

# 多体相互作用体系中的弛豫与扩散： 一个尚未解决的问题<sup>1)</sup>

倪嘉陵<sup>†</sup>

(*Dipartimento di Fisica, Università di Pisa, Largo Bruno Pontecorvo 3, I-56127, Pisa, Italy*)

(*燕山大学材料科学与工程学院 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室 秦皇岛 066004*)

(*中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室 合肥 230031*)

**摘要** 文章目的在于引起国内研究团体对一系列复杂相互作用体系中的弛豫和扩散的普适性进行关注. 研究发现, 无论是不同的化学结构(如无机物、有机物、聚合物、生物分子、胶体、金属和离子导电材料), 还是不同的物理状态(如晶态、玻璃态、液体、熔体、混合体系和含水系统), 以及不同的尺度(如从块体至纳米), 这种普适性无处不在 [K. L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, New York: Springer, 2011]. 该现象起源于多体系统的不可逆过程, 取决于一些基本物理定律, 与非简谐势引发的经典混沌有关. 重新认识这种普适性不仅对众多不同领域的发展有利, 而且能进一步弄清楚多体系统中的弛豫与扩散问题——一个重要而又未解决的物理问题. 作者提出的耦合模型尽管不是一个严格而完整的答案, 但却能够预测多体系统的弛豫和扩散特征, 而且与实验结果吻合. 基于该模型, 绝大多数多体系统中的弛豫与扩散行为是相似的. 该模型有望为这一难题的彻底解决奠定基石.

**关键词** 弛豫, 扩散, 关联体系, 多体不可逆过程, 普适性, 软物质, 玻璃转变, 经典混沌

## Universal relaxation and diffusion in many-body interacting systems: an outstanding unsolved problem

K. L. Ngai<sup>†</sup>

(*Dipartimento di Fisica, Università di Pisa, Largo Bruno Pontecorvo 3, I-56127, Pisa, Italy*)

(*State Key Lab of Metastable Materials Science and Technology, College of Materials Science and Engineering,*

*Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

(*Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

**Abstract** The purpose of this article is to bring the attention of research communities in China to the universal properties of relaxation and diffusion in a variety of complex systems with interactions. This remarkable universality has been brought out from experimental findings in inorganic, organic, polymeric, bio-molecular, colloidal, metallic, and ionically conducting systems with diverse chemical structures, and in various physical states including crystalline, glassy, liquid, molten, mixed, and hydrated, and with dimensions ranging from bulk to nano-meter size [K. L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, New York: Springer, 2011]. The universal properties originate from the many-body nature of the irreversible processes, which are governed by some fundamental physics related to classical chaos originating from the anharmonic interaction potential. Recognition of the universality not only benefits research in many different fields, but also makes clear that many-body relaxation and diffusion in complex interacting systems is an important and unsolved problem in physics. Although it is neither a rigorous nor complete solution, the author's Coupling Model has given successful predictions about the universal

1) 该文由本刊编辑部邀请倪嘉陵先生撰写, 由于原文是英文, 特请中国科学院物理研究所闻平全文翻译. ——编者注  
2012-04-19 收到

<sup>†</sup> Email: ngai@df.unipi.it

properties of relaxation and diffusion, many of which are anomalous, in various different systems. It can be used as a stepping stone in the construction of a rigorous and fundamental theory to solve the problem, once and for all.

**Keywords** relaxation, diffusion, interacting systems, many-body irreversible processes, universal properties, soft matter, glass transition, classical chaos

## 1 引言

在自然界中,不同系统以及材料(包括天然和人工的)中的弛豫和扩散现象是无处不在的.这种不可逆的物理及化学过程是使系统微扰和耗散得以进行的必要条件,是维持平衡和进一步演化的前提.研究这一过程非常重要,因为它决定了凝聚态物质的基本特征和应用,包括了众多材料和体系,涉及了不同化学类型(无机、有机、聚合物、生物分子、胶体和金属),不同物理状态(晶态、玻璃态、液体、熔融、溶液和陶瓷)和不同尺度(从块体至纳米).弛豫或扩散的载体可能是原子、离子、分子、聚合物链、合成颗粒等.弛豫或扩散与时间关联,可描述为带有特征时间的关联或弛豫方程.它通常是热激发的,并受压力和浓度影响.在一个宽的时间/频率范围内,会发现存在多个相关过程.前一过程是下个过程的先导,机理上两者应该存在关联,是需要一同考虑的.然而,复杂相互作用体系的非常重要的弛豫和扩散却常常被忽视,致使该问题一直未能彻底解决.这个重要问题将通过下面段落中的实验结果得以进一步澄清.

扩散现象的最早研究可能要追溯到 1827 年英国生物学家罗伯特·布朗对显微镜下水中悬浮花粉的报道,花粉以“之”字路线运动<sup>[1]</sup>.布朗运动是一个非关联系统,因为颗粒之间相距很远.因而,布朗扩散是一个单体问题,其关联函数是最为简单的时间指数方程,  $\phi(t) = \exp(-t/\tau)$ . 即便如此,这一运动也已超越牛顿力学,而受到爱因斯坦的关注,并于 1905 年得以求解<sup>[2]</sup>. 有意义的是,同年爱因斯坦发表了他的狭义相对论和对光电效应的解释,后者使他获得了诺贝尔奖.事实上,多体相互作用系统的扩散最先是由德国的 R. Kohlrausch 在 1854 年发现的<sup>[3]</sup>. Kohlrausch 与哥廷根的高斯和韦伯身处同一时代,在研究玻璃中高密度的碱金属离子扩散以及一种天然聚合物蚕丝的机械弛豫过程中,发现两者在时间上都不符合指数关系,而只能用扩展指数方程来描述,

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^{1-n}] \quad (1)$$

其中  $0 < n < 1$ .

如今, Kohlrausch 方程已广泛应用于描述众多复杂相互作用体系的弛豫和扩散行为,尽管该公式的物理意义仍缺少一个统一的解释.本人好奇的是,如果爱因斯坦关注的是 1854 年 Kohlrausch 的发现,而不是 1827 年布朗的实验结果.多体关联系统的弛豫和扩散是否早已被解决了呢?机缘巧合,爱因斯坦没有关注这一问题,从而这一问题一直保留至今.本人急于在此提出 Kohlrausch 方程是因为它是多体相互作用系统中弛豫和扩散最为普遍的一个特征.这些系统包括了众多不同物理和化学特性的相互作用体系.事实表明,多体相互作用体系是普遍存在的,其特征是由基本物理定律决定的,应该是可以认知的.本文的目的在于通过实验证实这一点.由于版面有限,只能给出少数事例,并且主要来源于一类材料,即玻璃形成材料.有兴趣的读者可以在本人 2011 年出版的一书(Ngai K L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*, New York: Springer, 2011)中找到更多的事例.关于其普适性,该书的展示更令人信服.它涵盖了大量具有多种明显物理化学差异的玻璃形成体系,如亲水的蛋白质和生物分子,熔融离子,玻璃和晶态,室温离子液体,纠缠线状和枝杈状聚合物,近似稀聚合物溶液,聚合物颗粒溶液,聚合物熔体,生物大分子,聚合物电解液,胶态离子,粘性胶体分散液(如拉坡尼特溶液)等.

理论上,本人 1979 年最初工作的理论框架<sup>[4]</sup>已能对多体相互作用体系的弛豫和扩散的重要参量进行确认,并可预测.在过去的 33 年里,这一理论框架被称为耦合模型(coupling model).偶然的的机会,在此工作最初发表之际,1979 年,本人应中国国家暑期学校(内容涉及晶格振动)邀请,在昆明做了相关报告.报告被组织者选中,第二年在《物理》杂志上发表<sup>[5]</sup>.回想当初,报道刚刚发现的并尚未被证实的理论预测是一个冒险的决定.庆幸的是,时至今日,当初的预测依然成立,且为这一问题的解决带来希望.重要的是,耦合模型已广泛地应用到多体相互作用系统的弛豫和扩散研究当中,并成功地展示了多体相互作用体系的弛豫和扩散问题的普适性.本人认为,即使没有理论解释,这一普适性也是极其重要

的,是未知的另一自然法则.在众多多体相互作用体系中,具有这一普适性的软物质是一个宽广的凝聚态物质新成员.软物质物理和软物质化学不仅开启了复杂系统研究的一个崭新领域,而且其研究成果的应用将具有巨大的潜在意义,例如在材料工程,医药合成和制备,纳米技术,粮食科学以及经济领域等多个分支领域中.这一研究在中国相对较新.国际上有关软物质的近期发展在2009年的《物理》<sup>[6]</sup>杂志上已有很好的阐述.

