

玻璃转变研究进展*

闻平[†] 潘明祥 汪卫华

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 玻璃转变是凝聚态物理基础理论中的一个重要问题和难题,是涉及动力学和热力学的众多前沿问题。玻璃转变的理论一直在不断的发展和更新。从20世纪50年代出现的自由体积理论到现在还在不断完善的模式耦合理论及其他众多理论,都只能解决玻璃转变中的某些问题。一个完整的玻璃转变理论仍需要人们作艰苦的努力。为了澄清混淆不清的玻璃转变概念,文章就玻璃转变的概念、研究内容和有关理论的发展进行简述。在分析了几个占主导地位的玻璃转变理论后,阐述了玻璃转变中需要进一步深入研究的问题。

关键词 玻璃 玻璃转变 玻璃转变理论

Progress in the theoretical investigations of glass transitions

WEN Ping[†] PAN Ming-Xiang WANG Wei-Hua

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The glass transition from an undercooled melt to a solid is an important basic question unsolved as yet in condensed matter physics, and involves several developing aspects in thermodynamics and kinetics. Theories of the glass transition are still being developed and updated. Even though several theories including the free volume theory that appeared in the 1950s and the current model-coupling theory have explained some aspects of the glass transition, a complete successful theory of the glass transition is still lacking. In order to clarify the confusion surrounding glass transitions, a brief outline is first given of the definition, concept and development of the relevant theories. Based on the analysis of several dominant theories, the main points in the glass transition are brought out.

Key words glass, glass transition, theory of the glass transition

水蒸气、水和冰是可以简单区分和归类的,但如果是玻璃态的水,情况就大不相同了。现在我们并不知道玻璃态的本质是什么,然而宇宙中存在的水可能绝大多数是玻璃态的。即使在我们生存的地球上,玻璃态物质也是占主导地位的。一般地讲,玻璃是一类典型的非晶态材料,是液体在没有结晶的前提下冷却而得到一类固体。几乎所有类型(共价键、离子键、氢键和金属键)的材料在一定条件下都可以形成玻璃。最熟知的玻璃有硅酸盐玻璃、氧化物玻璃和有机物玻璃。单质也可以形成玻璃,如光电材料中非晶Si和Ge等。金属合金不但可以形成玻璃,而且有些合金具有很好的玻璃形成能力,如 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金。它可以在冷却速率为1 K/s的情况

下形成金属玻璃^[1]。从结构上看,玻璃的结构单元是近程有序的,没有长程有序性,这与液体结构相似。在力学性能上,玻璃具有很高的刚度,与通常的晶态固体材料类似。

液体变为玻璃的过程称为玻璃化转变。该过程涉及热力学上的两个非平衡态——过冷液体和玻璃。从统计力学来看,过冷液体与玻璃的差异是明显的。在实验时间尺度上,过冷液体是各态历经的,是准平衡态,而玻璃是非各态历经的,是非平衡状态。

* 国家自然科学基金(批准号 50031010, 10174088 和 59925101)资助项目

2003-08-25 收到初稿 2003-12-26 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: pwen@aphy.iphys.ac.cn

玻璃转变概念有两种不同的描述. 一种描述认为, 玻璃转变指的是过冷液体在冷却过程中失去准平衡的过程, 对应热分析实验中热容明显变化的温度区域. 而大多数研究表明, 过冷液体失衡过程只是玻璃形成过程的一个部分, 是过冷液体弛豫时间同实验时间相同时液体弛豫的实验表现; 另一种描述认为, 玻璃转变实质上等同于过冷液体的弛豫. 为避免混淆, 本文中特别注明的玻璃转变都是指的后一种, 而对于前一种玻璃转变称为热玻璃转变.

玻璃转变一直是实验和理论关注的对象. 研究越深入, 玻璃转变的研究中呈现的问题越多. 现在回答什么是玻璃以及玻璃如何形成仍有很多困难. 诺贝尔物理学奖获得者 Anderson^[2]称玻璃转变是凝聚态物理中的最深、最有趣的基础理论难题.

