten ist hier gegeben durch  $(\text{Gittereinheit})^2/\text{Monte-Carlo-Schritt}$ .

implizieren würde, die aber experimentell nicht beobachtbar ist.

Abb.4-9 zeigt die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und damit der Leitfähigkeit  $\sigma$  von der Temperatur für den Fall  $J/\varepsilon = 0$ . Die Simulationen wurden hier nur für Kompositionsverhältnisse  $0 < f < 0.5$  ausgeführt, weil das vorgestellte Modell invariant gegen ein Vertauschen der Komponenten  $A \leftrightarrow B$  ist, d.h. der Bereich  $0.5 < f < 1.0$  ist die symmetrische Fortsetzung der dargestellten Kurven. Wie vermutet, entsteht durch relativ geringfügige Änderungen der Mobilität (Restriktionen (4.34) und (4.35)) eine, mit abnehmender Temperatur sich verstärkende, Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Kompositionsverhältnis der Kationen (bei den tieferen Temperaturen findet man ungefähr  $D(f = 0)/D(f = 0.5) \simeq 10^3$ ).

Da keine Wechselwirkungsenergie vorhanden ist ( $J/\varepsilon = 0$ ) wird die relativ starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Kompositionsverhältnis und der Temperatur hauptsächlich durch die Verlangsamung der Dynamik der Glasmatrix (also des  $s$ -Sektors des numerischen Modells) verursacht. Dieser Zusammenhang entspricht der experimentellen Situation [57, 84] und unterstützt damit die in Kapitel 4.2 gemachte Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen den Kationen ausschließlich oder wenigstens hauptsächlich über die Kinetik der Glasmatrix erfolgt.

Auch im Fall einer antiferromagnetischen Wechselwirkung der Kationen<sup>15</sup> (hier mit  $J/\varepsilon = 1$ , siehe Abb.4-10) wird ein Mischalkaliefekt generiert, der sogar etwas stärker als im Fall  $J/\varepsilon = 0$  ist. Er verschwindet aber vollständig,

<sup>15</sup>Kationen der Sorte  $A$  und  $B$  ziehen sich an, gleichartige Kationen stoßen sich ab.

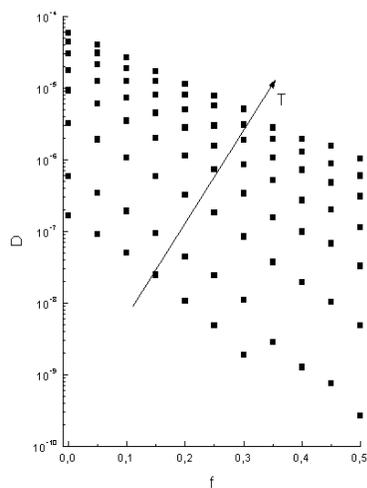


Abbildung 4-10 Diffusionskoeffizient als Funktion des Kompositionsverhältnisses  $f$  und der reduzierten Temperatur  $T/\varepsilon$  für den Fall  $J/\varepsilon = 1$ . Die Temperatur wächst in Richtung des Pfeiles,  $T/\varepsilon = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ .

wenn man die Restriktionen (4.34) des  $s$ -Sektors aufhebt. Offensichtlich kann also eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Kationen den schon vorhandenen Mischkalkaloeffekt verstärken, aber nicht selbst erzeugen.



# 5. ANOMALE DIFFUSIONSEFFEKTE

---

## 5.1 Generalisierte Fokker–Planck Gleichung

Die Dynamik von Gläsern zeigt nicht nur anomale Abhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten von bestimmten Materialparametern, wie z.B. beim Mischalkaliefekt von Konzentration und Komposition, sondern es besteht auch die Möglichkeit, daß das eigentliche Diffusionsverhalten anomal werden kann<sup>1</sup>. Im Gegensatz zur normalen Diffusion mit der üblichen Proportionalität zwischen der mittleren quadratischen Verschiebung  $\overline{x^2}$  eines Partikels und der hierzu benötigten Zeit  $t$ , also  $\overline{x^2} \sim t$  ist ein anomales Diffusionsregime durch ein allgemeineres Potenzgesetz  $\overline{x^2} \sim t^\beta$  mit positivem Exponenten  $\beta$  definiert. Tatsächlich gibt es für Gläser neben Bereichen normaler Diffusion Übergangsregime, die als anomale Diffusion interpretiert werden können, siehe z.B. Abb.2-4. Allerdings sind die Zeitbereiche, in denen ein anomales Diffusionsgesetz vermutbar wäre, viel zu kurz, um hier ein echtes Potenzverhalten signifikant zu bestätigen. Es besteht aber die Möglichkeit, daß die für eine anomale Diffusion eventuell notwendige kritische Dimension in einem dreidimensionalen Glas bereits überschritten ist. Dann kann in einem niedrigdimensionalen Glas durchaus eine ausgeprägte anomale Diffusion erwartet werden und das in einem dreidimensionalen Raum beobachtete Übergangsregime sollte als Spur dieser in niedrigen Dimensionen ausgeprägten Erscheinungen aufgefaßt werden.

Prinzipiell kann anomale Diffusion auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Aus einer formalen mathematischen Sicht ist die anomale Diffusion entweder mit sogenannten Levi–flights, d.h. einem wohldefinierten Potenzgesetz für die Verteilung der Wartezeiten oder Sprunglängen verbunden, oder die Diffusion findet in einem fraktalen Raum statt, z.B. auf dem unendlichen Cluster an der Perkolationsschwelle. Aber auch die Bewegung von Partikeln in statischen, stochastischen Kraftfeldern kann als eine anomale Diffusion unterhalb einer kritischen Dimension [29, 71] beschrieben werden. Hier soll eine weitere Möglichkeit der Entstehung einer anomalen Diffusion diskutiert werden, die durch eine Rückkopplung zwischen Partikel und lokaler Umgebung [103] bedingt ist. Ein solcher Effekt könnte für die Erklärung anomaler Diffusionsphänomene in niedrigdimensionalen Gläsern unterhalb einer charakteristischen Zeitskala [17] verantwortlich sein.

Die zur Zeit am besten verstandene Beschreibung der Dynamik unterkühlter

---

<sup>1</sup>Beim Mischalkaliefekt diffundieren die Partikel zumindest im asymptotischen Limes großer Zeiten normal, d.h. es gilt für jedes Kation nach wie vor die Beziehung, daß das Verhältnis zwischen mittlerem Verschiebungsquadrat  $\langle x^2 \rangle$  und Beobachtungszeit  $t$  für  $t \rightarrow \infty$  einen konstanten Wert anstrebt, also  $\lim_{t \rightarrow \infty} \langle x^2 \rangle / t = 6D$ .

Flüssigkeiten und Gläser basiert auf Techniken der Modenkopplungstheorie [12, 40, 76]. Ein ähnlicher Projektionsformalismus kann aber auch benutzt werden, um das Verhalten eines einzelnen Teilchens (egal ob es ein Bestandteil des Glases oder ein fremdes Tracerteilchen ist) zu beschreiben. In diesem Fall werden nur die Koordinaten dieses ausgewählten Partikels als relevante Observable erklärt. Die Anwendung des entsprechenden Projektionsoperators auf die Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum führt dann, anstelle der bei der Modenkopplungstheorie verwendeten Mori–Zwanzig Gleichungen, zu einer Nakajima–Zwanzig Gleichung (oder verallgemeinerten Mastergleichung) [27] für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(\mathbf{r}, t)$  des ausgewählten Partikels:

$$\partial_t P(\mathbf{r}, t) = \widehat{M}(\mathbf{r}, t)P(\mathbf{r}, t) - \int_0^t \widehat{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')P(\mathbf{r}', t')d^d r' dt' \quad (5.1)$$

Sowohl der Frequenzoperator  $\widehat{M}(\mathbf{r})$  als auch der Gedächtnisoperator  $\widehat{K}(\mathbf{r}, t)$  müssen noch spezifiziert werden. Die grundlegende Idee [103] dazu soll hier kurz referiert werden, da einige Aussagen und Ergebnisse in der Diskussion gebraucht werden. Ohne Gedächtnis beschreibt (5.1) die Bewegung eines Teilchens in einer unabhängigen Umgebung, d.h. der Einfluß dieser Umgebung auf das ausgewählte Teilchen wird durch ein externes Kraftfeld beschrieben, das Teilchen selbst hat aber keinen Einfluß auf die Struktur und Dynamik dieses Feldes. Damit kann (5.1) bei verschwindendem Gedächtnis  $\widehat{K}(\mathbf{r}, t)$  als gewöhnliche Fokker–Planck Gleichung aufgefaßt werden und man erhält die Zuordnung

$$\widehat{M}(\mathbf{r}, t)P(\mathbf{r}, t) = D\Delta P(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{F}(\mathbf{r}, t)P(\mathbf{r}, t) \quad (5.2)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Kraftfeld  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$ , das durch alle anderen Teilchen des Glases erzeugt wird. Der Gedächtnisterm beschreibt die Rückkopplung des Partikels mit der Umgebung, d.h. die vom Testpartikel zurückgelegte Trajektorie wird von der Umgebung gespeichert und wirkt sich auf die zukünftige Bewegung des Teilchens aus. Verwendet man die gleiche Argumentation, wie sie in der bekannten Modenkopplungstheorie zur selbstkonsistenten Formulierung des Gedächtnistermes benutzt werden, dann erhält man die Darstellung:

$$\int_0^t \widehat{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')P(\mathbf{r}', t')d^d r' dt' = \lambda \int_0^t P^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')\partial_{t'} P(\mathbf{r}', t')d^d r' dt' \quad (5.3)$$

In [103] wird darauf hingewiesen, daß sich (5.3) auch aus der Äquivalenz zwischen der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(\mathbf{r}, t)$  und der Autokorrelationsfunktion  $\langle \rho(\mathbf{r}, t)\rho(\mathbf{0}, 0) \rangle$  der Einpartikeldichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  begründen läßt. Wählt man  $\rho(\mathbf{r}, t)$  als relevante Observable, dann führt die Modenkopplungnäherung [76] für die dieser Observablen entsprechende Mori–Zwanzig Gleichung unmittelbar

zu dem Gedächtnisterm (5.3). Als Resultat dieser Überlegungen gelangt man zu einer verallgemeinerten, nichtlinearen Fokker–Planck Gleichung

$$\partial_t P(\mathbf{r}, t) = D\Delta P(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{F}(\mathbf{r})P(\mathbf{r}, t) - \lambda \int_0^t P^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \partial_{t'} P(\mathbf{r}', t') d^d r' dt' \quad (5.4)$$

die aber immer noch die Normierungsbedingung  $\int d^d r P(\mathbf{r}, t) = 1$  erfüllt [103]. Ein positives Gedächtnis ( $\lambda > 0$ ) entspricht dem Fall, daß das Teilchen bevorzugt zu bekannten Plätzen zurückkehrt<sup>2</sup>. Bei einem negativen Gedächtnis ( $\lambda < 0$ ) vermeidet dagegen das Teilchen die Wiederbesetzung bereits besuchter Plätze mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit. An dieser Stelle sei bemerkt, daß (5.4) nicht nur die Diffusionsbewegung einzelner Teilchen in einer glasartigen Umgebung bestimmt, sondern z.B. auch zur qualitativen Beschreibung zoologischer und ökonomischer Wanderbewegungen und zur Modellierung von Suchstrategien in vernetzten Computersystemen geeignet ist<sup>3</sup>.

Die Behandlung von (5.4) ist mit einer dynamischen Renormierungsgruppe möglich [103]. Man findet die Existenz verschiedener anomaler Diffusionsregime unterhalb einer kritischen Dimension  $d_c = 2$ .

Die im Folgenden beschriebenen numerischen Simulationen sind auf irrelevante externe Kraftfelder  $\mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$  beschränkt. Das ist z.B. der Fall, wenn das Kraftfeld eine stochastische Zeitabhängigkeit mit einer Korrelationsfunktion  $\langle F_\alpha(\mathbf{r}, t) F_\beta(\mathbf{r}', t') \rangle \sim \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  aufweist oder wenn das Kraftfeld zwar zeitunabhängig ist, aber  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  ein kurzreichweitig korreliertes Potential besitzt, d.h. wenn gilt  $\langle V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}') \rangle \sim \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Relevant im Sinne der Renormierungsgruppe sind die Kraftfelder eigentlich nur dann, wenn sie z.B. statisch sind und damit zumindestens auf lange Zeiten eine unrealistische Situation beschreiben. Vernachlässigt man also den Driftterm  $\nabla \mathbf{F}(\mathbf{r})P(\mathbf{r}, t)$  in (5.4), dann führt die Renormierungsgruppe zu dem Resultat, daß ein negatives Gedächtnis ein superdiffusives Regime mit  $\langle x^2 \rangle \simeq t^{1+(2-d)/2}$  zeigt<sup>4</sup>, während ein positives Gedächtnis mit einer Lokalisierung des Partikels in der Umgebung des Anfangspunktes verbunden ist. Natürlich wird in der zitierten Arbeit [103] mit Recht darauf verwiesen, daß die Ergebnisse der Renormierungsgruppenapproximation nur eine Lokalisierung bei positivem Gedächtnis vermuten lassen. Ein

<sup>2</sup>Das ist z.B. der Fall, wenn das Teilchen ein Loch hinterläßt, daß erst nach einer gewissen Relaxationszeit  $\tau$  durch andere Teilchen ausgefüllt wird und das daher während dieser Zeit  $\tau$  leichter durch das gleiche Teilchen wieder besetzt werden kann.

