

利用胶体系统研究玻璃态*

张会军¹ 章琪¹ 王峰¹ 韩一龙^{1,2,†}

(1 香港科技大学物理系 香港)

(2 香港科技大学深圳研究院 深圳 518057)

2019-01-15 收到

† email: yilong@ust.hk

DOI: 10.7693/wl20190201

Glass studies in colloidal systems

ZHANG Hui-Jun¹ ZHANG Qi¹ WANG Feng¹ HAN Yi-Long^{1,2,†}

(1 Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China)

(2 Shenzhen Research Institute, The Hong Kong University of Science and Technology, Shenzhen 518057, China)

摘要 玻璃态是一种无序结构的固体，组成单元可以是原子、分子、高分子、胶体粒子等等。尽管玻璃态材料在生活中很常见，有广泛的工业应用，但相关理论，尤其是液体到玻璃态转变的理论是物理学中争议最多的领域之一。溶液中的胶体粒子可以形成晶体、液体、玻璃等各种态。在光学显微镜下可以直接看到三维内部单个微米胶体粒子，通过图像处理还可以得到粒子的布朗运动轨迹，从而得到玻璃化转变过程中的微观动力学信息，这是原子分子玻璃系统中难以测量的。文章介绍了胶体作为模型系统对玻璃态的研究，主要包括传统的过冷液体到玻璃态的转变，另外还涉及气相、凝胶、多晶等其他无序或半无序态与玻璃态之间的过渡或转变。

关键词 软物质，胶体，玻璃化转变，玻璃态，无序固体

Abstract Glasses are disordered solids composed of atoms, molecules, polymers or colloids etc. Glasses are ubiquitous in daily life and have broad applications in industry. However, the theoretical understanding of glassy materials, especially the glass transition, remains a highly controversial area in physics. Colloidal particles in liquid suspensions can form various phases such as crystals, liquids, and glasses. Micrometer-sized colloidal particles can be directly observed even inside the three-dimensional bulk phase using optical microscopy and their Brownian motions can be tracked by image analysis. Such dynamics of individual particles in bulk can hardly be measured in atomic or molecular systems. Here we review the studies of glasses using colloidal model systems. We mainly focus on the transition from supercool liquid to glass, and briefly discuss the crossover between glass and other disordered or partially disordered states such as polycrystals, gels, and vapors.

Keywords soft matter, colloid, glass transition, glass, amorphous solid

* 国家自然科学基金(批准号: 11574259)资助项目; 深圳市基础研究自由探索项目(批准号: JCYJ20170307174000693)

1 背景介绍

1.1 玻璃态

玻璃态是一种无序固体，在日常生活和工业中有广泛应用，比如常见的由二氧化硅玻璃制成的窗户、瓶子、光纤等。其他常见的玻璃态材料还有由氧化物组成的陶瓷玻璃、金属原子组成的金属玻璃(可参阅《物理》杂志2011年第11期“金属玻璃研究简史”及2018年第4期“金属液体结构与性能研究的新进展”两篇文章)、高分子聚合物玻璃(即塑料)等^[1, 2]。其实各种原子、分子都可以形成无序固体，比如水分子在低温高压下可以形成玻璃态^[3]。虽然玻璃态材料有着广泛的应用，但至今都没有统一理论来描述玻璃态的本质，人们对于玻璃态及其相关性能的微观理解仍然有限^[1]。具有周期结构的晶体可以很好地被理论描述，而玻璃态是无序的非平衡态，其微观结构随着时间发生着极其缓慢的变化，这使得理解

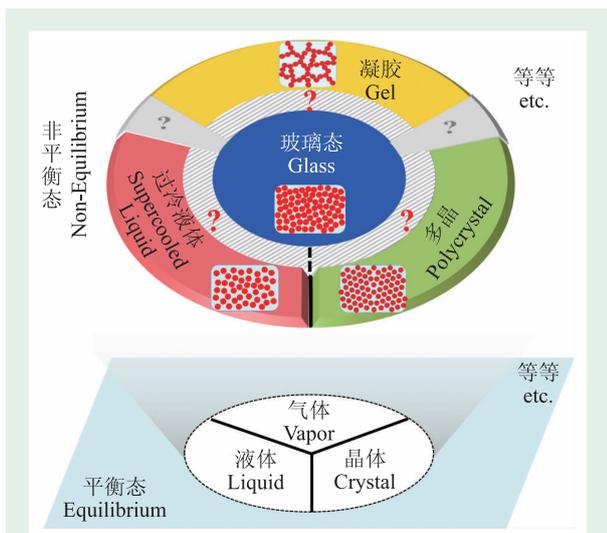


图1 玻璃态及其附近的一些态。“等等”表示更多的平衡态(比如各种液晶相)或非平衡态(比如粒子质心排成晶体而取向序卡住为玻璃态,或者取向有序而平移无序的某些液晶弹性体)。底平面以外都是非平衡态,比如气体离开底平面就变成过冷气体,不同条件下可形成液体、晶体、玻璃态、多晶、凝胶等等。非平衡态之间是否存在清晰的边界往往不清楚,用灰色表示它们之间的过渡区。其中“液体与玻璃态的分界线在哪里?”被《科学》期刊列为125个重大科学问题之一^[6]

玻璃态成为一个难题^[1],它不是传统的液体和晶体,所以凝聚态物理和固体物理的教科书中很少讨论玻璃态。也有人认为玻璃态是除了气体、液体、晶体之外的第四态^[4],它不同于液体和晶体,但又具有液体的结构和晶体的刚性。Anderson在1995年指出玻璃态及其转变是固体物理领域最难也是最有趣的问题之一,需要未来几十年的探索来理解^[5]。2005年《科学》期刊列出125个重大科学难题,第47个问题为“玻璃态的本质是什么(What is the nature of the glassy state?)”,具体问题由其子标题给出“液体与玻璃态的分界线在哪里?为什么发生玻璃化转变?(Where and why does liquid end and glass begin?)”^[6]。综述[1]进一步列举了玻璃研究的8项重要问题。这个领域相关的理论、实验、模拟工作一直都比较活跃。

玻璃态作为一种非平衡态,不出现在热力学平衡态相图上。因此,我们设计了图1,将玻璃态相邻的一些态画在一起作为本文的纲要,来安排各子章节。平衡态的固、液、气相有清晰的定义和边界。而对于非平衡态,比如过冷液体的粘度特别大时,无序网状固体凝胶中孔洞很小时,或多晶的晶畴非常小时就认为是玻璃态,但是它们之间是否有清晰的界限还不完全清楚。在有序系统中引入各类缺陷或在部分自由度上造成无序可以组合出许多种半有序结构,它们与玻璃态或其他非平衡态的界限往往较模糊,研究得不多。图1的画法使这些模糊的界限浮现出来,比如凝胶与多晶之间的灰色区域对应沸石之类的多孔固体,当孔洞高于多大比例时可算作凝胶?本文只关注图1中与玻璃态相关的红色问号区域,尤其是过冷液体到玻璃态的转变有大量研究,在第3章讨论,其子章节按图2安排,包括3.1至3.4节关于较高温的过冷液体性质,3.5节关于低温的玻璃态,3.6节关于零温的阻塞转变。过冷气体沉积形成玻璃态在第4章讨论。另外,玻璃态与半有序固体(比如多晶)或其他无序固体(比如凝胶)是否有清晰的边界(图1)?边界处的转变是怎样的?这些不同路径所得到的玻璃态有何不同?这些方面的研究还很少,只有些现象观察,还缺乏理论,目前