1 玻璃转变的实验特征

玻璃转变过程伴随着热力学行为的变化. 图 1 描述了一定压力下液体体积和焓随温度变化的示意图. 在结晶过程被抑制的条件下, 熔点 (T_m) 以下液体体积和焓随温度的降低而降低. 在高于 0 K 的温区, 过冷液体的体积和焓发生转折. 这是过冷液体失去准平衡态的过程(简称失衡). 这种失衡就是实验中可以观察的热玻璃转变. 经过热玻璃转变液体变成玻璃. 玻璃的热力学性能随温度的变化与其晶态行为是非常接近的. 热玻璃转变具有以下特征 (1) 热玻璃转变处的一级热力学变量, 如体积 V , 焓 H , 或熵 S 是温度(和压力)的连续函数, 但二级热力学变量(热膨胀系数 α , 比热 C_p 和压缩系数 κ) 是不连续的. 但是热玻璃转变不是二级相变, 因为至今没有发现热玻璃转变对应有顺序参量的变化. (2) 玻璃化转变对应一个温度范围. 玻璃转变温度一般被确定为一个温度点 T_g , 然而有多种确定 T_g 的方法. 例如, 如图 1 定义 T_g 为液相和玻璃相线的交叉处温度点. T_g 依赖于冷却速率, 随着冷却速率的降低而减小. (3) 由于液体的熵大于其晶体的熵, 从图 1 中可以发现, 随着冷却速率的降低, 理论上存在一个非 0 K 的温度, 该温度处液体的熵将等于其晶体的熵. 理论上称此温度为 Kauzmann 温度 T_K ^[3]. 等熵温度点的存在表明液体是不能被无限深过冷到 0K. 在温度 T_K 时, 液体一定要发生玻璃化转变, 否则将出现熵危机(负熵违背热力学第三定律). 对应 T_K 的玻璃化转变, 通常称为热力学理想玻璃化转变. 因为需要极其缓慢的冷却速率, 理想玻璃化转变是实验无法

观测的. 但是理论中 T_K 的存在表明玻璃化转变具有热力学相变特征.

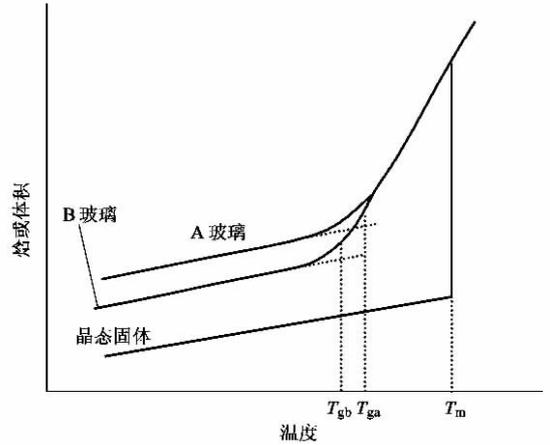


图 1 玻璃形成液体的焓或体积随温度变化关系图

(T_{ga} 和 T_{gb} 分别是快冷速和慢冷速形成玻璃的玻璃化转变温度, T_m 为熔点)

