

玻璃形成体系中的 β 弛豫

闻平

β -relaxation in glass forming systems

Wen Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 176407 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176407

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176407>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

混沌半导体激光器的弛豫振荡频率对随机序列速率的影响

The effect of the relaxation oscillation frequency of chaotic semiconductor laser on the rate of random sequence

物理学报.2012, 61(15): 150502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.150502>

基于社交网络的观点传播动力学研究

Research on the dynamics of opinion spread based on social network services

物理学报.2012, 61(15): 150509 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.150509>

分子串模型中空间弛豫模式的弛豫动力学的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulations of the relaxation dynamics of the spatial relaxation modes in the molecule-string model

物理学报.2011, 60(12): 126401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126401>

玻璃化转变的分子串模型中分子串弛豫模式的计算机模拟

Computer simulation of the string relaxation modes of the molecule-string model for glass transition

物理学报.2011, 60(3): 036403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036403>

专辑: 非晶物理研究进展

玻璃形成体系中的 β 弛豫*

闻平†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2017年6月2日收到; 2017年8月9日收到修改稿)

一定压强下对液体进行冷却, 若避免晶化, 则冷却中液体不可避免地转变为典型非晶态固体——玻璃. 这种现象称为玻璃转变, 是一种普遍存在的自然现象, 涉及多体相互关联体系中众多基础理论问题. 近几十年以来, 玻璃转变问题的探索过程中, 弛豫存在的普适性、其机理/物理图像及其对液体和玻璃性能认知的影响等一直是争论的热点. 在梳理 β 弛豫研究进展的同时, 本文尝试对未来 β 弛豫研究方向进行展望.

关键词: 玻璃形成体系, 结构弛豫, β 弛豫**PACS:** 64.70.P-, 05.20.Jj**DOI:** 10.7498/aps.66.176407

1 引言

液体是我们这个地球上最为常见的三种物质形态(气体、液体和固体)之一, 更是生命和人类社会赖以生存并得以发展的最重要的物质基础. 相对于气体和固体, 人们对液体的认知是十分有限的, 主要表现在仍缺乏普遍共识的液体“理想模型”^[1,2]. 理想气体模型早在十九世纪就确立起来: 其基本单元——原子或分子之间没有相互作用, 在限定的体积内能够自由地运动. 理想固体——Einstein和Debye固体模型在二十世纪早期就已确立, 其中, 位于晶格点的基本组成单元原子和/或分子只能简谐振动. 在理想模型的扩展和精修下, 绝大部分真实气体和固体的特性已获得充分的解释. 难以建立理想液体模型的主要原因是液体兼具固体和气体的主要特征: 短时间尺度上液体表现为固体, 具有刚性; 而长时间尺度内液体又像气体, 具有流体行为. 但是, 绝大多数液体的性能绝不是介于相应的固体和气体之间或两者的简单叠加, 例如水的比热大于冰与水蒸气的比热之和(有人认为水是特殊的, 但不可否认的是它是最典型的液体). 借助

计算机技术的飞速发展、分子动力学模拟技术及其他理论模拟技术的强力支撑, 精确预测和描述液体性能正是现在科研学者追寻的主要目标之一. 液体物理本质的探索归结于多体相互作用体系, 涉及了众多领域, 包括生命、环境、化学、物理和材料科学等, 已成为前沿基础理论研究的热点^[3-5]. 液体固化(转变为固体的过程)是研究液体本质的重要途径和方法. 实践证实, 常压下液体可通过两种方式转变为固体. 其一是冷却过程中相变(液体 \rightarrow 晶体)的晶化. 随着形核和晶粒长大机理的建立, 液体与晶体之间的差异已得到一定理解, 即结构无序液体的基本组成单元运动比结构有序晶体快很多且更加复杂化. 液体固化的另一个途径是玻璃转变^[6,7]. 在晶化避免的前提下, 冷却中液体转变为特殊类型的固体——玻璃. 迥异于晶化, 实验观测到的玻璃转变不是一个相变过程. 微结构上, 液体与玻璃没有差异, 至少现有仪器是无法探测的. 至此, 液体与固体之间的本质差异不再是结构有序与否, 而是基本组成单元运动模式和快慢存在差别.