多集中在胶体系统中^[7-9]，在本文第5、6章讨论。

1.2 玻璃化转变

玻璃化转变一般指液体到玻璃态的转变，液体在结晶温度以下为亚稳态的过冷液体，快速降温可以使过冷液体中的粒子来不及排列成能量最低的晶体结构就互相卡住，凝固成无序的玻璃态。它是否是一个热力学相变还不清楚，所以只是笼统地称为转变。但玻璃化转变点 T_g 存在一个区间，本身难以严格定义，通常把粘度超过 10^{12} Pa·s 定为玻璃态，相应的温度叫做玻璃化转变温度 $T_g^{[1, 10]}$ 。若定义粘度 10^{11} 或 10^{13} Pa·s 为玻璃化转变点，对 T_g 的影响极小，因为在 T_g 附近降温时粘度剧增。另外， T_g 依赖冷却速率(图2)，较快的降温速率导致更高的 T_g 。之后若保持温度不变，玻璃会缓慢地调整结构，经过“老化(aging)”弛豫过程变得愈加稳定^[1]。若继续降温，玻璃态会在绝对零度处发生阻塞转变(jamming transition)(图2)^[11]。

在玻璃化转变前后，液体的结构弛豫时间变慢十几个数量级，也即各种动力学量比如粘度增加十几个数量级。转变之后，玻璃态继承了液体的无序结构。那么，从液体到玻璃态的界限在哪里？玻璃化转变是热力学相变还是动力学受阻？这些问题目前还不清楚。玻璃化转变过程中，热力学量比如熵是连续变化的，因此可以排除一级相变的可能。有人认为玻璃化转变仅仅是降温引起的纯粹的动力学受阻现象，并非是热力学转变，因为玻璃态和液体没有明显的结构差别，转变温度 T_g 只是由经验操作标定并依赖于冷却速率，而且在 T_g 处并没有观察到明确的热力学相变的证据^[2]。玻璃化转变可能是热力学相变的猜测可以追溯到 Kauzmann 悖论^[13]。Kauzmann 发现，在降温过程中，过冷液体比晶体的熵下降得快，如果外推到很低的温度(低于图2中的 T_k)会出现液体比晶体的熵低的反常现象，因此猜测过冷液体在熵随温度下降到与晶体相当时可能存在一个过冷液体到玻璃态的热力学相变^[14]。严格说，平衡态只有一个，即自由能最低的晶体，但经过在 T_k 附

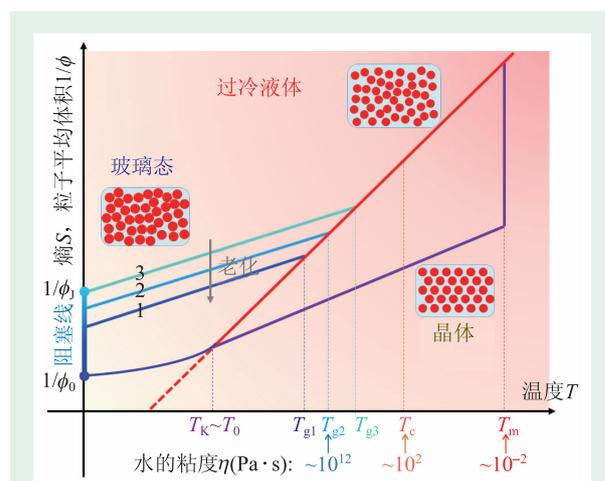


图2 玻璃化转变示意图。液体在降温过程中的熵(S)或粒子平均体积($V \sim 1/\phi$, ϕ 为体积分数,即粒子占总体积的比例)。缓慢冷却的液体在熔点 T_m 处结晶。快速冷却时,液体转变为玻璃态。 T_{g1} 、 T_{g2} 、 T_{g3} 为降温速率增加对应的3个玻璃化转变温度。 T_c 为模耦合理论的玻璃化转变温度^[1, 2]。外延液体和晶体的熵得到的交点对应 Kauzmann 温度 $T_k^{[1, 2]}$ 。 T_0 为结构弛豫时间发散处的温度,即理想玻璃化转变温度,略高于 $T_k^{[1, 2]}$ 。以水为例给出了各转变温度处的粘度数值,但此图适用于各种作用势的粒子。如果是硬球(hard sphere),则横轴改为压强的倒数,其不同密度的玻璃态在零温处会发生阻塞转变,形成阻塞线^[11, 12]。

近可能的热力学转变后的最稳定玻璃态具有接近于晶体的熵,即“理想玻璃(ideal glass)”^[1, 14]。是否存在理想玻璃态转变还有争议,因为一般玻璃态弛豫都极其缓慢,很难接近理想玻璃态。目

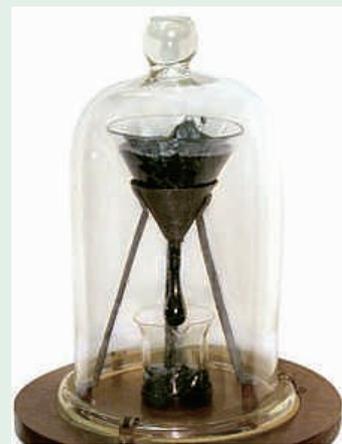


图3 澳大利亚昆士兰大学的沥青实验,大约每8年会滴下一滴^[29]

前,玻璃化转变的理论已经有很多,比如模耦合理论(mode-coupling theory)^[15],随机一级转变理论(random first-order transition theory)^[16],复制理论(replica theory)^[12, 17],动力学促进(dynamic facilitation)^[18, 19],和拓扑限制(topological constraints)^[20],以及基于能量地貌图(energy landscape)^[21],动力学

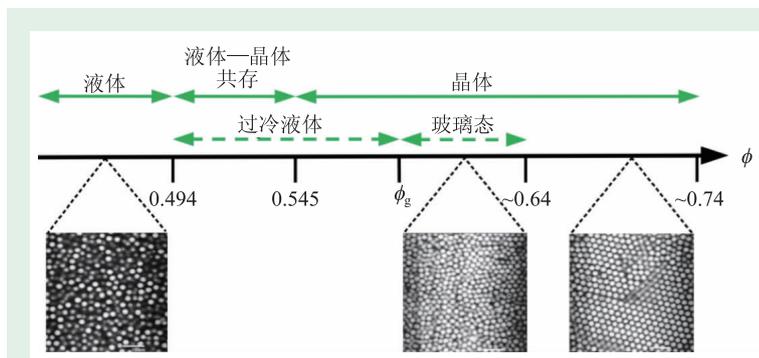


图4 均匀大小硬球在三维空间中的相图^[27]。硬球没有温度，相行为由体积分数 ϕ 决定

异质性(dynamic heterogeneity^[22, 23]), 临界行为^[24]和软玻璃流变(soft glassy rheology^[25])等方法的描述和解释, 这些理论都有一定的成功之处, 但都无法完全地描述玻璃化转变^[26]。

玻璃被称作固体是依赖于时间尺度的^[27], $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度保证了在可观测时间内不会流动。曾有谣言认为欧洲一些古老教堂的窗户玻璃下端较厚是玻璃在重力下的流动造成的, 其实是因为当时的技术没法制作大面积厚度均匀的玻璃, 并在安装时将厚重的一端置于底部^[28]。另外, 几百年前的望远镜至今仍能完美地成像, 说明玻璃镜片连微小的变形也没有, 从而证明玻璃不具有流动性。而液体则具有可观测的流动性, 即使是看起来像固体的沥青依然可以流动(图3), 虽然它的粘度是水的 10^{11} 倍。