玻璃转变显著的特征是过冷液体动力学性能随温度的变化. 粘度 η 是液体动力学的一个重要性能. 随着温度降低, η 急剧增加. 通常定义 η 为 $10^{13.5}$ 泊(泊为粘度单位, 通常用 P 表示, $1P = 10^{-1} Pa \cdot s$) 时液体转变成玻璃, 相应的温度称为玻璃化转变温度 T_g . 一般通过 η 测得的 T_g 与热分析测得的 T_g 非常接近. 应该注意的是 η 在 T_g 处没有突变. 因此, 令人吃惊的是, 从 T_m 到 T_g 过冷液体的 η 增加了大约 13 个数量级, 而过冷液体的结构却没有明显变化. 这种巨大的动力学性能变化的本质是玻璃化转变研究的中心内容之一. 复杂的液体使得液体的粘度与温度关系非常复杂. 例如, SiO_2 液体的粘度与温度关系很好地符合简单指数关系, 即 Arrhenius 关系 ($\eta = \eta_0 \exp(E/kT)$). 而甲苯液体的粘度与温度关系却明显偏离 Arrhenius 关系, 满足经验 VFT 公式: $\eta = C \exp(B/(T - T_0))$, 其中 T_0 为 Vogel 温度, 通常认为是动力学的理想玻璃化转变温度. 此温度处的过冷液体被认为是不可压缩的. 根据粘度与温度关系, Angell 对极其复杂的液体进行了简单而有效的分类^[4], 将液体划分为强 (strong) 液体或弱 (fragile) 液体. η (或弛豫时间) 随温度变化符合 Arrhenius 关系的液体称为强液体, 满足 VFT 公式的液体为弱液体. 液体的强弱性是玻璃化转变的本质有关的, 但其微观机制仍不清楚. 值得注意的是, 液体的强弱性与液体形成玻璃的难易无关. η 随温度的降低而增加意味着液体的弛豫时间是随温度降低而增加的. VFT 公式与动力学时间响应公式——

Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)公式 $[F(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]] (\beta < 1)$ 是等同的. 有人认为, 这种弛豫特征是由于过冷液体在微观结构上的不均匀造成的. 但是液体中不均匀性如何影响宏观弛豫仍存在明显的争论. 20 世纪 70 年代还发现在 T_g 以上过冷液体的弛豫在某个温度处发生分裂, 由单一的弛豫转变成两种弛豫^[5]. 这进一步表明液体的弛豫是复杂的.

因此, 玻璃化转变既伴随着十分明显的动力学特征变化, 又伴随着热力学特征变化, 而且在多数玻璃形成液体中发现 T_k 近似于 T_0 . 这些都意味着玻璃化转变的本质既与动力学有关, 又与热力学有关. 下面结合几个较有影响的理论模型对玻璃化转变问题的研究和发展作进一步介绍.

2 玻璃化转变的理论模型

2.1 自由体积理论

自由体积理论是最简单和最直观的理论. 它是在 20 世纪 50 年代建立起来的, 主要工作是由 Turnbull 和 Cohen 完成的^[6]. 理论上采用一个参量——自由体积描述玻璃化转变过程中物性的变化, 能够很好地解释玻璃化转变附近的粘度和热熔随温度的变化关系. 该理论认为, 液体的物性变化是与体系的密度变化直接有关. 液态体系中体积可以简单地分为两类: 一为基本单元(如原子)所占有的体积, 二为基本单元可以自由运动的体积. 后者称为自由体积, 只占系统很小的一部分体积, 而且是为系统基本单元所共有的. 自由体积的大小是温度和压力的函数, 随着压力的增加和温度的降低而减小. 液体中的自由体积是可以连续移动和自由分布的. 自由体积的运动并且不影响系统的能量. 当液体冷却时, 基本单元的体积和自由体积将收缩. 当自由体积小到一个临界值时, 体系中的基本单元将不再能够自由移动, 此时玻璃即将形成. 与液体不同, 玻璃中存在着过剩而且不能自由运动的自由体积. 玻璃中的过剩自由体积是不依赖于温度的常量, 而决定于玻璃形成的条件. 一定压力下玻璃形成的冷却速度越高, 其自由体积越多.

根据自由体积理论^[7], 液体的粘度随温度的变化符合 Doolittle 方程: $\varphi = A \exp[-b v_m / v_f]$, 其中流度 φ 为粘度 η 的倒数, v_m 为液体系统中基本单元的平均体积, v_f 是系统的原子平均自由体积, v_f 是温度和压力的函数, 一定压力下 v_f 可以表示为: $v_f = (T$

$- T_0) / B$. Doolittle 方程能够与实验结果相吻合. 根据粘度随温度变化的关系可以获得自由体积随温度的变化关系. 由此, A van den Beukel 和 Sietsma J 根据 Spaepen F 的双空位消失模型, 成功地解释了热分析测量中的玻璃转变和玻璃弛豫现象. 而且 Cohen 和 Grest 采用渗流模型通过模拟验证了自由体积理论^[6].

