

液体的脆性——一把深入了解玻璃态物质的钥匙

胡丽娜 边秀房

(山东大学南校区材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061. E-mail: hulina0850@mail.sdu.edu.cn)

摘要 “液体的脆性”概念的提出不到 20 年的时间, 已成为玻璃态物质研究中的一个热点. 它利用玻璃转变温度约化温度轴的办法, 使具有不同动力学性质的玻璃形成体可以用一个统一的标准进行比较. 为阐明液体的脆性在研究玻璃转变过程、结构弛豫现象及过冷态结构中的重要意义, 综合评述了液体的脆性在凝聚态物质热力学和动力学性质相关性、势能图谱、非指数弛豫过程、微观理论模型以及中程有序等研究领域中的最新进展和面临的挑战, 并指出了该研究领域今后的发展方向.

关键词 液体的脆性 玻璃转变 结构弛豫 势能图谱

液体的脆性是用来区分不同液态物质的动力学行为的一个重要参数. 脆性的大小表明不同的液态结构随温度变化的难易程度. 它的提出对于研究玻璃转变过程、结构弛豫现象、玻璃态或过冷液体的结构提供了一个新的研究角度和思路.

1 液体的脆性

液体的脆性概念最早由 Angell 在 1985 年提出^[1]. 为了用一个统一的标准来研究液体的动力学行为以及液体结构的非线性弛豫, Angell 采用了一种约化的画法来表示黏度在过冷态的变化, 即所谓的“Angell”画法, 如图 1 所示.

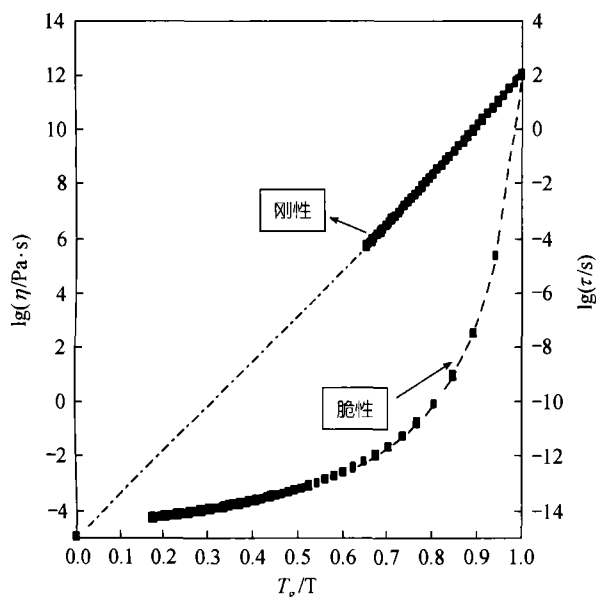


图1 液体脆性概念示意图(Angell 画法)^[1]

具体来说, Angell 画法表示的是黏度的对数随着

T_g/T 的变化情况(在聚合物研究中, 用对应于弛豫过程 α 的一部分弛豫量来代替黏度). 根据 Angell 图, 玻璃形成液体被分成两类: 一种是刚性液体, 它的过冷态液体行为呈现出近 Arrhenius 特性, 在 Angell 图上近似或接近一条直线; 一种是脆性液体, 它的过冷态液体行为符合 VTF 方程, 在 Angell 图上呈一条曲线. 曲线偏离直线的程度越大, 表明该种玻璃形成体的脆性也就越大. $T_g/T=1$ 处的斜率作为一个很方便的衡量液体脆性的量被定义为脆性系数^[2]

$$m = \left. \frac{d \lg \tau(T)}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g} = \left. \frac{d \lg \eta}{d(T_g/T)} \right|_{T=T_g},$$

其中 τ 表示温度 T 时的平均弛豫时间, η 表示温度 T 时的剪切黏度, τ 和 η 呈正比关系. 它给出了玻璃转变点 T_g 的有效激活能. 当 m 比较高的时候, 认为液体是脆性的. 图 2 显示不同液体在趋近于玻璃转变点时黏度的变化趋势. 其中 SiO_2 , GeO_2 在 T_g 处是典型的刚性液体, 脆性系数 m 约等于 16; $\text{K}^+\text{Ca}^{2+}\text{NO}_3^-$, glycerol 则表现出很大的脆性, m 值在 200 左右^[3].

Angell 画法的优点是可以让不同的液体在同一个基础上进行比较, 之所以采用玻璃转变温度来约化温度轴并用来研究黏度对温度的变化特性, 是因为玻璃转变温度可以通过通常的扫描量热计得到. 对于同一种物质, 如果加热速率一定, 即使其他的试验条件都没有特别表明, 不同的研究者之间的误差也一般不超过 2 K^[4]. 另外, 大量实验表明, T_g 的数值还可从黏度的数值推算出来. T_g 是使液态黏度达到 $10^{12} \sim 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度^[5]; 对于分子熔体和水溶液, T_g 一般是黏度达到 $10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度. 这个黏度值通常被认为是玻璃转变的黏度值. 通常认为在 $T_g/T=1$ 处

有 $\lg(\eta/\text{Pa} \cdot \text{s})=12$.