认识多体相互作用系统中弛豫和扩散的本质需要构建严格的基本理论框架.尽管耦合模型<sup>[4]</sup>已能预测这一普遍性,但不够严谨和完整.进一步完善已是非常困难.不过,一些有关非简谐作用的多体简单模型和非线性哈密顿动力学(即经典混沌)问题已被解决<sup>[7-10]</sup>.这些结果和预测本质上与1979年的耦合模型是相同的<sup>[4]</sup>.所有这些相关研究表明,多体相互作用体系的弛豫和扩散是一种物理基本法则.融合由弛豫或扩散单元之间非简谐作用引起的混沌效应,通过关联体系中不可逆过程的一些统计力学处理,这一普适性是能够认知的.到目前为止,任意一相互作用体系中的多体弛豫和扩散的完整求解还是不可能的.这是理论学家的一个良好机遇.对于实验工作者,对众多相互作用体系中多体弛豫和扩散的大量实验结果的整理有利于他们找寻自己关注的问题,从而在不同领域获得进一步新的结果,并有计划地获得实验的突破.这篇文章应《物理》杂志要求,不要关注过多的技术和细节.然而一些技术细节在此不得不给出,因为大多数读者并没有阅读本人2011年发表的新书,而这本书的大量实验结果支持本人的观点<sup>[11]</sup>.即使如此,大量工作以及文献因篇幅所限没能列出,否则这篇文章就会太长.不过,所有的相关文献可在本人的书中找到.

## 2 玻璃形成体系的多体弛豫与扩散(MBRD)和玻璃转变问题

大量的物质都能由其平衡态(或液体)转变为非平衡态(或玻璃).这一现象通常称为玻璃化或玻璃转变.玻璃形成体是最为庞大的多体相互作用体系,其多体弛豫和扩散(MBRD)所涉及的时间涵盖 $10^{-14}$ — $10^6$  s,频率包括 $10^{14}$ — $10^{-5}$  Hz.如此宽的观察窗口,实验上需要多种技术的结合,包括傅里叶变换红外光谱仪、中子散射、动态光散射、核磁共振、宽

介电光谱以及不同的差热和力学谱.纽约时报近期刊登了题为《玻璃本质仍不清楚》的文章<sup>[12]</sup>,指出玻璃转变仍是凝聚态物理中悬而未决的问题,并指出其重要性:“认识玻璃不仅可以解决一个长期基本(值得获诺贝尔奖)的问题,且能获得更好的玻璃.它可能更有利于医药的生产.如果不是现有的稳定态(晶态)而是非稳定的玻璃态的话,医药将会更容易吸收,从而避免注射,实现口服.玻璃研究所用的手段和技术也能促使其他问题的解决,如无序相互作用引起具有普遍特征的材料科学、生物科学以及其他领域.”菲利普·W·安德森,诺贝尔奖获得者,在1995年写道<sup>[13]</sup>:“固体理论中最深奥且最有趣的问题很可能是玻璃和玻璃转变本质理论”,并预言:“这一问题很可能在接下来10年中有一个突破.”纽约时报引叙了安德森的话,但是指出这一课题仍未解决:“13年后,科学家们仍极其强烈地不满于现有对玻璃本质的认识.”

本人认为玻璃转变仍是难题的主要原因在于玻璃形成体是相互作用系统.任意温度下的分子动力学行为决定于多体的弛豫.随温度降低,玻璃转变是多体弛豫在时间上逐步慢化的结果.这一弛豫在体积和熵的减少条件下能够加速.因此,玻璃转变问题只是MBRD问题的一个更为充分的展示,但是几乎所有重要的玻璃转变理论都回避了液体和玻璃中的MBRD.它们尽管能说明一些玻璃转变的实验现象,但是大多数有关MBRD的性质和特征却没能涉及或无法解释.这些理论通常只能对有选择的实验结果进行描述,而不能与其他早已确立且具有普遍性的实验事实吻合.这一问题存在的一个原因是大多数研究者并不非常熟悉如此众多的有关玻璃转变的实验结果,很少能提出一个令人信服的理论,并与所有现象吻合.因此,这些大量的理论造成了一个巨大的假象——玻璃转变早已解决,进而阻碍了玻璃转变研究的进一步深入.这一令人不安的现况是20世纪科学中最重要的哲学问题之一.Karl Popper对这一现况有深刻认识,并指出了这一危险,“It is easy to obtain confirmations, or verifications, for nearly every theory—if we look for confirmations.”<sup>[14]</sup>.这一警告对于玻璃转变问题特别重要,因为玻璃形成体具有的MBRD特性是任何现有理论无法解释的.通过强调部分而不是整体,任意理论都可以宣称它与部分实验事实吻合.如Popper所言,这样的结论是不可能接受的.在本人的书中,一个较为完整的有关玻璃形成体中MBRD的普遍特性得以罗列及

总结<sup>[11]</sup>. 所有玻璃转变理论, 包括纽约时报那篇文章<sup>[12]</sup>引用的, 都不能与这些普遍特性吻合, 甚至相矛盾. 更为重要的是, 这些理论都仅限于玻璃形成和玻璃转变问题, 但 MBRD 特性是所有多体相互作用体系所共有的, 不仅仅限于玻璃形成体的相关特性以及玻璃转变问题.

尽管主要讨论玻璃形成体 MBRD 特性, 但少量的其他特性也会在本文中给出, 不过大多数 MBRD 特性没能列出. 很抱歉的是, 为获得多体相互作用体系中 MBRD 普遍特性认识, 感兴趣的读者只能查阅本人的书了. 此书表明实验结果与耦合模型预测是完全吻合的<sup>[11]</sup>. 这里再次重复《纽约时报》<sup>[12]</sup>文章中的话, “普遍性是由无序相互作用引起的”. 不经意且没有列出事例, 该文作者就推断普遍性是由许多无序相互作用引起的, 等价于不同相互作用体系中的 MBRD 普遍性. 本文将提供充足的实验事实支持这一论断<sup>[11]</sup>.

### 3 玻璃形成系统中的 MBRD 普适性的例证

大量具有不同物理化学特征的玻璃形成系统, 组成了一个最大的相互作用体系. 它们提供了最丰富且可实验观察的 MBRD 特征信息. 这一特征信息已有 60 多年的积累, 时至今日积累仍在进行. 此外, 玻璃转变问题, 即 MBRD 失稳, 是凝聚态物理中最具有挑战性的问题之一, 玻璃形成系统是最能展示 MBRD 普适性的系统.

表征 MBRD 的实验参量最直观的、最突出的且在大多数实验中能观测的是 Kohlrausch 方程(1)式中的非指数参量  $n$ . 它显示了偏离一维弛豫/扩散指数关联函数的程度, 是多体效应的一种度量. 实验和模拟<sup>[11]</sup>表明, 有关分子间相互作用或耦合或制约的强度能系统且有效地对应于实验中  $n$  的减小(或增加). 下面列出  $n$  在玻璃形成体系动力学特性中的关键作用, 验证 MBRD 的无处不在. 需要强调的是, 没有一个主流的玻璃转变理论能将  $n$  与实验结果联系起来, 除了耦合模型<sup>[11]</sup>.

#### 3.1 $\tau_\alpha$ 不变条件下温度 $T$ 和压强 $P$ 组合的 $\alpha$ 弛豫不变性

通过升高温度并增加压强至几个 GPa, 能使  $\alpha$  结构弛豫时间  $\tau_\alpha$  或频率  $\nu_\alpha$  不变, 且能与常压条件下的值相同. 在高压实验上, 这是容易实现的, 并且

是普遍存在的. 固定  $\tau_\alpha$ ,  $\alpha$  结构弛豫的频率弥散度或 Kohlrausch 方程中的参数  $n$  是不变的, 并与热力学条件  $T, P$  以及它们的变量(如熵  $S$  和体积  $V$ ) 无关. 换句话说, 确定  $\tau_\alpha$  的  $\alpha$  结构弛豫频率弥散度在温度和压强上是等效性的. 如今, 这一特性在超过 70 多种不同种类的玻璃形成物中得到证实. 这些玻璃形成体有小分子范德瓦尔斯液体、非晶态聚合物、室温离子液体以及医药品<sup>[11]</sup>. 图 1 是小分子玻璃形成物中的实验结果. 在高于  $\nu_\alpha$  区域, 这种等效性会丧失. 这种偏离可能来源于高频或短时间的能够出现或不能出现的次级结构弛豫. 这类次级结构弛豫不存在  $\alpha$  结构弛豫的  $T$  和  $P$  关系.