自由体积理论的理论基础是热力学. Cohen 和 Grest 的计算机模拟表明, 玻璃化转变是系统自由体积达到一定临界值时出现的一个现象. 在玻璃化转变温度以下, 应该存在一个非 0 K 温度点. 在理想条件下, 该温度处液体将通过一级相变而转变成玻璃. 此温度的存在支持理想玻璃转变存在这一设想. 具有相变特征的热玻璃转变是理想玻璃化转变在实验中的表现. 尽管自由体积理论在一定程度上能够解释 T_g 点附近的实验结果, 但也存在一些大的问题. 其惟一参量——自由体积很难直接测量, 而且对于弛豫和热玻璃转变的描述不够精确. 有许多研究表明, 单一参量的玻璃化转变和玻璃特征的描述是不完整的, 应该选用多参量模型. 最大的问题是不能解释过冷液体的不均匀性、过冷液体弛豫分裂和其微观机理.

2.2 热力学统计模型

玻璃化转变的热力学统计模型是 Gibbs 和 Di Marzio 在 20 世纪 60 年代末为解释聚合物玻璃化转变而提出的^[8]. 他们认为, 液体的物性与温度关系是由系统的组态熵决定的. T_0 是一个相变温度点, 是 T_g 的极限温度. 在 T_0 处, 液体过剩组态熵是零. 根据热力学统计模型, Adam 和 Gibbs 提出了将过冷液体弛豫的热力学和动力学特征结合在一起的重要公式: $t = A \exp(B / T S_c)$ ^[9], 其中 t 为弛豫时间(也可以是粘度), S_c 为组态熵. 由此可知, 趋近 T_g 时过冷液体粘度增加, 这是因为过冷液体组态熵的降低, 热玻璃转变是液态熵冻结过程. Adam 和 Gibbs 在此基础上还提出了一个重要概念——协同重排区域(CRR). CRR 指的是过冷液体中不均匀的不同结构区域. 这些区域内部结构单元运动具有一致性, 不同 CRR 之间运动需要协调. 由 CRR 概念可以说明 T_g 附近过冷液体的非简单指数弛豫的原因. 热力学统计模型的缺点在于它不能够提供有关 CRR 大小的信息.

研究表明, 如果过冷液体比热与其晶态比热之差是温度的反比例函数, 那么由 Adam 和 Gibbs 公式可以直接推导出 VFT 公式. 此时, 过冷液体的 T_0 将

非常接近于 T_K . 然而, T_0 非常接近于 T_K 只是存在于弱液体中, 而对于强液体却不成立. 通常过冷液体的 T_0 要明显小于 T_K . 因此, 有关研究认为, Adam 和 Gibbs 公式中的 S_c 在描述强过冷液体的粘度时是需要进行修正的, 因为强过冷液体中存在很强的化学短程作用. 这些强的化学短程作用将影响强过冷液体相对于其晶态的过剩熵 S_{ex} , 也就是强过冷液体的 S_{ex} 不再近似于 S_c , 而 fragile 过冷液体 S_{ex} 则近似于 S_c [10]. 热力学统计模型同自由体积模型一样不能有效地解释液体弛豫分裂现象.

2.3 能量势垒理论 (energy landscape theory)

如果冷却速率足够慢, 在某个非 0 K 温度下液体是否能通过相变转变玻璃是一个有争论的问题. 它与过冷液体和玻璃的组态熵(或过剩熵) S_c 有紧密的关联. Simon 最先通过热分析计算了一些玻璃形成液体和其玻璃的 S_c [11]. 他发现玻璃中存在一定的过剩 S_c (大约为 $5eV$), 并且能够保持到 0 K. Simon 指出, 因为玻璃是非热力学平衡态, 0 K 时玻璃的熵不为 0 并不违反热力学第三定律. 过剩 S_c 是由于玻璃形成后系统的组态重排所需要的弛豫时间大于实验时间, 从而保留在玻璃中. 它意味着不存在有着唯一结构的理想玻璃, 玻璃的结构和性能决定于 T_g 处过冷液体的失衡状态.