理论上, 冷却速率没有限制、可能的晶化过程都可以避免的情况下, 所有液体都能通过冷却转变为玻璃. 实际/实验与理论有一定的差距, 冷却

* 国家自然科学基金(批准号: 50671118, 51071170, 11274353)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pwen@iphy.ac.cn

速率不可能无限大. 即便如此, 能够形成玻璃的液体(玻璃形成液体)也是广泛的, 包括了共价键、离子键、氢键和金属键所有类型的液体^[6]. 值得强调的是玻璃形成液体并非特殊液体, 只不过文献中常见的玻璃形成液体的玻璃形成能力相对强一些, 形成玻璃所需的冷速要慢, 冷凝过程中的液体行为便于实验测量和研究. 正因如此, 玻璃转变是一个普适的自然现象. 玻璃转变的主体核心是探究和理解液体行为(包括动力学和热力学两方面)随温度变化规律以及液体形成玻璃的物理内涵. 研究表明, 除正常液体(熔点以上)和过冷液体(熔点以下较低过冷度)外, 还存在深过冷液体(supercooled liquids), 液体存在的温区拓展至玻璃转变温度 T_g (约为 $2T_m/3$, T_m 为熔点). 如果将玻璃看成冻结的液体, 即特殊液体, 那么液体存在的温区还会无限延伸至0 K(见图1). 玻璃转变研究涌现出了大量有关描述液体的理论模型和概念, 如自由体积、弹性模型、熵模型、模态耦合理论、强弱液体、液体能

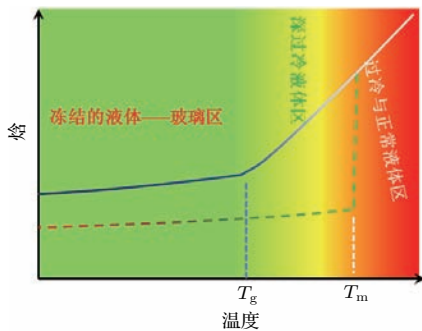


图1 常压下液体随温度降低变化示意图, T_g 和 T_m 分别为玻璃转变温度和熔点

Fig. 1. Change of liquid with the decrease of temperature at atmospheric pressure, T_g and T_m are the transition temperature and melting point of glass, respectively.

量形貌以及结构弛豫分裂^[6-13]等, 持续推进对玻璃转变的认知和澄清液体本质的同时, 也强有力地推动了凝聚态物理基础理论的发展^[14].

对玻璃转变的研究发现液体动力学行为具有普适性. 一定压强下, 液体黏度 η 随温度的降低而逐渐增大, 在 T_m 至 T_g (约为 $2T_m/3$)区间, 可连续变化13—15个数量级^[15]. 依据Stoke-Einstein公式(η 与扩散系数的关系)和Maxwell力学方程(η 与平均结构弛豫时间 τ 关系), 液体基本组成单元分子/原子的扩散相关运动急剧慢化, 由此造成液体平均结构弛豫(结构涨落)时间 τ 增大13—15个数量级. 黏度关联的结构弛豫通常特指液体的主弛豫, 在过冷液相区称为 α 弛豫, 而在接近于 T_g 处的深过冷液相区则称之为 α 弛豫(见图2)^[16]. 大量的研究表明绝大多数玻璃形成液体的 τ 随温度 T 的变化偏离Arrhenius关系. 这种偏离是液体自身的一个重要动力学特性, 能用单一参量脆性指数 m 来描述^[12], $m = \frac{d(\log_{10} \tau)}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g}$, m 值越大, 液体的动力学行为越脆, 也越偏离Arrhenius关系. 理论描述非Arrhenius关系的模型较多, 采用的物理参量大相径庭, 物理图像上存在明显差异. 随着研究的深入, 物理参量之间的关联越来越清晰, 众多理论模型逐渐趋向统一. 然而, 20世纪70年代, 人们意外地发现了还存在另一种次弛豫. 这种次弛豫与 α 弛豫存在密切联系, 以发现人姓氏命名为“Johari-Goldstein”(JG)弛豫, 又称为慢 β 弛豫或 β 弛豫^[17]. 自发现以来, 其基本特征以及物理机理就备受关注, 进而引发了对玻璃转变和液体更为深入的探索^[18].