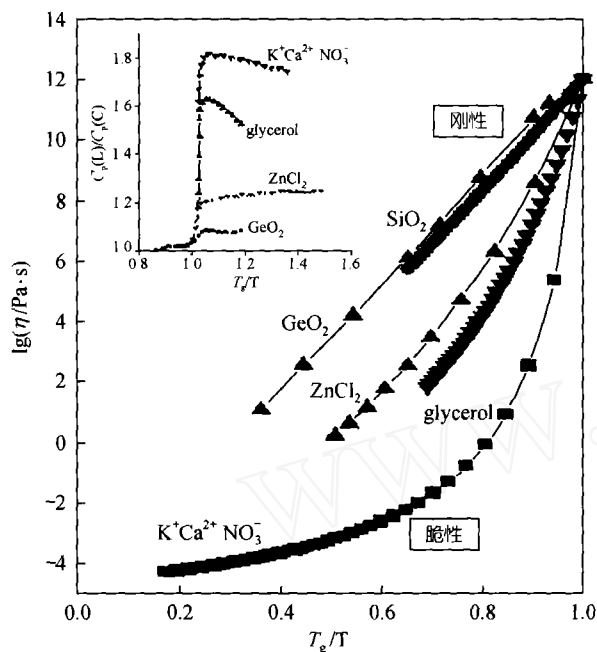


图2 几种非高聚物玻璃形成体的脆性比较^[3]

虽然 Angell 并不是第 1 个采用这种画法的人, 但他是第 1 个将这种方法广泛应用于脆性研究的. 脆性概念提出之始就引起了人们广泛的关注, 认为它作为衡量不同液体动力学的一个参数, 搭建了介于宏观物理性质与微观性质、热力学性质与动力学性质的桥梁. 它可以是过冷液体中不同的粒子微观结构的体现, 也可以是动力学能量起伏或密度起伏对脆性起决定作用. 揭示液体的脆性本质是认识玻璃态物质及有关过冷液体性质的关键. 目前, 关于液体脆性的研究工作已在过冷态和玻璃态动力学中得到了广泛的开展, 并取得了很大的进展.

2 液体的脆性研究的最新进展

2.1 动力学与热力学性质的相关性研究

动力学和热力学是研究凝聚态物质性质的两个重要方面. “Kauzmann 矛盾”的提出证实了动力学性质和热力学性质之间存在着内在的联系^[6]. 最早尝试着给出这种联系的是 Adams-Gibbs 方程^[7]

$$\eta(T), \tau(T) \equiv A \exp[B/TS_{\text{conf}}(T)],$$

其中, A 和 B 是与温度无关的常数, B 与原子集体重组时所克服的势垒高度有关, S_{conf} 是过热熵中的构型部分, 即构型熵. 根据公式勾画出的图像, 在趋近玻

璃转变点时, 系统的构型减少, 整个体系趋向简单, 最后达到一种统一的理想玻璃状态. 因为在这个状态构型熵为零, 因此, Adams 和 Gibbs 预测了一个结构冻结温度 T_k . 他们认为, 过冷液态中的黏性流动是通过几个原子之间组成的原子集团的集体重组来实现的, 并提出了协同重组区域(CRR)这个概念. 虽然关于协同重组区域的尺寸大小并没有给出足够的信息, 但 Adams-Gibbs 方程在许多情况下与试验值相吻合. 它为从脆性概念出发寻找热力学和动力学性质的相关性提供了一种可行的途径. 这也是关于液体的脆性开展的较为重要的研究工作之一.

m 的定义表明脆性系数 m 是动力学参数, 因此往往用来表征动力学脆性. 为了研究玻璃转变过程中热力学性质和动力学性质的关系问题, 人们进一步提出了热力学脆性的概念. 热力学脆性的定义存在多种形式, 经常使用的有 3 种: 一种是在 $\Delta S(T_g)/\Delta S(T)$ 随 T_g/T 的变化趋势图中, 把 $\Delta S(T_g)/\Delta S(T)=0.75$ 时的 T_g/T 值定义为热力学脆性 $F_{0.75}$ ^[8]. 其中 $\Delta S(T)$ 表示在温度 T 时液体和晶体的过热构型熵的差值. 一种是 Ito^[9] 提出的在 “Kauzmann” 图中, 把 $T/T_m=0.8$ 时 $\Delta S(T)/\Delta S(T_m)$ 的比值定义为热力学脆性系数 $F_{0.8}$, 其中 T_m 表示晶体的熔点. 还有一种用玻璃转变点的过冷液态对固态的比热容的比值 $C_p(L)/C_p(C)$ 表征热力学脆性^[10], 如图 2 中的内置图所示^[3]. 热力学脆性定义的不同实际上体现了寻求热力学性质和动力学性质相关性的角度的不同.

尽管不同液体各有不同的结构特点, 他们还是具有一些共同的热力学特征. 大量的试验研究表明刚性液体在玻璃转变时热力学参数变化不明显, 玻璃转变点的比热容的变化 $C_p(L)/C_p(C)<1.1$ ^[11]. 具体到微观领域, 则认为刚性液体一般具有强的化学键, 液体的物理性质在从液态到玻璃态的转变过程中变化不剧烈, 具有小的构型比热容; 脆性液体的局域结构不稳定, 其物理性质在从液体到过冷液体再到玻璃态的过程中变化剧烈, 也就是说, 脆性液体的构型熵对温度的变化比较敏感, 一般具有较大的构型比热容. 从这种理论上推出刚性液体一般具有自增强四面体网状结构, 他们的结构对温度的抵抗能力表现在玻璃转变点上比较小的比热容变化上. 相反, 在离子液体和芳香液体中, 在玻璃转变温度附近, 比热容的变化通常比较大. 这些液体通常具有没有方向性的键. 以上的讨论从微观结构上给出了液体脆性

的有关信息,但它是建立在对有限的物质进行研究的基础上的,而且对一些反常现象没有给出充分的解释.后来 Roland 等人^[10,12]证实了以上的情况只适用于无机液态,对于小分子有机体和氢键结合的小分子以及聚合物体系则不合适.因为按照以上的结构推论,聚合物玻璃应该比分子液体有更大的脆性系数,但试验数据表明,聚合物玻璃涵盖了液体从刚到脆的全部范围,而且热力学脆性和动力学脆性也没有明确的相关联系.后来发现^[10]聚合物玻璃形成体的脆性越大, $C_p(L)/C_p(C)$ 越小;而对于小分子有机体和氢键结合的小分子来说, $C_p(L)/C_p(C)$ 的值与液体的脆性无关.例如乙醇,它的脆性系数介于刚性和脆性之间,但它的比热的变化却比脆性物质还要大.从当前看来,要从液体结构完全预测熔体的脆性似乎还不可能.温度对液体黏度的影响不仅仅与玻璃转变过程中热力学参数的变化有关.液体的动力学脆性与系统的压强也有关系.