<sup>3</sup>So kann man z.B. die Revierbildung damit erklären, daß bestimmte Tierarten einmal besuchte Plätze mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit eher besuchen als einen unbekanntem Platz zu erkunden. Dieses positive Gedächtnis führt zu einer gewissen Lokalisierung. Ein negatives Gedächtnis haben z.B. die Trajektorien von Handelsreisenden, die möglichst schon früher besuchte Plätze vermeiden, insbesondere dann, wenn ihre Waren Anlaß zu Klagen geben.

<sup>4</sup>Ist die anomale Diffusion durch das Potenzgesetz  $\langle x^2 \rangle \simeq t^{2/z}$  bestimmt, dann entspricht der dynamische Exponent  $z < 2$  einer Superdiffusion, während ein dynamischer Exponent  $z > 2$  eine Subdiffusion beschreibt. Grenzfälle sind der ballistische Fall ( $z = 1$ ), normale Diffusion ( $z = 2$ ) und Lokalisierung ( $z \rightarrow \infty$ ).

echter Beweis für dieses Phänomen ist mit dieser Technik nicht möglich.

Daher sollen in den nachfolgenden Abschnitten die Resultate numerischer Monte–Carlo–Simulationen vorgestellt werden, die für niedrigdimensionale Systeme die erwarteten anomale Diffusionsregime bestätigen.

## 5.2 Numerische Untersuchungen

### 5.2.1 Dimension $d=1$

#### Das Modell

In diesem Abschnitt soll zunächst die Diffusion in einem eindimensionalen Gitter untersucht werden, d.h. die Systeme sind unterhalb der kritischen Dimension [98]. Die Bewegung eines Tracerpartikels wird definiert als eine Folge diskreter Sprünge auf einem Gitter, die in äquidistanten Zeitabständen realisiert werden. Benutzt man die Elementarzeit  $\delta\tau$  als Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Sprüngen, dann ist die diskrete Zeitskala durch  $t = n\delta\tau$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ) gegeben. Die Elementarsprünge erfolgen stets zwischen benachbarten Gitterplätzen. Um das Gedächtnis modellieren zu können, werden jetzt noch lokale Bindungswerte  $b_i$  eingeführt, die den Bindungszustand zwischen den benachbarten Punkten des eindimensionalen Gitters  $i$  und  $i + 1$  charakterisieren. Die Übergangsraten von  $i$  nach  $i + 1$  bzw. von  $i$  nach  $i - 1$  für ein Teilchen im Punkt  $i$  ist jetzt gegeben durch

$$t_{i,i+1} = \frac{b_i}{b_i + b_{i-1}} \quad \text{and} \quad t_{i,i-1} = \frac{b_{i-1}}{b_i + b_{i-1}} \quad (5.5)$$

Damit gilt sofort  $t_{i,i+1} + t_{i,i-1} = 1$ , d.h. die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen Sprung vom Punkt  $i$  zu einem der beiden Nachbarpunkte ist immer 1. Die Anfangswerte der  $b_i$  sind für alle Gitterpunkte  $i$  durch  $b_i = 1$  gegeben. Bleiben die Bindungswerte konstant, dann realisiert das Teilchen einen einfachen Random Walk, da in jedem Punkt die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung nach links oder rechts gleich ist. Um einen Gedächtniseffekt zu erzeugen, führt man eine selbstinduzierte Änderung der Bindungswerte ein. Damit wird der oben diskutierte Rückkopplungseffekt der Partikel auf die Umgebung erzeugt, der ja Voraussetzung für den Gedächtnisterm in (5.1) bzw. (5.4) ist. Dieser Schritt bedeutet, daß die Größen  $b_i$  jetzt zeitabhängig sind. Nach jedem Zeitschritt werden die Bindungswerte entsprechend der Regel

$$\begin{aligned} b_i(t + \delta\tau) &\neq b_i(t) && \text{falls der aktuelle Sprung über} \\ &&& \text{die Bindung } (i, i + 1) \text{ realisiert wird} \\ b_i(t + \delta\tau) &= b_i(t) && \text{falls der aktuelle Sprung} \\ &&& \text{an einer anderen Stelle passiert} \end{aligned} \quad (5.6)$$

geändert. Die erste Regel muß noch spezifiziert werden: ein positives Gedächtnis wird durch die Änderung  $b_i(t + \delta\tau) > b_i(t)$  bestimmt, der Fall eines negativen Gedächtnisses verlangt  $b_i(t + \delta\tau) < b_i(t)$ . Hierdurch wird garantiert, daß bei einem positiven Gedächtnis jeder Elementarsprung bevorzugt über die Bindung ausgeführt wird, die bereits häufiger überquert wurde. Bei einem negativen Gedächtnis werden dagegen bevorzugt Bindungen passiert, die bisher nur selten oder gar nicht berührt wurden. Auf jeden Fall brechen die zeitabhängigen Bindungswerte  $b_i(t)$  die Symmetrie der Übergangsraten, d.h. die lokalen Raten für einen Sprung nach links oder rechts werden sich für hinreichend lange Zeiten unterscheiden. Selbstverständlich führt eine mehrfache Überquerung von Bindungen zu einer Art Akkumulationseffekt, der die lokalen Bindungswerte auch dann merklich ändert, wenn nach einer einzelnen Passage kaum ein Unterschied spürbar ist, d.h. wenn gilt  $|b_i(t + \delta\tau) - b_i(t)| \ll b_i(t)$ . So kann man erwarten, daß diese Akkumulation (positiv oder negativ) die eigentliche Ursache für eine selbstinduzierte Lokalisierung (positives Gedächtnis) oder eine Superdiffusion (negatives Gedächtnis) ist.

Die im folgenden vorgestellten numerische Untersuchungen basieren auf Monte-Carlo Simulationen, die auf der Basis des hier diskutierten Modells realisiert wurden. Um eine vernünftige Statistik zu erhalten, wurden  $10^4$  bis  $10^5$  (je nach Zeitaufwand und erzielter Genauigkeit) zufällig nach einem Metropolisverfahren erzeugte Diffusionstrajektorien als repräsentatives Ensemble genutzt.

## Superdiffusion

Für die Erzeugung einer superdiffusiven Bewegung wird die folgende Regel benutzt: Nach dem Überschreiten der Bindung  $(i, i + 1)$  wird der zugehörige Bindungswert entsprechend

$$b_i \rightarrow (1 - \varepsilon)b_i \quad (5.7)$$

geändert, wobei der feste Wert  $\varepsilon$  im Intervall  $0 < \varepsilon < 1$  liegt. Diese Beziehung erzeugt ein negatives Gedächtnis. Der Kontrollparameter  $\varepsilon$  bestimmt die Kopplung zwischen Partikel und Umgebung ( $\varepsilon = 0$  entspricht der normalen Diffusion). Jeder nichtverschwindende Wert  $\varepsilon \in (0, 1)$  führt dagegen immer zu einem superdiffusiven Verhalten. Um diese Vorhersage zu demonstrieren, wurden die numerischen Simulationen für verschiedene Werte  $\varepsilon$  realisiert, siehe Abb. 5-1. Die Bestimmung des zeitabhängigen Verschiebungsquadrates zeigt eine normale Diffusion für relativ kurze Zeiten. Während dieser Zeit wird das Gedächtnis des Systems aufgebaut. Nach einer  $\varepsilon$ -abhängigen Übergangszeit  $\tau_{cross}(\varepsilon)$  stellt sich dann aber das erwartete superdiffusive Verhalten

$$\overline{x^2} \sim t^{2/z}$$

mit dem universellen Exponenten  $2/z = 1.37 \pm 0.02$  ein. Vergleicht man dieses numerische Resultat mit den Vorhersagen der dynamischen Renormierungsgruppe [103], dann findet man eine hinreichend gute Übereinstimmung. So

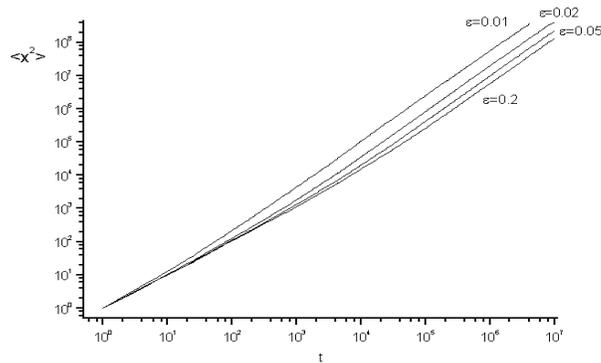


Abbildung 5-1 Mittlere quadratische Verschiebung für ein negatives Gedächtnis der Stärke  $\varepsilon = 0.01, 0.02, 0.05$  und  $0.2$ . Das asymptotische Verhalten für  $t \rightarrow \infty$  entspricht einer Superdiffusion mit dem universellen Exponenten  $2/z = 1.37$ .

folgt bereits aus der 1-loop Korrektur der Renormierungsgruppenanalyse der Exponent  $2/z = 3/2$  für  $d = 1$ . Es lassen sich aber auch weitere Skalenzusammenhänge finden, die als Indizien für ein hinter diesen Diffusionsprozessen stehendes kritisches Verhalten angesehen werden können. So führt eine Reskalierung der Zeit- und der Raumkoordinaten dazu, daß alle Kurven der Abb.5-1 durch eine Skalenfunktion  $\Phi^-$  beschrieben werden können:

$$\overline{x^2} = \rho(\varepsilon) \Phi^- \left( \frac{t}{\tau_{cross}(\varepsilon)} \right)$$

mit dem asymptotischen Verhalten  $\Phi^-(s) \simeq s$  für  $s \rightarrow 0$  und  $\Phi^-(s) \simeq s^{2/z}$  für  $s \rightarrow \infty$ , siehe auch Abb.5-2. Die spezielle Definition des Modells führt

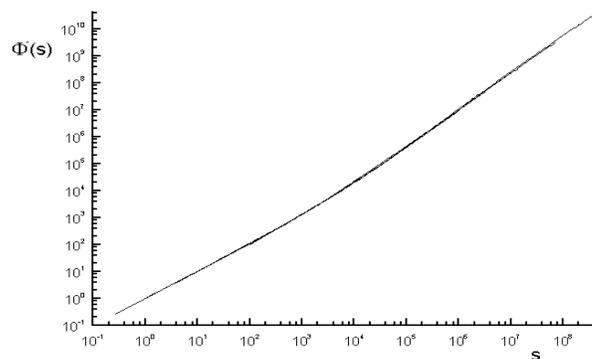


Abbildung 5-2 Masterkurve der mittleren quadratischen Verschiebung bei negativem Gedächtnis. Das Zusammenfallen aller Kurven auf eine Masterkurve indiziert die Universalität des superdiffusiven Verhaltens.

sofort zu der Beziehung<sup>5</sup>  $\rho(\varepsilon) = \tau_{cross}(\varepsilon)$ . Außerdem zeigen die numerischen

<sup>5</sup>Ansonsten wäre die für den Grenzfall kleiner Zeiten  $t \rightarrow 0$  auftretende normale Diffusion nicht mit der Skalenfunktion vereinbar.

Ergebnisse noch eine weitere Skalenrelation zwischen  $\tau_{cross}$  und  $\varepsilon$ , siehe auch Abb. 5-3.

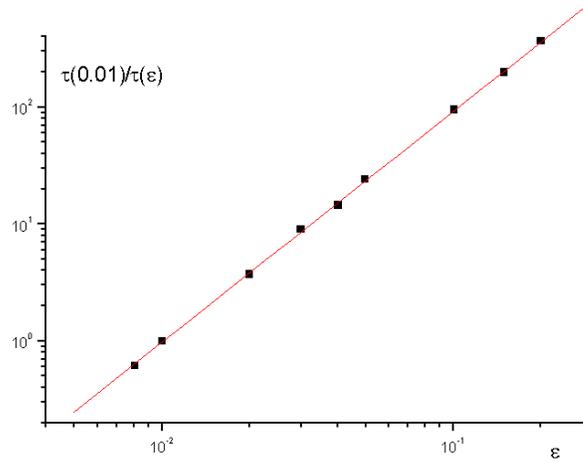


Abbildung 5-3 inverse Übergangszeit (in Einheiten von  $1/\tau(0.01)$ ) als Funktion des Kontrollparameters  $\varepsilon$ .

Es gibt hier den bemerkenswerten Zusammenhang

$$\tau_{cross}(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-\theta}$$

mit dem numerisch bestimmten Exponenten  $\theta = 1.97 \pm 0.04$ , der innerhalb der dynamischen Renormierungsgruppe [103] nicht ermittelt werden konnte.

### Lokalisierung

Aus numerischen Gründen wird nicht die Regel  $b_i \rightarrow b_i(1 + \varepsilon)$  mit  $\varepsilon > 0$  benutzt<sup>6</sup>, die das Gegenstück zur Gleichung (5.7) darstellt, sondern ein schwächeres, additives Gesetz: Jedes Überschreiten der Bindung  $(i, i + 1)$  durch das Teilchen ändert den entsprechenden Bindungswert nach der Regel:

$$b_i \rightarrow b_i + \vartheta$$

mit  $\vartheta > 0$ . Diese Beziehung entspricht einem positiven Gedächtnis und man sollte nach der Renormierungsgruppenanalyse [103] für jeden Parameter  $\vartheta > 0$  eine Lokalisierung des Teilchens in der Umgebung der Anfangsposition erwarten. Die numerische Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates als Funktion der Zeit zeigt normale Diffusion für relativ kurze Zeiten, die aber nach einer Übergangszeit  $\tau'_{cross}(\vartheta)$  kontinuierlich zusammenbricht.

