

胶体体系的玻璃态转变

董攀艺 3160102080

指导老师：罗孟波

摘要：玻璃态转变作为物理研究中极其重要的一个内容而一直受到较大的关注。在研究中发现胶体体系的玻璃化现象不仅在定性上能较好地描述玻璃态转变的特征，在定量的数值变化上也能较好地反映玻璃态转变的变化。因而，胶体作为一种较好的模型被用于玻璃态转变的研究，并希望通过胶体玻璃化转变的性质帮助我们对玻璃态转变的研究。在阅读相关文献并学习胶体玻璃化的相关知识后，我们利用胶体的硬球模型模拟玻璃态转变的因素和临界体积分数。

关键词：胶体；玻璃态转变；Monte Carlo 模拟

（一）胶体和玻璃态转变的性质

胶体体系指混杂微小固体颗粒（通常尺寸在10nm-10 μ m）的液体。胶体体系中的粒子往往能够自由地运动。对胶体体系，改变粒子的体积分数，可以发现随着粒子所占的体积分数的增加，胶体体系的粘度也会显著增加，胶体状态与粒子体积分数如图1所示。实验中发现，当体积分数达到 $\phi_g \approx 0.58$ 时，胶体体系开始出现玻璃态的性质，即在保留液体结构的同时也具有固体性质。

20世纪80年代，Lindsay等，Pusey和van Megen先后在高体积分数的胶体体系得到了胶体玻璃：胶体颗粒的空间排列是无序、各向同性的；胶体颗粒的长程扩散被抑制，其动力学过程非常缓慢；胶体溶液变得非常黏稠。这些特征都表明胶体中类玻璃态的存在。

对于处于平衡的液态胶体系统，系统中的粒子具有自由的扩散行为。随着胶体悬浮液的体积分数增加，系统的粘度会逐渐增加，粒子运动渐趋缓慢，导致粒子因为周围其它粒子的出现与运动的缓慢，而逐渐减缓其扩散行为。当系统粘度增加到粒子被周围的粒子围住而无法穿出其形成的牢笼时，胶体体系逐渐向玻璃态转变。

玻璃化：对液体样品快速冷却，并且冷却到足够低的温度 T_g ，样品会在保持液体结构的情况下不再有微观的动力学。在降低温度过程中，样品的粘度会快速上升；在达到 T_g 后，样品的粘度极高，使得样品中的粒子无法运动，呈现固体性质。由于过冷液体的玻璃化在某些方面与玻璃化有着较高的相似度，过冷液体玻璃化转变的过程研究往往对玻璃化研究起到帮助。