在过热熵所表示的图(如 Kauzmann 图)中,Angell 发现不同物质的热力学脆性($F_{0.8}$ 或 $F_{0.75}$)的大小排序与这些物质的动力学脆性系数的大小排序基本吻合^[8].这在一定程度上证明了 Adams-Gibbs 方程的准确性,即动力学物理量如黏度确实与熵存在相关性.但由于在试验中往往用过热熵来代替构型熵,因此这种一致性并不是完全可由 Adams-Gibbs 方程来解释的.这就引发了人们对过热熵,过热熵中的构型部分以及振动部分进行讨论^[13,14].为了解释这种现象,普遍认为构型熵随温度的变化趋势与过热熵随温度的变化趋势是相同的,过热熵可以代替 Adams-Gibbs 方程中的构型熵^[13].在过去的 20 年里,尽管过热熵中的振动部分早已为大家所熟知,但在讨论过冷液体的热力学时常常不予考虑.近来,液体的脆性行为与物质形态的振动密度之间可能存在的联系^[15,16]促使人们重新认识振动熵.实验证明,脆性液体过热熵中的振动部分可达到整个过热熵的 50%,而对刚性液体来说,其振动部分的比值很小,甚至为零.另外,对于脆性液体,随着温度的变化,经历的亚稳态的数量的增多对振动熵的影响会与强的液体有所不同.脆性液体的振动熵随温度的变化会发生更快的升高或者降低,从而对构型熵、过热熵都会产生影响.目前还无法用试验或者理论的办法将构型熵和振动熵区别开来.因此,以上的论述也只能作为一种推测,还需要在更多的玻璃态物质上进行验证.

目前,热力学参数的测量主要集中在比热容和熵的变化上.除此以外,热膨胀系数和体积模数的变化也被认为可衡量液体在玻璃转变过程中变化的难易程度^[17].事实上,考虑到热力学脆性的确定受玻璃体形成所经历的条件的影响,通过测量以上热力学参数来考虑热力学和动力学的相关性的方法本身存在很大的困难.比如,等压条件下形成的玻璃体,在不同的压力和温度下,所测量的向液态转变过程中的热膨胀系数或可压缩性的变化程度不同^[18].而且,等体积条件下形成的玻璃,其液态对比于玻璃态的可压缩性或热膨胀系数的差别要比液态与等压条件下形成的玻璃体差别小得多^[17].

2.2 势能图谱

Adams-Gibbs 方程在一定程度上的成功^[19-21]应用说明脆性不仅和液体中不同的原子之间的作用力有关,而且与体系势能面的拓扑序有关系.这引起了人们对多维势能谱的广泛关注.

势能图谱可以作为一个方便的手段来分析和解释过冷液态中的一些现象.为了讨论的方便,势能面通常采用势能和集体配位数的两维图.当系统具有热能 KT 时,如果不考虑时间的因素,可以认为系统能达到任何势能面最低点.如果把过剩势能为 0 的 Kauzmann 温度作为势能面的基底,那么此温度对应的势能就对应势能面上的最低点. Gibbs^[22]在很早以前就指出,如果势能面上的最低点个数越少,系统在达到最低势能的过程中遇到的阻力就越大.在势能图谱中,一定温度下的平均势能极小值反映了体系的热力学特征,其势能面的拓扑序则反映了体系的动力学特征.

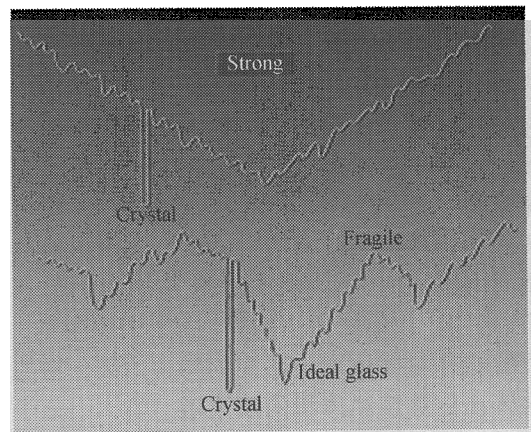


图 3 不同脆性的玻璃形成体的能量图谱^[23]

Angell^[23]曾提出脆性和势能面拓扑的关系,认为不同结构的物质有着各自的势能面特点,这些势能面特点主要是与势能面上的能量最小点的密度有关.对于刚性液体,由于它的键的特性,离子在势能面上受到键的限制,因此,势能面上的最小值个数就比那些没有芳香键的液体势能面的最小值个数少得多.除去异构带来的多样性,刚性液体的势能谱可能只有一个单一的势能基底,因此,刚性液体势能面最小值的个数很少,随着温度的升高,液态的熵增长缓慢.

脆性液体的势能图谱是很不均匀的.在 T_g 温度时较大的激活能,对应着集团重组原子的较大的数目.原子的集团重组不可能只由一种相邻势能极地之间的转变构成,最可能的是转变过程是由一系列复杂的基本转变构成.因此,脆性液体的势能谱倾向于有多个亚稳的能量极小值.它的弛豫时间应该是一个比较宽的谱.这也从另一方面说明,脆性液体在动力学上是不均匀的.这种动力学不均匀性已经被实验^[24-26]和计算机模拟的结果所证实^[27-29].

但是,每一种物质的势能图谱都对应着许多不同的本质特征,它不仅包括势能面能量最小值的密度,还包括不同势能面的势垒大小,连结构型空间的通道的多样性及势阱的多样性等^[30].对于一些脆性液体来说(如酒精),即使他们的势能面能量最小值的密度很高,如果有高的势垒,他们的脆性系数依然可以很小.这样高的势垒可能对应于原子重排过程中某些特殊键的破裂.通过对聚合物类物质的分析,有人认为用势能面最小值的密度与原子重组时的势垒的比值来分析脆性更为合理^[12].这种思想在 Adams-Gibbs 方程中已有所体现.