<sup>6</sup>Da bei diesem Verhalten ein positives Gedächtnis entsteht, ist zu erwarten, daß einige Bindungen sehr häufig übersprungen werden, die entsprechenden Bindungswerte also sehr groß werden und numerische Schwierigkeiten generieren. Beim superdiffusiven Verhalten wird dagegen eine häufige Passage einzelner Bindungen automatisch vermieden, so daß die Bindungswerte während der gesamten Simulation nicht sonderlich klein werden und damit numerisch handhabbar bleiben.

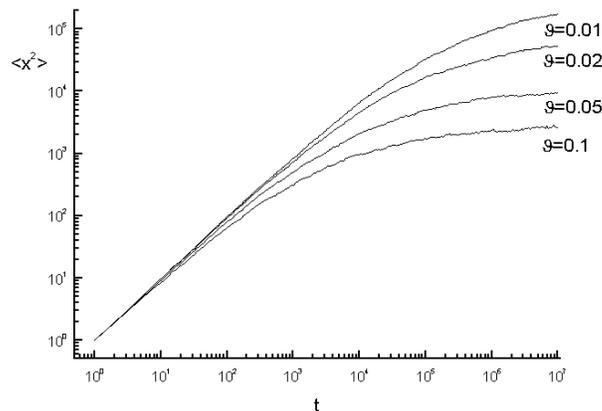


Abbildung 5-4 Mittlere quadratische Verschiebung für ein positives Gedächtnis (additives Mapping) mit verschiedenen Stärken  $\vartheta$ .

Im Grenzfall sehr langer Zeiten nähert sich das mittlere Verschiebungsquadrat asymptotisch einem konstanten Wert. Die Kurven der Abb.5-4 legen für  $t \rightarrow \infty$  einen Lokalisierungsradius

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim R(\vartheta)$$

nahe. Damit werden auch die aus der Renormierungsgruppenrechnung vermuteten, aber trotzdem spekulativen Aussagen über eine Lokalisierung des Partikels bei positiven Gedächtnis bestätigt.

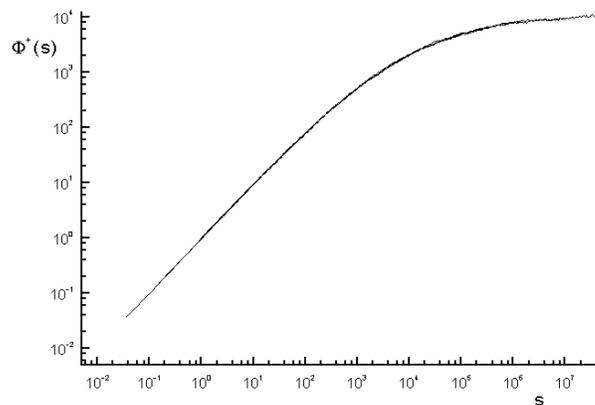


Abbildung 5-5 nichtnormierte Masterkurve der mittleren quadratischen Verschiebung mit positivem Gedächtnis und additivem Mapping. Auch hier indiziert das Zusammenfallen aller Kurven auf eine Masterkurve die Universalität der Bewegung und die asymptotisch erfolgende Lokalisierung.

Ähnlich wie bei der Superdiffusion findet man auch hier weitergehende Skalenrelationen. Nach einer Reskalierung von Zeit- und Raumkoordinaten

fallen wiederum alle für verschiedene Werte  $\vartheta$  erzeugten Kurven auf einer Masterkurve zusammen. Mit der Skalenfunktion  $\Phi^+$  erhält man die generelle Darstellung

$$\overline{x^2} = R^2(\vartheta) \Phi^+ \left( \frac{t}{\tau'_{cross}(\vartheta)} \right)$$

mit  $\Phi^+(s) \simeq s$  für  $s \rightarrow 0$  und  $\Phi^+(s) = 1$  für  $s \rightarrow \infty$ , siehe auch Abb. 5-5.

Ähnlich wie bei der Superdiffusion kommt man zu der notwendigen Beziehung  $R(\vartheta) = \sqrt{\tau'_{cross}(\vartheta)}$ . Abb. 5-6 zeigt  $\tau'_{cross}(\vartheta)$  als Funktion von  $\vartheta$ .

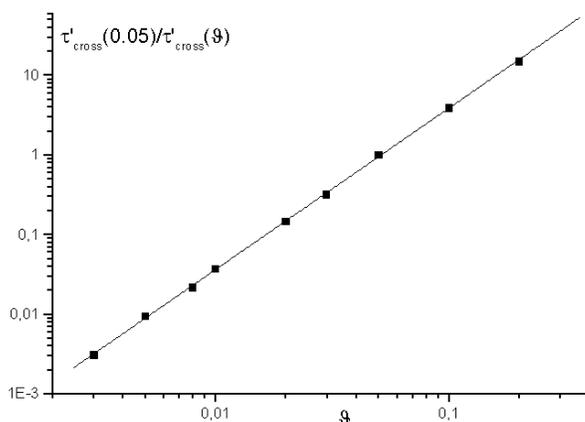


Abbildung 5-6 inverse Übergangszeit  $\tau'$  (in Einheiten von  $1/\tau'(0.05)$ ) als Funktion des Kontrollparameters  $\vartheta$ .

Auch hier findet man wiederum ein Potenzgesetz zwischen der Übergangszeit und der Stärke des Gedächtnisses

$$\tau'_{cross}(\vartheta) \sim \vartheta^{-\theta}$$

mit  $\theta = 2.03 \pm 0.05$ . Diese Skalengesetze bestätigen, daß sich offensichtlich auch die Lokalisierung, mindestens bei dem hier untersuchten Problem, als Spezialfall einer kritischen Dynamik verstehen läßt.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß natürlich auch eine multiplikative Abbildung  $b_i \rightarrow b_i(1 + \varepsilon)$  eine Lokalisierung erzeugt, siehe Abb.5-7, allerdings erlauben die erwähnten numerischen Schwierigkeiten nur eine Auswertung mit begrenzter Genauigkeit. Aber der Vergleich der Abbildungen 5-4 und 5-7 legt auf jeden Fall nahe, daß die Skalenfunktion  $\Phi^+$  keinen universellen Charakter hat, d.h. unterschiedliche Abbildungsprozeduren  $b_i(t) \rightarrow b_i(t + \delta\tau)$  führen zu verschiedenen funktionalen Formen des mittleren Verschiebungswertes  $\overline{x^2}(t)$ .

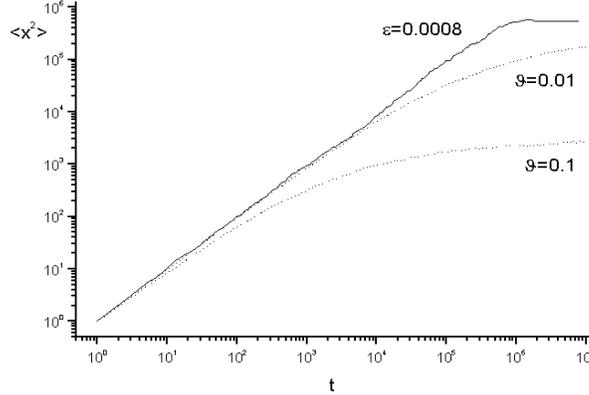


Abbildung 5-7 Vergleich der mittleren quadratischen Verschiebung für ein positives Gedächtnis mit multiplikativem Mapping (ausgezogene Linie) und mit additivem Mapping (gepunktete Linien). Beide Typen zeigen im asymptotischen Limes Lokalisierung.

### 5.2.2 Dimension $d=2$

#### Das Modell

Im zweidimensionalen Fall wird die Diffusion [97] durch eine Bindungsmatrix  $\mathbf{b}$  mit den Komponenten  $b_{(ij);(kl)}$  charakterisiert. Jedes Matrixelement  $b_{(ij);(kl)}$  hat dann einen nichtverschwindenden Wert, wenn es zwei auf dem Gitter benachbarte Punkte  $(ij)$  und  $(kl)$  verbindet. Die Übergangsrate für einen Partikel, der sich im Punkt  $(ij)$  befindet und zum Punkt  $(ij) + \Delta_n$  springen soll, ist dann die Verallgemeinerung von (5.5) auf das zweidimensionale Gitter

$$t_{(ij);(ij)+\Delta_n} = N_{(ij)} b_{(ij);(ij)+\Delta_n} \quad (5.8)$$

mit den Sprungvektoren  $\Delta_1 = (1, 0)$ ,  $\Delta_2 = (0, 1)$ ,  $\Delta_3 = (-1, 0)$  und mit  $\Delta_4 = (0, -1)$ . Der lokale Normierungsfaktor ist definiert durch

$$N_{(ij)} = \frac{1}{b_{(ij);(ij)+\Delta_1} + b_{(ij);(ij)+\Delta_2} + b_{(ij);(ij)+\Delta_3} + b_{(ij);(ij)+\Delta_4}}$$

Natürlich wird wieder die notwendige Bedingung:

$t_{(ij);(ij)+\Delta_1} + t_{(ij);(ij)+\Delta_2} + t_{(ij);(ij)+\Delta_3} + t_{(ij);(ij)+\Delta_4} = 1$  erfüllt. Außerdem gilt für alle Gitterpunkte die Anfangsbedingung  $b_{(ij);(kl)} = 1$ . Falls die Elemente der Bindungsmatrix unverändert bleiben, erhält man einen gewöhnlichen zweidimensionalen Random Walk. Der Gedächtniseffekt wird wieder durch eine selbstinduzierte Änderung der Elemente der Bindungsmatrix erzeugt: falls der zur Zeit  $t$  erfolgende aktuelle Sprung die Bindung  $(ij) - (kl)$  passiert, wird das entsprechende Matrixelement von  $\mathbf{b}$  durch die generelle Regel:

$b_{(ij);(kl)}(t + \delta\tau) = \Psi(b_{(ij);(kl)}(t))$  verändert, alle anderen Komponenten von  $\mathbf{b}$  bleiben dagegen konstant. Die Abbildung  $\Psi$  entspricht dem allgemeinen Gesetz

(5.6) und muß natürlich noch spezifiziert werden. Ein positives Gedächtnis erfordert die Bedingung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) > b_{(ij);(kl)}$ . Wie im eindimensionalen Fall werden die Abbildungen untersucht als:

1. additive Abbildung:  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = b_{(ij);(kl)} + \vartheta$  mit  $\vartheta > 0$  und
2. multiplikative Abbildung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = (1 + \varepsilon)b_{(ij);(kl)}$  mit  $\varepsilon > 0$ .

Die Parameter  $\vartheta$  und  $\varepsilon$  bestimmen die Stärke des selbstgenerierten Gedächtnisses ( $\vartheta = 0$  bzw.  $\varepsilon = 0$  entsprechen dem einfachen Random Walk). Beide Abbildungen führen im eindimensionalen Fall (siehe oben) zu einer Lokalisierung [98], aber die Annäherung an den stationären Zustand unterscheidet sie erheblich (siehe Abb.5-7). Ein negatives Gedächtnis ist dagegen durch  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) < b_{(ij);(kl)}$  bestimmt. In Analogie zum eindimensionalen Fall mit (5.7) wird wieder eine multiplikative Abbildung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = (1 - \varepsilon)b_{(ij);(kl)}$  mit  $0 < \varepsilon < 1$  gewählt. Diese Prozedur garantiert, daß die  $b_{(ij);(kl)}$  stets positiv bleiben. Auch in  $d = 2$  gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß ein Brownsches Teilchen nach einer unendlich langen Zeit eine beliebige Bindung beliebig oft passiert hat<sup>7</sup>. Dieses mehrfache Überspringen von Bindungen führt, wie im eindimensionalen Fall zu einem Akkumulationseffekt, der die Komponenten  $b_{(ij);(kl)}$  merklich ändert. Allerdings ist diese Änderung wesentlich schwächer als im eindimensionalen Fall, so daß entsprechend den Renormierungsgruppenresultaten [103] nur noch logarithmische Korrekturen erwartet werden.

Auch die zum Fall  $d = 2$  durchgeführten numerischen Untersuchungen basieren auf Monte-Carlo Simulationen, die mit der gleichen Prozedur (Metropolisverfahren) wie im eindimensionalen Fall realisiert wurden. Auch hier liegt die Zahl der für ein repräsentatives Ensemble erzeugten Diffusionstrajektorien zwischen  $10^4$  und  $10^5$ .

## Superdiffusion

Entsprechend den Vorhersagen der dynamischen Renormierungsgruppe [103] sollten für jedes negative Gedächtnis, d.h. für jedes  $\varepsilon > 0$  in der Abbildung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = (1 - \varepsilon)b_{(ij);(kl)}$ , superdiffusive logarithmische Korrekturen im Vergleich zur normalen Diffusion erwartet werden. Die numerischen Resultate für verschiedene Parameter  $\varepsilon$  sind in Abb.5-8 dargestellt.