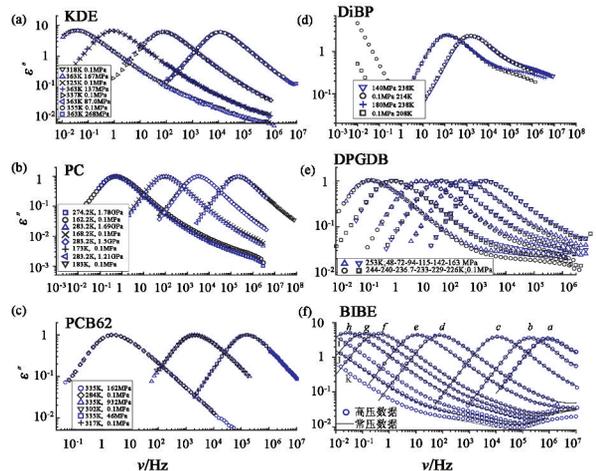


图 1 不同温度和压强下的损耗介电常数  $\epsilon''$  频率谱, 显示不同小分子玻璃形成体在一定  $\nu_\alpha$  或  $\tau_\alpha$  下  $\alpha$  结构弛豫分散度的不变性<sup>[11]</sup> 小分子化学成分如下: (a) Cresolphthalein—dimethylether (KDE); (b) Propylene carbonate (PC); (c) polychlorinated biphenyl (PCB62); (d) Diisobutyl phthalate (DiBP); (e) Dipropylene glycol dibenzoate (DPGDB); (f) Benzoin isobutylether (BIBE)

这种  $T$  和  $P$  组合下  $\tau_\alpha$  与  $n$  不变性隐含了玻璃形成体 MBRD 的重要动力学特性. 传统动力学理论, 如自由体积和结构熵模型, 无法解释这一特性. 该特征对于现有玻璃转变理论的进一步发展有重要意义. 绝大多数理论, 包括纽约时报那篇文章<sup>[12]</sup>引述的理论, 主要关注  $\tau_\alpha$  随压力和温度的变化关系. 结构弛豫弥散度既没有被提及, 也没能与  $\tau_\alpha$  联系起来. 因此, 在这些理论中, 频率分散度或参数  $n$  与  $\tau_\alpha$  没有关系, 无法解释所观察的  $\tau_\alpha$  不变从而  $T$  和  $P$  组合下的  $\alpha$  结构弛豫分散度不变性. 但是, 耦合模型中  $n$  是与  $\tau_\alpha$  相关的<sup>[4,5,7-11]</sup>, 且可预见这种不变性.

#### 3.2 $n$ 为特征的 MBRD 所决定的 $\alpha$ 结构弛豫特征

如上所述,  $\tau_\alpha$  不仅与弥散度密切关联, 而且  $\tau_\alpha$  特性由  $n$  或  $\alpha$  结构弛豫的弥散度(即非指数性)决

定. 这些事实表明 MBRD 的正确性. 这里只给出一些事例, 更多的可以在文献[11]中找到.

(1) 在玻璃转变研究中, 斜率或“强弱性”或“脆性”系数  $m$ , 定义为  $m \equiv d \log_{10} \tau_{\alpha} / d (T_g / T) |_{T_g / T = 1}$ , 倍受关注. 它与具有不同化学属性玻璃形成体的  $n$  关联. 然而, 应该注意的是,  $m$  是一个复杂的量. 它取决于影响  $\tau_{\alpha}$  的多个因素, 不仅依赖于体积和熵, 还与多体弛豫的动力学关联. 而  $n$  只与后者关联. 因此, 当同时考量不同化学结构以及体积和熵时,  $n$  与  $m$  的关联性会存在偏差. 甚至对于同一个玻璃形成液体, 在高压下这种关联性也常常不存在, 因为随着压强的增加,  $m$  值会减少. 例如, 亚磷酸三苯酯的  $m$  值从常压下的 125 将会降到 0.5 GPa 的 80, 而介电损耗谱中的  $\alpha$  弛豫谱形却没有变化 ( $n \approx 0.5$ ). 这种  $n$  与  $m$  关联性的丧失是由于压力增加时体积和熵发生改变造成的. 还有, 在恒定  $\tau_{\alpha}$  的情况下,  $\alpha$  弛豫的频率弥散度 (即  $n$ ) 在不同  $T$  和  $P$  组合下是不变的.

(2) 聚合物和非聚合物玻璃形成液体的准弹性中子散射实验和分子动力学模拟发现,  $\tau_{\alpha}$  与散射矢量  $Q$  存在如下关系:  $\tau_{\alpha}(Q) \approx Q^{-2/(1-n)}$ . 显然这一关系取决于弛豫弥散度或  $n$ . 在  $n \rightarrow 0$  的极限条件下, 这种关系变成  $\tau_{\alpha}(Q) \approx Q^{-2}$ , 成为著名的布朗扩散公式.  $\tau_{\alpha}$  与  $Q$  的关系也适用于其他分子耦合系统, 包括胶态颗粒、稀聚合物溶液、相关聚合物熔体和聚合物颗粒溶液, 尽管这些系统彼此间的差异很大, 有些根本与玻璃转变无关. 上述关系式在不同关联系统中的广泛适用是 MBRD 普适性的又一个很好例证.

(3)  $\alpha$  结构弛豫不仅在时间尺度上表现为扩展指数行为. 直观上表现出分子动力学行为是不均匀的, 在任意时间尺度上, 总有一些分子的运动要快一些, 而且分子间的角色随时间而改变. 在任一温度或  $\tau_{\alpha}$  下, 分子可动性的程度可由一个长度单位  $L_{ah}$  来标定.  $L_{ah}$  随温度降低而增大, 并在玻璃转变温度  $T_g$  处存在一个极大值. 以  $L_{ah}$  为特征参量的不均匀动力学行为和以  $n$  为参量的扩展指数关联函数都是  $\alpha$  结构弛豫的多体本质的等效结果. 很显然, 大的  $L_{ah}(T_g)$  对应一个大的  $n$  或宽的弥散度. 通过多维  $^{13}\text{C}$  固体交换核磁共振实验, 在甘油、邻三联苯、山梨醇、聚酯乙酸乙烯酯中, 温度大约为  $T_g + 10\text{K}$  处, 这种预期被证实. 读者可能很好奇, 为什么只能给出上述 4 种玻璃形成液体的  $L_{ah}$  值. 原因很简单, 尽管现今还没有比这种实验更好的手段, 但核磁共振实验非常精细和昂贵. 对于大多数理论工作者来说,  $L_{ah}$  值已被看作是认识玻璃转变最重要的基本参量, 并代替非指数

性参量或  $n$ , 即使实验上很多玻璃形成液体的  $n$  早已获得[11]. 但是需要强调的是,  $L_{ah}(T)$  不具有全面性, 这并没有改变很多研究者的研究方向. 他们仍认为  $L_{ah}(T)$  是认识玻璃转变的关键, 并不关注已有的且极有效的参量  $n$ .

(4) 玻璃形成体中分子的转动扩散系数符合 Debye-Stokes-Einstein (DSE) 方程:  $D_r \equiv 1/6 \langle \tau_c \rangle = kT/8\pi\eta r_s^3$ , 其中  $\eta$  是切变粘度,  $\langle \tau_c \rangle$  为平均转动关联时间,  $r_s$  是分子的半径. 另一方面, 平移扩散系数  $D_t$  符合 Stokes-Einstein (SE) 关系,  $D_t = kT/6\pi\eta r_s$ . 因此, 根据 SE 和 DSE 关系, 可以得出  $D_t$  与  $\tau_c$  的乘积等于  $2r_s^2/9$ . 对玻璃形成物中的平移和转动扩散系数测量发现,  $D_t$  与  $\tau_c$  之积远大于上面的数值, 这意味着 SE 和 DSE 关系在玻璃形成液体中不再成立. 相对于转动扩散系数, 平移扩散系数的测量仍需要加强[11]. 现在发现, 转动时间关联函数能很好地符合 Kohlrausch 方程.  $T_g$  处的  $D_t \tau_c / (D_t \tau_c)_{SE,DSE}$  比值能够显示偏离 SE 和 DSE 关系的程度[11]. 在图 2 中,  $T_g$  处的  $D_t \tau_c / (D_t \tau_c)_{SE,DSE}$  与转动关联函数中的分散度宽度以及  $n$  之间存在一个强的关联性. 随着短的转动时间和主结构弛豫时间之间的差异增大,  $n$  就越大[15].

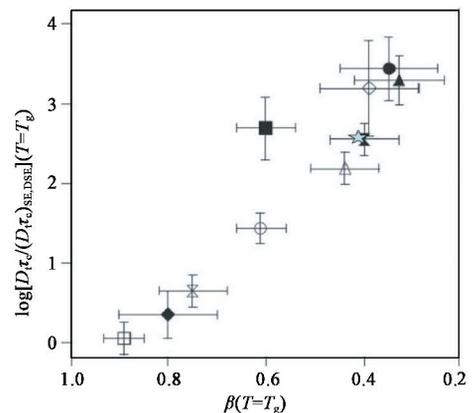


图 2  $T_g$  处随  $n_r(T_g) \equiv [1 - \beta(T_g)]$  变化的径向运动  $\log[D_t \tau_c / (D_t \tau_c)_{SE,DSE}]$  关系图. 其中  $\beta(T_g)$  是  $T_g$  处在 4 个机体 (OTP, TNB, PS 和 PSF) 中探测的 Kohlrausch 指数. 探测的是丁省 (tetracene), 红荧烯 (rubrene), 蒽 (anthracene) 和 BPEA. 图中符号对应情况如下: PS/tetracene (实心圆), PS/rubrene (空心圆), PSF/tetracene (实心三角), PSF/rubrene (空心三角), OTP/tetracene (实心四方), OTP/rubrene (空心四方), OTP/anthracene (空心金刚石), OTP/BPEA (实心金刚石), TNB/tetracene (实心沙漏), TNB/rubrene (空心沙漏) 和 rubrene/sucrose benzoate (星号)

近年来, 玻璃转变理论强调动力学不均匀性的重要性, 如本文 3.2 节的第 (3) 部分. 这种动力学特征曾用来解释玻璃形成液体过程中 SE 方程和 DSE 方程的偏离. 自扩散和转动扩散的偏离原因在于  $D_t$