目前,人们对热力学与动力学相关性如何在能谱上得以体现还不是很清楚.对多种物质进行的比热容分析也表明这种相关性并不只体现在能量极小值上.对应于热力学性能受玻璃体形成及热历史条件的影响,温度对能量图谱的影响也应该与这种形成条件和热历史条件有关.如果这种依赖性取决于液体的内在性能或结构,就需要有更多的信息来确定能量图谱,仅靠对比热的测量显然是不够的.不同物质的能量图谱体现出不同的特性.聚合物的能量图谱体现出对熵和体积的双重敏感性.小分子液体的行为往往通过玻璃转变时的熵的变化就可很好的描述出来.实验也表明,玻璃形成液体的行为似乎呈

现出两种趋势:取决于熵或者取决于自由体积^[12].

能量图谱可以理解为由数学方法建立起来的模型,目前所进行的分析还都是唯象的.近来 Stillinger^[31]利用数学方法论证了由能谱所表征出的动力学和热力学性质在逻辑上是不相关的.这说明动力学和热力学性质的相关性建立在某一凝聚态物理理论的基础上,这一物理理论应该考虑了凝聚态物质的粒子之间的相互作用等信息,是粒子自身性质的一种体现.找出能量图谱的各个特征之间的联系是理解动力学和热力学相关性的关键.

2.3 MCT 理论及中程有序

液体的脆性仅仅是表象的,要深入了解玻璃态物质的性质就必须找出这种表象的内在机理.自由体积理论^[32]和构型熵理论^[7]分别将黏度与液体的一些宏观性质如体积或熵联系起来,并在某些领域取得了成功,是很久以来人们使用较多的理论.但这些理论仍没有深入到液体中的微观机制.对不同的玻璃形成体进行 Raman 衍射试验发现^[33],无论对于刚性或者是脆性液体,在某个特征温度点都会发生动力学传输机理的改变.这就要求重新构建一个理论模型,把分子动力学的衰减过程描述成当接近二级相变时的体系的临界衰减过程^[34].1992年由 Gotze 和 Sjogren 在有关液态理论的基础上提出了 MCT (Mode Coupling Theory)理论^[35].该理论认为,玻璃转变过程是一个动力学相变,也就是说,与结构相变不同,这种转变在本质上是动力学的,没有发生结构的变化.MCT 理论对于微观密度涨落,也就是动力学结构因子给出了比较详细的描述.它认为在液体中存在着两种弛豫过程:慢的 α 弛豫和快的 β 弛豫. α 弛豫是结构弛豫过程,受温度的影响比较大.这一弛豫过程最终使得液体的分子或原子相互独立,不受空间或时间的影响. β 弛豫过程是分子之间的二级弛豫过程.这两个过程都可以用相互关联的指数形式表示,但与结构相变不同,这些指数并不是通用的,它取决于粒子之间单独的相互作用潜能.MCT 理论一个重大的突破就是考虑到一种随温度变化而出现的动力学机理的变化,提出了一个交界温度 T_c 的存在.当温度接近于 T_c 时, α 弛豫和 β 弛豫不再重合,开始出现分离.

经过中子衍射、核磁共振以及光的衍射试验证实, MCT 理论可以很好的预测脆性液体的动力学行为^[36,37],而对于刚性液体,这一理论则存在偏差^[38].

刚性越大, 偏差越大. 这是由于在 β 弛豫过程发生的频率范围内 ($10^{10} \sim 10^{12}$ Hz), 存在的低频振动对动力学结构因子产生影响的结果. 由它所产生的励磁是玻璃态物质振动光谱普遍存在的特征. 在 Raman 或中子光谱中表现为 Bose 峰. 目前试验已证实^[39], Bose 峰的强度与脆性存在很大关系: 过冷液体的刚性越大, 在玻璃转变点处的 Bose 峰就越明显. 对于脆性液体来说, 即使在玻璃转变点以下也有可能不出现 Bose 峰. 这说明在 $T < T_g$ 时, 对于刚性液体, 低频振动占主导地位; 对于脆性液体更多的表现为 β 弛豫. 对于 β 弛豫和低频振动的相互竞争究竟如何通过某一微观物理量来影响脆性, 目前还没有进行有效的研究. Sokolov^[40]认为这种影响和 $[u^2]$ (u 为原子的平均位移) 有关.

除了用 Bose 峰来验证 MCT 理论外, 我们还应该注意 Bose 峰和 X 射线衍射试验中获得的预峰一样, 是液体中中程有序的特征. 虽然前者的动态特性和后者的静态特性不同, 但 Bose 峰和 FSDP 所对应的相长度基本相符^[41]. Bose 峰与脆性的关系证实了刚性液体往往具有比较稳定的短程或中程有序结构. 而这种稳定的结构在脆性液体中往往不存在.

2.4 液体中的非指数弛豫过程

玻璃形成液体在玻璃转变点附近往往表现出非指数弛豫过程, 瞬时的时间响应函数可以用扩展的指数关系或者是 K-W-W 函数来表示^[42]:

$$\psi(t) = \exp(-[t/\tau_m]^\beta),$$

其中, $\psi(t)$ 是弛豫函数, τ_m 是平均弛豫时间, β 表示原子集体重排引起的弛豫时间的分布宽度, $0 < \beta \leq 1$. 弛豫函数随温度的变化往往是偏离 Arrhenius 规律的, 表现出脆性的特点. 上式所表达的衰减规律与高温情况不同, 在高温情况下, 其衰减是指数规律. 试验和计算的结果表明, 这种衰减与液态中动力学空间不均匀性有关^[43-45]. 动力学空间结构的不同使得不同弛豫过程的特征弛豫时间也有所差别, 因此需要不同的函数来描述整个过程.