Das numerisch bestimmte, mittlere Verschiebungsquadrat zeigt ein systematisches Anwachsen des Verhältnisses  $\overline{r^2}/t$  mit wachsender Zeit. Abb.5-8 legt eine Beziehung

$$\frac{\overline{r^2}}{t} \sim c_0 + c_1 \ln t$$

---

<sup>7</sup>In jeder höheren Dimension ist das nicht mehr der Fall. Hier gibt es sogar fast nur Bindungen, die niemals passiert wurden. Das liegt einfach daran, daß der Random Walk eine fraktale Dimension  $d_f = 2$  hat und damit einen Raum mit  $d > 2$  nicht mehr vollständig ausfüllen kann. Hier liegt auch die eigentliche Ursache dafür, daß die kritische Dimension gerade  $d_c = 2$  ist. In Räumen höherer Dimension ist ein Akkumulationseffekt auf Grund der wenigen Mehrfachpassagen von Bindungen verschwindend gering.

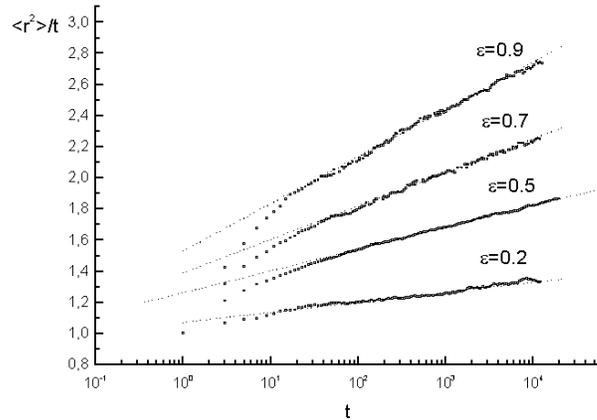


Abbildung 5-8 Mittlere quadratische Verschiebung für ein negatives Gedächtnis. Der lineare Anstieg für große Zeiten entspricht der erwarteten logarithmischen Korrektur.

mit den nichtuniversellen Koeffizienten  $c_0$  und  $c_1$  nahe. Damit kann tatsächlich das für den asymptotischen Grenzfall langer Zeiten vorhergesagte Verhalten [103]  $\overline{r^2} \simeq t \ln t$  bestätigt werden.

### Subdiffusion und Lokalisierung

Ein positives Gedächtnis sollte dagegen eine Lokalisierung oder wenigstens eine subdiffusive Schwächung der normalen Diffusion erzeugen. Lokalisierungseffekte können tatsächlich noch für eine multiplikative Abbildung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = (1 + \varepsilon)b_{(ij);(kl)}$  beobachtet werden, siehe Abb. 5-9.

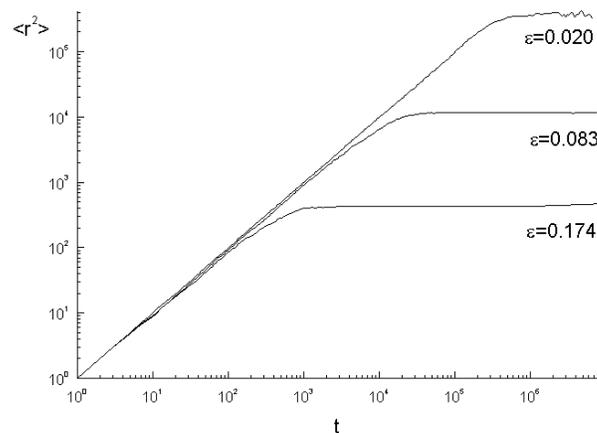


Abbildung 5-9 Mittlere quadratische Verschiebung für ein positives Gedächtnis mit multiplikativem Mapping. In diesem Fall bleibt auch in  $d = 2$  ein Lokalisierungseffekt erhalten.

Die unter Benutzung der additiven Abbildung  $\Psi(b_{(ij);(kl)}) = b_{(ij);(kl)} + \vartheta$  realisierten numerischen Simulationen (siehe Abb.5-10) führen dagegen im asymptotischen Limes großer Zeiten zu einem schwachen subdiffusiven Verhalten

$$\overline{r^2} = c_0 (\ln t)^\gamma \quad (5.9)$$

mit dem nichtuniversellen Koeffizienten  $c_0$  und dem nichtuniversellen Exponenten  $\gamma$ .

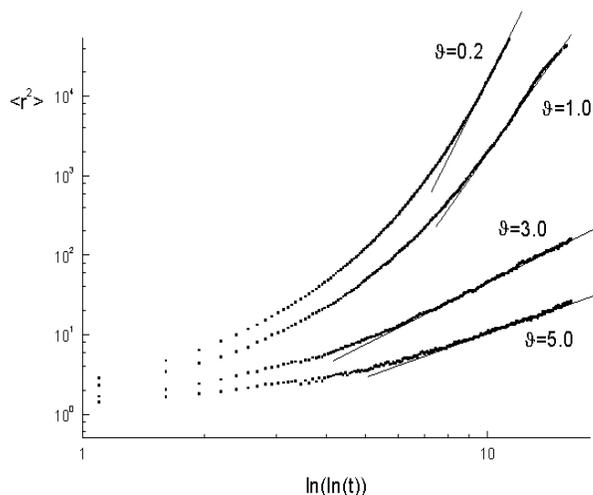


Abbildung 5-10 Mittlere quadratische Verschiebung für ein positives Gedächtnis mit additivem Mapping. Anstelle der erwarteten Lokalisierung wird ein schwaches subdiffusives Verhalten beobachtet.

Der scheinbare Widerspruch zur Vorhersage der Renormierungsgruppe<sup>8</sup> liegt wahrscheinlich darin, daß die dort bestimmte 1-loop Korrektur [103] einerseits gar nicht zwischen Lokalisierung und einer Subdiffusion vom Typ (5.9) unterscheiden kann, andererseits die Vorhersage einer Lokalisierung in Räumen der kritischen Dimension  $d = d_c = 2$  im Rahmen der 1-loop Korrekturen nur eine, wenn auch naheliegende, Vermutung ist.

### 5.2.3 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung

Die folgenden Untersuchungen beschränken sich auf den eindimensionalen Fall, da die in  $d = 2$  zu erwartenden Korrekturen zu schwach sind, um eine quantitative Untersuchung zu gewährleisten. Die Wahrscheinlichkeit daß ein Partikel nach einer Zeit  $t$  die Position  $x = ia$  ( $a$ : Gitterabstand) besetzt, ist durch

<sup>8</sup>Hier wird eine universelle Lokalisierung für jedes positive Gedächtnis und jede Dimension  $d \leq d_c = 2$  erwartet.

$P(x, t)$  definiert. Wegen der Inversionssymmetrie  $x \rightarrow -x$  können die Untersuchungen auf die Verteilungsfunktion  $P(|x|, t)$  beschränkt werden. Die Kenntnis dieser Verteilungsfunktion erlaubt dann die Bestimmung aller Momente  $\overline{x^{2n}}$  ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). Abb. 5-11 und 5-12 zeigen die typische Evolution der Funktion  $P(|x|, t)$  am Beispiel der Lokalisierung mit dem Parameter  $\vartheta = 0.01$ .

Es ist deutlich erkennbar (siehe Abb.5-12), daß die Verteilungsfunktion ihren

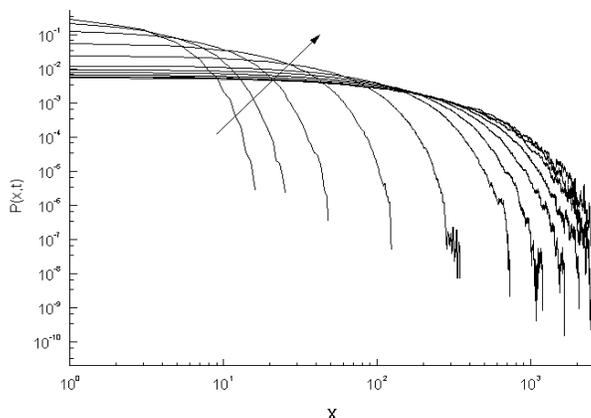


Abbildung 5-11 zeitliche Evolution der Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion  $P(|x|, t)$  (positives Gedächtnis mit additivem Mapping, Kontrollparameter:  $\vartheta = 0.01$ ) nach 19, 44, 142, 1009, 7020, 49184, 130414, 345922, 917722, 2434860, 3966045 und 6460259 Elementarschritten. Die Zeit wächst in Richtung des Pfeiles.

Charakter von einer der Gaußkurve ähnlichen Gestalt bei kurzen Zeiten, zu einer Exponentialfunktion bei langen Zeiten ändert.

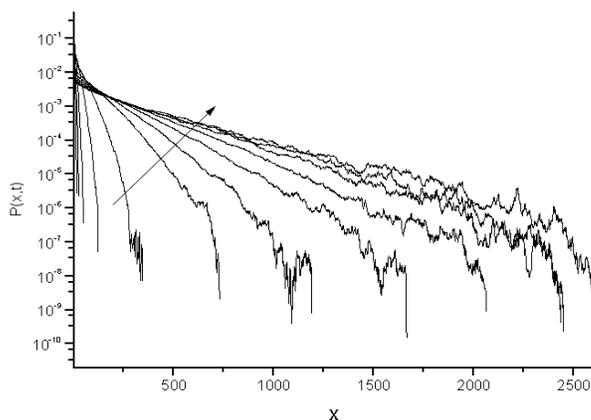


Abbildung 5-12 halb-logarithmische Abbildung der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(|x|, t)$  aus Abb.5-11.

Der Übergang ist kontinuierlich und beginnt bereits bei Zeiten, die erheblich kürzer als die Übergangszeit  $\tau'_{cross}(\vartheta)$  sind. Die deutlich sichtbaren

Abweichungen von der Gauß'schen Struktur bei relativ kurzen Zeiten haben nur einen geringen Einfluß auf das Kurzzeitverhalten der mittleren quadratischen Verschiebung. Die Funktion  $P(|x|, t)$  nähert sich nach hinreichend langen Zeiten einem exponentiellen Verlauf, der quantitativ durch  $\exp\{-\mu(t)|x|\}$  beschrieben werden kann. Die Funktion  $\mu(t)$  konvergiert im Falle einer Lokalisierung gegen einen konstanten Wert  $\mu(t) \rightarrow \text{const.}$  für  $t \rightarrow \infty$ , siehe Abb.5-13.

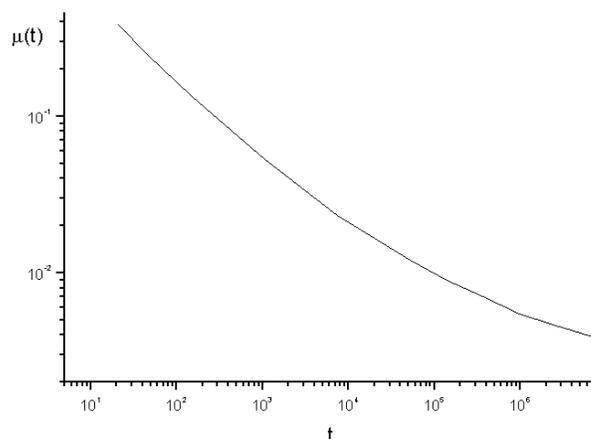


Abbildung 5-13 Die Funktion  $\mu(t)$  für ein positives Gedächtnis und additivem Mapping mit  $\vartheta = 0.01$ .

Außerdem zeigt die halblogarithmische Darstellung (Abb. 5-12), daß die Region in der unmittelbaren Umgebung des Startpunktes bereits nach kurzer Zeit eine der Exponentialverteilung ähnliche Form annimmt, während sich der Logarithmus der Verteilungsfunktion in größeren Abständen asymptotisch einer parabolischen Struktur nähert, d.h. die Regionen fern vom Startpunkt werden noch durch eine Gaußsche Verteilungsfunktion charakterisiert. Die Ursache für dieses Verhalten kann einfach erklärt werden. Das Tracerteilchen hat zu einer gegebenen Zeit die Regionen hinreichend fern vom Startpunkt nur selten besucht. Damit haben sich bis zu dieser Zeit die entsprechenden Bindungswerte  $b_i$  nur wenig geändert. Das Teilchen verhält sich in dieser Gegend praktisch wie ein freies Brownsches Teilchen, d.h. die Verteilungsfunktion kann hier durch eine auslaufende Gaußkurve angenähert werden. Andererseits befindet sich im Falle der hier beschriebenen Lokalisierung das Tracerteilchen sehr häufig in der Nähe des Startpunktes. Dadurch entsteht ein erheblicher Akkumulationseffekt, der eine starke Änderung der  $b_i$  und damit der Übergangsraten in dieser Region zur Folge hat. Als Konsequenz dieses Effektes degeneriert die Verteilungsfunktion hier zuerst zu einer Exponentialverteilung.