和  $\tau_c$  是弛豫时间分布中的不同区域,  $D_1 \propto \langle 1/\tau \rangle$  决定于分子的快运动, 而  $\tau_c \propto \langle \tau \rangle$  主要决定于分子的慢运动. 这种解释非常直观且有吸引力, 很长时间被认为是正确的. 然而, 为了与  $D_1 \eta$  和  $D_1 \tau_c$  随温度向  $T_g$  降低而单调增加相一致, 不均匀性程度就不得不增加, 这意味着弛豫时间分布宽度不得不增加 (或者 (1) 式中的 Kohlrausch 指数  $(1-n)$  必须减少). 可是, 对于 3 个玻璃形成体 (正三联苯、氨基丁三醇萘基苯 (TNB) 和蔗糖安息香酸盐), 所有 SE 方程和 DSE 方程都偏离了, 而弛豫谱的宽度在 SE 方程和 DSE 方程偏离起始温度  $T_B$  到  $T_g$  的整个温度区间始终不变<sup>[11]</sup>. 据此, 实验结果与动力学空间不均匀性的解释产生矛盾. SE 方程和 DSE 方程不成立是玻璃形成体的  $\alpha$  结构弛豫中 MBRD 的另一种例证. 动力学的不均匀性与 SE 和 DSE 关系的不成立是 MBRD 的结果. 这两种结果是相互一致的, 但是不可能完全或有效地互为解释. 因此, 一点儿不奇怪的是表面上能解释 SE 和 DSE 关系不成立的动力学不均匀性模型在实验中却失败了. 此外, 直接来源于 MBRD 的耦合模型却与上面的实验结果吻合. 细节可以参阅文献[15].

### 3.3 与 $\alpha$ 结构弛豫密切关联的一个重要次级弛豫

在玻璃形成液体中, 除  $\alpha$  结构弛豫外, 还存在其他最初被忽略的次级弛豫. 在玻璃转变研究中, 大多数理论只关注  $\alpha$  结构弛豫, 而忽略次级弛豫的重要性. 现在实验已证实存在具有不同特性的另一类次级弛豫, 且与  $\alpha$  结构弛豫有着很大关联, 全面理解其 MBRD 和玻璃转变需要对两者进行综合考量<sup>[11]</sup>. 这种次级弛豫是普适的, 存在于现在所有类型的玻璃形成体中, 包括有机分子、聚合物、金属、无机物、离子、胶体和旋转晶体<sup>[11]</sup>. 重要的是金属玻璃中的次级结构弛豫以及旋转晶体中次级弛豫的发现, 因为原子不存在旋转自由度, 而旋转晶体中不存在径向运动自由度.

与  $\alpha$  结构弛豫有着很大关联性的次级弛豫对于理解 MBRD 动力学和玻璃转变有着重要意义. 早在 1998 年, 许多数据已显示玻璃形成体在  $T_g$  处的次级弛豫时间  $\tau_\beta$  是与  $\alpha$  结构弛豫的 Kohlrausch 关联函数中的  $n$  关联的<sup>[16a]</sup>, 且接近于耦合模型中的基本弛豫时间  $\tau_0$ . 之后, 更多的实验获得进一步证实, 并且将温度推至  $T_g$  点之上. 这类次级弛豫的特征类似于  $\alpha$  结构弛豫微型化, 在很大程度上与  $\alpha$  结构弛豫有关联<sup>[11]</sup>. 区别于与  $\alpha$  结构弛豫无关联的其他次级的弛豫, 这类次级弛豫称为 Johari - Goldstein

(JG)  $\beta$  结构弛豫, 结构弛豫时间为  $\tau_{JG}$ . 这是给最初发现这类弛豫的两位合作者的荣誉, 纪念他们在刚性分子体系中这一重要的发现<sup>[16b]</sup>. 这类分子体系同样属于我们关注的体系. JG  $\beta$  结构弛豫与耦合模型的基本弛豫有关, 因为  $\tau_{JG}$  近似等同于基本弛豫时间  $\tau_0$ <sup>[4, 11, 16a, 16c]</sup>. 事实上, JG  $\beta$  结构弛豫起源于 MBRD, 随时间演化聚集成  $\alpha$  结构弛豫. 最终的  $\alpha$  结构弛豫在时间上可以符合 (1) 式所给出的 Kohlrausch 扩展指数方程, 且能用长度尺度  $L_{ah}(T)$  来描述. 非指数 Kohlrausch 方程中的系数  $n(T)$  和  $L_{ah}(T)$ , 都是 MBRD 的结果.  $n(T)$  和  $L_{ah}(T)$  的数值取决于分子间的相互作用、耦合情况以及诸多限制. 如前所述, 相对于  $L_{ah}(T)$ ,  $n(T)$  更容易从实验中获得, 而且动力学特性之间的关联也已建立. 这里要给出一些例子, 表明 JG  $\beta$  结构弛豫是 MBRD 过程的一部分, 与  $\alpha$  结构弛豫不可分割, 且两者一起考虑对于玻璃转变的认知十分必要.

(1) 点阵自旋弛豫光谱用来寻找温度高于  $T_g$  处的  $\alpha$  结构弛豫与 JG  $\beta$  结构弛豫存在的关联, 研究的玻璃形成体有正三联苯 (OTP), D-山梨醇 (D-sorbitol) 和甲酚酞二甲基乙醚 (CDE 或 KDE). 研究者发现,  $\alpha$  结构弛豫受这些玻璃形成体中的 JG  $\beta$  结构弛豫对应的亚系统控制<sup>[11]</sup>.

(2) 通过增压和升温, 使  $\tau_\alpha$  保持不变, 一个重要发现是, 在一个宽的  $T$  和  $P$  组合范围内, 介电弛豫比值  $\tau_{JG}/\tau_\alpha$  不变. 玻璃形成体包括二丙乙二醇二安息香酸盐 (dipropylenglycol dibenzoate), 安息香一异丁醚 (benzoin isobutylether, BIBE), 聚合乙氧苯基缩水甘油醚 (polyphenylglycidylether, PPGE), 聚合乙酸乙烯酯 (polyvinylacetate, PVAc), 双酚 A 二环氧甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)<sup>[11]</sup>, 以及室温离子液体三甲基甲硅烷基甲基咪唑啉 (trimethylsilylmethylimidazolium), 四氟硼酸盐 (tetrafluoroborate,  $[\text{Si-MIm}][\text{BF}_4]$ )<sup>[16d]</sup>. 图 3 显示的是在高频处发现 JG  $\beta$  结构弛豫效应. 对于电导弛豫, 图 4 中  $[\text{Si-MIm}][\text{BF}_4]$  也存在这一效应. 对于 DGEBA, 图 5 通过另一种方式表现了这一效应<sup>[11]</sup>. 在等压玻璃转变温度  $T_g$  (不同的恒压强) 处,  $\tau_\beta$  不变.  $T_g$  定义为  $\tau_\alpha(T_g) = 10\text{s}$  时的温度, 同时玻璃转变压强  $P_g$  定义为  $\tau_\alpha(P_g) = 10\text{s}$  时的压强. 相同效应在单一成分的玻璃形成体中同样存在, 其中包括三丁基吡啶 (tert-butylpyridine, TBP), 喹哪啶 (quinaldine, QN) 和苯乙烯的低聚物 (oligomers of styrene) 的混合物<sup>[11]</sup>. 图 6 显示了三苯乙烯 (tristyrene)

rene)中 10wt. % 喹啉(QN)的实验结果. 在本文 3.1 节中, 很多玻璃形成体在  $\tau_\alpha$  不变时,  $\alpha$  结构弛豫的频率弥散度(或  $n$ )也是不随  $T$  和  $P$  而改变<sup>[11]</sup>. 这也与图 3 中 BIBE, 图 4 中 [Si-MIm][BF<sub>4</sub>], 图 5 中 DGEBA 以及图 6 中混合物的结果相同. 这一现象在 DPGDB, PPGE 和三丁基吡啶(TBP)与苯乙烯的低聚物混合液中同样存在, 只是没有在此列出. 因此, 我们得出一个重要结论, 三个量,  $\tau_\alpha$ ,  $n$  和  $\tau_{JG}$ , 能够在  $T$  和  $P$  变化且伴随体积和熵变化时保持不变. 这一与热力学条件无关的重要关系是另一个强有力的证据, 显示了 JG  $\beta$ -弛豫具有最基本特性, 并且  $\alpha$  结构弛豫的关系必须要考虑. 然而至今仍没有一个主流玻璃转变理论给予它足够的关注.