Bohmer 等人^[46]对具有不同脆性的液体进行研究, 发现液体的脆性与液体非指数弛豫过程的 β 值存在普遍的联系. 大的 β 值往往对应着刚性液体. 例如, 网状结构的氧化物玻璃的 β 值约为 0.7. 用数学表达式可以近似的表示为 $m = 250(\pm 30) - 320\beta$ ($30 < m < 200$). 用超声波对金属氧化物玻璃进行研究, 发现它在玻璃转变温度 T_g 以上是非指数弛豫的, 而对于 GeO_2 , 则是指数的^[47]. 随着温度的降低, 有些熔体的弛豫甚至发生从 Arrhenius 到非 Arrhenius 的转变.

3 今后液体脆性工作的研究方向

综上所述, 在脆性概念被提出的近 20 年里, 有关脆性的工作无疑已取得了宝贵的进展. 它把一个动力学性质(黏度或弛豫时间)的变化规律用约化的方法统一表示, 直观的反映出不同玻璃态物质的微

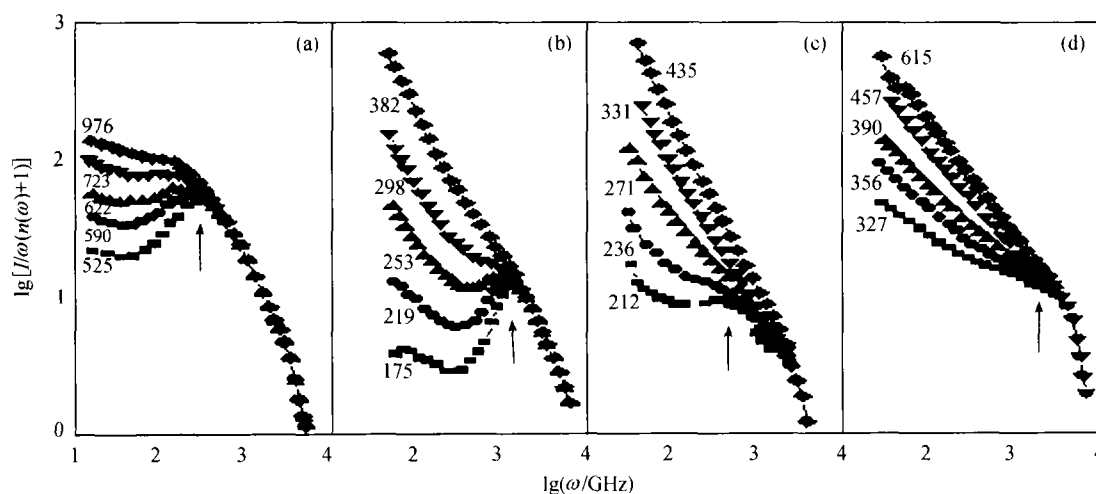


图 4 标准化的低频 Raman 光谱

(a) B_2O_3 ($T_g=526$ K), (b) glycerol ($T_g=186$ K), (c) m-tricresyl phosphate ($T_g=206$ K), (d) $\text{Ca}_{0.4}\text{K}_{0.6}(\text{NO}_3)$ ($T_g=333$ K), 脆性系数依次增加. 箭头表示 Bose 峰^[40]. 图中数字表示以 K 为单位的温度值

观性质的不同,它给出了宏观评价玻璃态物质性质的一个标准,依据这个标准,我们有希望对玻璃态物质的热力学性质、微观动力学性质进行预测,并对这些性质中的更为详细的分类(如熵的构型部分和振动部分、低频振动和二级弛豫)加以深入研究.实验证实液体的脆性和玻璃转变点的许多微观性质密切相关,这为进一步研究提供了宝贵的信息.但应该注意到目前的工作虽然解决了一些问题,同时又提出了新的问题,这为下一步有关脆性工作的开展指出了方向.

首先,脆性概念中玻璃转变温度的使用使玻璃态物质的脆性值存在着不确定性.脆性系数中的玻璃转变温度是个动力学参数,它的大小随着量热计升温速度的不同会有所变化,导致对脆性系数的大小也产生影响.对已获得的脆性系数进行统计可以发现,大部分试验的升温速度控制在 $10\sim 40\text{ K/min}$,并没有统一的升温标准.而将升温速度进行统一化则存在着很大的困难,这是由于在升温过程中要求玻璃体近似一种平衡状态,而这种平衡状态的到达与玻璃体自身弛豫的难易程度有很大关系^[48],这就对升温速度产生不同的要求.另外,如前面所述,目前许多试验把黏度值为 $10^{12}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 时的温度定义为玻璃转变温度.现在越来越多的实验^[49]证明不同的玻璃态物质在玻璃转变点处的黏度极有可能存在较大差别,最大的可达到4个数量级.因此,利用黏度来确定玻璃转变温度已引起了越来越多的争议.在脆性概念中的玻璃转变温度究竟如何来使用和确定是脆性研究工作的基础.

其次,要正确的掌握脆性和微观热力学或动力学性质的相关性,就必须对各类物质进行研究.这对于我们找出玻璃态物质的共性和不同类物质的特性,理解他们的本质属性至关重要.有关脆性的研究工作最初主要集中在以共价键、离子键以及范德华力结合的小分子液体和水溶液中,后来才进一步推广到有机小分子和高聚物中.目前的大部分有关脆性和微观热力学或动力学性质的相关性只适用于小分子液体,对聚合物的研究有的进一步证实了这些相关性,有的则体现出不同的性质.而目前除了知道大部分金属玻璃的脆性居中以外^[50],对金属玻璃在脆性方面开展的工作仍很少.我们根据现有的文献数据中金属玻璃的熵作出热力学脆性表示图(如图5),将所得的热力学脆性与动力学脆性比较发现两者之

间并不存在前面所述的正比关系.因此,关于脆性相关理论的探讨还应对金属玻璃的信息进行验证分析.