（1）接近玻璃态性质

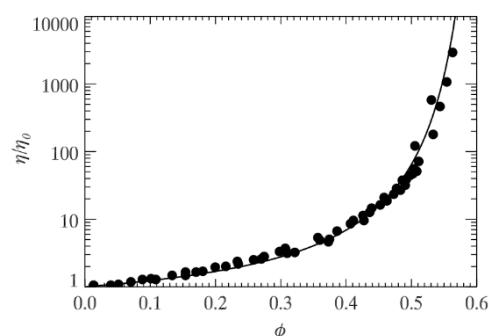


图2、胶体粘度系数 η 随粒子体积分数 ϕ 的变化

1、随着系统的粒子体积分数增加，胶体体系的粘度会增长，并呈现如图2的图像，在接近玻璃态转变时粘度增长极快。同时，随着粘度的增大，系统的松弛时间也随着增大。

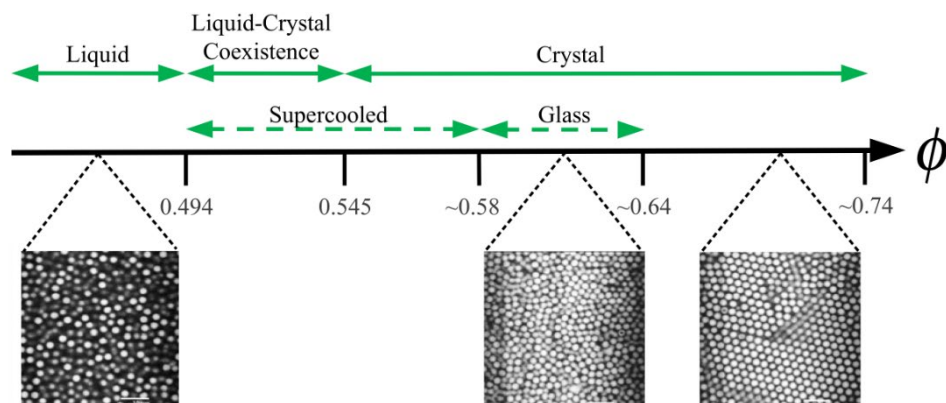


图1、不同浓度下的胶体状态

2、对玻璃而言，脆性也是一个较为重要的概念。

若由 Vogel-Tammann-Fulcher 方程定义脆性， $\frac{\eta}{\eta_0} =$

$$e^{\frac{D}{T-T_0}}, \quad (D \text{ 为脆性指数})。对硬球模型，用与温度$$

等价的概念体积分数代替（不存在受温度影响的相互作用），可以发现硬球胶体是脆性玻璃。

3、玻璃化转变的温度对不同系统而言也存在差异。不同边界条件的系统，所得到的玻璃化转变温度可能就不相同。不同的限制条件会使得分子/原子的分布不同，而分子/原子的分布很大程度上影响了玻璃化转变的温度。

(2) 玻璃态性质

1、玻璃态与晶体相比，并没有完整的晶体结构，结构上更像是密度更大的液体；但是同时玻璃态的系统能够承受一定程度的外界压力，这种行为更像是晶体。因此，玻璃态又被成为无定型的固体（amorphous solid）。

2、胶体玻璃也会发生变化过程，即在经过足够时间后可以明显发现胶体玻璃的微观结构发生了变化。改变系统温度，胶体玻璃为了达到平衡态出现了等待时间 t_w ，其等待时间越长，胶体粒子越难以运动。对硬球模型，由于无法得到 t_w ，且难以找到另一个物理量描述胶体玻璃的变化过程，因而很难判断胶体玻璃的变化。

(3) 常见的玻璃态转化理论

自由体积理论：当高聚物冷却时，自由体积（未被占据的“孔穴”型自由体积）逐渐减少，到某一温度时，自由体积将达到最低值，这时高聚物发生玻璃化转变，进入玻璃态。在玻璃态，由于链段运动被冻结，自由体积也被冻结，并保持一恒定值。

能量势垒理论：一个体系存在着大量的势能极小面，并且和它的内在结构有关联。为了能达到所有能量表面，体系需要极小值之间进行过渡，在低温时极小值之间的过渡就会变得困难，体系变成非各态遍历。

模耦合理论：模耦合理论通常将描述粒子分布之密度，密度关联函数 $R(q,t)$ 与记忆效应结合在一起。尤其当系统温度降到某一临界值，经由记忆效应传达至回授动作，导致粒子被其周围粒子围住，而无法产生渗透行为时，系统便由液体进入玻璃态。

目前有很多理论试图去描述玻璃化转变的本质，但是至今还没有理论能够完全说明玻璃化转变现象所有特征。

胶体的玻璃化是用于研究玻璃化性质比较好的一个模型。密度较大的胶体液体与分子玻璃在空间异构动力学方面比较相似，胶体玻璃的无定型结构也与玻璃模拟的结构相似。胶体玻璃和分子玻璃在变化行为上也较为相似，甚至在某些细节上都相同。因此，胶体的玻璃化在性质上满足玻璃化理论，甚至在某些定量分析上都符合。这些相似性使得胶体模型能够广泛用于玻璃化的研究。