Anderson [12] 和 Goldstein [13] 在 20 世纪 70 年代利用能量势垒对玻璃中的过剩熵进行了解释. 能量势垒指的是一个多元系统中能量组元的关系. 在多组元的复杂体系中, 能量分布(或组态熵) $V(\sum x_i)$ 是多组元的函数. $V(\sum x_i)$ 的分布图有如地貌图形(见图 2), 在一定温度和压力下存在众多的极点. 这些极点像被不同山脉(势垒)分割的山谷. 能量势垒理论认为, 不同条件形成的玻璃对应一定的山谷. 现在借助于计算机强大的计算能力, 能量势垒思想在处理玻璃化转变问题上显示出强大的生命力.

根据能量势垒理论, 一定压力下作为温度函数的能量势垒谱对应于系统动力学行为 [14]. 温度改变使得体系的密度发生变化, 从而改变能量势垒. 能量势垒的变化直接对应于系统动力学性能的变化信息. 图 3 是一个混合的液体平均能量随温度变化的关系图. 高温下体系的平均能量完全是温度的函数, 能够达到一个相对的平衡值, 图中显示为一个平台. 温度降低到一定值 T_x 时(见图 3), 体系将不能遍历所有能谷而只能存在若干个能谷时(非各态历经), 系统结构弛豫特征将由简单的 Arrhenius 弛豫转变为超 Arrhenius 弛豫. 随着温度降低, 系统将受越来越

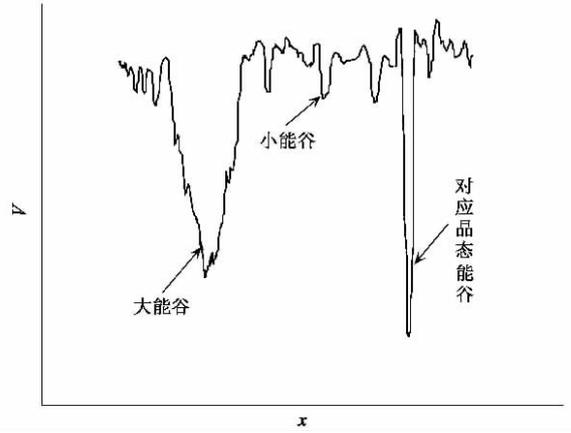


图 2 能量势垒示意图

越明显的动力学效应(降温或升温)影响. 系统可能的能量极值将受到限制而变少. 也就是随着温度降低, 系统的可能能谷变得越来越少, 而且越来越深越窄. 在足够低的温度下, 系统将存在于一个能谷中. 随着冷却速率的降低, 系统存在的能谷越低, 表明体系的能量越低. 这与热玻璃转变现象一致. 另一个重要的结果是: 计算表明存在一个温度, 在此温度以下, 能谷间的势垒高度迅速增加. 这个温度对应于液体弛豫分裂温度点. 需要强调的是, 体系的改变只引发体系能量势垒谱变化, 而不是体系能量势垒自身的变化.

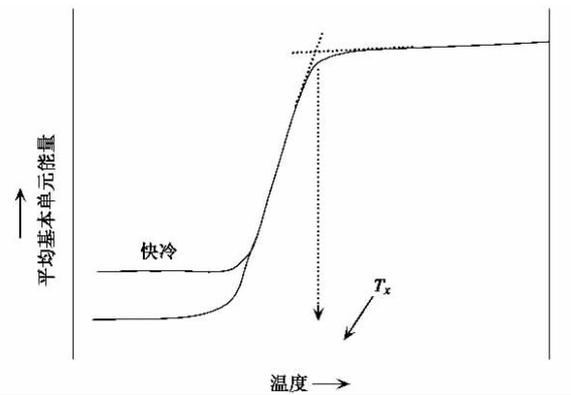


图 3 混合体系中平均基本单元能量随温度变化图

能量势垒理论可以提供有关原子的扩散和原子振动分裂的信息. 原子的扩散不仅仅与能谷有关, 更重要的是与能谷间的势垒有关. 能谷与能谷间的势垒存在一个可以标度的关系. 这种关系不是一个数学必然性, 而是由于真实体系中结构单元的相互作用的结果. 目前, 能谷与能谷间的势垒间的关系仍是不清楚的. 但这种关系将能够解释玻璃化转变研究领域中的一个长期争论的问题: 为何玻璃形成液体