金属玻璃分为大块非晶(BMG)和边缘非晶(MMG).大块非晶包括Zr基、Pd基、Pt基等具有强的非晶形成能力的非晶合金.它们在玻璃转变过程中,玻璃转变区域和热力学参数变化明显,玻璃转变温度和低温黏度很容易获得.目前金属玻璃的脆性数据主要指的是BMG的脆性数据.边缘合金主要有Al基和Fe基非晶.这一类非晶合金玻璃形成能力差,玻璃转变温度往往不明显,甚至没有玻璃转变温度.因此,这一类金属玻璃的脆性数据很难获得.如何开展这一类物质的脆性研究工作是今后有关脆性工作开展的课题之一.

再次,对液体脆性本质的认识不完全使我们对液体脆性概念的作用还不十分清楚.脆性概念的提出应当不仅仅是可以预测不同玻璃体的微观结构. Angell 认为通过对液体脆性的研究极有可能使我们获得十分理想的非晶材料.我们知道,黏度是玻璃形成体凝固过程中的重要因素,它所体现的传质能力对玻璃的形成会产生重要的影响.如何提高金属液的非晶形成能力是长久以来人们感兴趣的问题,它的解决将会使非晶合金作为工程材料得到广泛的应用.因此,金属液体的脆性与其非晶形成能力存在相关性的研究就显得颇为重要.对Zr基合金进行研究发现^[51],脆性越大,非晶形成能力越差.这种现象很容易由脆性的定义和影响非晶形成的因素做出解释.但对Pd的部分合金进行研究则发现了相反的趋势^[52].这种反常现象与液体中存在的异质形核有关.初步认为,局部不均匀介质的存在削弱了黏度对非晶形成能力的影响,对液体形核起主导作用.因此,我们可以想象,如果合金液形成非晶的机理是生长控制,脆性应该与玻璃形成能力存在反比关系.如果这种假设得到验证,它将对大块金属玻璃的研制起到重要的指导作用.但该工作的开展存在很多困难.首先是非晶合金液体形成非晶的机理究竟是生长控制还是形核控制很难判断.虽然通过逐步升温的x射线衍射实验可以得出结论,但这种方法的工作量比较大,目前许多合金的非晶形成机理还不清楚.再次就是许多金属玻璃(如前面所述的Al基非晶)的脆性系数很难获得.但这个问题有望通过探索新的脆性系数计算方法得到解决. Ralf 等人^[53,54]就利用扫描量热仪算得了醋酸钠液体的脆性系数,避免了黏度的测量.

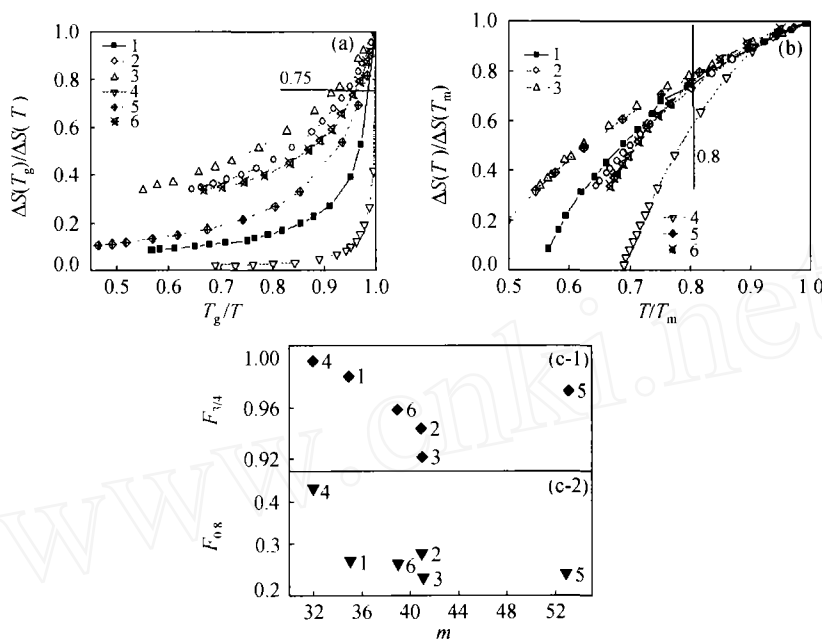


图5 合金液体的热力学脆性示意图(a)(b)及与动力学脆性的比较图(c)

1—— $\text{Zr}_{0.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}$, 2—— $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, 3—— $\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, 4—— $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$, 5—— $\text{Au}_{77}\text{Ge}_{13.6}\text{Si}_{9.4}$, 6—— $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$

另外, 能量图谱的量化是今后工作开展的重点. 玻璃态液体在接近玻璃转变点时表现出的复杂行为能够由势能图谱定性解释. 如何将这种定性的描述转变为定量的计算是我们今后需着重解决的难题之一. 这一难题的解决需要研究分子构型和给定物质的密度是如何决定图谱基本特征的(如极低点的个数和排列), 以及利用这些特征来精确的测量脆性强度. 揭示图谱中能量极小值与鞍点之间定量关系的拓扑特征是理解深过冷液体热力学和动力学相关性的关键. 以上所有的想法本质上是很明显的, 实际则无法进行计算, 急需对现有的理论模型进行完善. MCT是现有的新近发展的理论, 它和能谱对同一个现象进行了不同方面的论述, 这种论述是相互补充的, 并不矛盾. 近期的研究表明在静态的能谱图和动态的MCT模型之间建立明确联系的可能性^[55,56]. 然而, 到目前为止, 如何将这两种表示方法有机的结合起来仍是一个未知数. 我们期待从能谱图这种形式上找到一种理论, 使之对过冷液体和玻璃体同样适用.