(二) 模拟的理论基础和程序构思

不同模型的胶体体系有不同的相互作用势，如考虑 Lennard-Jones 势下的胶体体系，粒子间存在与距离相关的相互作用势，或是不存在相互作用势的硬球模型，不同相互作用势会导致不同的粒子的空间分布，同时也会导致粒子的不同运动规律

在研究中，较为常用的体系为简单的硬球模型（粒子间无相互作用，且粒子是刚体）。实验中粒子（常用的有聚苯乙烯乳液、聚甲基丙烯酸甲酯等）间的相互作用往往比较简单，硬球模型可以较好地描述这些体系；同时硬球模型也可以起到与不同相互作用的对比作用，便于计算机模拟，因而硬球模型受到较广的应用。由硬球模型的相互作用势

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ 0, & r \geq r_0 \end{cases} \text{ 可以发现，硬球模型中温度对}$$

体系的相互作用并无影响，也无法通过玻璃化转变温度体现，因此在考虑硬球模型时通过粒子体积分数体现玻璃化转变。

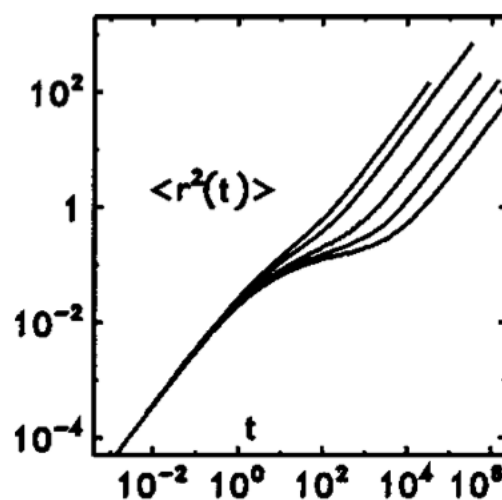


图 3、粒子 MSD（均取指数）随时间变化的模拟图

(1) 理论基础

通过阅读文献，并结合物理模型，我们发现可

利用硬球模型中粒子运动的均方位移(MSD)来判断是否发生玻璃化转变。

对硬球模型的胶体可以模拟绘制胶体粒子的均方位移随时间(均取指数)的变化,结果如图3所示,可以发现在时间较短阶段粒子的运动与随机行走并没有什么差异,在经过一段时间后,直线下垂变得平缓,出现

阶梯形状,在经过足够时间后粒子的运动又出现随机运动的现象。出现阶梯形状即粒子受到的牢笼效应(cage effect)的作用,粒子在受到牢笼作用的情况下无法自由向无穷远运动而被限制在固定区域内。由图可以发现随着粒子体积分数的增加牢笼效应越加明显。若胶体发生玻璃化转变,粒子将无法逃离牢笼,因而在增加体积分数恰好使得曲线不再向无穷远延伸时胶体发生玻璃化转变。

(2) 简化模型性质模拟

1、用粒子的体积分数近似取代粒子与粒子发生随机运动后与其他粒子发生碰撞的概率,即在随机行走的基础上加上停止的概率。可以得到粒子在多次运动中粒子位置与时间的关系(图4),并得到多次平均效应下的 MSD 随时间变换图像(图5)。