的动力学特征与热力学特征存在明显的联系? 能量势垒理论认为, 过冷液体中弛豫行为的分裂(α/β 弛豫间的分裂)是与能量势垒有关。 α 弛豫对应于相连大能谷之间的组态重组, 而 β 弛豫对应的是邻近能谷之间的基本弛豫。遗憾的是, 这种解释却不可能直接用计算机模拟。

根据能量势垒理论, 强液体和弱液体间的本质区别是非常清晰的。能量势垒理论计算机模拟表明, 强液体的能量势垒存在一个大的能谷, 而弱液体的能量势垒是由多个不同的大能谷组成。这意味着弱液体的微观结构是不均匀的, 而强液体却不是。这与近来的实验结果和计算机模拟相吻合。

2.4 模态耦合理论 (mode coupling theory)

20世纪70年代, 随着自由体理论、热力学统计理论和能量势垒理论的建立, 玻璃化转变问题的一个完整的理论框架好像已经建立起来。看起来, 接下来的工作只有更加细致性的修补和验证了。然而情况远非如此。最先反映出理论远未完整的是过冷液体弛豫分裂的发现。随着温度的降低, 过冷液体弛豫由单一的 α 弛豫在温度 T_g 处分裂成 α 弛豫和 β 弛豫。 α 弛豫称为慢弛豫, 表现为非 Arrhenius 弛豫行为并且消失于 T_g 点, 而 β 弛豫是 Arrhenius 弛豫行为, 玻璃中也存在。温度 T_g 附近通常称为交叉区。弛豫分裂是在聚合物液体中首先发现的。现已发现过冷液体的弛豫分裂是弱液体的一个特征。传统的玻璃转变理论对其现象无法解释。

20世纪80年代出现的模态耦合理论能够准确地描述 T_g 点以上高温液体的弛豫, 并且能够预言 T_g 点的存在。作为简单液体的密度-扰动动力学理论, 模态耦合理论最先是用来处理笼效应^[4]。笼效应是液体区别于粘稠气体的根本特征, 在液体中, 每个原子的运动都将受其周围的原子约束。笼效应是指: 温度降低促使密度增加, 每个基本单元(例如原子)逐渐受限由其周围基本原子单元组成的瞬时笼内。笼是一个自治结构, 笼上的基本单元又被其周围基本单元组成的笼包裹着。笼及笼中的基本单元运动状态是这样的: 在短的时间内, 笼中的基本单元作振动; 在长时间内, 笼中的基本单元随着笼子的形状改变而会逃出笼子。而系统中的笼子则作集体的畸变及协同运动, 并形成新的笼子。模态耦合理论起源于全同子系统在一个相空间中的动力学相点分布。从非平衡统计物理上来说, 模态耦合实际上就是将描述非平衡扩散运动的朗之万方程中的记忆函数用能够同时表达笼及笼中基本单元运动的动力学变量

(密度自关联函数)来表示。

理想模态耦合理论可以详尽地预言 T_g 温度以上过冷液体的弛豫。理论中的中间散射函数 F 与实验观测的密度扰动衰减过程完全一致^[15]。根据理想模态耦合理论, F 的衰变符合下列过程: (1)先根据 $F = f + At^{-a}$ 趋近一个平台; (2)接着根据 $F = f - Bt^{-b}$ 偏离平台; (3)最后长时间的弛豫符合 KWW 方程。 A 、 B 、 a 和 b 是常数。因此, 理想模态耦合理论被认为是描述玻璃化转变最有用的理论。但是, 理想模态耦合理论预言液体的结构在 T_g 处将不再发生变化。这种纯的动力学转变与实验结果不符。因为 T_g 点高于 T_g , T_g 点以下液体仍是各态历经状态。