最后, 对一些特例进行研究也是今后工作的方向之一. 比较典型的特例有: 水, 氟化铍、和硅等. 研究发现, 这些物质的脆性不是一成不变的, 而是随着温度的升高发生变化. 水和硅在玻璃转变点附近表现出一种超强液体行为, 在高温下则变为所谓的超

脆液体. 这些物质没有玻璃体普遍存在的 Bose 峰以及 TLS(two level systems). 以水为例, 由于玻璃体形成方式的不同, 水的玻璃体存在高密度(HDA)和低密度(LDA)两种形式. 前者是使用传统的快冷的方法; 后者是通过高灵敏度气压或高压转变实验等特殊的方法^[57,58], 使其在玻璃转变过程中经过一个异常区域, 这个区域就是 Angell 图上观察到的拐点. HDA 表现出通常的玻璃体特征, 而 LDA 则不同: 其密度相关函数随频率的变化呈现出类似于晶体的变化曲线, 并且没有出现 TLS^[59]; 其声子光谱也类似于晶体的光谱曲线^[59]; 玻璃态的熵值异常的小^[60]. 通常认为这种 LDA 玻璃体和它的超强液体已非常接近理想玻璃体, 在绝对零度时剩余熵为零. 它被认为是介于传统玻璃和准晶之间的另一类物质. 对它的转变过程的研究会使我们对液液相变的异常区域有更进一步的认识, 并期待从液液相变得到比较理想的非晶.

4 结束语

近年来, 液体的脆性一直是一个十分活跃的研究领域. 它的提出确实为我们进一步探索凝聚态物质的性质开辟了新的天地. 但脆性概念的提出应当不仅仅是一个概念, 它的现实意义或者说作用还需要人们做进一步的思考. 虽然依据液体的脆性已找

出玻璃态物质中存在的一些规律,并对玻璃转变有了更深一步的认识,但对于液体脆性的本质,究竟是什么因素导致过冷液体在玻璃转变点不同的动力学行为我们还不清楚.如果这个问题得到解答,我们或许就可以对过冷液体的行为进行控制,实现液体的深过冷.这不仅在理论方面有着重要的价值,对于实际应用来说则有助于人们开发更好的非晶材料.这种由理论到实践的探索过程虽然比较困难,但如果把脆性作为一个桥梁,分别从液体脆性的本质和液体的脆性与玻璃体形成标准(如玻璃形成能力)的关系这两方面入手,相信最终是可以实现的.目前,有关液体脆性的工作还主要集中在前者.对后者工作的开展将会使液体的脆性作为动力学参数,不仅在凝聚态物理理论方面,在材料工程领域也发挥更大的作用.

致谢 本工作为国家自然科学基金重点资助项目(批准号:50231040).

参 考 文 献

- Angell C A. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. *J Non-Cryst Solids*, 1985, 73(1-3): 1~17
- Richert R, Angell C A. Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy. *J Chem Phys*, 1998, 108 (21): 9016~9026
- Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267(5208): 1924~1926
- Sare J M, Sare E J, Angell C A. Viscous flow in simple organic liquids. *J Chem Phys*, 1978, 68(6): 2622~2624
- Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glass-forming liquids and amorphous solids. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3113~3157
- Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem Rev*, 1948, 43(2): 219~256
- Adam G, Gibbs J H. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J Chem Phys*, 1965, 43(1): 139~146
- Martinez L M, Angell C A. A thermodynamic connection to the fragility of glass-forming liquids. *Nature*, 2001, 410 (6829): 663~667
- Ito K, Moynihan C T, Angell C A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. *Nature*, 1999, 398(6727): 492~495
- Huang D H, Gregory B, McKenna. New insights into the fragility dilemma in liquids. *J Chem Phys*, 2001, 114 (13): 5621~5629
- Moriya K, Matsuo T, Suga H, et al. Intrinsic mobility of molecular glasses. *Chem Lett (Jpn)*, 1977, 58 (3): 1427~1430
- Roland C M, Santangelo P G, Ngai K L. The application of the energy landscape model to polymers. *J Chem Phys*, 1999, 111(12): 5593~5597
- Angell C A. Specific heats C_p , C_v , C_{conf} and energy landscapes of glassforming liquids. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 307-310: 393~406
- Takahara S, Yamamuro O, Matsuo T. Calorimetric study of 3-bromopentane-correlation between structural relaxation time and configurational entropy. *J Phys Chem*, 1995, 99(23): 9580~9592
- Angell C A, Richards B E, Velikov V. Simple glass-forming liquids: their definition, fragilities, and landscape excitation profiles. *J Phys: Condens Matter*, 1999, 11(10A): 75~94
- Green J L, Ito K, Xu K, Angell C A. Fragility in liquids and polymers: new, simple quantifications and interpretations. *J Phys Chem B*, 1999, 103(20): 3991~3996
- Rastogi S, Hohne G W H, Keller A. Unusual pressure-induced phase behavior in crystalline poly(4-methylpentene-1): calorimetric and spectroscopic results and further implications. *Macromolecules*, 1999, 32(26): 8897~8909
- Greer A L. Too hot to melt. *Nature*, 2000, 404(6774): 134~135
- Speedy R J. The hard sphere glass transition. *Mol. Phys.*, 1998, 95 (2): 169~178
- Scala A, Starr F, Sciortino F, et al. Configurational entropy and diffusion of supercooled water. *Nature*, 2000, 406(6792): 166~169
- Sastry S. Liquid limits: the glass transition and liquid-gas spinodal boundaries of metastable liquids. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(3): 590~593
- Gibbs J H, DiMarzio E A. Nature of the glass transition and the glassy state. *J Chem Phys*, 1958, 28 (1): 373~383
- Angell C A. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near fragile liquid limit. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 102(1-3): 205~221
- Cicerone M T, Ediger M D. Relaxation of spatially heterogeneous dynamic domains in supercooled ortho-terphenyl. *J Chem Phys*, 1995, 103(13): 5684~5692
- Cicerone M T, Ediger M D. Enhanced translation of probe molecules in supercooled o-terphenyl: signature of spatially heterogeneous dynamics. *J Chem Phys*, 104(18): 7210~7218
- Bohmer R, Hinze G, Diezemann G, et al. Dynamic heterogeneity on supercooled ortho-terphenyl studied by multidimensional deuterium NMR. *Europhys Lett*, 1996, 36(1): 55~60
- Hurley M M, Harrowell P. Non-gaussian behavior and the dynamical complexity of particle motion in a dense two-dimensional liquid. *J Chem Phys*, 1996, 105(23): 10521~10526
- Perara D N, Harrowell P. Measuring diffusion in supercooled liquids: the effect of kinetic inhomogeneities. *J Chem Phys*, 1996, 104(6): 2369~2375
- Perara D N, Harrowell P. Consequence of kinetic inhomogeneities in glasses. *Phys Rev E*, 1996, 54(2): 1652~1662
- Angell A. Liquid Landscape. *Nature*, 1998, 393(6683): 521~524