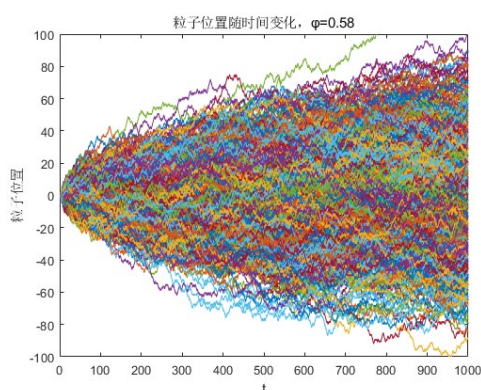


图4、模型1下的粒子位置随时间的变化

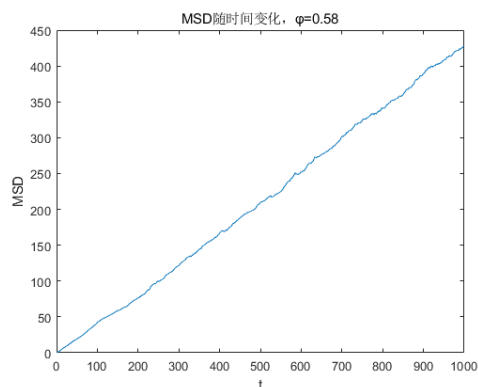


图5、模型1下的粒子 MSD 随时间变化

由图5可以发现,在加上粒子停止条件后,粒子的运动仍与随机运动无异,仅在改变体积分数

(即改变粒子的停止概率)时会引起 MSD 在斜率上的变化。对此的物理解释为,随着粒子体积分数的增加,粒子的停止概率也随之增加,使得在随机运动的过程中粒子 MSD 增加概率减小,对应图像斜率减小。这种现象符合规律,但是并不能反映粒子不再发生运动,即反映胶体体系的玻璃态转变临界条件。

2、为了简化胶体的空间结构,将粒子视作固定在格点上的质点,再利用随机办法考虑粒子的运动并计算 MSD,检验体系是否达到玻璃化条件。

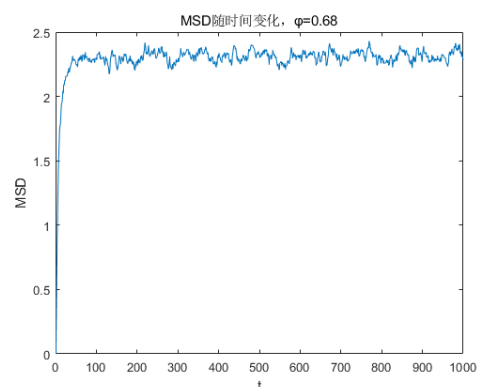


图6、模型2下 MSD 随时间变化(情况1)

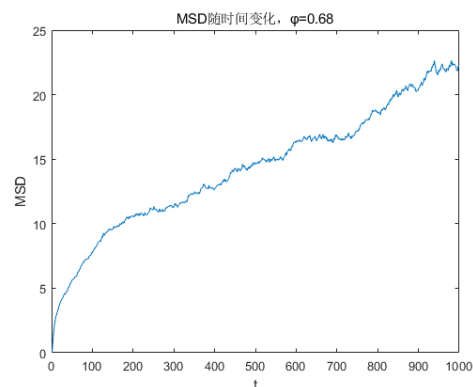


图7、模型2下 MSD 随时间变化(情况2)

此时 MSD 随时间出现两种变化,一种出现类似牢笼效应的现象(如图6),粒子被限制在一定区域内无法脱离;另一种情况下粒子仍能向无穷远处运动(如图7)。分析出现这种现象的原因是,选取的粒子尽管是随机的,但是选定粒子后其位置就确定了,同时粒子是否处于牢笼中也就确定了。选取的粒子若不在牢笼中粒子就能向远处运动,而选取粒子是否在牢笼中受到粒子体积分数的影响,粒子体积分数越大粒子处在牢笼的可能性越大。这种模型能够反映粒子的牢笼效应,但是并不能很好地反映随机的胶体体系中的粒子运动,且这种模型下固定的体系也与实际体系中随机运动的有形粒子不符,因而考虑用 Monte Carlo 方法对硬球模型下

的胶体体系进行模拟。

(3) 程序构思

对胶体粒子运动的模拟利用 Monte Carlo 方法, 用随机的方法生成具有不同大小胶体粒子的胶体溶液, 随机选择粒子进行随机的微小运动, 通过大量粒子的 MSD 变化直接绘制平均状态图像。由于粒子使用硬球模型, 粒子间没有相互作用, 只有粒子相互碰撞时由于粒子内部无穷的势能使得粒子无法运动而被限制在原处。

