

玻璃态物理的若干方面

(中国科学院物理研究所 闻平 编译自 Ludovic Berthier, Mark D. Ediger. *Physics Today*, 2016, (1): 41)

避免过冷液体晶化的快速冷却是制备玻璃最简单方法。没有晶化，深过冷液体中组成粒子运动会随降温而迅速减缓。利用这种粘度急剧增加，冷却中的玻璃材料得以加工成型。

许多材料的玻璃化是十分容易的，每分钟几度的降温足以避免晶化。简单金属或高对称分子等材料的玻璃化则不然，有时高达 10^9 K/s 的冷速仍无法避免晶化。尽管玻璃化如此不同，玻璃形成过程却是普适的：随着温度的降低，过冷液体组成粒子重排所需时间延长，经过玻璃转变温度 T_g 后，液体停止流动从而转变成刚性固体—玻璃。值得注意的是玻璃中分子重排或流动是可以发生的，只不过极其缓慢而已。还有，现有结构探测技术无法分辨玻璃还是对应的液体，玻璃是液体的一种延续(图1)。

成分宽泛的玻璃是宏观均质材

料，在光纤至窗户的广阔领域有着重要应用。宏观均匀性和成分的宽泛性来源于玻璃的无序局域结构。基础研究领域，玻璃深受关注。热力学相变是无法诠释这种典型非平衡态无序物质的。晶体有着完美有序结构，对应一个唯一的自由能极小值；而玻璃则是众多可能且等价的无序态中任意一种，有着不完美的无序结构，对应众多自由能极小值当中的任意一个。

如何制造好玻璃？

好的玻璃一般指的是具有中等硬度、好的抗冲击性、高温稳定性或者一些其他理想性能的玻璃。优化玻璃性有两种常用方法。一是改变

成分。变化金属玻璃成分就是一个重要研究方向。二是调控制备路径。不同的制备流程能获得性能迥异的同组元玻璃。就像烹饪：相同食材，不同厨师，食物味道悬殊。智能手机上性能优越的面板玻璃就是通过成分筛选和制备流程调控获得的。

物理时效促使玻璃致密(图1)，能有效改善

其强度和热稳定性。不过，热力学驱动下，这一过程严重制约于局域结构重排动力学，所需时间呈指数递增。近期，研究人员采用物理气相沉积法制备出了高致密玻璃。这是因为自由表面处的迁移速率是内部的 10^8 倍，低于 T_g 点表面分子仍可以快速趋向深过冷液态。比传统玻璃致密 1.5%，这种超稳定玻璃有着极高的动力学稳定性和其他异常性能。加热时，其固—液转变是一个剧烈过程。这一行为不同于通常所见玻璃的固—液转变，而更类似于晶体的熔化。

一种真实状态？

鉴于玻璃是冻结的深过冷液体，那么没有晶化，无限低冷速下液体的最终状态会是什么？液体—玻璃转变能否对应平衡态相转变？这些疑问涉及到了统计物理最基本问题，历经多年研究和一系列的进展，仍没有满意答案。例如，依据郎道相变理论，应该存在一个有序参量能够描述液—玻璃转变，不管它是一级还是二级相变。然而，结构上玻璃异常相似于液体(图1)，有序参量的选取是异常困难的。

理论研究上，类似于铁磁转变中居里—魏斯定律或者液—汽转变中范德瓦尔斯理论，忽略了涨落，人们通常采用平均场理论对玻璃转变问题进行了研究。数学上，在维度 d 趋向无穷大极限条件下平均场近似是精确的。由此，人们能够确

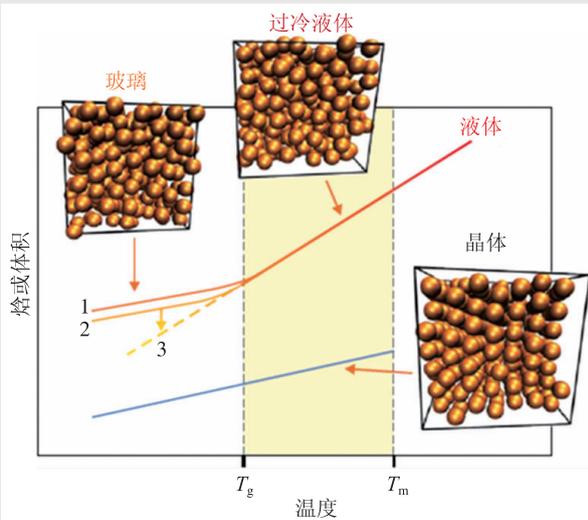


图1 能否找到那个玻璃？低于熔点 T_m 时，随温度降低的液体焓或摩尔体积，描述了三个不同玻璃的形成过程。如果晶化避免了，冷却液体将会得到玻璃(玻璃1)。缓慢冷速获得更致密玻璃(玻璃2)。玻璃转变温度下的等温时效产生均匀致密玻璃(玻璃3)。分子动力学模拟中典型玻璃、过冷液体和晶体的组态