### 5.2.4 Verallgemeinerung: Schwaches Gedächtnis

Die Abbildung (5.6) wird jetzt auf die folgende Regel erweitert: Nach jedem Zeitschritt wird zunächst die originale Abbildung (5.6) realisiert. Anschließend werden aber alle Bindungswerte  $b_i$  durch die zusätzliche Prozedur reduziert:

$$b_i \rightarrow (b_i - 1) \exp \{-\zeta\} + 1 \quad (5.10)$$

Folglich wird der Bindungswert, falls das Teilchen die zugeordnete Bindung über eine längere Zeit nicht passiert, wieder auf den Wert 1 relaxieren. Die Relaxationszeit wird durch den Dämpfungsparameter  $\zeta$  charakterisiert. (5.10) bedeutet offenbar, daß im Gedächtnisterm der Fokker-Planck-Gleichung (5.4) ein zusätzlicher Exponentialterm eingebaut werden muß:

$$\lambda \int_0^t P^2(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \exp \{-\nu(t - t')\} \partial_{t'} P(\mathbf{r}', t') d^d r' dt' \quad (5.11)$$

(Dabei ist eine inverse Relaxationszeit  $\nu \sim \zeta$  zu erwarten). Solch ein Dämpfungsterm führt zu einer Verschiebung der Pole des Gedächtnistermes (im Frequenzraum) und damit zu einer Zerstörung des kritischen Phänomens für hinreichend lange Zeiten  $t \gg \nu^{-1} \sim \zeta^{-1}$ . Damit sollte ein Übergang zur normalen Diffusion nach einer charakteristischen Zeit  $\tau^* \simeq \zeta^{-1}$  erfolgen. Diese Annahme wird durch die numerische Simulationen unterstützt, siehe Abb.5-14.

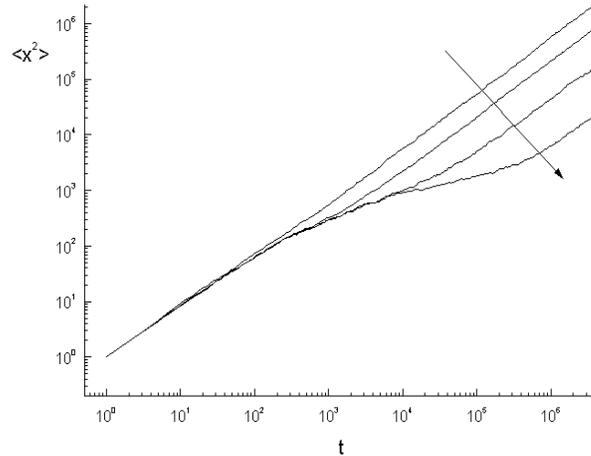


Abbildung 5-14 Mittlere quadratische Abweichung als Function der Zeit für ein schwaches positives Gedächtnis ( $\vartheta = 0.1$ ) mit den Parametern  $\zeta = 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$  und  $10^{-5}$ . Der Wert von  $\zeta$  fällt in Richtung des Pfeiles.

In dem hier vorgestellten Fall eines schwachen, positiven Gedächtnisses findet man für kurze und mittlere Zeiten das gleiche Verhalten wie für  $\zeta = 0$  (siehe Abb.5-4), d.h. das Teilchen zeigt zunächst eine normale Diffusion, gefolgt

von einer beginnenden Lokalisierung. Aber nach einer charakteristischen Zeit  $\tau^* \simeq \zeta^{-1}$  wird die Diffusion wieder normal.

## 5.3 Diffusion im realen niedrigdimensionalen Glas

Die hier gezeigten numerischen Resultate unterstützen also im wesentlichen die 1-Loop Renormierungsgruppenapproximation [103]. Insbesondere wird für ein positives Gedächtnis unterhalb der kritischen Dimension  $d_c = 2$  und dem gleichzeitigen Fehlen relevanter Driftkräfte<sup>9</sup> in (5.4) eine ausgeprägte Lokalisierung des Partikels erwartet. Dieses Resultat ist von erheblicher Bedeutung, da die Diffusion in einem zufälligen Feld relevanter (statischer) Driftkräfte [29, 71] aber ohne ein Gedächtnis keine Lokalisierung zeigt. Es besteht also ein Mechanismus zur Lokalisierung über die Erzeugung eines positiven Gedächtnisses. Aus Sicht der Interpretation von (5.4) und des numerischen Modells ist die Lokalisierung das Resultat eines dynamischen Prozesses, nämlich der Rückkopplung zwischen dem Partikel und der Umgebung.

Natürlich kann die Lokalisierung nur unterhalb der kritischen Dimension  $d_c$  beobachtet werden. Es kann aber angenommen werden, daß eine starke Lokalisierung unterhalb  $d_c$  auch noch oberhalb  $d_c$  wenigstens teilweise spürbar bleibt. In Analogie zu den Auswirkungen einer starken Kopplung beim Wachstum von Oberflächen [108] läßt sich auch für (5.4) vermuten, daß eine kritische Kopplungsstärke  $\lambda_c$  existiert. Oberhalb der kritischen Dimension  $d > d_c$ , aber für  $\lambda \geq \lambda_c$ , wird dann das Teilchen weiterhin lokalisiert bleiben (Regime starker Kopplung), während für  $d > d_c$  und  $\lambda < \lambda_c$  eine normale Diffusion stattfindet (Regime schwacher Kopplung). Unterhalb der kritischen Dimension  $d < d_c$  wird dagegen nicht zwischen beiden Regimen unterschieden. Diese Vorstellung fällt mit einigen qualitativen Aussagen der Modenkopplungstheorie unterkühlter Flüssigkeiten zusammen [12, 40, 76], die allerdings völlig dimensionsunabhängig formuliert sind. Die Modenkopplungstheorie [76] ist durch keinerlei räumliche Kopplung im Gedächtnisterm gekennzeichnet, während (5.4) eine echte räumliche Kopplung zwischen dem Gedächtnis und der Verteilungsfunktion  $P(\mathbf{r}, t)$  enthält. Eine Entkopplung des räumlichen Zusammenhanges, d.h. einen Übergang von (5.4) zur Modenkopplungstheorie erhält man z.B. für den Grenzübergang  $d \rightarrow \infty$ . In diesem Fall gilt natürlich  $d > d_c$  und damit ist der aus der Modenkopplungstheorie bekannte Übergang vom ergodischen zum nichtergodischen Verhalten identisch mit dem Wechsel vom Regime schwacher Kopplung zum Regime starker Kopplung in der Sprache der Renormierungs-

<sup>9</sup>Relevante Driftkräfte erzeugen ebenfalls eine anomale Diffusion unterhalb einer kritischen Dimension  $d_c = 2$ , d.h. im allgemeinen Fall überlagern sich die Wirkungen der Drift- und Gedächtnisterme zu neuen anomalen Regimen [103]. Relevante Driftkräfte sind z.B. durch ein statisches, stochastisches Kraftfeld mit der Korrelationsfunktion  $\langle F_\alpha(\mathbf{r})F_\beta(\mathbf{0}) \rangle = [A\delta_{\alpha\beta} + Br_{\alpha}r_{\beta}/r^2] \delta(\mathbf{r})$  gegeben.

gruppe.

Interessant ist diese Interpretation auch im Zusammenhang mit dem im vorangegangenen Abschnitt diskutierten schwachen Gedächtnis. Die Modenkopplungstheorie für unterkühlte Flüssigkeiten hat das Problem, daß der ursprünglich in dieser Theorie benutzte Gedächtnisterm [76] für  $\lambda \geq \lambda_c$  zu einem nichtergodischen Zustand führt. Dieses Verhalten widerspricht aber den experimentellen Ergebnissen, die auch für  $\lambda \geq \lambda_c$  einen vollständigen Zerfall der Korrelationsfunktionen aufweisen. Dieses Verhalten führt zu einer notwendigen Korrektur der Modenkopplungstheorie durch zusätzliche Platzwechselprozesse. Benutzt man als relevante Observable z.B. die Koordinaten eines ausgewählten Teilchens, dann sollten diese 'Hopping'-Prozesse zu einer normalen Diffusion für hinreichend lange Zeiten führen. In diese erweiterte Modenkopplungstheorie werden deshalb empirisch neue Terme eingeführt, die nicht nur die gleiche Wirkung wie die Modifikation (5.11) haben, sondern auch in eine der Darstellung (5.11) ähnliche Form transformiert werden können. Ein Gedächtnisterm (5.11) ist damit eine mögliche, natürlich auch nur empirische, Alternative, die Ergebnisse der Modenkopplungstheorie auch auf reale Gläser unterhalb der kritischen Temperatur<sup>10</sup>  $T_c$  des Glasüberganges fortzusetzen. Die hier auftretende charakteristische Zeitskala  $\tau^* \simeq \nu^{-1}$  ist natürlich von der Größenordnung der Relaxationszeit des  $\alpha$ -Prozesses. Der empirische Charakter des Gedächtnistermes (5.11) läßt sich auch daran erkennen, daß innerhalb der vorgestellten Modelle keine Aussagen über die Temperaturabhängigkeit von  $\tau^* \simeq \nu^{-1}$  enthalten sind. Diese Temperaturabhängigkeit bleibt prinzipiell frei wählbar und kann an die experimentelle Situation angepaßt werden.

Das Auftreten eines negativen Gedächtnisses wird innerhalb der Modenkopplungstheorie nicht diskutiert. Es besteht aber die Möglichkeit, daß dieser Effekt in bestimmten Gläsern beobachtbar ist. So könnte z.B. die Diffusion von Kationen in Silikatgläsern ein geeigneter Kandidat für eine Superdiffusion sein, wenn sich das Kanalmodell von Ngai [44] als richtig erweist. Die Kanäle würden in diesem Fall die eindimensionalen Objekte bilden, entlang derer eine superdiffusive Bewegung der Kationen denkbar ist. Allerdings bleibt die Superdiffusion auf mesoskopische Skalen beschränkt. Einerseits erfolgt auf größeren Zeitskalen durch die Dynamik der Umgebung eine Schwächung des Gedächtnisses analog zu (5.11). Andererseits bilden die Kanäle auf größeren räumlichen Skalen ein dreidimensionales Netzwerk. Die Diffusion der Kationen geht dann nach hinreichend langer Zeit von einer eindimensionalen zu einer dreidimensionalen Bewegung über. Damit wird die kritische Dimension überschritten und die Diffusion wird normal.

---

<sup>10</sup>Die kritische Temperatur  $T_c$  wird durch den Zusammenhang  $\lambda(T_c) = \lambda_c$  bestimmt.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

---

In der vorliegenden Arbeit wurden zahlreiche Diffusionsphänomene hauptsächlich in Gläsern stellvertretend für andere komplexe Systeme untersucht. Dieses facettenreiche Gebiet läßt eine große Breite von theoretischen Modellierungen zu und der zum Vergleich notwendige Fundus an experimentellen Daten ist fast unerschöpflich. Gläser mit ihrer Vielfalt an Erscheinungen bieten sich regelrecht an, um Transportvorgänge und Strukturevolution komplexer Systeme aus verschiedenen Sichtwinkeln an ihrem Beispiel zu beleuchten. Natürlich können auch andere komplexe Systeme (mit starker Kopplung zwischen identischen oder ähnlichen Elementen) mit den hier vorgestellten Methoden und Modellen aussagekräftig beschrieben werden.

Aus methodischer Sicht standen hauptsächlich numerische Techniken im Zentrum der Arbeit, wobei sowohl Monte-Carlo (MC) -Simulationen, als auch Molekulardynamik (MD) -Simulationen ausgeführt wurden. Für bestimmte Problemstellungen wurden aber auch analytische Berechnungen auf dem Niveau von mean-field Näherungen realisiert.

### **Diffusion im Phasenraum**

Es wurde ein *neues* Molekulardynamik -Verfahren entwickelt, welches Reibungseffekte auf molekularer Ebene berücksichtigt. Der Algorithmus simuliert die Wirkung eines thermodynamischen Bades, sichert aber gleichzeitig die für molekulare Systeme wichtige Erhaltung des Gesamtimpulses. Insbesondere ermöglichen, in Übereinstimmung mit der Realität, die Reibung und die ihr zugeordneten stochastischen Kräfte bei jeder Temperatur Platzwechselprozesse. In üblichen mikrokanonischen Systemen, die nur durch Newtonsche Gleichungen beschrieben werden, ist dagegen die Energie eine Erhaltungsgröße, d.h. ab einer bestimmten Gesamtenergie sind Platzwechselprozesse ausgeschlossen. Der numerische Algorithmus arbeitet problemlos auf Parallelrechnern, so daß die aufwendigen Prozeduren optimal verarbeitet werden können.

Die MD -Simulationen wurden für unterkühlte Lennard -Jones -Flüssigkeiten mit dem Ziel realisiert, Aussagen über den Verlauf des Einfrierprozesses zu erhalten. Im Mittelpunkt stand die Analyse der Sprunglängenverteilung der Pseudotrajektorien im Phasenraum, um damit den Einfrierprozeß von Gläsern zu charakterisieren. Gegenübergestellt wurden dabei:

(1) Systeme, deren Potentialminima im Phasenraum statistisch gleichmäßig verteilt sind. Solche Systeme sind für jede Temperatur ergodisch.

(2) Systeme, deren Potentialminima so verteilt sind, daß ihre Einzugsgebiete unendliche Cluster bilden. Untereinander sind die Cluster durch größere Abstände und relativ hohe Barrieren getrennt. Unterhalb einer bestimmten Temperatur zerfällt das Gitter der erreichbaren Minima in getrennte Cluster und die Bewegung des Systems wird nichtergodisch. Das System wird auf einem der unendlichen Cluster fixiert, ist aber immer noch in der Lage sich

den Phasenraum quasi-ergodisch zu erschließen (Einfrierprozeß erster Art).