2 胶体系统介绍

胶体通常指含有 10 nm 到 $10 \mu\text{m}$ 粒子的悬浊液, 比如牛奶、墨水。胶体粒子在溶液中通过布朗运动可以自组装形成晶体、玻璃态、液体、气体等各种相(可参阅《物理》杂志2018年第4期“在单粒子尺度下用胶体研究相变”一文)。胶体作为模型系统研究相变行为, 比如结晶、熔化、玻璃化转变等, 已被广泛地认可, 得到很多可与原子系统类比的结果^[30-33]。胶体粒子像一种可以被设计制造的“大原子”, 比如通过化学合成、光刻等方法可以制备出各种大小和形状的胶体粒

子, 而通过调节胶体表面聚合物或电荷、加入磁性材料、调节溶液性质等方法可以改变粒子间的作用势^[33-35]。特别是微米大小的胶体粒子可以在光学显微镜下直接看到, 视场中通常有几百到几千个粒子。对于稠密的三维液相或固相内部的胶体粒子, 可用荧光标识, 并将溶液和粒子的折射率配得相同, 从而可以用共聚焦显微镜看到。通过图像处理可得到视场中每个粒子的运动轨迹^[36], 进而算出各种物

理量。胶体与原子系统的差异包括: 胶体粒子不完全相同、没有量子效应、处于过阻尼的背景溶液中、粒子间有复杂的流体相互作用, 可以影响动力学过程, 但对长时间的平衡态和静态结构量没有影响^[33]。

驱动玻璃化转变通常通过增强胶体粒子的吸引势或增加体积分数 ϕ 来实现, 即等效于原子系统中的降温(图4)。利用一系列体积分数不同的胶体样品可以研究过冷液体和玻璃态的性质, 但不同样品间的体积分数标定常有少量误差, 溶液也可能稍有不同。所以更好的方法是用直径或作用势可调的胶体粒子, 从而可以连续调节同一个样品中的等效温度来观察玻璃化转变。比如微胶小球可以通过少许降低温度来增大粒子直径, 使粒子相互挤住进入玻璃态^[37, 38]。

另外, 胶体粒子可以通过光场、电场等方式操控。比如动态多点光镊可以抓住一个或多个胶体粒子并可将其固定或任意移动^[39], 这种技术被用来研究过冷液体中的点集相关长度(point-to-set length), 即被光镊钉住的一个粒子或者一排粒子可影响的最大距离, 进而验证随机一级转变理论^[40]。这种操控和测量在原子、分子系统中是难以实现的。

3 过冷液体到玻璃态的转变

3.1 转变前过冷液体的动力学减缓

过冷液体的动力学减缓一般用其结构弛豫时

间表征。结构弛豫通常用中间散射函数(intermediate scattering function) $F_s(q, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N e^{iq \cdot [r_j(t) - r_j(0)]} \right\rangle$

来描述^[1], q 为散射矢量, r_j 为第 j 个粒子的位置, N 为粒子数。 $F_s(q, t)$ 可直接从散射实验得到, 但胶体实验通常靠测得的粒子位置计算出 $F_s(q, t)$ 。 $F_s(q, t)$ 反映结构弛豫, 即偏离初始结构的程度, 它从 1 降低至 $1/e$ 处可定义为弛豫时间。每个粒子在相邻粒子组成的牢笼(cage)中, 有两个内禀时间: 粒子从初始位置运动到牢笼边界的平均时间 τ_β 和跳出牢笼的平均时间 τ_α 。在过冷液体中 $\tau_\alpha \gg \tau_\beta$, 因此出现两个衰减并间隔一个平台(图 5(a))。对于多个独立粒子的跳出牢笼可看作多个泊松随机过程的叠加, 在 τ_α 时有不到一半粒子曾跳出过牢笼, 因为有的粒子跳出不止一次。稠密的过冷液体粒子不完全独立, 一个粒子跳出牢笼容易触发临近粒子也跳出牢笼。也造成在 τ_α 时有不到一半粒子的局部结构发生改变导致与初始结构丧失关联, 因此在数量级上对应于结构弛豫时间。对于玻璃态, 视场中的几千个胶体粒子在实验观测的时间里几乎没有粒子能跳出牢笼造成结构变化, 所以 $F_s(q, t)$ 没有 τ_α 弛豫。因此, 通常只研究玻璃化转变之前过冷液体一侧的行为, 再外推出玻璃化转变点。随着等效温度下降(比如增加 ϕ), 过冷液体的 τ_α 增加并在靠近玻璃化转变点处发散(图 5(b)), 即粘度 η 急剧增加(动力学量 η 正比于 τ_α)^[1]。这种发散通常用模耦合理论

公式 $\tau_\alpha(T) \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ 或 $\tau_\alpha\left(\frac{1}{\phi}\right) \propto \left(\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi_c}\right)^{-\gamma}$ 拟合, 得到模耦合临界点 T_c (或 ϕ_c); 或者用 Vogel—Fulcher—Tammann(VFT) 经验公式^[15], $\tau_\alpha(T) \propto \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right]$ 来拟合, 得到理想玻璃化转变点 T_0 (图 5)。VFT 公式给出的玻璃化转变点等效温度更低、更准确, 因为模耦合理论主要反映粒子扩散造成的弛豫, 不包括热激发的协同运动带来的弛豫, 所以在深度过冷液体区失效^[41]。

除了将测得的过冷液体的弛豫时间外推至无穷得到玻璃化转变点, 还可以通过流变学来测

量, 即在施加周期性应变下测量材料的存储模量和损耗模量。胶体样品在低频极限下, 如果存储模量大于损耗模量则为类固态的玻璃, 反之则为过冷液体^[27], 但此方法准确性较差, 因为胶体系统弹性区间很小, 需要施加很弱的低频应变。

脆度(fragility)是表征过冷液体的一个基本参数^[43]。接近玻璃化转变时, 弛豫时间增长得越快, 过冷液体的脆度越大, 反之则说过冷液体越“强”(strong)。比如实验发现聚合物液体“脆”, 而二氧化硅液体“强”^[10, 43], 但粒子的特性如何影响脆度并不清楚。胶体实验发现较软的小球或较细长的椭球组成的液体脆度更小^[44, 45], 这些从胶体系统中获得的知识有助于理解玻璃化转变和调控原子及分子玻璃的性质。