- 31 Debenedetti P G, Stillinger F H, Truskett T M, et al. The equation of state of an energy landscape. *J Phys Chem B*, 1999, 103(35): 7390~7397
- 32 Cohen M H, Grest G S. Liquid-glass transition, a free volume approach. *Phys Rev B*, 1979, 20(3): 1077~1098
- 33 Rossler E, Sokolov A P. The dynamics of strong and fragile glass formers. *Chemical Geology*, 1996, 128(1-4): 143~153
- 34 Goldbart P M and Zippelius A. Statistical mechanics of continuous random networks: a model glass transition. *Europhys Lett*, 1994, 27(2): 599~604
- 35 Gotze W, Sjogren L. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep Prog Phys*, 1992, 55(1-2): 241~376
- 36 Van Meegen W, Underwood S M. Dynamic light scattering study of glasses of hard colloidal spheres. *Phys Rev E*, 1993, 47(1): 248~260
- 37 Hansen J P. The kinetic glass transition: what can we learn from molecular dynamics simulations. *Physica A*, 1993, 201(1-3): 138~149
- 38 Torelli L M, Borjesson L, Sokolov A P. The liquid-glass transition in a strong glass former. *Trans Theory Statist Phys*, 1995, 24(1): 248~260
- 39 Sudha S, Shankar P. Fragility and boson peak formation in a supercooled liquid. *Phys Lett A*, 2001, 286(1): 76~79
- 40 Sokolov A P, Rossler E, Kisliuk A, et al. Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and Correlation with low-temperature properties. *Phys Rev Lett*, 1993, 71(13): 2062~2065
- 41 Sokolov A P, Kisliuk A, Soltwisch M, et al. Medium-range order in glasses: comparison of roman and diffraction measurements. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(10): 1540~1543
- 42 Williams G, Watts D C. Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function. *Trans Faraday Soc*, 1970, 66: 80~85
- 43 Melcuk A I, Ramos R A, Gould H, et al. Long-lived structures in fragile glass-forming liquids. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(13): 2522~2525
- 44 Hurley M M, Harrowell P. Non-gaussian behavior and the dynamical complexity of particle motion in a dense two-dimensional liquid. *J Chem Phys*, 1996, 105(23): 10521~10526
- 45 Wolynes P G. Aperiodic crystals: biology, chemistry and physics in a fugue with stretto. *AIP Conf Proc*, 1988, 180: 39~65
- 46 Bohmer R, Ngai K L, Angell C A, et al. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass forming liquids. *J Chem Phys*, 1993, 99(5): 4201~4210
- 47 Johari G P, Goldstein M. Viscous liquids and the glass transition. II. Secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *J Chem Phys*, 1970, 53(6): 2372~2388
- 48 Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glass-forming liquids and amorphous solids. *J Appl Phys*, 2000, 88(6): 3113~3155
- 49 Alba C, Busse L E, List D L, et al. Thermodynamic aspects of the vitrification of toluene, and xylene isomers, and the fragility of liquid hydrocarbons. *J Chem Phys*, 1990, 92(1): 617~624
- 50 Perera D N. Compilation of fragility parameters for metallic glasses. *J Phys: Condensed Matter*, 1999, 11(19): 3807~3812
- 51 Busch R, Masuhr A, Bakke E, et al. Nanoscale heterogeneity of glass forming liquids: experimental advances. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1997, 455: 369~374
- 52 Gerhard W. Thermodynamics, viscous flow and relaxation dynamics of bulk glass-forming Pd alloys. *Ann Chim Sci Mat*, 2002, 27(5): 49~54
- 53 Chebli K, Saiter J M, Grenet J, et al. Strong-fragile glassforming liquid concept applied to GeTe chalcogenide glasses. *Physica B*, 2001, 304(1-4): 228~236
- 54 Ralf A R. A method to determine the kinetics of a supercooled liquid by temperature scanning measurements applied to (NaLi) acetate and GeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 248(2-3): 183~193
- 55 Sastry S, Debenedetti P G, Stillinger F H. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, 1998, 393(6685): 554~557
- 56 Angelani L, Leonardo R, Ruocco G, et al. Saddles in the energy landscape probed by supercooled liquids. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(25): 5356~5359
- 57 Calvo-Dahlborg M, Dahlborg U, Barkalov O I, et al. Neutron scattering study of bulk amorphous GaSb. *J Non-Crystl Solids*, 1999, 244(2-3): 250~258
- 58 Tsuji K, Katayama Y, Koyama N, et al. Amorphization from quenched high-pressure phase in tetrahedrally bonded materials. *J Non-Crystal Solids*, 1993, 156(2): 540~548
- 59 Agladze N I, Sievers A J. Absence of an isotope effect in the two level spectrum of amorphous Ice. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(19): 4209~4212
- 60 Speedy R J, Debenedetti P G, Smith R S, et al. The evaporation rate, free energy, and entropy of amorphous water at 150 K. *J Chem Phys*, 1996, 105(1): 240~244

(2003-07-07 收稿, 2003-11-07 收修改稿)