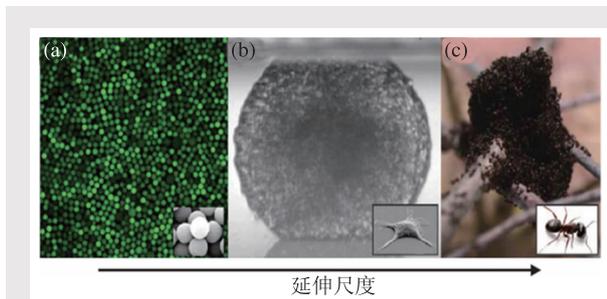


图2 不同尺度上的玻璃态物理。在很多方面液体和大尺度粒子体系是相似的 (a)类似于图1中液体的高浓度微米胶体颗粒堆积体系；(b)具有玻璃态性质的高粘度活性细胞液滴；(c)能长时间保持一定形状的蚁窝，相近于非晶固体

立液态和玻璃态之间存在平衡态相变，从而能详尽诠释液体—玻璃转变的相变本质。这一结果与过去至少25年的无序材料中相变理论是一脉相承的。具体的是，为了区分玻璃态和液体，替代密度，科学家们构建了一个重叠函数 Q 。不同的 Q 值能够描述同温度下不同状态下分子位置相似度。平均场极限条件下，迭代计算可获取自由能 $V(Q)$ 。该函数存在两个极值，分别对应液态和玻璃态。研究表明，存在一个非0温度，此温度下两极值相等。该温度称为Kauzmann温度， T_k 。该温度处发生的玻璃转变为理想玻璃转变。它是不连续的，对应一级相变。高于 T_k ，存在一个非0的构型熵 S_{conf} 。该熵对应稳定液体和非平衡态玻璃间的自由能差，能够描述结构弛豫。趋向 T_k ， S_{conf} 将消失。理想玻璃转变思想可以追溯至70年前W.Kauzmann以及G.Adam和J.Gibbs相关工作。

依据一级相变，能够对分子重排的动力学行为进行解释。 T_k 点以上，由局域非稳定的玻璃态向液态的弛豫热力学驱动力对应 S_{conf} 。根据经典形核理论，弛豫时间将随 $1/k_B T S_{\text{conf}}$ 指数增长。从高温趋近 T_k ， S_{conf} 趋向0，从而弛豫时间将发

散。低于 T_k 点，玻璃态的弛豫时间为无穷。温度降低而弛豫慢化是因为能够可能获取组态减少了，并且组态之间的动力学路径变得更为复杂和更加集体化了。液体的热力学特征和分子慢运动的关联性仍是一个重要问题，存在很大争议。

有缺陷吗？

就缺陷而言，只有少量，才有意义。玻璃缺陷概念容易被驳斥，因为其涉及到的所有结构都是不完美的。令人惊异的是，近来有关研究声称玻璃中存在少量缺陷，而且这类缺陷有着重要的作用。

研究发现形变的玻璃会出现局域不可逆重排区(切变区)。尽管仅仅出现在形变事件发生后，这类切变区非常类似缺陷的，并能通过计算机模拟或实验进行观测和解析。现有研究结果表明玻璃形变首先产生于少量的切变区。形变增加将促发切变区自组织演化成切变带。切变带汇聚了所有形变，最终导致大尺度断裂。作为分子尺度上的一个概念，切变区本源以及预测其行为已成为现在一个重要研究目标。

近期，研究人员尝试将切变区与低频振动区域联系起来。玻璃存在的低频振动模式是不同于多晶体的，通常人为认定该模式只涉及少量组成粒子。现在仍无法从结构上对低频振动区进行辨识，从而确定低频振动区就是切变区。一般人为假定低频振动区就是切变区，且对

应疏松堆积区域。实验和模拟结果暗示，分子的运动在略高于 T_g 时是不均匀的，具有高度间歇性。换言之，玻璃的一些区域是可动的，而其他部分不可以；运动状态之间存在长时间不动状态。将易动区域与切变区关联是有风险的，是一个重要研究热点。

其他科学中的玻璃态物理

玻璃态物理存在并广泛应用于众多领域。胶体玻璃(图2)就是玻璃转变研究的重要体系，是简单计算模拟和玻璃实验研究间的重要纽带。调节胶体颗粒间的作用能够合成一系列玻璃态模型体系，特别是能够模拟倍受关注的真实玻璃体系，实现组成粒子尺度上可视化研究，从而深入认知相关真实玻璃。许多生物体系(图2)很容易出现高密度堆积，类似玻璃转变现象常常存在。现在，研究和理解拥挤细胞环境中致密组织的力学性能或者蛋白质扩散等问题时，玻璃态物理相关理念无处不在。毋庸置疑，人群和动物群体也有可能出现玻璃转变：当密度足够大时，流动性就会停滞。高峰期地铁内的移动是多么困难！

玻璃转变同样会出现在深奥的计算科学当中。优化运算时，一旦限制数目过多，计算机就会丢失许多非完美的好结果。依据玻璃科学处理复杂自由能形貌方法，设计的运算程序能很好解决相关问题。诸如此类的方法已广泛应用到图像压缩和纠错代码等领域。

丰富的玻璃态物理有着广泛应用。沿着玻璃的新应用，实验和理论会进一步拓展，玻璃态本质全面认知必将到来。