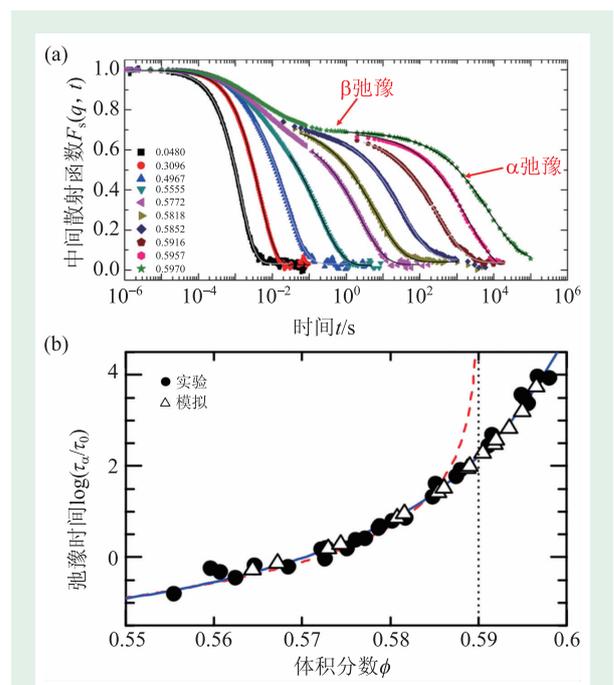


图 5 (a) 光散射获得的胶体硬球组成的液体在不同体积分数 ϕ 下的中间散射函数 $F_s(q, t)$ ^[42]。 $\phi < 0.5772$ 的过冷液体弛豫快。深度过冷液体 ($\phi > 0.5772$) 的弛豫逐渐出现一个平台, 对应短时间的 β 弛豫, 此时粒子在牢笼碰壁一次, 所以基本忘掉了牢笼内的初始位置, 之后粒子在牢笼里多次碰壁并不导致更多的结构失忆, 因此 $F_s(q, t)$ 出现一个平台, 直至后来此粒子跳出牢笼, 此时约一半粒子也跳出牢笼, 即 α 弛豫; (b) 从 (a) 中得到的结构弛豫时间随体积分数的变化。模耦合理论拟合(红色虚线)不如 VFT 拟合(蓝色实线)更能反映结构弛豫^[42]

3.2 动力学异质性

在介观尺度上,普通液体是均匀的,而过冷液体很不均匀,两块相邻的介观区域粘度可相差万倍,并且这种不均匀性在时空中不停地变换,被称为动力学异质性(dynamical heterogeneity, DH)^[24, 45, 46],如图6所示。在靠近玻璃转变点时,过冷液体中的粒子的运动不仅变慢,而且更加不均匀^[24, 45],快速运动的粒子趋向于聚集在一起联动,形成协同重排区域(cooperative rearrangement region, CRR)^[32, 47-49]。因为一个粒子要离开邻近粒子组成的牢笼,需要周围很多粒子协同让位腾出空隙来,越低温高密度的系统需要越多的粒子协同运动,即CRR越大,也越难发生,因此结构弛豫越慢。在高温过冷液体中CRR通常呈链状,而在低温过冷液体中通常呈块状^[47, 48]。在胶体椭球组成的过冷液体中还发现当椭球长短轴比约大于2时,平移CRR和旋转CRR在空间中呈反关联;小于2时呈正关联(图6(b)),这是由于长椭球和短椭球会形成不同玻璃态结构造成的^[45]。这些对动力学异质性和CRR的直接观察难以在原子系统中得到,间接反映动力学异质性的密度的时空四点关联函数 χ_4 也难以在原子系统中直接测量,但可以在胶体系统中测量^[2]。

3.3 结构与动力学的关联

在玻璃化转变前后,系统的密度改变很小,

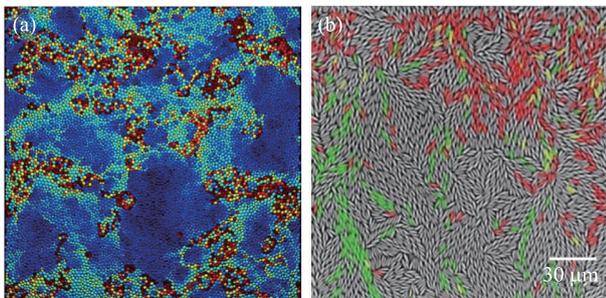


图6 过冷液体的动力学异质性 (a)模拟大小不均匀的胶体小球组成的单层过冷液体中,较少卡住的动得快(红色)的粒子与较严重卡住的动得慢的(蓝色)粒子分布不均匀^[50]; (b)均匀胶体椭球单层实验中平均快的粒子(绿色)和转动快的粒子(红色)在空间上反关联^[45]

结构几乎不变,为何动力学量(比如粘度)能差十几个数量级?动力学急剧变慢是否由于某些难以察觉的结构变化引起的?如果能证明动力学变慢像连续相变那样是由某些结构关联发散造成,则玻璃化转变为热力学相变,反之为纯动力学受阻。这是玻璃态研究中的主要问题之一。简单地从结构因子或径向分布函数看不出液体和玻璃态有何结构差异。过冷液体的动力学不均匀想来应该来源于其结构上的细微的不均匀,比如有些局部结构排列较密,具有较低的自由能,便会抑制粒子运动^[2, 51]。当粒子大小不均匀、形状或相互作用复杂,比如高分子,则有太多可能的局部结构,难以区分哪些结构导致动力学变快或变慢。因此,目前主要在含有简单的球形粒子的胶体和金属玻璃系统中寻找结构-动力学关联。

粒子密排度高的结构意味着对空间利用率高,因此在同样的数密度下,密排结构中每个粒子周围有更大的空隙可供其自由移动,即更多的振动熵,对于相互作用势能为零的硬粒子意味着更低的自由能。比如均匀大小的硬球三维全局密堆结构为面心立方晶体,最高体积分数可达74%,高于无序密堆积体积分数64%,因此在高密度区间,面心立方结构是自由能最低的平衡态^[33]。对于均匀大小的圆球,局部结构若按最小立体单元来说是4个球组成的正四面体最密排,若按一层邻居来说是1个球被12个球紧邻地包裹还有剩余缝隙,但放不下第13个球,所以局部密排是12个邻居形成的二十面体,具有五重对称性^[52-54]。正四面体或二十面体都无法无缝地铺满三维空间,因此局部密排与全局密排有冲突,局部最优与整体最优的冲突会造成复杂的自由能地貌图,所以容易卡在局部最优处形成玻璃态。而在二维中均匀圆球的最小密堆单元是3个球组成的正三角形,可以铺满空间,即局部最优与整体最优一致,因此它们总是形成晶体而无法形成玻璃态。所以,要想制备二维胶体玻璃,需要不同大小的圆球混合而成(图7(a)),即使这样,二维玻璃态还往往会有局部晶体结构,并对应运动慢的粒子,这反映了结构与动力学的关联^[24]。二维胶

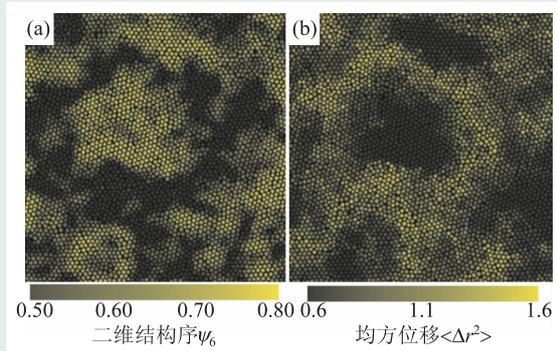


图7 模拟大小不均匀的胶体小球组成的二维过冷液体中的结构与动力学关联: 晶体有序度高((a)中黄色)的区域粒子运动慢(b)中黑色区域)^[24]