现在人们对模态耦合理论进行了修正, 例如加入“跳跃”或激活运动来补充弛豫机制。进一步改进使得模态耦合理论能够表述 T_g 以下液体各态历经的事实, 避免了 T_g 温度点处奇异的出现。避免 T_g 温度点奇异的另一种方法^[16]是: 假设过冷液体可以转变为一种合适的短程结构。这种结构的过冷液体是各态历经的。该结构有别于晶态结构。因此, 在经过 T_g 温度点时液体的微观结构将发生变化, 但是各态历经没有被破坏。这种结构与计算机模拟发现简单的 Lennard-Jones 深过冷液体的短程结构是二十面体结构相一致。该结构尽管不存在空间平移性, 但在能量上是适宜的。由此, 为避免 T_g 温度点奇异在 T_g 温度点以下就会出现两个长度标度。两者都大于液体基本单元的尺度。一个是临界相关尺寸, 它决定无阻挠下的密度起伏; 另一个是具有各态历经的短程结构尺寸。尽管改进后的理论与实验结果有着很好的一致性, 但是因为必须引入多个参量使得问题的解决变得复杂化。目前这种改进仍存在许多争论。最根本的原因是 MCT 方法在理论上不能处理大于系统中笼尺寸的特征长度, 而 T_g 点附近液体中相关尺寸大于系统中笼尺寸^[4]。

2.5 固体模型理论

前面的有关玻璃转变理论都是与液体弛豫有关, 用于解释由液体转变成玻璃的本质问题。实验表明, 尽管依赖于测量条件获得的 T_g 具有不确定性, 但是从玻璃化转变所对应的弛豫时间来看, 玻璃化转变对应的温区非常狭窄。因此, T_g 可以近似认为是玻璃的固有特征之一。升温 and 冷却过程中在 T_g 处出现的许多现象表明, 实验玻璃化转变与原子振动有关。20世纪60年代出现的固体模型理论认为, 实验玻璃转变与原子的振动特征有关, T_g 与玻璃的德拜温度(Θ_D)存在明显的关联。

Angell^[17]指出,玻璃转变对应于最近邻键的断裂过程.德拜温度处原子的振动能是最近邻键的断裂所需的临界能量,所以网状结构玻璃的 T_g 约等于 Θ_D .后来,Angell^[18]等人在蛋白质玻璃转变研究中发现, T_g 处原子振动均方差发生突变.同样的现象在简单的液体中和链状结构的聚合物液体中也存在.这种关系看起来在所有体系中都普遍存在. Buchenau 和 Zorn 将玻璃转变与原子位移的均方差进行了联系.类似于 Cohen-Turnbull 的临界自由体积模型,他们发展了临界位移的模型.临界位移的模型指的是当系统原子振动均方差达到一定值时,玻璃化转变就会发生.临界位移的模型能够与经典的固体熔化理论——Lindemann 熔化准则联系起来.

网状结构玻璃中 T_g 与 Θ_D 关系是很容易由固体模型理论来解释的.事实上, T_g 并不是简单地等价于德拜温度,因为玻璃的微观结构是复杂的,而且在其结构单元内和结构单元之间存在着复杂的结合方式.例如,在 As_2S_3 和 As_2Se_3 中,他们有着相同的结构和相近的 T_g 温度.而 As_2S_3 的 Θ_D 为 450 ± 50 K, As_2Se_3 的 Θ_D 为 350 ± 50 K.这样对于 As_2Se_3 , Θ_D 是低于 T_g 的.近来在大块金属玻璃体系中,发现 T_g 近似为两倍 Θ_D .研究发现,对于大块金属玻璃, T_g 可以理解为弱局域化具有金属键固体的 Lindemann 熔化^[19].因此 T_g 与 Θ_D 的关系是复杂的.虽然大多数实验表明, T_g 与 Θ_D 存在对应关系,但这种关系仍不明确.尽管如此,固体模型理论依然有着明显的生命力.它便于理解玻璃结构复杂性和玻璃的固态特征.