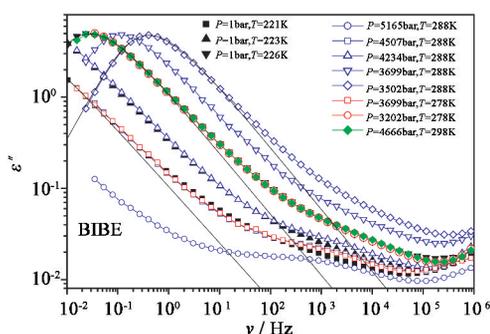


图 3 BIBE 中  $\alpha$  结构弛豫和 JG  $\beta$  结构弛豫的  $T$ - $P$  关系叠加图, 显示出相同  $\tau_\alpha$  条件下  $\tau_{JG}/\tau_\alpha$  的不变性. 值得注意的是, 1 bar 的数据与增压下的数据吻合, 前者被遮蔽了<sup>[11]</sup>

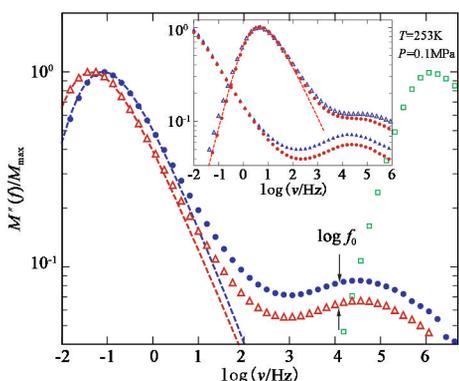


图 4 在不同  $P$  和  $T$  下, [Si-MIm][BF<sub>4</sub>] 的约化损耗介电常数  $M''(f)$  频率谱. 其中红色空心三角形代表  $P=600$ MPa,  $T=213$ K 条件下的结果. 蓝色圆圈代表  $P=0.1$ MPa,  $T=253$ K 条件下的结果(见《物理》网刊彩图, 下同). 蓝色和红色虚线是扩展指数关联函数的傅里叶变换拟合结果, 其中  $n=0.43$ . 插图显示了相同  $\tau_\alpha$  条件下  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$  和  $n$  的不变性, 其中两组数据分别对应不同的  $\tau_\alpha$ ; 蓝色三角形是常压下的数据, 温度分别为 218K 和 208K. 红色实心圆显示的是温度为 253K 且压强分别为 300MPa 和 500MPa 的数据. 箭头指向的是基本导电弛豫频率的对数  $\log f_0$ , 在 2 倍范围内, 该频率与大多数可能的  $\beta$  弛豫峰是一致的<sup>[16d]</sup>

(3) 在一些体系中, JG  $\beta$ -结构弛豫在  $T_g$  温度以

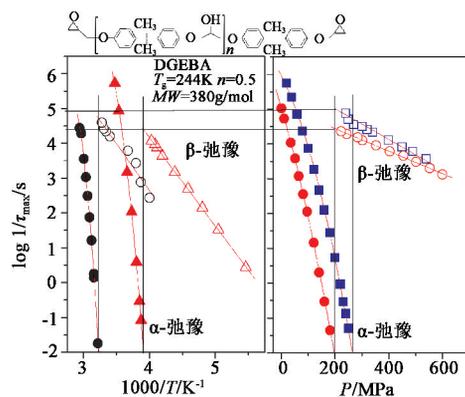


图 5 DGEBA 的  $\alpha$  和 JG  $\beta$ -结构弛豫时间与温度和压强的关系图<sup>[11]</sup>. 左图显示了 0.1MPa 和 400MPa 下弛豫时间随温度的变化; 右图是 293K 和 283K 下弛豫时间随压强的变化. 等压玻璃转变温度  $T_g$  或等温玻璃转变压强  $P_g$  是根据  $\tau_\alpha(T_g) = \tau_\alpha(P_g) = 10$ s 定义的

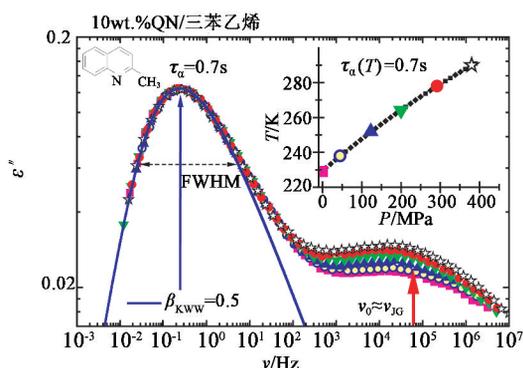


图 6 质量百分比为 10 的喹啉(QN)三苯乙烯溶液损耗频率谱的  $T$ - $P$  关系叠加图<sup>[11]</sup>(箭头指向的是基本导电弛豫频率的对数  $\log f_0$ ). 插图显示  $\tau_\alpha$  为 0.7s 时温度和压强的关系. 实线是扩展指数关联函数的傅里叶变换拟合的结果, 对应  $\beta_{kww} = (1-n) = 0.5$

下和  $T_g$  温度以上都能明显观测到, 不需要拟合处理. 它的弛豫时间可以确定,  $\tau_{JG}$  随温度变化在低于  $T_g$  点时是 Arrhenius 关系, 在  $T_g$  点之上时与温度的关联性变强<sup>[11]</sup>. 在等温条件下,  $\tau_{JG}$  随压强的变化与等压条件下  $\tau_{JG}$  随温度变化类似<sup>[11]</sup>. 因为  $T_g$  决定于  $\tau_\alpha$ , 这些  $\tau_{JG}$  普遍性意味着 JG  $\beta$ -结构弛豫与  $\alpha$  结构弛豫存在依存关系. 这一点可在药物(通常称为布洛芬)的研究中得到证实. 图 7 显示了该玻璃形成体的  $\tau_\alpha$  和  $\tau_{JG}$  数据. 在  $T_g = 226$ K 处,  $\tau_{JG}$  随温度的变化是明显的. JG  $\beta$ -结构弛豫的介电弛豫强度  $\Delta\epsilon_{JG}(T)$  在  $T_g$  处也有变化.  $T_g$  以上的变化要大于  $T_g$  以下的变化. 在其他单一成分玻璃形成体中, 此现象是类似的, 二元玻璃形成体也一样<sup>[11]</sup>. 图 8 显示了三苯乙烯(tristylstyrene)混合三丁基吡啶(TBP)的一个例子.

(4) 在温度低于  $T_g$  的玻璃中,  $\tau_\alpha$ - $T$  关系符合激活能为  $E_\alpha$  的 Arrhenius 方程. 因为需要很长的时

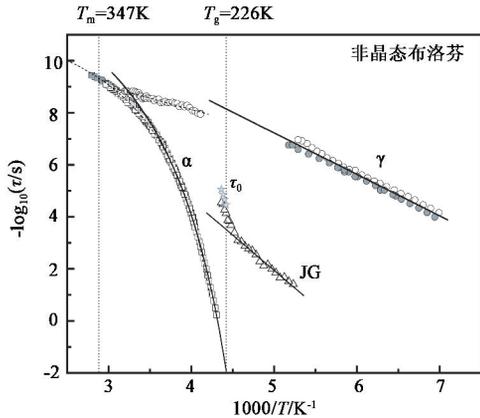


图7 非晶态布洛芬中所有弛豫时间  $\tau$  与温度  $T$  的关系<sup>[11]</sup>. 直线是  $T_g$  点以下 JG  $\beta$ -和  $\gamma$ -弛豫时间的 Arrhenius 关系.  $\alpha$  弛豫时间需要两个 VFTH 公式来拟合. 在温度高于  $T_g$  时  $\beta$ -弛豫时间  $\tau_{JG}$  (空心三角) 有明显变化, 且在高温处与基本弛豫时间  $\tau_0$  (星号) 相同

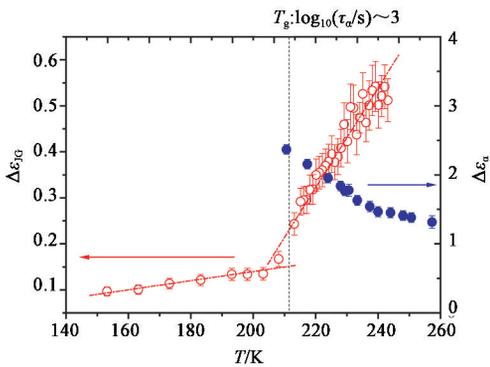


图8 重量百分比为 16 的三丁基吡啶 (TBP) 三苯乙烯 (tristyrene) 混合溶液中介电强度与温度  $T$  的关系<sup>[11]</sup>. 实心圆是  $\alpha$  结构弛豫介电强度  $\Delta\epsilon_\alpha$ , 空心圆是 JG  $\beta$ -结构弛豫介电强度  $\Delta\epsilon_{JG}$ . 点线是拟合结果. 垂直虚线对应玻璃转变温度  $T_g$ , 约为 211.5K, 该处  $\Delta\epsilon_{JG}$  随温度变化明显. 随温度的降低,  $\alpha$  结构弛豫介电强度  $\Delta\epsilon_\alpha$  符合居里定律

间, 其  $\tau_\alpha$  测量十分困难. 然而, 对于某些玻璃形成体,  $\tau_\alpha$  是可以获得的, 或者能够通过基于虚拟温度方法分析推导出来<sup>[11]</sup>.  $T_g$  点以下时,  $E_\alpha$  要大于  $\tau_{JG}$  的激活能  $E_{JG}$ . 有趣的是, 图 9 显示 2 个激活能之间存在一定关系:  $E_{JG} = (1-n)E_\alpha$ .