(3) Systeme, deren Minima ähnlich wie im zweiten Fall verteilt sind, aber deren Cluster von endlicher Ausdehnung sind. Unterhalb einer bestimmten Temperatur wird das System in einem der endlichen Cluster lokalisiert und ist nicht mehr in der Lage den gesamten Phasenraum zu erschließen, d.h. die Ergodizität geht vollständig verloren.

Die numerischen Resultate legen einen Einfrierprozeß erster Art nahe. Charakteristisch ist hierfür bei allen Temperaturen eine diffusionsartige Bewegung des Systems durch den Phasenraum. Gleichzeitig werden mit sinkender Temperatur aber immer weniger lange Sprünge zwischen benachbarten Minima beobachtet, während der Anteil kurzer Sprünge etwa konstant bleibt.

### **Dynamische Heterogenität**

Das für Gläser besonders interessante Verhalten auf langen Zeitskalen wurde mit einem Monte-Carlo -Algorithmus für ein spinunterstütztes, kinetisches Ising Modell simuliert. Dieses Modell einer unterkühlten Flüssigkeit erlaubt eine realistische Beschreibung kooperativer Prozesse, vernachlässigt aber die Dynamik auf kurzen Zeitskalen ( $\beta$ -Prozeß).

Ziel der MC -Simulationen war die Bestimmung der Größe der Regionen kooperativer Umlagerungen. Dafür wurde eine Definition aufgestellt, die den qualitativen Vorstellungen von Adam und Gibbs entspricht und zur quantitativen Auswertung numerischer Resultate geeignet ist. Im Ergebnis der Simulation stellte sich eine breite Verteilung dieser Regionen heraus. Dem entspricht eine extrem unterschiedliche Mobilität an verschiedenen Punkten im Glas. Dieses Resultat unterstützt somit die experimentellen Hinweise auf die Existenz dynamischer Heterogenitäten in Gläsern.

### **Mischalkaliefekt**

Zur analytischen Beschreibung des Mischalkaliefektes wurde das *kinetische Wechselwirkungsmodell* entwickelt. Dieses Modell beschreibt die Diffusion von Kationen in einer dynamischen Potentiallandschaft, die durch die Glasmatrix gebildet wird. Die Verteilung der lokalen Minima ist zur Vereinfachung der Berechnungen auf zwei Typen (tiefe und flache Potentialminima) beschränkt. Entscheidend ist aber der Einfluß der nichtlokalen kooperativen Dynamik der Glasmatrix auf die Mobilität der Kationen, der in diesem Modell berücksichtigt wird.

Im Rahmen einer mean-field Analyse wurde eine quantitative Beziehung zwischen Gleichstromleitfähigkeit des Materials und der Konzentration, sowie dem Kompositionsverhältnis der Kationen gefunden. Dieser Zusammenhang erlaubt eine qualitative Diskussion der elektrischen Leitfähigkeit des Materials als Funktion der Kationenkonzentration in einkomponentigen Alkaligläsern. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Kompositionsverhältnis in Mischalkaligläsern zeigt sogar eine sehr gute quantitative Übereinstimmung mit Experimenten.

Insbesondere erlaubt das kinetische Wechselwirkungsmodell auch die Beschreibung der Kompositionsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für einen Kationenaustausch unterhalb der Glastemperatur. Die auftretenden

Besonderheiten sind im Gegensatz zu anderen Modellen mit dem neuen Modell beschreibbar. Das kinetische Wechselwirkungsmodell erklärt darüber hinaus auch die Deformation der Diffusionsfronten bei feldunterstütztem Kationenaustausch.

Numerische MC –Simulationen an einem, entsprechend dem kinetischen Wechselwirkungsmodell modifizierten, spinunterstützten kinetischen Ising Modell zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit den Resultaten der mean–field Rechnungen.

### **Anomale Diffusion**

Fokker-Planck-Gleichungen mit vorzeichenbehaftetem Gedächtnisterm beschreiben die Diffusion eines Partikels unter dem Einfluß seiner Umgebung und gleichzeitig deren Rückwirkung auf die Umgebung. Solche Gleichungen sind auch für die Diffusion von Tracerteilchen in einer glasartigen Umgebung gültig. Als Ergebnis erwartet man eine anomale Diffusion. Dieser Effekt wurde numerisch für die Diffusion eines Teilchens auf einem Gitter nachgewiesen. Dabei wurde der Gedächtnisterm dadurch modelliert, daß Gitterbindungen die über sie erfolgten Sprünge akkumulieren und zukünftige Sprünge durch diese Akkumulation beeinflußt werden.

Für Untersuchungen unterhalb, bzw. an der kritischen Dimension  $d_c = 2$  und mit einem positiven Gedächtnisterm wurde entweder Lokalisierung oder höchstens subdiffusives Verhalten gefunden. In diesem Fall ist das Teilchen auf den Raum um seine Ausgangsposition orientiert.

Bei negativem Gedächtnisterm findet man für Dimensionen  $d \leq d_c$  stets Superdiffusion. Sowohl die Anfangsposition, wie jede andere, mindestens einmal besetzte Position wirken hier repulsiv.

Weiter wurde gezeigt, daß durch Einführung einer zusätzlichen exponentiellen Dämpfung der Gedächtnisterm so geschwächt wird, daß für lange Zeiten eine normale Diffusion entsteht.

Allgemein zeigen diese Ergebnisse, daß die Analyse von Diffusionsphänomenen eine breite Anwendung bei der Untersuchung der Struktur und Dynamik von Gläsern findet. Die hier vorgestellten Methoden und Modelle können natürlich auch auf andere komplexe Systeme mit einer starker Kopplung zwischen den einzelnen Elementen problemlos übertragen werden und sollten auch hier zu aussagekräftigen Ergebnissen führen.



# 7. ANHANG

---

## A.1 Stöße zwischen Photonen und Partikeln

Um die Änderung der kinetischen und der inneren Energie eines Partikels bei der Absorption eines Photons zu bestimmen, betrachtet man zunächst die Impulsbilanz

$$\mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} = \mathbf{q} \quad (\text{A1.1})$$

( $\mathbf{p}$  und  $\mathbf{q}$  bezeichnen den Partikelimpuls vor und nach der Absorption des Photons mit dem Impuls  $\hbar\mathbf{k}$ ). Da das Teilchen innere Freiheitsgrade besitzen soll, die einen Teil der Photonenenergie aufnehmen können, sind die Ruhmassen vor und nach dem Stoß,  $m_o$  und  $M$ , verschieden. Die Energiebilanz ist damit durch

$$\sqrt{m_o^2 c^4 + p^2 c^2} + \hbar\omega = \sqrt{M^2 c^4 + q^2 c^2} \quad (\text{A1.2})$$

gegeben. Durch einfaches Quadrieren entsteht aus (A1.1) und (A1.2)

$$m_o^2 c^4 + p^2 c^2 + 2\hbar\omega\sqrt{m_o^2 c^4 + p^2 c^2} + \hbar^2\omega^2 = M^2 c^4 + c^2(p^2 + \hbar^2 k^2 + 2\hbar\mathbf{k}\mathbf{p})$$

Beachtet man die Dispersionsrelation für Photonen,  $\omega = ck$ , dann folgt sofort

$$(M^2 - m_o^2) c^4 = 2\hbar\omega\sqrt{m_o^2 c^4 + p^2 c^2} - 2\hbar c^2 \mathbf{k}\mathbf{p} \quad (\text{A1.3})$$

Außerdem besteht die relativistische Beziehung zwischen Impuls  $p$  und Geschwindigkeit  $v$

$$p = \frac{m_o v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (\text{A1.4})$$

Damit erhält man

$$\sqrt{m_o^2 c^4 + p^2 c^2} = \sqrt{m_o^2 c^4 + \frac{m_o^2 v^2 c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \sqrt{\frac{m_o^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m_o c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (\text{A1.5})$$

Einsetzen von (A1.4) und (A1.5) in (A1.3) liefert unter Beachtung des Streuwinkels  $\vartheta$  zwischen der Impulsrichtung des Photons und der des Partikels vor der Absorption des Photons:

$$(M^2 - m_o^2) c^4 = \frac{2m_o c^2 \hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - \frac{2\hbar c\omega m_o v \cos\vartheta}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{2m_o c^2 \hbar\omega}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left(1 - \frac{v}{c} \cos\vartheta\right)$$

Die hier untersuchten Partikel bewegen sich im allgemeinen klassisch, d.h. sie sind wesentlich langsamer als die Lichtgeschwindigkeit ( $v/c \ll 1$ ). Dann ist folgende Näherung ausreichend:

$$(M^2 - m_o^2) c^4 \approx 2m_o c^2 \hbar \omega \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta\right)$$

oder nach einer algebraischen Umformung

$$M = m_o \sqrt{1 + \frac{2\hbar\omega}{m_o c^2} \left(1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta\right)}$$

Damit erhält man für die Änderung der inneren Energie des Partikels bei der Adsorbtion eines Photons  $|\Delta E_{\text{intern}}| = M c^2 - m_o c^2 \simeq \hbar \omega (1 - \frac{v}{c} \cos \vartheta)$ . Folglich wird die kinetische Energie nur um einen Höchstbetrag  $|\Delta E_{\text{kin}}| \sim \hbar \omega v c^{-1}$  geändert. Beachtet man, daß sowohl die Photonen als auch die Partikel thermische Energien besitzen, dann gilt  $\hbar \omega \simeq k_B T$  und  $m_o v^2 \simeq 3 k_B T$ . Also ist:

$$\frac{|\Delta E_{\text{kin}}|}{k_B T} \simeq \sqrt{\frac{3 k_B T}{m_o c^2}}$$

Man erhält z.B. mit  $m = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{kg}$  (Protonenmasse) und  $T \simeq 300 \text{K}$  die Abschätzung  $|\Delta E_{\text{kin}}| / k_B T \approx 10^{-5}$ , d.h. die Adsorbtion eines Photons führt nahezu ausschließlich zur Änderung der inneren Energie der Partikel, die kinetische Energie bleibt nahezu unverändert.

## A.2 Konzentration immobilier Kationen

Es wird angenommen, daß die Glasmatrix  $N_d$  tiefe Minima und  $N_w$  flache Minima enthält. Weiterhin sei die Zahl der Kationen durch  $\chi$  gegeben. Dann gibt es

$$\binom{N_d}{k} \binom{N_w}{\chi - k}$$

Möglichkeiten für eine Konfiguration mit  $k$  Kationen in tiefen Minima und  $\chi - k$  Kationen in flachen Minima. Das statistische Gewicht jeder Konfiguration ist gegeben durch  $p^k (1 - p)^{\chi - k}$  mit

$$p = \frac{e^{\Delta E/k_B T}}{1 + e^{\Delta E/k_B T}}$$

$p$  ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelnes Kation ein tiefes Minimum besetzt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, daß  $k$  Kationen tiefe Minima besetzt halten, gerade durch

$$P(k) = N^{-1} \binom{N_d}{k} \binom{N_w}{\chi - k} p^k (1 - p)^{\chi - k} \quad (\text{A2.1})$$

gegeben.  $N$  ist durch die Normalisierungsbedingung  $\sum_k P(k) = 1$  definiert. Im thermodynamischen Limes ( $N_d, N_w \rightarrow \infty$ ) erhält  $P(k)$  ein scharfes Maximum bei  $k_m$ . Das Maximum folgt aus:

$$\frac{\partial P(k)}{\partial k} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{P(k)} \frac{\partial P(k)}{\partial k} = \frac{\partial \ln P(k)}{\partial k} = 0$$

Verwendet man die Stirlingsche Formel, dann erhält man die Approximation

$$\binom{R}{m} \approx \exp \{ R \ln R - m \ln m - (R - m) \ln (R - m) \}$$

und damit

$$\frac{\partial \ln P(k)}{\partial k} = \ln(N_d - k) - \ln k + \ln(\chi - k) - \ln(N_w - \chi + k) + \frac{\Delta E}{k_B T} = 0$$

Folglich gilt

$$\frac{N_d - k}{k} \frac{\chi - k}{N_w - \chi + k} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (\text{A2.2})$$

Die Gesamtzahl<sup>1</sup> der Partikel in dem Glas sei  $N_p$ . Damit ist die Gesamtkonzentration der Minima gegeben durch  $\Phi_{\text{tot}} = (N_d + N_w)/N_p$ , die Konzentration der tiefen Minima ist gegeben durch  $\Phi_d = N_d/N_p$ . Weiterhin ist die Konzentration

<sup>1</sup>Es sollte beachtet werden, daß die Konzentrationen immer auf Teilchenzahlen bezogen sind, z.B. ist  $c^*$  die Gesamtzahl der relativ immobilien Kationen bezogen auf die Gesamtzahl aller Partikel im Glas.

der relativ immobilen (oder stark gebundenen) Kationen  $c^* = k/N_p$  und die Gesamtkonzentration aller Kationen  $c = \chi/N_p$ . Damit folgt aus (A2.2) eine implizite Bestimmungsgleichung für die Konzentration der relativ immobilen Kationen

$$\frac{\Phi_d - c^*}{c^*} \frac{c - c^*}{\Phi_{\text{tot}} - \Phi_d - c + c^*} = e^{-\Delta E/k_B T} \quad (\text{A2.3})$$

