

RENDEZETLENSÉGBE FAGYVA

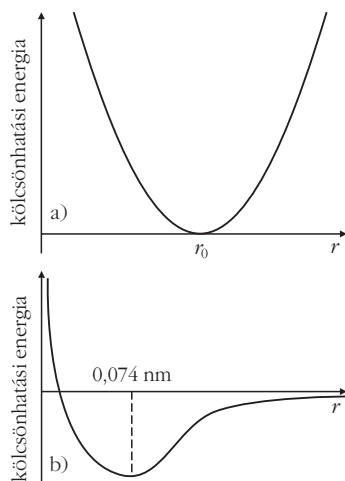
– az üvegállapot sajátosságai

Makroszkopikus testek potenciális energiája és az üvegállapot kialakulása

Egyszerű mechanikai rendszerek dinamikája jól követhető és szemléltethető a kölcsönhatási energia vizsgálatával. Példaként tekintünk két olyan testet, amelyek egy – terheletlen állapotban r_0 hosszúságú – rugóval vannak összekötve (1.a ábra). A kölcsönhatási energia csak a két test távolságától (r) függ, és az egyensúlyi helyzetben, azaz ha $r = r_0$, minimális. A minimumtól való bármely irányú eltérés a testekre ható visszatérítő erőben nyilvánul meg: a rendszer igyekszik visszaállítani az egyensúlyt. A kölcsönhatási (vagy ahogyan gyakrabban nevezik: potenciális) energia minimális a molekulák egyensúlyi konfigurációjában is. (Az 1.b ábrán a hidrogénmolekula jellegzetes energiafüggvénye látható; a H_2 -molekula olyan „súlyzónak” tekinthető, amelyben a H-atomok távolsága a minimumnak megfelelő 0,074 nm.)

Bonyolultabb molekulák potenciális energiája már nem csak 1, hanem $3N-6$ olyan paramétertől függ, amelyek a molekula térszerkezetét meghatározzák. (Az N -atomos molekula összes szabadsági fokainak száma $3N$, és ebből még le kell vonni az eltolási és forgási szabadsági fokok számát.) A független változók száma már egy biológiai makromolekula (pl. fehérje) esetén is hatalmas, a minket érdeklő makroszkopikus rendszerekben – folyadékok, szilárd kristályos, illetve üvegszerű anyagok – az Avogadro-szám nagyságrendjébe esik, azaz praktikusán végtelen. A makroszkopikus rendszerek dinamikáját ezért csak egy olyan *sematikus* poten-

1. ábra. Rugóval kölcsönható testek (a), és a hidrogénmolekula potenciális energiája (b).

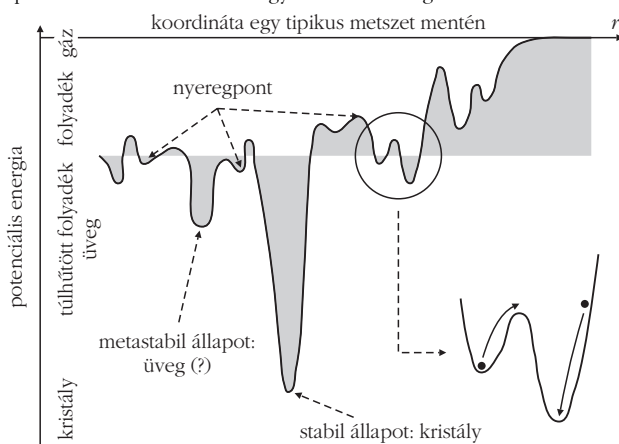


ciálisenergia-diagrammon tudjuk bemutatni, amelyik a lényeges jelenségeket tartalmazza, és mintegy az igazi (sokdimenziós) felület egy jellemző metszetének tekinthető. Ha a 2. ábrán jobbról balra haladunk, végigkövethetjük egy anyag viselkedését a hőmérséklet csökkentése során:

- Magas hőmérsékleten a gáz-halmazállapotot majdnem zérus, sima lefolyású potenciálisenergia-görbe jellemzi.
- A folyadékban az energiafelület egyenetlenné válik, nyeregponatok (olyan konfigurációk, amelyek bizonyos irányokban minimumok, másokban maximumok) jelennek meg.
- Viszonylag lassú hűtés esetén, a fagyási hőmérsékleten az anyag kristályossá válik; ez az abszolút minimumnak felel meg.
- Ez a teljesen stabil állapot azonban gyorsabb hűtessel elkerülhető, és ezután a potenciális energia „tájkép” vad és egzotikus vidékeire tévedünk, a nyeregponatok sokasodnak, és itt-ott metastabil (azaz nem abszolút) minimumok jelennek meg.

A hőmérséklet további csökkentése során a túlhűtött folyadék egyre viszkózusabbá válik, belső sűrűlódása (viszkozitása) drámai módon, sok-sok nagyságrenddel megnő. Az anyag ekkor már gyakorlatilag szilárd üvegnek tekinthető. Az ideális üvegállapotban az atomok, illetve molekulák nem bolyongják be a rendelkezésükre álló térfogatot – mint ahogyan az a gázokban és folyadékokban történik –, hanem képzeletbeli egyensúlyi pontok körüli termikus rezgéseket végeznek. Ezek az egyensúlyi pontok azonban rendezetlen konfigurációt alkotnak, éppen ellentétben azzal a magasabb rendű szimmetriával, amely a kristályos szilárd anyagokat jellemzi.

2. ábra. Makroszkopikus rendszer komplex energiafelületének egy tipikus metszete. Részletes magyarázata a szövegben található.



A túlűtött folyadékban zajló fizikai folyamatok lelassulása egyszerű dinamikai modell segítségével követhető végig: a makroszkopikus rendszer időbeli fejlődését a sokdimenziós potenciálisenergia-felületen – mint egy holdbéli tájon – való bolyongásnak tekintjük. A 2. ábra kinagyított részletén a két alapvető dinamikai folyamat látható:

1. Igen gyors relaxációs folyamattal a rendszer minimalizálni igyekszik az energiáját (jobb oldali rész).

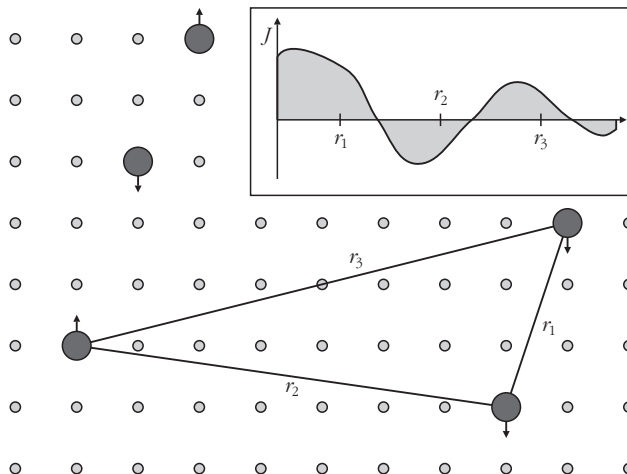
2. Lokális minimumban (metastabil állapot), a rendszer termikus rezgéseket végez: a T hőmérsékletű környezettől véletlenszerűen vesz föl kT nagyságrendű energiát (k a Boltzmann-állandó). Ha kT jóval kisebb, mint a többi lokális minimumtól elválasztó potenciálisenergia-gát, akkor nagyon hosszú idő kell ahhoz, hogy egy elegendően nagy energiaingadozás segítségével a rendszer végül is kiszabaduljon a metastabil csapdából (bal oldali rész).

A hőmérséklet csökkentése azt eredményezheti, hogy egy metastabil csapdába került rendszer „kiszabaduláshoz” szükséges idő több nagyságrenddel meghaladja a kísérlet tipikus idejét. A túlűtött folyadékot ilyenkor már üvegeknek, ha nem is ideális üvegeknek, hívjuk.

Miért ilyen bonyolult az energiafelület?