(5) 实验发现了玻璃形成体的一个普遍特征. 取决于温度  $T$ , 压强  $P$  和体积  $V$  的  $\tau_\alpha$  能够用一个简单的以  $TV^\gamma$  为变量的方程来描述.  $\gamma$  是材料特征参量. 如果分子间势能中排斥部分是间距的幂指数:  $r^{-p}$ ,  $\gamma$  是约等于  $p/3$ . 在  $\tau_\alpha$  不变时, 比值  $\tau_{JG}/\tau_\alpha$  是不变的. 那么  $\tau_{JG}$  也是以  $TV^\gamma$  为变量的函数. 这非常重要且有趣. 更有意思的研究是, 对于二元 Lennard-Jones 液体的动力学模拟结果<sup>[17]</sup>, 其中分子间的势

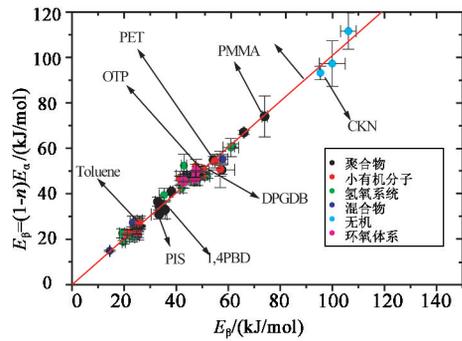


图9 JG  $\beta$ -弛豫激活能与模合模型基本弛豫激活能的线性关系<sup>[11]</sup>. 数据包括范德瓦尔斯分子、氢键系统、聚合物、氯苯/甘油混合物、无机和环氧低聚物. 实线是数据的线性拟合 (线性系数为  $0.99 \pm 0.01$ )

函数为  $U(r) \propto [(\sigma/r)^p - (\sigma/r)^6]$ , 吸引指数定为 6, 而排斥指数  $p$  在 8, 12, 24 和 36 上变化. 与实验结果相吻合, 模拟的 Lennard-Jones 液体在正常温区和中等深过冷温区的扩散系数是以  $\rho^\gamma/T$  为变量的单一函数. 由于吸引部分的作用, 指数系数  $\gamma$  总是大于  $p/3$ , 但偏离的不远. 如  $p=36$  ( $\gamma=13.4$  和  $p/3=12$ ),  $p=24$  ( $\gamma=9.1$  和  $p/3=8$ ),  $p=12$  ( $\gamma=5.0$  和  $p/3=4$ ), 以及  $p=8$  ( $\gamma=3.5$  和  $p/3=2.7$ ).  $\gamma$  决定于  $r_c$  和  $r_{1/2}$  之间的排斥势  $U(r)$ ,  $r_c$  接近较大颗粒间的距离, 而  $r_{1/2}$  是二元 Lennard-Jones 液体中较大粒子的间距, 对应过冷液体的径向分布函数中的半高宽. 因此, 在  $r_c < r < r_{1/2}$  区域, 间距将小于二元 Lennard-Jones 液体中较大粒子的分离间距. 如此短的间距,  $\gamma$  决定于排斥势  $U(r)$  而不是协同的  $\alpha$  结构弛豫.  $\alpha$  结构弛豫涉及了更多粒子和更大的尺度. 因此, 这是一个证据, 动力学性能依赖  $\rho^\gamma/T$  是因为区域 JG  $\beta$ -弛豫是最基本弛豫. 依赖于  $TV^\gamma$  的  $\tau_{JG}$  (或  $\tau_0$ ) 通过多体动力学作用演化为长时间的  $\tau_\alpha$ <sup>[11]</sup>.

有限的篇幅不能就 JG  $\beta$ -弛豫的更多特征进行更多阐述. 总而言之, 本人认为 JG  $\beta$ -弛豫是基本的, 与  $\alpha$  结构弛豫有着密不可分的联系. 其中一些在下面有介绍, 不再进一步讨论.

(6) 玻璃中的 JG  $\beta$ -弛豫, 如同  $\alpha$  弛豫, 对热历史、物理时效和特定的热力学 ( $T, P$ ) 过程非常敏感.

(7) JG  $\beta$ -弛豫能够反映玻璃时效中的结构变化, 而  $\alpha$  结构弛豫则不可以, 因为  $\tau_\alpha$  非常之大. 历史上一个有名的例子是, J. P. Joule 在室温 (低于  $T_g$ ) 下观察氧化硅玻璃的热时效, 时间从 1844 年 4 月至 1882 年 12 月, 历时 38.5 年<sup>[18,19]</sup>.

(8) JG  $\beta$ -弛豫决定玻璃中晶化初期的形核速率<sup>[11]</sup>. 其认识对于医药工业非常有用, 能够有效地

预防和阻止非晶态药向晶态转变。

(9)在 JG  $\beta$ -弛豫开动的更早时间内,所有分子都限制在壳中,壳的动力学行为表现为响应不随频率变化或接近一个常数(NCL).在  $T_g$  点以下时,在所有的温度和足够高的频率下,这一特征普遍存在,并且不能用 Goetze 的模合理论(mode coupling theory)来解释.该理论的适用范围是  $T_c$  ( $\sim 1.2T_g$ ) 点以上的温区.实验发现,  $\tau_{JG}$  接近于 NCL 区域的上限,意味着 JG  $\beta$ -弛豫影响壳的衰减,并终止于 NCL. NCL 的强度是温度的函数,在  $T_g$  处也发生明显变化<sup>[11]</sup>,这已在中子散射、动态光散射、介电弛豫中观察到.这应该是由于 NCL 与 JG  $\beta$ -弛豫存在关联造成的。

## 4 不同体系中 MBRD 普适性特征的例证和应用

纽约时报文章<sup>[12]</sup>指出,玻璃转变问题的解决对其他研究和技术领域也是非常有意义的.该文章说:“应用于研究玻璃的手段和技术也能为研究其他问题提供帮助.这些问题包括材料科学、生物学和其他领域,它们都存在于由多体无序关联普遍性引起的问题中.”我完全赞同这一观点,因为所有这些领域的主要行为都涉及到相互作用体系中的 MBRD,且特征如同耦合模型所预测的那样是普适的,在某一领域的认知一定能用于另一领域.下面提供了一些不同体系中 MBRD 普适性特征的例证和应用。

### 4.1 高分子比重聚合物的粘弹性

非晶态聚合物一般是通过重复单元相连接而组成链状结构. JG  $\beta$ -弛豫起源于区域适度运动,而  $\alpha$  结构弛豫涉及了很多重复单元.非晶态聚合物的动力学也是一个 MBRD 问题,与非聚合物玻璃形成体没有根本差别.聚合物中存在另一个更大尺度的弛豫机制,包含了整个链长的链运动.当链足够长时,链就会缠结起来,链的运动还要涉及其他链的运动,如吃面条时的感觉那样.显然,这是相互作用体系 MBRD 的另一个事例.然而,现有的主流理论对于其动力学机理却常常理解为瘫滑或单链在固定管道(由四周的静态的链构成)中的蛇形运动.这种运动机理是三十年以前 DeGennes 提出的,而后被 Doi 和 Edwards 进一步加工.该理论的预测结果不具有普适性,是随体系变化的.这很自然,因为单体弛豫和扩散不能对应 MBRD 决定的特性,所以相互作用体系中的 MBRD 仍是个未知问题,包括纠缠的聚合

物链,这很可能促使聚合物粘弹性研究者们继续以现有模型为出发点,加入一些假设和机理,如由四周链运动引起的管道弛豫机理、气泡有限释放机理,对现已发现的问题进行解释.其中某些假设甚至违反常规.例如,星枝状聚合物有很多分支,在整个聚合物扩散前要假设分支必须瘫滑到分支点,从而变成一个链状聚合物.尽管这些改进的模型有一定的效果,但仍有很多重要问题没有解决<sup>[11]</sup>.在近似稀溶液的聚合物中,链依旧纠结,以瘫滑为基础模型不能解释所观察到的浓度和分子比重的依存关系<sup>[11]</sup>.没有头或尾的环状聚合物也是不能瘫滑的,而纠结后的它们仍表现出类似纠结链状聚合物的粘弹性特性。

### 4.2 药物

纽约时报文章中的特殊例子是,医药工业中正努力利用非晶态比晶态具有更好的溶解性和生物易亲和性的优点,将药物制成非晶态. JG  $\beta$ -弛豫在药物中是存在的,具有其他大多数玻璃形成体相同的特性,并与  $\alpha$  结构弛豫关联.图 7 显示的布洛芬数据表明,在跨越  $T_g$  时,  $\tau_{JG}$  与温度的关系类似于其他玻璃形成体.其他相似性研究还包括观察的  $\tau_{JG}$  与模拟的基本弛豫时间  $\tau_0$  相一致.已有药物研究得到的相似结果的其他例证,包括阿司匹林、消炎痛和处理关节炎的有效抗炎症药——塞来考昔<sup>[11]</sup>.如前面涉及到的,玻璃中的 JG  $\beta$ -弛豫与晶化形核率有关,所以对这一过程的深入认识对医药工业非常重要,有助于非晶态药物稳定性的提高。