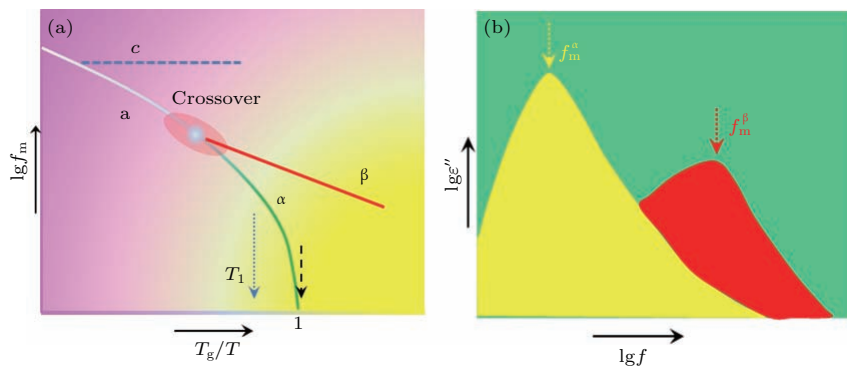


图2 典型玻璃形成液体结构弛豫随温度的演化示意图(a); 温度 T_1 处介电结构弛豫谱(b)

Fig. 2. (a) Change of the structure relaxation of typical glass forming liquid with temperature; (b) relaxation spectrum of the dielectric structure at T_1 .

大多数实验观测显示 β 弛豫与 α 弛豫相伴出现在深过冷液体区域(见图2). 由 α 弛豫分裂为 β 弛豫和 α 弛豫是一个过程, 对应一个温度交叉(crossover region). 公认的 β 弛豫基本特征有^[16]: 1) β 弛豫是一个热激活过程, 其平均弛豫时间与温度成Arrhenius关系; 2) 时间范畴内 β 弛豫要比 α 弛豫更快; 3) 在频率范畴内 β 弛豫峰要比 α 弛豫更宽; 4) 在实验时间尺度下 α 弛豫只存在于液体, 而 β 弛豫不仅存在于液体, 还能存在于玻璃. 曾有研究认为 β 弛豫是低温下玻璃形成液体的一种动力学内禀特征, 具有普适性. 这种普适性却常常受到来自实验的挑战和质疑, 更为重要的是其物理本质/物理图像仍存在争议. 本文是就 β 弛豫的几个热点问题, 如 β 弛豫的普适性、 β 弛豫物理本质进行梳理, 以此来阐明 β 弛豫对液体和玻璃认知的影响, 进而获得 β 弛豫的研究意义和未来需要解决的问题以及研究方向.

2 存在的普适性

β (JG) 弛豫隶属于次结构弛豫. 在其发现之前, 已有多种类型次结构弛豫被发现, 但并不受关注. 这是因为次结构弛豫对应的是分子液体中基本单元(分子)内部存在若干如支链或官能团的运动模式, 对分子整体运动做贡献的 α 弛豫没有影响, 无助于 α 弛豫机理的理解和液体流体行为的认知. Johari和Goldstein^[17,19]发现的 β 弛豫存在于刚性分子型玻璃形成体系. 刚性分子的内部运动可以忽略, 因此 β 弛豫只可能与分子或分子间的运动模式存在联系, 进而与 α 弛豫有着必然的联系. 对于液体这样的复杂多体相互作用体系, 无论分子是否刚性, 分子或分子间的运动模式必然存在, 理论上 β 弛豫应该像 α 弛豫一样具有普适性. 建立两者的关联有助于推进这两类弛豫物理本质的澄清和对玻璃转变、液体和玻璃本质的深入理解. 然而, 弛豫存在的普适性还存在激烈争论^[18,20].