体玻璃也可由均匀大小的硬椭球排成, 椭球有更丰富的局部密排结构, 但不是晶体或二十面体。三维胶体玻璃可以由均匀圆球组成(图4), 当然大小不均匀的圆球可以使三维胶体玻璃更容易形成并更稳定。胶体模拟和实验证实了三维系统中局部二十面体结构的动力学更慢并抑制结晶^[53, 54]。很多金属原子可以看作 Lennard—Jones 势小球, 早期模拟发现 Lennard—Jones 势小球组成二十面体小团簇时能量最低^[55], 所以在金属玻璃中也观察到大量二十面体结构^[56, 57], 并发现它们在玻璃化转变过程中发生空间渗透形成稳定的骨架^[56]。图7给出的是二维晶体结构和动力学关联的一个例子, 文献中缺乏关于二十面体的类似的结构和动力学的对照图。在一些胶体圆球组成的二维、三维过冷液体^[24]以及椭球组成的二维过冷液体^[45]中, 还发现结构和动力学行为都符合临界现象。

非圆球系统不容易找到某种局部结构对应于运动快或慢的粒子, 因此需要找到其他结构量能更普适地与动力学关联。胶体实验和模拟都发现, 局部结构熵无论对圆球^[24]还是椭球^[45]都呈现与动力学量的关联, 甚至对转动自由度也成立, 比如转动结构熵低的区域粒子转动慢。但形状复杂、大小不均匀的粒子系统中难以计算结构熵, 因此与动力学关联的普适结构量难以找到。最近提出的机器学习^[58]方法寻找动力学和结构的关联对各种系统应该都可应用。复杂粒子可排成大量

的局部结构, 即使对于简单圆球粒子, 考虑每个球的多层邻居后, 也有大量可能的位形, 将大量粒子运动快慢的数据放入由这些位形组成的高维参数空间中, 用机器学习的方法可以经验性地判定划分出哪些结构对应运动慢, 哪些对应运动快, 也算是找到动力学与结构的关联, 但这些大量位形参数难以提供人类能理解的认知, 这也是机器学习的通病。实用性还是有的, 比如再遇到类似粒子的系统, 就可以通过其之前机器学习得出的经验从静态结构中预言哪里运动得快并可能发生结构重排。

3.4 非球形胶体粒子系统中的玻璃化转变

目前, 绝大多数胶体玻璃的研究都使用球形粒子, 其转动在显微镜下无法看到。非球形粒子不仅能测量每个粒子的转动, 而且对玻璃化转变也有重要影响。胶体实验发现, 在二维系统中, 均匀大小的椭球^[45]或一些多边形片状粒子^[34]容易形成玻璃态, 因为其相邻粒子局部密排结构远比圆球丰富。胶体实验与模拟发现, 当椭球长短轴比约大于2时, 增加密度会陆续出现两个玻璃化转变: 旋转运动先卡住进入玻璃态, 而平移运动还可以在局部准向列液晶结构中滑动, 形成一种半玻璃态, 继续增加密度最终使平动也被限制而进入玻璃态^[59]。半玻璃态区间随长短轴比降低而缩小, 直至长短轴比小于2时半玻璃态消失, 因为这些接近圆球的椭球不能形成多晶状准向列液晶结构, 因此只有一步玻璃化转变。另外, 椭球过冷液体首次提供了单粒子尺度上的旋转动力学异质性, 以及旋转动力学和结构的关联。发现粒子形状对动力学异质性很有影响, 当椭球长短轴比约小于2时, 平动快(或慢)的区域往往转动也快(慢), 即正关联。而当长短轴比大于2时, 平动快(慢)的区域则往往和转动慢(快)的区域是分离的^[45]。快粒子主导扩散, 形成的团簇在 ϕ_c 处发散; 而慢粒子主导结构弛豫, 形成的团簇在 ϕ_0 处发散^[45]。另外, 更复杂的大小不均匀的非球形粒子, 比如长棒状、丝状胶体粒子也容易形成玻璃态^[8],

但缺乏对单粒子运动的测量和玻璃化转变机制的研究。

3.5 玻璃态的性质

除了上面关于过冷液体性质的研究,胶体系统对玻璃化转变后的固体性质也有独到的研究,包括二维与三维玻璃化转变的差异、低频振动模的局域化等结果。材料的结构和力学性能可通过粒子集体的简谐振动模(normal mode)关联起来。玻璃态与晶体结构不同,它们的简正模有何差异?这对理解玻璃态具有重要的意义。实验上通过测量过阻尼液体中胶体粒子相对其平衡位置的位移,再用位移协方差矩阵可算出简正模^[60, 61]。在玻璃态中,低频振动模局域化地发生在局部空间中,形成所谓低能垒的软点^[62, 63]。软点在外力下容易诱发结构重排,类似于晶体中的缺陷。这些结果尤其是单个简正模难以在原子玻璃系统中测得,但简正模的密度,即态密度 $g(\omega)$,在原子或胶体固体中都很容易测得。很早就发现各类原子、分子玻璃的态密度都存在一个晶体所没有的玻色峰^[64-67],即低频区超过晶体的德拜平方关系($g(\omega) \sim \omega^2$)的一个很宽的峰,这被认为是玻璃态比晶体的热容和热导率高的原因。玻色峰的成因以及它是否是玻璃态的本质特征一直有很多研究和争议。模拟发现,处于玻色峰内的振动模在空间更加局域化,并由长波横波导致^[65],这种玻色峰局域化的结构起源也被胶体实验证实^[67]。

很多胶体玻璃实验使用二维样品,因为粒子的运动更容易观测。但二维玻璃中的结果是否适用于三维在最近才有所研究。固体在低维中更软,因为在实空间中每个粒子受更少邻近粒子的限制,或者从倒空间中可以看出其长波扰动更多^[68]。二维是形成晶体的临界维度,对玻璃态是否也如此?另外,空间维度对相变有重要的影响。比如三维晶体熔化是一级相变,而二维熔化往往是两步连续相变^[33, 68]。最近的胶体实验发现长波涨落同样存在于二维玻璃中^[69]。传统的粒子

均方位移(mean square displacement, MSD)显示二维玻璃系统中粒子的运动更像液体而非固体,但更合理的分析方式是使用局部坐标系下的均方位移以避免长波扰动的效果,这种相对均方位移显示二维与三维系统在趋向玻璃化转变点时粒子的运动基本相同^[69]。因此,从动力学角度来讲,二维和三维系统的玻璃转变本质上是相同的^[70]。空间维度如何影响玻璃态很少在其他系统中研究,可能是因为单层原子、分子玻璃不易制备。

3.6 阻塞转变

降温引起玻璃化转变。类似地,增加密度引起流体卡住阻塞成无序固体,施加应力可使无序固体流动,这些现象被Liu和Nagel于1998年提出的定性的阻塞相图统一起来。这些不同方式造成的可流动态与阻塞态之间转变都可算是阻塞转变^[71]。自然界中还有很多阻塞现象,比如沙子在流动中发生阻塞和公路上的堵车^[11]。大多数阻塞转变的研究关注粒子在零温下阻塞的情形,与玻璃化转变不同的是,这些零温下的阻塞转变有一个明确的转变点,而且具有大量临界行为等连续相变的特征,同时粒子从无接触变成有接触,导致体弹性模量从零跳变至有限值,也被认为是一级相变的特征^[11, 72]。阻塞转变适合在颗粒物质系统中实验研究^[73],因为宏观的颗粒本身等效温度为零。高密度胶体系统中也发现符合阻塞行为^[37]。在阻塞相图中,阻塞转变不仅在零温阻塞线处,还可以通过压缩或剪切玻璃态来达到阻塞^[74]。这已被颗粒的模拟和实验所证实^[73]。最近对三维硬球玻璃的流变行为的模拟验证了许多理论预测^[74],但仍缺乏相关的胶体实验。