### 4.3 碳水化合物

单糖,如甘油、果糖、半乳糖、山梨糖和核糖,是典型的氢键玻璃形成有机物.在食物科学、医药和生物中,它们的应用十分广泛. D-核糖和 2-脱氧-D-核糖分别是核酸 DNA 和 RNA 的股链基本单元.二糖酶(如海藻糖、蔗糖和麦芽糖)在生物保鲜和生命科学中有重要作用,并且糖类聚合物在其他领域也很重要.在增压下, D-核糖和 2-脱氧-D-核糖和明串珠菌二糖<sup>[11]</sup>存在一个次级结构弛豫,并随压强升高移向低频,类似于本文 3.3 节第(2)部分中讨论的  $\alpha$  结构弛豫行为.对于 D-核糖和 2-脱氧-D-核糖,观测到次级弛豫,其弛豫时间与耦合模型中计算的基本弛豫时间吻合得很好<sup>[11]</sup>.这些结果表明,单糖和二糖中的次级弛豫与一般玻璃形成体中的相似,并与  $\alpha$  结构弛豫存在关联,因此它是这些糖的 JG  $\beta$ -弛豫.对 MBRD 的普适性和玻璃转变的认知有利于将来碳水化合物的进一步研究和应用。

#### 4.4 水,水溶液和含水蛋白质

水是最丰富和重要的软物质. 对于功能型生物体系,水是非常重要的. 在水含量很高的条件下,所有亲水溶质的水溶液都存在由氢键引起溶质与水作用的  $\alpha$  结构弛豫,以及来源于溶质和水氢键作用的次级结构弛豫. 水成分的次级结构弛豫时间  $\tau_\beta$  在  $T_g$  以下时与温度是 Arrhenius 关系,激活焓在 40—50kJ/mol 范围,但是在高于  $T_g$  时,随温度变化明显,如同本文 3.3 节第(3)部分讨论的不同玻璃形成体一样. 图 10 给出了一个例子,30wt. %的水和去氧核糖混合物. 它的介电强度  $\Delta\epsilon_\beta$  在温度高于  $T_g$  时随温度变化非常明显. 水溶液、纳米限制水、含水蛋白质和生物分子都存在水的 JG  $\beta$ -弛豫,它与  $\alpha$  结构弛豫的关系类似于一般的玻璃形成体<sup>[11]</sup>. 尽管水有着最为简单的分子结构,但是它的弛豫动力学解释和其玻璃转变温度值一直存在争议. 水的动力学最新进展<sup>[20]</sup>看上去解决了这一争论,水的  $T_g$  在 136K 附近,且  $\alpha$  结构弛豫的协同程度很低(即小  $n$ ).

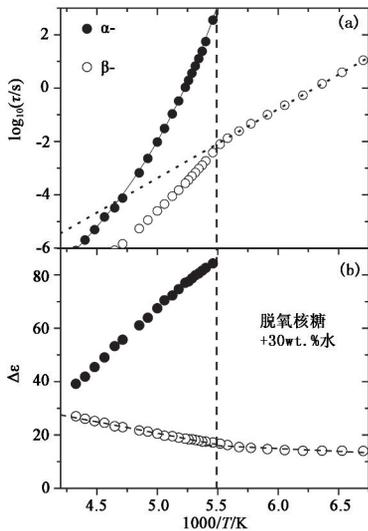


图 10 (a)水的重量百分比为 30 的脱氧核糖溶液弛豫时间  $\tau$  与温度  $T$  的关系<sup>[23]</sup>(实心圆和空心圆分别对应  $\alpha$  和  $\beta$ -弛豫. 实线是 VFTH 公式拟合结果,点线是 Arrhenius 拟合结果. 垂直线表示的是  $\tau_\alpha=1000s$  所对应的温度);(b)  $\alpha$  和  $\beta$ -结构弛豫的介电弛豫强度  $\Delta\epsilon$  与温度  $T$  的关系(标识与图 10(a)相同)

水在亲水蛋白质的生物功能上起着关键作用,因为蛋白质的动力学行为与水强烈耦合. Mössbauer 光谱和非相干中子散射研究发现,弹性强度正比于  $\exp[-\langle u^2(T) \rangle Q^2]$ ,其中  $Q$  是散射矢量,  $\langle u^2(T) \rangle$  是蛋白质或水中氢原子的均平方位移. 温度  $T_d$  处的弹性强度与温度的关系将由弱变强. 图 11 显示了含水麦芽糖结合蛋白(MBP)的弹性强度在  $T_d$  附近随温度的变化,这是利用法国的格勒

诺布尔市的 Laue—Langevin 研究所的光谱探测仪 IN5 和 IN16 进行中子散射光谱测量获得的结果<sup>[21,22]</sup>. 文献中这一现象被称为“动力学转变”. 实际上它是由参与水合作用的水的 JG  $\beta$ -弛豫引起的,当温度高于  $T_d$  时,在光谱时间窗口上,能够观察水的 JG  $\beta$ -弛豫. 在低于温度  $T_d$  时,长的时间窗口上 JG  $\beta$ -弛豫也能够被观察到,因为  $\tau_{JG}(T)$  符合热激活方程<sup>[11]</sup>. 图 11 中插图显示含水麦芽糖结合蛋白的  $\langle u^2(T) \rangle$  两个光谱对比,由 IN5 和 IN16 探测. IN5 和 IN16 获得的最长时间分别是 15ps 和 1ns. 因此,文献[21—24]发现,IN5 光谱探测仪探测的  $T_d$  要高于 IN16 探测的  $T_d$ . 宽介电弛豫测量证实,含水蛋白质中水的 JG  $\beta$ -弛豫时间  $\tau_{JG}(T_d)$  确实与最长的光谱匹配,对应于 Mössbauer 谱测定的 140ns,且随中子散射谱仪而变化<sup>[23]</sup>.

通过非相干中子散射和动态光散射观测  $\langle u^2(T) \rangle$  随温度变化的一般规律,发现在经过  $T_g$  时存在很明显变化. 所观察到的  $\langle u^2(T) \rangle$  与 JG  $\beta$ -弛豫发生前的壳分子动力学是关联的. 相似的特征与很多含水和蛋白质以及酶类溶液的中子散射结果一致,这些溶液包括肌红蛋白、溶解酵素、核糖核酸酶 A 以及 MBP<sup>[24,25]</sup>. 图 11 中 MBP 的弹性强度同  $\langle u^2(T) \rangle$  一样,表明在不依赖于光谱仪时间窗口的  $T_g$  处出现另一个破缺. 自然,  $T_g$  要低于中子散射实验中的  $T_d$ , 因为  $\tau_{JG}(T_g)$  总是远大于 1ns.

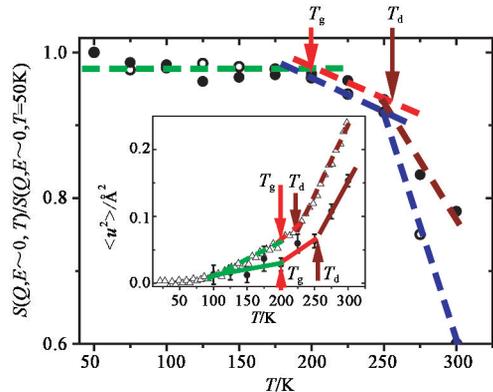


图 11 IN5 上测量的麦芽糖结合蛋白水溶液(空心圆)和麦芽糖结合蛋白重水溶液 H-MBP-D<sub>2</sub>O(实心圆)由最低温非相干弹性强度约化的非相干弹性强度温度图<sup>[24]</sup>. 均方位移  $\langle u^2 \rangle$  与温度  $T$  关系是通过 IN5(实心圆)和 IN16(空心圆)测量数据计算出来的<sup>[21]</sup>. IN5 数据显示存在两个破缺点: 一个在  $T_g \sim 200K$  处, 另一个在  $T_d \sim 250-260K$  处. IN16 数据上同样存在两个破缺点: 一个在  $T_g \sim 200K$  处, 另一个在  $T_d \sim 220K$  处

因为亲水的可溶性生物分子和医药品与通常的玻璃形成体是相似的,所以对玻璃转变的进一步认识将推动有关医药和生物技术领域的发展.

### 4.5 纳米科学和技术

当玻璃形成体的尺寸降至一维或多维纳米尺寸时,其动力学行为的改变不仅对于基础研究有意义,而且对于电子器件中应用的聚合物薄膜纳米技术也是重要的.在本文 3.2 节第(3)部分讨论了  $\alpha$  结构弛豫涉及了分子的协同运动,定义为一个随  $n$  增加而增加的长度尺度  $L_{\text{sh}}^{[11]}$ .在高于  $T_g + 10\text{K}$  时,  $L_{\text{sh}}$  的大小对于大多数玻璃形成体是纳米尺度.因此,将尺寸降至纳米尺度(假设在界面处没有化学键),  $\alpha$  结构弛豫的多体动力学所涉及的单元数目就会比块体的少.其结果是,  $n$  的值要比块体的小,反过来,  $\alpha$  结构弛豫和 JG  $\beta$ -弛豫之间的差异就变小,“脆性”系数  $m$  就会降低,且  $\tau_\alpha$  趋近  $\tau_{\text{JG}}$  或  $\tau_0$ .在玻璃形成体尺度足够小的条件下,我们可以预测  $\tau_\alpha$  将不再大于  $\tau_{\text{JG}}^{[11]}$ .这些有关  $\tau_\alpha$  和  $\tau_{\text{JG}}$  或  $\tau_0$  的变化已在实验上得到验证.因此,对于块体材料的参量  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_{\text{JG}}$  和  $n$  的认识能够预测纳米科学和纳米技术中所涉及到的玻璃形成体中的一些效应.