## A.3 Mittelung über kooperative Regionen

Die mittlere Zahl der Partikel, die zu der kooperativen Region eines Kations zählen, ergibt sich aus (4.7). Die Mittelung erfolgt sowohl über alle möglichen Verteilungen der kooperativen Regionen  $\langle \dots \rangle_{kR}$ , als auch über alle möglichen Verteilungen der Kationen  $\langle \dots \rangle_{AB}$ , d.h. die Gesamtprozedur der Mittelung kann als  $\langle \dots \rangle = \langle \langle \dots \rangle_{AB} \rangle_{kR}$  geschrieben werden. Wegen der linearen Darstellung (4.7) zerfällt diese Mittelung in zwei additive Beiträge

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{1}{\alpha_c} \ln \langle \exp(\alpha_c N_I) \rangle \\ &= \frac{1}{\alpha_c} \ln \langle \exp(\alpha_c N_I^0) \rangle_{kR} \\ &\quad + \frac{1}{\alpha_c} \ln \left\langle \exp \left( \alpha_c g \sum_{i=1}^{M_I} n_i + \alpha_c h M_I \right) \right\rangle_{AB} \end{aligned} \quad (\text{A3.1})$$

mit der Gesamtzahl  $M_I = N_I^A + N_I^B$  der stark gebundenen Kationen in der aktuellen kooperativen Region  $I$ . Die Größe  $n_i$  ( $i = 1, \dots, M_I$ ) charakterisiert den Typ dieser Kationen mit  $n_i = 1$ , falls das Kation  $i$  vom Typ  $A$  ist, und  $n_i = -1$  falls es vom Typ  $B$  ist. Sind keine Kationen vorhanden, dann verschwindet der zweite Summand und man erhält die mittlere Größe der ungestörten kooperativen Region  $\bar{N}^0(T)$

$$\bar{N}^0(T) = \frac{1}{\alpha_c} \ln \langle \exp(\alpha_c N_I^0) \rangle_{kR} \quad (\text{A3.2})$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $\bar{N}^0(T)$  entsteht durch die temperaturabhängige Verteilung der Größen der kooperativen Regionen (siehe Kap. 3). Der zweite Summand von (A3.1) kann nach Kumulanten entwickelt werden. Benutzt man die Bezeichnung

$$\delta N_I = g \sum_{i=1}^{M_I} n_i + h M_I$$

dann erhält man in der zweiten Ordnung der Kumulantenentwicklung (Der Index  $AB$  wird hier und in Zukunft weggelassen):

$$\frac{1}{\alpha_c} \ln \langle \exp \alpha_c \delta N_I \rangle = \langle \delta N_I \rangle + \frac{\alpha_c}{2} (\langle (\delta N_I)^2 \rangle - \langle \delta N_I \rangle^2) \quad (\text{A3.3})$$

Die Berechnung der hier auftretenden Mittelwerte wird in zwei Stufen realisiert. Der erste Schritt, bezeichnet mit  $\langle \dots \rangle_n$ , ist die Bestimmung des Mittelwertes über die Komposition bei einer festen Anzahl stark gebundener Kationen  $M_I$ . Der zweite Schritt ist dann die Mittelung über die Gesamtzahl der relativ immobilen Kationen pro kooperative Region. Diese Prozedur wird durch das Symbol  $\langle \dots \rangle_M$  definiert. Damit hat man die folgende Darstellung für die Mittelwertbildung

$$\langle A[M_I, \{n_i\}] \rangle = \langle \langle A[M_I, \{n_i\}] \rangle_n \rangle_M$$

Man erhält unmittelbar:

$$\langle n_i \rangle_n = 2f^* - 1$$

und wegen der vorausgesetzten statistischen Unabhängigkeit der Kationen innerhalb der kooperativen Region:

$$\langle n_i n_j \rangle_n = \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) (2f^* - 1)^2 = (2f^* - 1)^2 + 4\delta_{ij} f^* (1 - f^*)$$

Die mittlere Gesamtzahl der stark gebundenen Kationen  $\langle M_I \rangle$  kann als:

$$\langle M_I \rangle = \langle N_I^A \rangle + \langle N_I^B \rangle = \bar{N} c^*$$

geschrieben werden. Dabei ist  $c^*$  die Konzentration der stark gebundenen Kationen im Glas und  $\bar{N}$  ist die mittlere Zahl der Partikel in einer kooperativen Region, siehe Fußnote A.2. Die vorausgesetzte statistische Unabhängigkeit der Kationen führt auf:

$$\langle M_I^2 \rangle - \langle M_I \rangle^2 = \bar{N} \frac{c^* (\Phi_d - c^*)}{\Phi_d}$$

Dabei ist  $\Phi_d$  die Konzentration der tiefen Minima  $\Phi_d$ . Damit folgt

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i=1}^{M_I} n_i \right\rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^{M_I} \langle n_i \rangle_n \right\rangle_M = \left\langle \sum_{i=1}^{M_I} (2f^* - 1) \right\rangle_M \\ &= \langle M_I \rangle (2f^* - 1) = \bar{N} c^* (2f^* - 1) \end{aligned}$$

und daher:

$$\langle \delta N_I \rangle = \bar{N} c^* [g(2f^* - 1) + h] \quad (\text{A3.4})$$

Der zweite Term von (A3.3) kann wie folgt umgeformt werden:

$$\begin{aligned} \langle (\delta N_I)^2 \rangle - \langle \delta N_I \rangle^2 &= g^2 \left\langle \sum_{i,j=1}^{M_I} n_i n_j \right\rangle + 2gh \left\langle M_I \sum_{i,j=1}^{M_I} n_j \right\rangle + h^2 \langle M_I^2 \rangle \\ &\quad - (\bar{N} c^*)^2 [g(2f^* - 1) + h]^2 \end{aligned}$$

Berücksichtigt man

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i,j=1}^{M_I} n_i n_j \right\rangle &= \left\langle \sum_{i,j=1}^{M_I} \langle n_i n_j \rangle_n \right\rangle_M \\ &= \left\langle M_I^2 (2f^* - 1)^2 + 4M_I f^* (1 - f^*) \right\rangle_M \\ &= \bar{N} c^* \left( \frac{\Phi_d - c^*}{\Phi_d} + \bar{N} c^* \right) (2f^* - 1)^2 + 4\bar{N} c^* f^* (1 - f^*) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \left\langle M_I \sum_{i,j=1}^{M_I} n_j \right\rangle &= \left\langle M_I \sum_i \langle n_i \rangle_n \right\rangle_M = \langle M_I^2 (2f^* - 1) \rangle_M \\ &= \bar{N} c^* (2f^* - 1) \left( \frac{\Phi_d - c^*}{\Phi_d} + \bar{N} c^* \right) \end{aligned}$$

dann erhält man die Gleichung:

$$\frac{\langle (\delta N_I)^2 \rangle - \langle \delta N_I \rangle^2}{\bar{N} c^*} = \frac{\Phi_d - c^*}{\Phi_d} [g(2f^* - 1) + h]^2 + 4g^2 f^* (1 - f^*) \quad (\text{A3.5})$$

Einsetzen von (A3.4) in (A3.3) liefert:

$$\begin{aligned}\bar{N} &= N^0(T) \\ &+ \bar{N}c^* \left\{ g(2f^* - 1) + h + \frac{\alpha_c}{2} \left( \langle (\delta N_I)^2 \rangle - \langle \delta N_I \rangle^2 / \bar{N}c^* \right) \right\}\end{aligned}$$

Mit (A3.5) ist dann die mittlere Zahl der Partikel je kooperative Region gegeben durch:

$$\bar{N} = \frac{N^0(T)}{1 - c^* \left\{ g(2f^* - 1) + h + \frac{\alpha_c}{2} \left( \frac{\Phi_d - c^*}{\Phi_d} [g(2f^* - 1) + h]^2 + 4g^2 f^* (1 - f^*) \right) \right\}}$$

Das endgültige Resultat erhält man durch eine Entwicklung nach Potenzen von  $g$  und  $h$  bis zur zweiten Ordnung<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned}\frac{\bar{N}}{N^0(T)} &= 1 + (g(2f^* - 1) + h) c^* + \frac{\alpha_c}{2} c^* \frac{\Phi_d - c^*}{\Phi_d} [g(2f^* - 1) + h]^2 \\ &+ 2\alpha_c g^2 c^* f^* (1 - f^*) + c^{*2} [g(2f^* - 1) + h]^2\end{aligned}$$

---

<sup>2</sup>Diese Entwicklung ist ausreichend, da auch die Kumulantenentwicklung nur bis zur 2.Ordnung geht.



# Literaturverzeichnis

- [1] G. Adam, J.H. Gibbs, *J.Chem.Phys.* **43**, 139 (1965).
- [2] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [3] H.C. Andersen, *J.Chem.Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [4] V.I. Arkhipov, H. Bäßler, *J.Phys.Chem.*, **98**, 662 (1994).
- [5] E. Bartsch, O. Debus, F. Fujara, M. Kiebel, W. Petry, H. Sillescu, J.H. Magill, *Physica B* 180-181 (1992) 808.
- [6] J. Baschnagel, *Phys.Rev.B*, **49**, 135 (1994).
- [7] H. Bäßler, *Phys.Rev.Lett.* **58**, 767 (1987).
- [8] A.J. Batchiski, *Z.physik.Chem.* **84**,644 (1913).
- [9] K. Binder, D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [10] R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil, H. Sillescu, *Europhys.Lett.* **36**, 55 (1996).
- [11] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, *J.Chem.Phys.* **99**, 4201 (1993).
- [12] J.P. Bouchaud, L. Cugliandolo, J. Kurchan, M. Mezard, *Physica A*, **226**, 243 (1996).
- [13] A. Bunde, K. Funke, M.D. Ingram, *Solid State Ionics* **86–88**, 1311 (1996).
- [14] S. Butler, P. Harrowell, *J.Chem.Phys.* **95**, 4454 (1991).
- [15] T. Cagin, B.M. Pettitt, *Mol.Phys.* **72**, 169 (1991).
- [16] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger, *J.Chem.Phys.* **102**, 471 (1995).
- [17] M.T. Cicerone, F.R. Blackburn, M.D. Ediger, *Macromolecules*, **28**, 8224 (1995).

- [18] J.E. Davidson, M.D. Ingram, A. Bunde, K. Funke, *J.Non-Cryst.Solids* **203**, 246 (1996).
- [19] D.E. Day, *J.Non-Cryst. Solids* **21**, 343 (1976).
- [20] E.A. diMarzio, J.H. Gibbs, P.D. Fleming, I.C. Sanchez, *Macromolecules* **9**, 763 (1976).
- [21] P.K. Dixon, S.R. Nagel, D.A. Weitz, *J.Chem.Phys.* **94**, 6924 (1991).
- [22] E. Donth *Der Glasübergang*, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [23] E. Donth, S. Kahle, J. Korus and M. Beiner, *J. Phys. I France* **7** 581 (1997).
- [24] A.K. Doolittle, D.B. Doolittle, *J.Appl.Phys.* **28**,901 (1957).
- [25] D.J. Evans, W.G. Hoover, B.H. Failor, B. Moran, A.J.C. Ladd, *Phys.Rev.A* **28**, 1016 (1983).
- [26] D.J. Evans, G.P. Morriss, *Comp.Phys.Rep.* **1**, 297 (1984).
- [27] G. Fick, E. Sauermann, *Quantenstatistik dynamischer Prozesse, Vol.I*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest& Portig K.G., Leipzig, 1983.
- [28] E.W. Fischer, E. Donth, W. Steffen, *Phys.Rev.Lett.* **68**, 2344 (1992).
- [29] D.S. Fisher, D. Friedan, Z. Qiu, S.J. Shenker, S.H. Shenker, *Phys.Rev.A* **31**, 3841 (1985).
- [30] G.H. Fredrickson, *Ann.Rev.Phys.Chem.* **39**, 149 (1988).
- [31] G.H. Fredrickson, H.C. Andersen, *Phys.Rev.Lett.* **53**, 1244 (1984).
- [32] G.H. Fredrickson, H.C. Andersen, *J.Chem.Phys.* **84**, 5822 (1985).
- [33] G.H. Fredrickson, S.A. Brawer, *J.Chem.Phys.* **84**, 3351 (1986).
- [34] G.H. Frischat, H.E. Schütz, *Glastech.Ber.* **49**, 162 (1976).
- [35] C.W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods*, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [36] H.M. Garfinkel, C.B. King , *J.Am.Ceram.Soc.* **53**, 686 (1970).
- [37] C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [38] J.H. Gibbs, E.A. diMarzio, *J.Chem.Phys.* **28**, 373 (1958).
- [39] S.C. Glotzer, C. Donati, *J. Phys.: Cond.Matter* **11**, A285 (1999).