由于胶体体系往往具有较大的空间(相对粒子而言可以说是无穷的), 而在程序编写过程中并没有办法构造无穷大的空间。利用胶体体系的随机均匀分布, 考虑采用周期性边界条件。使用两组坐标: 区域局部坐标和全局坐标, 区域局部坐标用于考虑粒子的运动与碰撞, 全局坐标用于碰撞后粒子的粒子分布, 用于 MSD 的计算(同时避免了粒子只在区域空间内运动使得粒子运动受限引起是否发生玻璃化转变的误判)。

为了产生不重复位置的大量粒子, 且运动过程中粒子运动后需要对粒子是否碰撞进行判断, 而考虑的胶体体系往往具有较大的粒子数, 会导致大量不必要的计算, 从而大大降低程序的运行效率。为了提高程序运行效率, 使得能够较快得到图像, 程序中利用 cell list 的方法。对空间体系进行分割, 使得每次碰撞后粒子仅需与附近空间内较少数量的粒子判断, 因而每次运动所需是否发生碰撞的次数减少, 以减少程序所需的运算。

(三) 总结与体会

本文仅以胶体模型中的硬球模型为基础, 通过胶体运动的分析结果, 利用粒子的 MSD 随时间变化分析对应的物理现象确定玻璃化转变的胶体粒子体积分数。除此之外, 通过阅读胶体玻璃的研究文献了解了胶体玻璃的研究的意义, 以及胶体玻璃的一些在转变过程中的性质。胶体的玻璃化转变作为研究玻璃态转变理论较好的模型, 有着广泛的研究内容。

在高级实践中, 通过阅读相关文献对胶体玻璃态转变有了初步的了解, 对相关现象的物理解释也有了一定认识, 在学习了一些所需的计算机模拟相关知识(如大幅度减少程序运算的 cell list 方法)后也进行了一些计算机模拟工作。通过简化的胶体模型解释了一些物理性质, 但是由于时间紧促并不能够完全完成硬球模型的 Monte Carlo 模拟。目前, 程序主体已经完成, 但是由于粒子数较大且浓度较大, 任意的随机放置会大大降低程序的运行效率, 并不能完成绘图工作, 希望通过其他较为简洁的方法完成粒子的随机分布。希望能够在接下来的学习中完成这项工作, 得到胶体玻璃态转变的粒子体积分数。通过这门课程, 不仅初步了解了胶体玻璃态转变的相关知识, 学习了相关程序模拟方法, 对日后的物理学习提供了帮助; 同时, 在编写程序过程中不断遇到的问题也增长了计算机模拟方面的知识, 学会了一些处理问题的方法。

参考文献

- 1、Hunter G L, Weeks E R. The physics of the colloidal glass transition[J]. Reports on Progress in Physics Physical Society, 2012, 75(6):066501.
- 2、Doliwa B, Heuer A. Cooperativity and spatial correlations near the glass transition: computer simulation results for hard spheres and disks[J]. Physical Review E, 2000, 61:6898.
- 3、张海波, 席航波. 胶体体系的玻璃化转变研究[J]. 企业技术开发, 2014, 33(5):38-39.
- 4、Doliwa B, Heuer A. Cage Effect, Local Anisotropies, and Dynamic Heterogeneities at the Glass Transition: A Computer Study of Hard Spheres[J]. Physical Review Letters, 1998, 80(22):4915-4918.
- 5、张天辉, 曹镜声, 梁颖, 等. 胶体在基础物理研究中的应用[J]. 物理学报, 2016, 65(17):35-48.
- 6、Glötzer S C. Spatially heterogeneous dynamics in liquids: insights from simulation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 274(1):342-355.