现有结构弛豫主要的探测手段常常基于介电谱测量技术^[21,22]. 该技术应用的前提是观察体系中的结构组成基本单元具有一定强度的介电性. 模型中, 结构组成基本单元可近似单个介电极子, 基本单元的运动将映射到介电谱上. 大量的介电谱弛豫研究表明, 众多分子型玻璃形成体系中存在 α 弛豫的同时没有明显的 β 弛豫. 大多数情况下, α 弛

豫峰的高频端显现出一个数学分析无法描述的过剩尾(excess wing, 见图3)^[23]. 值得关注的是, 现有的数学分析都是经验性的, 物理图像或物理内涵并不明确. 过剩尾与 β 弛豫的关系存在两种相互冲突的观点. 一是过剩尾是 β 弛豫存在普适性的佐证, 是 α 弛豫峰与 β 弛豫峰相互重叠造成的. Ngai^[24]依据他的耦合模型(coupling model), 理论上推出 β 弛豫在一定条件下将被主导地位的 α 弛豫谱掩盖, 其结果是 β 弛豫峰消失, 而只能以对应 β 弛豫谱高频端的过剩尾显现^[18,25]. 实验上, 通过适当低温等温处理, β 弛豫因为对温度的依赖性远低于 α , 剩尾能够逐渐演化成明显的 β 弛豫峰^[26]. 此外, 相关研究还发现 β 弛豫的平均弛豫时间随温度变化并非一定是Arrhenius关系^[27]. Döb等^[28]曾对多元醇体系做过系统性研究, 发现随着玻璃形成体的“脆度”系数 m 值的增大, 弛豫谱中过剩尾将逐渐演变成 β 弛豫峰. 这意味着随着体系的动力学行为越脆, β 弛豫峰越明显. 该结果支持过剩尾就是 β 弛豫, 而且 β 弛豫的存在是普适的. Casalini和Roland^[29]也报道了过剩尾与 α 弛豫没有明晰的关联性, 从而支持过剩尾等同于 β 弛豫的推论. 另一种研究结果是过剩尾与 β 弛豫无关, 它只是 α 弛豫复杂性的一种表现. Dixon等^[30]采用一种数学方法——Nagle标度将多种体系中不同温度下的 α 弛豫和过剩尾谱重叠成单一曲线. 这种处理的物理含义并不明确, 但其结果隐含着 α 弛豫和过剩尾具有内在相同的物理机理, 理论上 β 弛豫与 α 弛豫的机理是不同的, 所以过剩尾就是 α 弛豫谱的一部分, 与 β 弛豫无关. 这与Hensel-Bielowka和Paluch^[31]的高压研究结果一致. 他们发现温度和高压对 α 弛豫谱和过剩尾具有相同效应, 而温度和高压对 α 弛豫谱和 β 弛豫谱的影响理应不同. 介电谱技术研究过剩尾

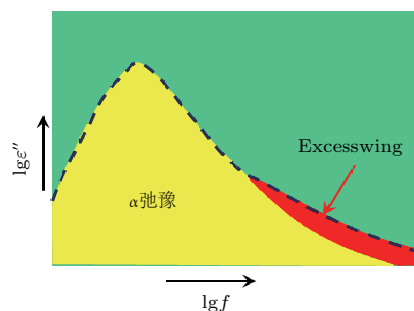


图3 介电谱中 α 弛豫和其高频过剩尾示意图
Fig. 3. α relaxation in the dielectric spectrum and the excess wing at high frequency.