- [40] W. Götze, in *Liquids Freezing and the Glass Transition*, ed. P.Hansen,D. Levesque, Zinn-Justin (North Holland, Amsterdam, 1991), 289.
- [41] W. Götze, L. Sjörgen, *J.Non-Cryst.Solids* **131-133**, 161 (1991).
- [42] W. Götze, L. Sjögren, *Rep.Prog.Phys.* **55**, 241 (1992).
- [43] W.Götze, *J.Phys.: Condens.Matter* **11**, A1 (1999).
- [44] G.N. Greaves, K.L. Ngai, *Phys.Rev.B*, **52**, 6358 (1995).
- [45] W. Greiner, *Theoretische Physik, Bd.3A*, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt (Main), 1985.
- [46] P.K. Gupta, C.T. Moynihan, *J.Chem.Phys.* **65**, 4136 (1976).
- [47] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [48] P.C. Halperin, B.I. Hohenberg, *Rev.Mod.Phys.* **49**, 435 (1977).
- [49] J.W. Haus, K.W. Kehr, *Phys.Rep.* **150**, 263 (1987).
- [50] A. Heuer, U. Tracht, and H.W. Spiess, *J.Chem.Phys.* **107**, 3813 (1997).
- [51] A. Heuer, M. Wilhelm, H. Zimmermann, H.W. Spiess, *Phys.Rev.Lett.* **75**, 2851 (1995).
- [52] W. Holzmüller, *Adv.Polym.Sci.* **26**, 1 (1978).
- [53] W.G. Hoover, *Phys.Rev.A* **31**, 1695 (1985).
- [54] F.S. Howell, R.A. Bose, P.B. Macedo, C.T. Moynihan, *J.Phys.Chem.*, **78**, 639 (1974).
- [55] W.C. Huang, H. Jain, *J.Non-cryst. Solids* **188**, 254 (1995).
- [56] C.C. Hunter, M.D. Ingram, *Solid State Ionics* **14**, 31 (1984).
- [57] M.D. Ingram, *Phys.Chem.Glasses* **28**, 215 (1987).
- [58] M.D. Ingram, *Glastech.Ber.Glass Sci.Technol.* **67**, 151 (1994).
- [59] J.O. Isard, *J.Non-Cryst.Solids* **1**, 235 (1969).
- [60] J. Jäckle, *Rep.Prog.Phys.* **49** (1986) 171.
- [61] J. Jäckle, A. Krönig, *J.Phys.: Condens.Matter* **6**, 7633 (1994).
- [62] S. Kahle, M. Schulz, E. Donth, *J.Non-Cryst.Sol.* **238**, 234 (1998).

- [63] E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, H. Jain, W.C. Huang, *Phys.Rev.B* **54**, 9775 (1996).
- [64] E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, G.D. Chryssikos, *J.Non-Cryst.Solids*, **152**, 246 (1993).
- [65] G. Kanig, *Kolloid Z., Z.Polymere* **233**, 829 (1969).
- [66] R. Kato, Y. Enomoto, M. Tokuyama, in *slow Dynamics in complex Systems* eds. M. Tokuyama, I. Oppenheim, AIP Conf.Proc. 469 (1998).
- [67] B. Kim, G.F. Mazenko, *Phys.Rev.A* 45 (1992) 2393.
- [68] W. Kob, *J.Phys.: Cond.Matter* **11**, R85 (1999).
- [69] R. Kohlrausch, *Prog.Ann.Phys.*, **1**, 56 (1854).  
G. Williams, D.C. Watts, *Trans.Faraday Soc.* **66**, 80 (1970).
- [70] K. Kremer, G.S. Grest, I. Carmesin, *Phys.Rev.Lett.* **61**, 56 (1988).
- [71] V.E. Kravtson, I.V. Lerner, V.I. Yudson, *J.Phys.A: Math.Gen.* **18**, L703 (1985).
- [72] R. Kubo, *Lecture Notes in Physics* **31**, 75 (1974).
- [73] S. Kürbitz, J. Porstendorfer, K.-J. Berg. G. Berg, *Glastechn.Ber. Glass Sci.Technol.*, **C71** (1998).
- [74] L. Lam, *Introduction to Nonlinear Physics*, Springer-Verlag, New York, 1996.
- [75] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Statistische Physik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [76] E. Leutheusser, *Phys.Rev.A* **29**, 2765 (1984).
- [77] H. Maier, M. Kharlamov, D. Haarer, *Phys.Rev.Lett.* **76**, 2085 (1996).
- [78] H. Maier, R. Wunderlich, D. Haarer, *Phys.Rev.Lett.*, **74**, 5252 (1995).
- [79] G.F. Mazenko, *J.Non-Cryst.Solids*, **131-133**, 121 (1991).
- [80] R. Meinel, G. Neugebauer, H. Steudel, *Solitonen* Akademie-Verlag, Berlin, 1991.
- [81] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J.Chem.Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [82] J.J. Morales, L.F. Rull, S. Toxvaerd, *Comp.Phys.Commun.* **56**, 129 (1989).

- [83] H. Mori, Prog.Theor.Phys. **34**, 399 (1965).
- [84] C.T. Moynihan, N.S. Saad, D.C. Tran, A.V. Lesikar, J.Am.Ceram.Soc. **63**, 458 (1980).
- [85] J.J. Nicolas, K.E. Gubbins, W.B. Streett, D.J. Tildesley, Mol.Phys. **37**, 1429 (1979).
- [86] T. Nieuwenhuizen, Phys.Rev.Lett. **79**, 1317 (1997).
- [87] S. Nosé, J.Chem.Phys. **81**, 511 (1984).
- [88] A.E. Owen, R.W. Douglas, J.Soc.GlassTechnol. **43**, 159 (1959).
- [89] W. Paul, K. Binder, D.W. Heermann, K. Kremer, Macromolecules **24**, 6332 (1991).
- [90] J.G. Powles, Physica A, **126**, 289 (1984).
- [91] J. Reiter, F. Mauch, J. Jäckle, Physica A **184**, 485 (1992).
- [92] M. Rosche, Promotionsschrift, Halle, 1996.
- [93] H.R. Schober, C. Gaukel, C. Oligschlegel, Prog.Theor.Phys.Suppl. **126**, 67 (1997).
- [94] B.M. Schulz, M. Dubiel, M. Schulz, J.Non-Cryst.Sol. **241**, 149 (1998).
- [95] B.M. Schulz, S. Kürbitz, J. Porstendorfer, K.-J. Berg, M. Schulz, J.Non-Cryst.Sol. **248**, 99 (1999).
- [96] B.M. Schulz, M. Schulz, S. Trimper, Phys.Rev.E **58**, 3368 (1998).
- [97] B.M. Schulz, S. Trimper, Phys.Lett. A **256**, 266 (1999).
- [98] B.M. Schulz, S. Trimper, M. Schulz, Eur.Phys.J.B **15**, 499 (2000).
- [99] M. Schulz, Phys.Rev.B, **57**, 11319 (1998).
- [100] M. Schulz, P. Reineker, Phys.Rev.B **48**, 9369 (1993).
- [101] M. Schulz, B.M. Schulz, Phys.Rev.B **58**, 8178 (1998).
- [102] M. Schulz, J.U. Sommer, J.Chem.Phys. **96**, 7102 (1992).
- [103] M. Schulz, S. Stepanow, Phys.Rev.B, **59**, 13528 (1999).
- [104] M. Schulz, S. Trimper, J.Stat.Phys. **94**, 173 (1999).
- [105] M. Schulz, S. Trimper, Int. Journal of Mod. Physics B **11**, 2927 (1997).

- [106] A.P. Sokolov, A. Kisliuk, D. Quitmann, A. Kudlik, E. Rössler, J. Non-Cryst.Sol., **172-174**, 1384 (1994).
- [107] D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1992.
- [108] S. Stepanow, Phys.Rev.E, **55**, R4853 (1997).
- [109] H. Stephani, *Differentialgleichungen, Symmetrien und Lösungsmethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg–Berlin–Oxford, 1994.
- [110] S.H. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, Addison–Wesley Publishing Company, New York, 1994.
- [111] G. Tomandl, H.A. Schaeffer, in *The physics of Non-Cryst.Solids*, ed. by G.H. Frischat, Trans.Tech., Aedermannsdorf, 1977.
- [112] N.G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* North Holland, Amsterdam, 1992.
- [113] L. Verlet, Phys.Rev. **159**, 98 (1967); **165**, 201 (1968).
- [114] F. Vesely, *Computereperimente an Flüssigkeitsmodellen*, Physik–Verlag, Weinheim, 1978.
- [115] H. Vogel, Phys.Z. **22**, 645 (1921); G.S. Fulcher, J.Amer.Chem.Soc. **8**, 339 (1925); G. Tammann, G. Hesse, Z.anorg.allg.Chem. **156**, 245 (1926).
- [116] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry J.Amer.Chem.Soc. **77**, 3701 (1955).
- [117] R.G. Winkler, P.J. Ludovice, D.Y. Yoon, H. Morawitz, J.Chem.Phys. **95**, 4709 (1991).
- [118] B. Zheng, M. Schulz, S. Trimper, Phys.Rev.B **59**, 6717 (1999).

# Veröffentlichungen

- K.Schlothauer, B.Schulz, A.Krause, *Acta Polymerica* **38**, 144 (1987)  
"  $^{13}\text{C}$ -NMR Untersuchungen an Poly(vinylbutyralen)"
- B.M.Schulz, M.Dubiel, M.Schulz, *J.Non-Cryst.Sol.* **241**, 149 (1998).  
" A cooperative model for the mixed mobile ion effect in covalent glasses"
- M.Schulz, B.M.Schulz, *Phys.Rev.B* **58**, 8178 (1998).  
" Cooperatively rearranging regions in a two-spin facilitated kinetic Ising model"
- B.M.Schulz, M.Schulz, S.Trimper, *Phys.Rev.E* **58**, 3368 (1998).  
" Mixed mobile ion effect: A numerical study on the basis of a modified two-spin facilitated kinetic Ising model"
- B.M.Schulz, S.Kürbitz, J.Porstendorfer, K.-J.Berg, M.Schulz, *J.Non-Cryst.Sol.* **248**, 99 (1999).  
" Field-assisted cation exchange: an independent support of the kinetic interaction model"
- B.M.Schulz, S.Trimper, *Phys.Lett. A* **256**, 266 (1999).  
" Random walks in two-dimensional glass-like environments"
- M.Dubiel, S.Brunsch, B.M.Schulz, M.Schulz  
*in Glass Science and Technology for the 21<sup>st</sup> Century (June 21-24 1999 Prag)*  
" Experimental and theoretical studies of the mixed mobile ion effect in ion-exchanged glasses"
- B.M.Schulz, M.Schulz, S.Trimper  
*in Molecular dynamics on parallel computers, Ed. R.Esser, P.Grassberger, J.Grotendorst, M.Lewerenz (World Scientific, London, 2000) p.350.*  
" Phase space diffusion of dense systems" ' "
- B.M.Schulz, S.Trimper, M.Schulz, *Eur.Phys.J.B* **15**, 499 (2000).  
" Random walks in one-dimensional environments with feedback-coupling"

# Dank

- Meinem Betreuer, Herrn Prof.Dr. S. Trimper, danke ich für seine vielfältige Unterstützung während der Bearbeitung meines Themas, den großen Freiraum den er mir bei der Behandlung der Problematik gewährte und sein Interesse, in dessen Ergebnis mehrere gemeinsame Veröffentlichungen entstanden sind und zum maßgeblichen Gelingen der Arbeit beitrugen.
- Herrn Doz.Dr. M. Dubiel danke ich für die regen Diskussionen und sachkundigen Anregungen im Zusammenhang mit den Arbeiten zum Mischalkaliefekt und die experimentellen Daten, die er mir zur Verfügung stellte.
- Herrn Prof.Dr.Dr G. Berg, Herrn Dr. K.-J. Berg, Herrn Dr. J. Porstendorfer und Herrn Dipl.-Phys. S. Kürbitz gilt mein Dank bezüglich der Unterstützung bei der Beschreibung deformierter Diffusionsfronten in Gläsern und der Bereitstellung experimenteller Daten.
- Herrn PD Dr.S. Stepanow danke ich für die Anregungen zum Problemkreis der anomalen Diffusion und seine Hilfsbereitschaft im Kampf mit der Computertechnik.
- Herrn Dipl.-Phys.M. Einax danke ich für seine Hilfe den Styles den letzten Schliff zu geben und vor allem für seine Geduld bei meinen tagelangen Belagerungen seines Arbeitsplatzes.
- Meinem Ehemann danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft, die Ideen und Ratschläge zur Lösung auftretender Probleme und seinen Humor.
- Allen Kollegen der Fachgruppe Theorie danke ich für die angenehme und anregende Arbeitsatmosphäre.
- Schließlich danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die im Rahmen des SFB 418 diese Arbeit ermöglicht hat.

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt habe und andere als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen nicht benutzt worden sind. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Beatrix M. Schulz

# Lebenslauf

**Name:** Beatrix Mercedes Schulz, geb. Baumert

**Geburtsdatum:** 24.12.1961

**Geburtsort:** Merseburg

## Ausbildung:

1968-76 Polytechnische Oberschule Krumpa

1976-80 Erweiterte Oberschule Mücheln

1980-85 Physikstudium, TH Leuna-Merseburg

*Diplom* „ $C^{13}$ -NMR Untersuchungen an teilacetalisierten Polyvinylalkohol-Polyvinylacetat-Copolymeren“

1985-89 Entwicklungsingenieur, VEB Carl-Zeiss-Jena

*Optimierung optischer Systeme für die Mikrolithographie*

1989-92 Forschungsingenieur, Leuna-Werke AG

*Untersuchungen zu fotooptischer und thermischer Stabilisierung und Abbau von Werkstoffen, insbesondere polymerer Materialien mittels ESR*

1993-95 Mitarbeiter Umweltamt Jena

*Erarbeitung einer Kommunalen Umweltverträglichkeitsprüfung für die Stadt Jena*

1996 Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft

*Analyse von Fetten und Aminosäuren mittels chromatographischer Methoden zur Futtermittelkontrolle*

seit 1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 418, MLU Halle