4 气相—玻璃态转变

气相粒子沉积在一起显然也可以形成无序固体。近年来发现气相沉积可获得超稳定的高分子聚合物玻璃^[76],它们的密度比液体冷却获得的普通玻璃高,更稳定^[76]。这类超稳定玻璃有特殊的

性质和应用,比如超稳定金属玻璃弹性高,可以作为新型表面涂层更有效地防止腐蚀和磨损^[77]。但气相沉积只适合制备薄膜而不是块体玻璃。计算机模拟发现在沉积过程中玻璃表层的粒子运动活跃,可以加速玻璃弛豫到更稳定的态^[78]。实验上,沉积过程中的原子轰击会造成表面高温。高温和固气界面这两个因素各自对表层粒子运动的影响难以区分测量。而胶体气相沉积在背景水溶液中,不会造成表面高温,可以直接观测固气界面对表层粒子的影响。大多数胶体实验采用排斥粒子,难以形成固气界面,因此相关的胶体实验利用斜坡上的重力场驱动粒子沉积并得到固气界面,沉积过程中存在不同弛豫形式的两个表面层而不是以前设想的一个表面层(图8)^[75]。外表层粒子类似于过冷液体,通过单个粒子扩散实现结构弛豫(图8)。内表层粒子无法单独扩散,但有较频繁的CRR(图8左下角)。与体相内各向同性的CRR不同,内表层CRR呈长条状垂直于表面并向表面运动,由于CRR中粒子数密度稍低,它向表面运动会将粒子间隙排出而使玻璃态密度更高,结构更稳定。

5 多晶—玻璃态转变

固体基本可分为晶体和玻璃态两种。长期以来,它们被当做两个独立的领域分别地研究。晶体往往以多晶的形式存在,即由许多晶格取向不同的晶畴组成。平均晶畴直径小于100 nm的多晶也叫纳晶,目前超细纳晶直径有几纳米,即十几个原子直径,更加细小的晶畴往往不稳定。如果晶畴平均直径小到仅一两个原子时,显然是玻璃态。如何区分超细晶畴的多晶和玻璃态?多晶—玻璃转变的特征是什么?它是一个连续过渡还是某一点发生的急剧转

变?如果二者之间没有明显的界限,所谓超细多晶和玻璃态也许只是名词定义问题?这些基础问题很少被探索甚至被提问,可能的原因是超细多晶不稳定,难以制备^[79, 80]。胶体晶体很软,容易形成很小晶畴的多晶,适合研究多晶—玻璃态交界处的行为,但还缺乏实验。分子动力学模拟将

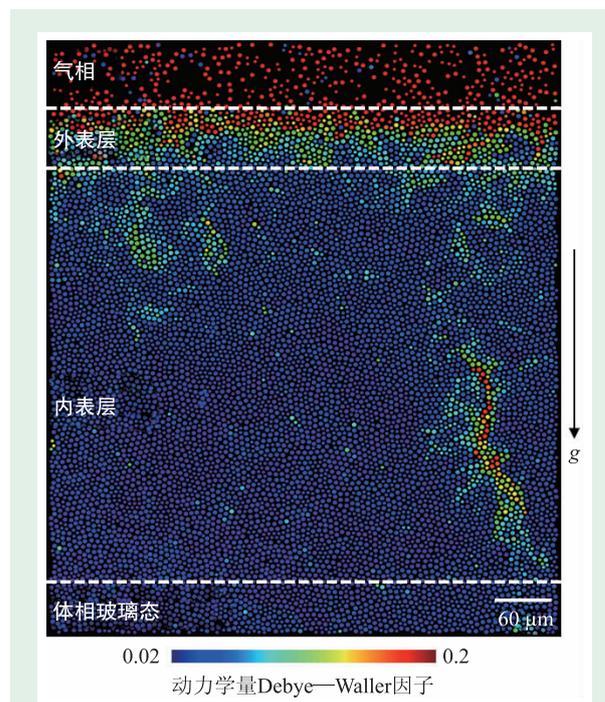


图8 气相沉积形成玻璃态的过程^[75]。大小两种胶体球在斜面上沉积形成二维玻璃态时,存在一个外表层和内表层。红色表示粒子运动快。右下角非蓝色粒子正发生一个协同重排

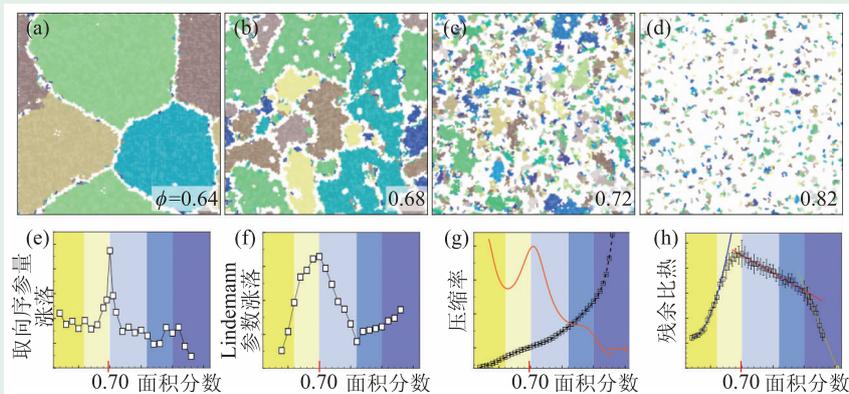


图9 压缩软硬球组成的二维多晶到玻璃态^[7]。(a—d)彩色表示不同的晶畴,白色为无序粒子;(e)结构涨落、(f)动力学Lindemann参数涨落、(g)压缩率、(h)残余比热的峰值都在面积分数0.70处,显示此处为多晶—玻璃态的边界

软硬胶体球组成的单晶压缩成多晶，再进一步压缩到玻璃态(图9)，首次研究了多晶和玻璃态之间的边界问题^[7]。低压(即体积分数 ϕ 小)时，两种小球直径相同所以形成单晶。增加压强，软球被压缩得比硬球小，造成缺陷形成多晶。在合适的参数下，晶畴平均直径可连续地减小到一两个粒子，当晶畴平均直径降到约15个粒子时，体系的结构量、力学量、动力学量和热力学量展现出峰值或拐点等特征，比如取向序涨落呈现尖锐的峰。这些丰富的特征在二维、三维、或不同作用势的粒子系统中都存在^[7]，显示多晶和玻璃态之间有一个清晰的边界，这是比较出乎意料的，也缺乏相关的理论。

6 凝胶—玻璃态过渡

凝胶是非流动性的胶态网络^[81]，比如由胶原蛋白在水中形成的果冻(水凝胶)、蒸干后的果冻(干凝胶)、用作干燥剂的硅胶(干凝胶)、充满空气的石墨烯网状结构(气凝胶)，它仅比空气密度高13%，是目前做出的最轻的固体，也是热导率最低的固体^[82]。凝胶与玻璃态都是动力学卡住的无序固体，只是凝胶有孔洞。两者之间的差异尤其是在分界处，还很不清楚(图1)。