### 4.6 便携式能量储存和燃料电池材料

便携式电器的广泛应用和未来发动机的氢技术应用促进了玻璃态快速离子导电性固体电解质和燃料电池材料等方面的深入研究.现在这些材料中的离子动力学已确认为是 MBRD 过程,它类似于玻璃形成体的动力学<sup>[11]</sup>.其动力学包含了 Kohlrausch 关联方程,不均匀动力学,多体离子弛豫时间(类似于  $\tau_\alpha$ )和基本弛豫时间(类似于  $\tau_{\text{JG}}$ )的关系,壳内离子在响应上表现为 NCL 的离子动力学等等.晶体、玻璃和熔融离子导体中动力学特征的相似性表明,无序不是 MBRD 普适性的前提条件.离子玻璃导体中局域和基本离子弛豫(对应玻璃形成体中的 JG  $\beta$ -弛豫)通过分子动力学模拟能够获得<sup>[11]</sup>,且符合实验观测<sup>[1]</sup>.图 4 中给出了一个室温离子液体的离子导电弛豫行为.基本离子运动与长程扩散以及直流导电率存在密切联系,类似于玻璃形成体中的 JG  $\beta$ -弛豫与  $\alpha$  结构弛豫之间的关系<sup>[11]</sup>.计算机模拟所能获得的玻璃离子导体与胶体颗粒悬浮以及 Lennard-Jones 液体在主要特性上没有区别,这些特性包括中程散射方程, van Hove 方程和非高斯参量<sup>[11]</sup>.离子导体的动力学性能与耦合模型吻合<sup>[26]</sup>.燃料电池材料  $\text{Gd}_2\text{Ti}_{2-y}\text{Zr}_y\text{O}_7$  中氧离子电导弛豫是一个很好例证<sup>[27]</sup>.随着尺寸降至纳米尺度,多体离子弛豫时间就会降低,且趋近于基本弛豫时间<sup>[28]</sup>,这类似于前面提到的玻璃形成体中所观测到的现象.

### 4.7 金属玻璃

金属玻璃是非晶态金属合金,包含纯金属成分或金属与硼、硅和磷的非金属元素的混合体.它们不是软物质,由原子组成,然而具有软分子玻璃形成体中同样的动力学特征.这些特征包括  $\alpha$  结构弛豫, JG  $\beta$ -弛豫以及壳动力学的 NCL<sup>[11]</sup>.图 12(a)显示了一个金属玻璃的 JG  $\beta$ -弛豫<sup>[29]</sup>.由于金属玻璃优异的抗磨损和腐蚀性能、高拉伸强度以及塑性变形能力,其在技术上有着许多重要应用价值.低于玻璃转变温度  $T_g$  的金属玻璃塑性形变是其应用的重要关注点.涉及数十个原子尺寸的塑性重排区域,通常称为切变形变区(STZ),使得金属玻璃的塑性形变能够产生.金属玻璃的宏观剪切带是由 STZ 的产生和重组造成的.实验表明,金属玻璃中 STZ 热激活能和 JG  $\beta$ -弛豫存在直接关联<sup>[29]</sup>.重要的是,如图 12(b)所示, JG  $\beta$ -弛豫激活能和 STZs 的能垒几乎相同.

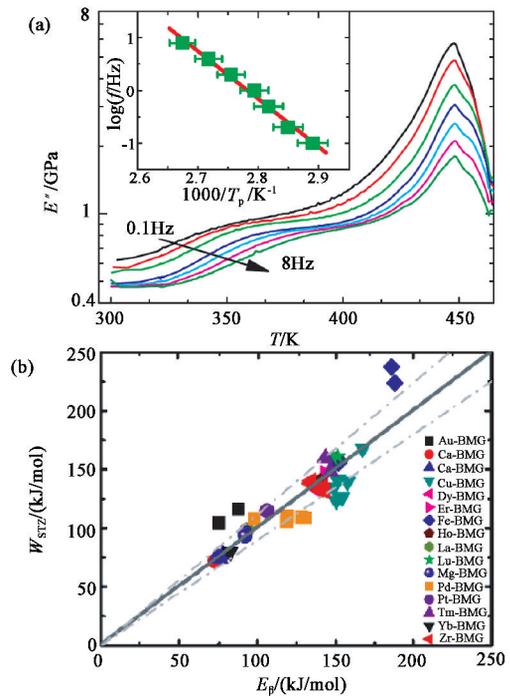


图 12 (a)  $\text{La}_{55}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}$  块体金属玻璃中损耗杨氏模量  $E''$  与温度  $T$  的关系<sup>[29]</sup>.其中升温速率为  $2\text{K}/\text{min}$ ,测量频率为 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 和 8 Hz(箭头显示频率变化趋势).插图是  $\log f$  和  $1000/T_p$  的关系,其中  $T_p$  是 JG  $\beta$ -弛豫峰对应的温度;(b) JG  $\beta$ -结构弛豫激活能  $E_\beta$  与剪切变形区 STZs 的能垒  $W_{\text{STZ}}$  的关系<sup>[29]</sup>

## 5 结论

这篇文章的主要目的在于使物理读者意识到,在不同材料和系统中,弛豫和扩散特征存在明显的普适性.在凝聚态和统计物理的基础研究方面,提出一个严谨的基本理论,从而解释这一普适性,现在是一个

极好机遇。我个人认为,该问题起源于过程的多体本质,是弛豫或扩散单元间相互作用的必然结果。相互作用体系中的这种普适性意味着多体弛豫和扩散决定于一些最基本的物理过程,可能是由非线性哈密顿动力学引起的,这仍需要进一步全面的发掘和理论的全局建立。耦合模型可以提供一个有价值的引导,有利于理论的突破。在问题最终解决之前,现在获得这一普适性的共识不仅有助于许多领域的发展,也有利于复杂相互作用体系中弛豫和扩散方面的应用。

## 参考文献

- [1] Brown R. *Philos. Mag.*, 1828, 4:161
- [2] Einstein A. *Ann. d. Physik*, 1905, 17:549
- [3] Kohlrausch R. *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, 1854, 91:179
- [4] Ngai K L. *Comment Solid State Phys.*, 1979, 9:127
- [5] 倪嘉陵. *物理*, 1980, 9:92
- [6] 陆坤权, 刘寄星. *物理*, 2009, 38(7):453
- [7] Ngai K L, Peng S L, Tsang K Y. *Physica A*, 1992, 191:523
- [8] Tsang K Y, Ngai K L. *Phys. Rev. E*, 1996, 54:R3067
- [9] Tsang K Y, Ngai K L. *Phys. Rev. E*, 1997, 56:R17
- [10] Ngai K L, Tsang K Y. *Phys. Rev. E*, 1999, 60:4511
- [11] Ngai K L. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems*. New York: Springer, 2011
- [12] Chang K. *The New York Times*, 2008, (7): 29
- [13] Anderson P W. *Science*, 1995, 267:1616
- [14] Popper Karl R. *Conjectures and refutations: the growth of scientific knowledge*. London: Routledge and Keagan Paul, 1963
- [15] Ngai K L. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103:10684; *Philos. Mag.*, 2007, 87:357
- [16] (a) Ngai K L. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109:6982; (b) Johari G P, Goldstein M. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53:2372; (c) Ngai K L, Paluch M. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120:857; (d) Jarosz G, Mierzwa M, Ziozo J *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115:12709
- [17] Coslovich D, Roland C M. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112:1329
- [18] Joule J P. *Mem. Manchr Literary Philos. Soc.*, 3rd ser., 1867, 3:292
- [19] Nemilov S V, Johari G P. *Philos. Mag.*, 2003, 83:3117
- [20] Capaccioli S, Ngai K L. *J. Chem. Phys.*, 2011, 135:104504
- [21] Paciaroni A, Orecchini A, Cornicchi E *et al.* *Philos. Mag.*, 2008, 88:4071
- [22] Wood K, Frolich A, Paciaroni A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130:4586
- [23] Ngai K L, Capaccioli S, Ancherbak S *et al.* *Philos. Mag.*, 2011, 91:1809
- [24] Ngai K L, Capaccioli S, Paciaroni A. arXiv:1106.5924 (2011)
- [25] Capaccioli S, Ngai K L, Ancherbak S *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2011, 135:104504
- [26] Leon C, Habasaki J, Ngai K L. *Z. Phys. Chem.*, 2009, 223:1311
- [27] Moreno K J, Mendoza-Suárez G, Fuentes A F *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 71:132301
- [28] Garcia-Barriocanal J, Rivera-Calzada A, Varela M *et al.* *Science*, 2008, 321:676
- [29] Yu H B, Wang W H, Bai H Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81:220201(R)