与 β 弛豫的关系的报道有很多, 研究结果时常自相矛盾^[18,20]. 过剩尾是否表明 β 弛豫的存在至今无法达成定性共识.

与介电谱研究不同, 另一种结构弛豫探测手段是动态力学谱测量技术^[22]. 对于简单体系, 如合金, 基本组成单元可近似于球体或质点, 动态力学谱结构弛豫可以明确对应质点的径向平移运动, 因为这种运动模式是径向扩散的机理, 能够引发结构涨落, 造成结构弛豫. 对于分子体系, 因基本单元不可球化或质点化, 其运动模式不仅有径向平移, 还有转动. 后者运动能否引发体系的弹性性能变化仍然没有理论和实验支持. 因此, 动态力学谱结构弛豫研究而引发的关注主要集中于金属玻璃形成体系. 该体系兴起于20世纪末, 伴随着块体金属玻璃形成体系的发现. 块体金属玻璃具有良好的玻璃形成能力和高稳定性, 为深过冷液体的结构弛豫研究提供了可能. 中国科学院物理研究所汪卫华研究团队采用动态力学分析技术对数10种块体金属玻璃中的结构弛豫展开了系统研究^[32-40]. 在 $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 合金深过冷液相区首次观测了较为完整的结构弛豫谱, 发现该谱主要来源于 α 弛豫, 不过高频端存在 α 弛豫无法描述的区域, 类似于介电弛豫研究中分子玻璃形成体系的过剩尾. 此后过剩尾在大量不同类型的金属玻璃形成体系中不断被发现和证实, 显示过剩尾是金属玻璃体系结构弛豫的一个基本特征. 近期该研究团队以及其他研究小组在La稀土基玻璃形成体系发现了明显的 β 弛豫. 在金属玻璃体系中难以观察 β 弛豫的可能原因是该类体系绝大多数的“脆度”系数 m 值偏小(20—40之间), 其液体属于偏强型. La稀土基玻璃形成液体的 m 值高达60, 所以存在明显的 β 弛豫峰能够. 借鉴于介电谱结构弛豫研究的有争议结果: 过剩尾就是 β 弛豫, 金属玻璃形成体系中 β 弛豫在该领域逐渐被认为是普适的. 就金属玻璃中的结构弛豫, 特别是 β 弛豫, Yu等^[41]进行详细论述, 明确提出过剩尾就是 β 弛豫, 支持 β 弛豫普适性存在于金属玻璃形成体系中, 并指出 β 弛豫起源于金属玻璃形成体系中部分特定原子较快的扩散运动^[42,43]. 显然就目前研究进展来判定 β 弛豫普遍存在于所有玻璃形成液体并不充分.