形成凝胶的过程称为凝胶化(gelation)，也叫溶胶—凝胶转变(sol-gel transition)，即过饱和流体粒子在向平衡态(比如气液共存、气体—晶体共存等相)弛豫的过程中被卡住形成连通网络^[81, 83, 84]。比如低温低密度粒子靠近时会彼此吸引，难以通过热运动挣脱吸引而形成链接，链接数量持续增加，最终发生逾渗形成连通的网络^[9]。也可能初始流体密度较高，降低等效温度开启了吸引势，于是通过调幅分解(spinoal decomposition)形成连通网络^[83, 84]。

胶体小球形成凝胶往往需要数密度低的短程吸引粒子，数密度高时形成玻璃态，如何界定二者的边界还缺乏理论，只有少量实验观察，通过比较一些可观测量发现某些凝胶系统与玻璃态有以下不同：(1)结构弛豫时间在凝胶化转变处有跳

变。而玻璃化转变过程中，一般认为弛豫时间变化是连续的。如果依靠这种是否连续的判据，会发现某些系统可在体积分数高达59%处形成凝胶，具有比玻璃更不均匀的较不平衡的结构^[84]；(2)流变实验发现吸引玻璃与凝胶的屈服应力都呈现两步增长曲线，但被认为机制不同。另外，随着剪切频率的增加，凝胶的剪应变不变，而玻璃的剪应变变大^[85]；(3)二维胶体凝胶比玻璃态具有更多的低频振动模，被认为是由众多孔洞边缘粒子所造成的^[86]；(4)玻璃态和凝胶的第二维里系数随密度的变化率不同，反映了玻璃态中粒子阻塞由邻近粒子的牢笼造成，而凝胶态粒子的阻塞源于邻近粒子的吸引^[9]。这些凝胶与玻璃态的不同仅在各自的系统中观察到，其普遍性还不清楚。另外棒状、丝状胶体粒子容易形成凝胶^[8]，但研究主要关注材料特性观察和表征，而不是转变点界定或其机制研究。

7 讨论与展望

除了像原子、分子、高分子等系统中所研究的传统的过冷液体到玻璃态的转变外，胶体系统还容易形成其他无序固体(比如凝胶^[83])或半有序半无序结构(比如超细多晶^[7]、液晶相结构、旋转相^[59]、阻挫晶体^[87]等)，而这些态与玻璃态之间的分界点往往很模糊(图1)。我们可以按以下思路生成更多的半无序系统：一是向有序系统中混入一些缺陷或掺杂(比如多晶)，二是让系统在某些自由度上有序而其他自由度上无序，由此可组合出各种半无序系统。比如取向有序位置无序的向列型液晶及其相关固相(液晶弹性体)，液晶分子也可以由棒状胶体粒子代替；棒状胶体粒子位置有序取向无序的旋转相(rotator phase)或叫塑性晶体(plastic crystal)^[88]；有序晶格中胶体小球的软硬度无序^[60]； xy 平面内为有序三角晶格，而在 z 方向为无序的上、下两个伊辛态的单层阻挫胶体晶体^[87]等等。这些部分自由度上的无序系统还可以进一步和具有缺陷的半无序系统组合出更多的半无序系统，比如多晶状的液晶结构等。调节温

度、压力等参数可以使半无序系统在无序自由度上从自由运动的“液态”卡死成无序的“玻璃态”，它们与传统的过冷液体到玻璃态的转变有何异同还需更多的研究。比如，最近发现无缺陷的单层阻挫胶体晶体具有玻璃态特性，这有助于理解无缺陷无掺杂的分子阻挫晶体中发现的玻璃态行为^[87]。由大小相同、软硬度不同的胶体小球排成的晶体也发现具有一些玻璃态的性质^[60]。这些态到玻璃态的过渡为玻璃化转变、乃至更广义的非平衡态之间的转变提供了更多的视角。另外，玻璃态的研究方法与思想也将会加深对这些半无序系统的认识。

有些胶体粒子还可以有原子不具备的特性，比如通过粒子表面的化学反应或光场、电场等梯度从周围环境中获得能量来提供自身的定向运动^[89]，这种自驱动胶体粒子与仅有随机热运动的传统胶体粒子或原子很不同，它们可以自组织形成各种动态图案或相，为研究非平衡统计物理提供了一个平台。模拟发现，自驱动粒子体系中也存在玻璃化转变，并且玻璃化转变点随着驱动能量增加趋向于更高的密度^[90]。自驱动体系在生物系统中很常见，如细胞、细菌、病毒等都具有自驱动定向运动的能力。人们曾设想如果让癌细胞们互相阻塞卡住可抑制其扩散。在自驱动的细胞系统中观察到液体到玻璃态的转变为癌症的物理疗法提供了依据^[91]。

胶体作为研究玻璃态的模型系统已被广泛认可，二维或三维胶体玻璃内部的单粒子的运动可以直接观测，这提供了其他玻璃系统难以得到的微观信息。而且，用光镊、外场等方式可控制单个或多个胶体粒子在玻璃态或液体中的运动，这

为验证各种玻璃态理论提供了独特的平台，是原子系统所难以实现的。另外，胶体粒子远大于原子但每个粒子仍具有 $k_B T$ 量级的能量，所以胶体玻璃能量密度低且非常软，因此原子玻璃在超高压或强剪切等难以达到的极端力学条件下的行为可以在胶体中方便地研究。

另外，玻璃态的研究可以对其他领域提供思路，比如模拟上使玻璃向平衡态演化的simulating annealing算法在数值优化上有所应用^[92]，玻璃态研究中的复制理论replica method被应用于研究交通堵塞等问题^[93]。玻璃态与其他复杂系统的相似之处在于都具有复杂的“能量”地貌图。玻璃态的能量地貌图有许多极小值的山谷，热运动往往不足以激发其离开山谷的束缚，因此越过能垒向更低能态演化的弛豫过程很慢，无法达到全局最小值对应的晶体态。这种存在大量局部最优解且系统难以离开并实现整体最优的情形，是非常普遍的，也是数学上的一个难题。交通、人工智能、生态或社会系统的演化等都可以看作在高维地貌图上的演化，比如高温液态和低温玻璃态可分别对应交通无堵塞和有堵塞，朝阳产业初期的疯狂生长和成熟期的稳定与生长停滞等。玻璃态系统陷入局部最优而难以改变现状，跳出局部最优的困难在于需要很多微观参与者一起打破固有利益，联动地解锁原来卡住的状态。因此玻璃态的研究可能有助于加深对这些更复杂的系统的认识。

致谢 感谢王锡鹏和郑中玉在文章写作中提出的有益评论。

参考文献

[1] Berthier L, Biroli G. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, 83:587
[2] Royall C P, Williams S R. *Phys. Rep.*, 2015, 560:1
[3] Amann-Winkel K *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2016, 88:011002
[4] Parks G S, Huffman H M. *Science*, 1926, 8:363
[5] Anderson P W. *Science*, 1995, 267:1615
[6] American Association for the Advancement of Science. *Science*,

2005, 309:78. URL <https://doi.org/10.1126/science.309.5731.78b>
[7] Zhang H, Han Y. *Phys. Rev. X*, 2018, 8:041023
[8] Solomon M J, Spicer P T. *Soft Matter*, 2010, 6:1391
[9] Eberle A P, Castañeda-Priego R, Kim J M *et al.* *Langmuir*, 2012, 28:1866
[10] Debenedetti P G, Stillinger F H. *Nature*, 2001, 410:259