3 玻璃化转变中需要进一步深入研究的主要问题

解释和研究玻璃转变的观点很多,几乎都有其合理性,能够解释玻璃转变中的一些现象.但至今还没有一个令人信服的理论框架,能够解决玻璃转变中的众多问题.下面列举出有关玻璃化转变中值得研究的几个主要问题.

(1)为何在结构玻璃形成物中存在悬而未决的焓危机而在其他玻璃转变类型的材料中(如自旋玻璃)中却没有?

(2)为什么弱液体在 T_c 点存在 α/β 弛豫分裂?并且为何 T_c 对应于模态耦合理论中的奇异点?

(3)玻璃形成液体玻色峰的本质是什么?

(4)为什么在弛豫时间为非 Arrhenius 形式的温度处,弛豫函数是非指数形式?

(5)微观不均匀动力学和非指数弛豫的关系是什么?

(6)为何弱液体的弛豫远远偏离线性规律?

总之,玻璃转变中仍存在众多问题.玻璃转变问题的难点和重点是通过冷液体弛豫的研究.尽管现有理论仍不能完善地解释玻璃转变问题,但具有无限的求知欲的人类必将能够解决玻璃转变问题.从玻璃转变理论的发展来看,认识过冷液体弛豫需要有效地将动力学与热力学结合起来.玻璃转变问题的解决一方面将推动基础物理理论发展,同时也必将为制备出满足人们日益增长的物质需求所需优质玻璃材料提供坚实的理论基础. Anderson 曾预言玻璃转变问题是 21 世纪的问题,21 世纪中玻璃转变问题终将解决.此预言中的前面部分已经是一个事实,预言中后半部分的实现仍需要艰苦的努力.

参 考 文 献

- [1] Johnson W L. MRS Bull. ,1999 ,24 :42
- [2] Anderson P W. Science ,1995 ,267 :1615
- [3] Kauzmann W. Chem. Rev. ,1948 ,43 :139
- [4] Angell C A. J. Non - Cryst. Solid ,1991 ,131—133 :13
- [5] Donth E. The glass transition :Relaxation dynamics in liquid and disordered material. Berlin Springer - Verlag ,2001
- [6] Turnbull D. Contempor. Phys. ,1969 ,10 :473 ;Cohen M H , Grest G S. Phys. Rev. B ,1979 ,20 :1077
- [7] Cohen M H. Turnbull S. J. Chem. Phys. ,1959 ,31 :1164
- [8] Gibbs J H , Di Marzio E A. J. Chem. Phys. ,1958 ,28 :373
- [9] Adam G , Gibbs J H. J. Chem. Phys. ,1965 ,43 :139
- [10] Tanaka H. Phys. Rev. Lett. ,2003 ,90 :055701
- [11] Simon F,Ergebn. Exakt. Naturwiss. ,1930 ,9 :222
- [12] Anderson P W. III - Condensed Matter (Balain R , Maynard R , Toulouse G eds.) ,Lectures on Amorphous systems(Course 3) , Amsterdam :North - Holland Publishing Company ,1979. 161
- [13] Goldstein M. J. Chem. Phys. ,1969 ,51 :3728
- [14] Debenedetti P G , Stillinger F H. Nature ,2001 ,410 :259
- [15] Goetze W. J. Phys. Cond. Matt. ,1999 ,11 :A1
- [16] Kivelson D , Tarjus G. J. Chem. Phys. ,1998 ,109 :5481
- [17] Angell C A. J. Am. Ceram. Soc. ,1968 ,51 :117
- [18] Angell C A. Science ,1995 ,267 :1924
- [19] 闻平. 中国科学院物理研究所 2003 年博士论文.[Wen P. Ph. D Thesis , Institute of Physics , Chinese Academy of Science ,2003 (in Chinese)]