Egy makroszkopikus rendszer, amikor spontán módon igyekszik a potenciálisenergia-függvény minimalizálásával a termodinamikai állapotát stabilizálni, valójában egy optimalizációs problémát próbál megoldani. Az optimalizációelméletben a hasonlóan komplex és egyenetlen energiafelület (amit ekkor költségfüggvénynek hívnak) minimalizálása jelenti az igazán nehéz feladatot. Mi az oka ennek a komplexitásnak? Nyilvánvaló, hogy a független változók, illetve paraméterek nagy száma szükséges ehhez. (Egy fehérjemolekula már elég nagy rendszer ahhoz, hogy komplex energiafelülete legyen.) A lényegesebb azonban az úgynevezett frusztráció jelensége: a minimalizáció során a rendszer (vagy az optimalizációt végző algoritmus) nem talál tökéletes megoldást, bizonyos jónak tűnő lépések más szempontból energiaköltséggel járnak.¹

Illusztráljuk a frusztráció jelenségét a legegyszerűbb üvegszerű viselkedést mutató rendszerrel, a spinűveggel. A spinűvegek olyan, általában *kristályos* anyagok, amelyek többnyire nem-mágneses atomokból (illetve



3. ábra. Frusztráció spinűvegekben. Az itt nyilakkal ábrázolt mágneses momentumoknak két lehetséges beállásuk van. A frusztrációt a spinek rendezetlen elhelyezkedése és kölcsönhatási energiájuk oszcilláló csatolási állandója (J , lásd a mellékábrán) okozza.

ionokból) épülnek fel (pl. Cu), enyhén szennyezve mágnesesekkel (pl. Mn). Ez utóbbiak rendezetlen eloszlása, és a köztük fellépő mágneses kölcsönhatás csatolási állandója (J) előjelének periodikus váltakozása okozza az üvegszerű jelenségeket. (A „spinűveg” elnevezés alapja tehát kizárólag az analógia, a „spin” itt a mágneses momentum szinonimájaként tekinthető.) Pozitív J ferromágneses csatolást jelent, a spinek ilyenkor igyekeznek egy irányban állni (ez jelent kisebb energiát), a negatív, antiferromágneses, esetben pedig egymással ellentétes irányban. A 3. ábra egy jellegzetes spinűveg-konfigurációt mutat: a nem-mágneses atomok (kis, világos körök) mátrixába a mágneses atomok (nagyobb, sötétebb körök) felfelé vagy lefelé mutató nyilal, azaz spinnel) rendezetlenül eloszolva épülnek be. A külön kiemelt három spin olyan úgynevezett frusztrált háromszöget alkot, amelyben nem lehet mindhárom kölcsönhatási energia egyszerre minimális. (Az r_3 távolságra levő mágneses momentumok ellentétesek, holott – ahogy azt a mellékábra mutatja – csatolásuk ferromágneses.) Az ilyen lokális frusztrációk behálózzák az egész rendszert, és ennek eredményeképpen rengeteg olyan metastabil állapot létezik, amelyek energiája közel egyforma. Ezek a metastabil állapotok azonban olyan spinkonfigurációknak felelnek meg, amelyek egymástól teljesen különböznek, ezért csak nagyon hosszú idő alatt lehet eljutni az egyik állapotból a másikba. Így a kísérletek ezeket az állapotokat „kvázi” egyensúlyként érzékelhetik. A spinűvegeket éppúgy jellemzi az időbeli folyamatok drámai lelassulása a hőmérséklet csökkentésekor, mint az „igazi” üvegeket.

Temesvári Tamás

MTA–ELTE, Elméleti Fizikai Tanszéki Kutatócsoport

¹ Az olyan komplex rendszer, mint például egy ország makrogazdasága nyilvánvalóan frusztrált: nehéz olyan beavatkozást elképzelni, amely vitán felül hasznos lenne. A lélektan is ismeri a frusztrációt, azaz azt a csalódást, amit akkor érzünk, amikor minden jobbító szándék ellenére sem találunk igazán jó megoldást.