- [11] Liu A J, Nagel S R. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2010, 1: 347
- [12] Charbonneau P, Kurchan J, Parisi G *et al.* *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2017, 8: 265
- [13] Kauzmann W. *Chem. Rev.*, 1948, 43: 219
- [14] Royall C P, Turci F, Tatsumi S *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, 2018, 30: 363001
- [15] Gotze W. *Complex dynamics of glass-forming liquids: A mode-coupling theory (international series of monographs on physics) (2009)*
- [16] Lubchenko V, Wolynes P G. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2007, 58: 235
- [17] Parisi G, Zamponi F. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 789
- [18] Keys A S, Hedges L O, Garrahan J P *et al.* *Phys. Rev. X*, 2011, 1: 021013
- [19] Chandler D, Garrahan J P. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2010, 61: 191
- [20] Gupta P K, Mauro J C. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130: 094503
- [21] Stillinger F H. *Energy Landscapes, Inherent Structures, and Condensed-Matter Phenomena*. Princeton University Press, 2015
- [22] Ediger M D. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2000, 51: 99
- [23] Berthier L, Biroli G, Bouchaud J P *et al.* *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media*. vol. 150. OUP Oxford, 2011
- [24] Tanaka H, Kawasaki T, Shintani H *et al.* *Nat. Mater.*, 2010, 9: 324
- [25] Sollich P. *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. Berlin: Springer, 2006. pp 161-192
- [26] Stillinger F H, Debenedetti P G. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2013, 4: 263
- [27] Hunter G L, Weeks E R. *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75: 066501
- [28] Zanutto E D. *Am. J. Phys.*, 1998, 66: 392
- [29] Edgeworth R, Dalton B, Parnell T. *Eur. J. Phys.*, 1984, 5: 198
- [30] Pusey P N, van Megen W. *Nature*, 1986, 320: 340
- [31] van Blaaderen A, Wiltzius P. *Science*, 1995, 270: 1177
- [32] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C *et al.* *Science*, 2000, 287: 627
- [33] Li B, Zhou D, Han Y L. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1: 15011
- [34] Zhao K, Mason T G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2015, 112: 12063
- [35] Damasceno P F, Engel M, Glotzer S C. *Science*, 2012, 337: 453
- [36] Crocker J C, Grier D G. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 179: 298
- [37] Zhang Z *et al.* *Nature*, 2009, 459: 230
- [38] Yunker P J *et al.* *Rep. Prog. Phys.*, 2014, 77: 056601
- [39] Grier D G. *Nature*, 2003, 424: 810
- [40] Nagamanasa K H, Gokhale S, Sood A *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 403
- [41] Cavagna A. *Phys. Rep.*, 2009, 476: 51
- [42] Brambilla G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 085703
- [43] Angell C A. *Science*, 1995, 267: 1924
- [44] Mattsson J *et al.* *Nature*, 2009, 462: 83
- [45] Zheng Z *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3829
- [46] Kegel W K, van Blaaderen A. *Science*, 2000, 287: 290
- [47] Stevenson J D, Schmalian J, Wolynes P G. *Nat. Phys.*, 2006, 2: 268
- [48] Zhang Z, Yunker P J, Habdas P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 208303
- [49] Yang X, Liu R, Yang M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116: 238003
- [50] Garrahan J P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2011, 108: 4701
- [51] Xia C *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8409
- [52] Hirata A *et al.* *Nat. Mater.*, 2011, 10: 28
- [53] Leocmach M, Tanaka H. *Nat. Commun.*, 2012, 3: 974
- [54] Hallett J E, Turci F, Royall C P. *Nat. Commun.*, 2018, 9: 3272
- [55] Frank F C. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1952, 215: 43
- [56] Tomida T, Egami T. *Phys. Rev. B*, 1995, 52: 3290
- [57] Sheng H, Luo W, Alamgir F *et al.* *Nature*, 2006, 439: 419
- [58] Schoenholz S S, Cubuk E D, Sussman D M *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12: 469
- [59] Zheng Z, Wang F, Han Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 065702
- [60] Kaya D, Green N L, Maloney C E *et al.* *Science*, 2010, 329: 656
- [61] Ghosh A, Chikkadi V K, Schall P *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 248305
- [62] Manning M L, Liu A J. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 108302
- [63] Chen K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107: 108301
- [64] Xu N, Wyart M, Liu A J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 175502
- [65] Shintani H, Tanaka H. *Nat. Mater.*, 2008, 7: 870
- [66] Chen K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 025501
- [67] Tan P, Xu N, Schofield A B *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 095501
- [68] Strandburg K J. *Rev. Mod. Phys.*, 1988, 60: 161
- [69] Vivek S, Kelleher C P, Chaikin P M *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2017, 114: 1850
- [70] Tarjus G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2017, 114: 2440
- [71] Liu A J, Nagel S R. *Nature*, 1998, 396: 21
- [72] Xu N. *Front. Phys.*, 2011, 6: 109
- [73] Bi D, Zhang J, Chakraborty B *et al.* *Nature*, 2011, 480: 355
- [74] Jin Y, Urbani P, Zamponi F *et al.* *Sci. Adv.*, 2018, 4: eaat6387
- [75] Cao X, Zhang H, Han Y. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 362
- [76] Swallen S F *et al.* *Science*, 2007, 315: 353

- [77] Yu H B, Luo Y, Samwer K. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 5904
- [78] Lyubimov I, Ediger M D, de Pablo J J. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 144505. <https://doi.org/10.1063/1.4823769>
- [79] Chookajorn T, Murdoch H A, Schuh C A. *Science*, 2012, 337: 951
- [80] Hu J, Shi Y N, Sauvage X *et al.* *Science*, 2017, 355: 1292
- [81] Zaccarelli E. *J. Phys. Condens. Matter.*, 2007, 19: 323101
- [82] Sun H, Xu Z, Gao C. *Adv. Mater.*, 2013, 25: 2554
- [83] Lu P J *et al.* *Nature*, 2008, 453: 499
- [84] Royall C P, Williams S R, Tanaka H. *J. Chem. Phys.*, 2018, 148: 044501
- [85] Koumakis N, Petekidis G. *Soft Matter*, 2011, 7: 2456
- [86] Lohr M A *et al.* *Phys. Rev. E*, 2014, 90: 062305
- [87] Zhou D, Wang F, Li B *et al.* *Phys. Rev. X*, 2017, 7: 021030
- [88] Liu B *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3092
- [89] Bechinger C *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2016, 88: 045006
- [90] Ni R, Stuart M A C, Dijkstra M *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4: 2704
- [91] Bi D, Yang X, Marchetti M C *et al.* *Phys. Rev. X*, 2016, 6: 021011
- [92] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P. *Science*, 1983, 220: 671
- [93] Lomax T *et al.* QUANTIFYING CONGESTION. VOLUME 2: USER'S GUIDE. Project 7-13 FY'92 (1997)

读者和编者

订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕》
——<物理>四十年集萃

为答谢广大读者长期以来关爱和支持，《物理》编辑

户名：中国科学院物理研究所
帐号：112 501 010 400 056 99
(请注明《物理》编辑部)
咨询电话：010-82649470；82649277
Email: physics@iphy.ac.cn

部特推出优惠订阅活动：向编辑部连续订阅2年《物理》杂志，将获赠《岁月留痕——<物理>四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的40篇文章，476页精美印刷，定价68元，值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

(1) 邮局汇款

收款人地址：北京市中关村南三街8号中科院物理所，100190

收款人姓名：《物理》编辑部

(2) 银行汇款

开户行：农行北京科院南路支行