β 弛豫存在的普适性问题起因于多个方面的考量. 首先, 尽管液体组成单元分布极广, 涵盖了所有物质种类, 作为一种物质状态, 它是具有明显共

性的. 因此, β 弛豫能够存在于若干液体体系, 且具有相似特征, 也就表明它是液体某段温区内的一个基本特征, 应该普遍存在. 没有观测到 β 弛豫可以理解为测量方法存在局限, 如介电谱和动态力学谱, 因其测量原理的限制, 两者都不可能适用于所有液体体系. 其次, 现有绝大多数玻璃转变主流模型和理论支持或预测了 β 弛豫存在的必然性. 基于第一性原理建立的模耦合理论及其扩展理论预言了深过冷液体是一类特殊液体^[11]. 该类液体与正常液体和低过冷液体不同, 其动力学行为无法再通过简单的壳模型进行描述, 因为以基本单元和其紧邻单元构成的壳在理论上已冻结. 这一理论与Adam-Gibbs的熵模型的预测相符合^[10]. 熵模型认为深过冷液体中 α 弛豫是协调重排运动(cooperative motion)模式造成, 且随温度降低协调重排增大. Debenedetti和Stillinger^[44]依据计算机模拟, 采用能量形貌图显示 β 弛豫与 α 弛豫之间的密切关联(见图4). 该方法已成为玻璃转变问题理论研究的重要方法和手段. β 弛豫对应的是能量形貌图中相连势能极小值/小盆底之间的最为基本的弛豫, 而 α 弛豫则是巨盆底之间的弛豫. 巨盆底之间的弛豫—— α 弛豫需要大的激活能, 需要连续小盆底之间的最为基本弛豫—— β 弛豫的激活得以产生. 故而 α 弛豫在 T_g 以下(玻璃中)被冻结, 而 β 弛豫却可以继续存在. 这一理论图示明显支持了 β 弛豫对理解玻璃转变的重要性. 至于 β 弛豫与 α 弛豫分离则是特定玻璃形成体系自身能量形貌图决定的. 对于强的玻璃形成液体如 SiO_2 液体, 其能量形貌图中存在一个巨盆底, β 弛豫与 α 弛豫完全耦合. 而越脆的玻璃形成液体, 能量形貌图中存在的巨盆底数量越多, β 弛豫与 α 弛豫差异越大, 故而 β 弛豫与 α 弛豫能够分离. 此外, 关注 β 弛豫存在普适性的另一个主要原因是基于一种观点: β 弛豫与 α 弛豫之间有着内在关联, 快于 α 弛豫, 在时间范畴上可认为是 α 弛豫的先导, 而 α 弛豫的物理图像是玻璃转变研究的核心. 换言之, β 弛豫的存在和研究更为重要, 因为只有理解了 β 弛豫才有可能认知 α 弛豫.

在 β 弛豫普适性存在争论的同时, β 弛豫的物理图像并不十分清晰, 尝试建立在液体基本组成单元运动基础上的结构弛豫机理仍有待进一步完善和论证.

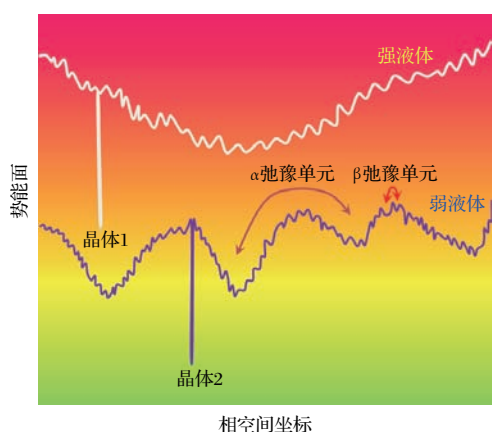


图4 典型强弱液体的能垒形貌示意图, 并标注了弱液体中的 α 弛豫和 β 弛豫基本原理

Fig. 4. Energy landscape of typical strong and fragile liquids. Mechanisms of α and β relaxation in a fragile liquid are demonstrated.

3 β 弛豫机理及物理图像

β 弛豫机理或物理图像研究目标是依据测量原理, 建立宏观性能的演化与微观组成单元运动或微结构涨落的关联^[18]. 因为无序结构以及原子/分子运动难以探测, 现有 β 弛豫机理或物理图像常常依赖于猜想和理论假设, 在能描述特定现象的同时, 也引发了很多问题, 特别是不同的机理/物理图像之间还存在不可调和的冲突. 总体上看, β 弛豫的微观解释大致有两类.

数学上, 介电结构弛豫谱中 β 弛豫与 α 弛豫谱可解析为两类弛豫的简单叠加. 基于这种分析以及现有凝聚态的介电物性原理, Williams和Watts^[45]提出宏观结构弛豫对应体系组成单元(分子)的内禀运动之一——转动, 而且转动又可以分为小角度和大角度两种类型, 其中, 分子小角度转动引发的结构重排对应 β 弛豫, 而分子大角度转动产生的结构弛豫则为 α 弛豫. 小角度转动是一个简单的局域热激活过程, 所有分子小角度转动的统计叠加也将是一个热激活过程, 具有一个激活能分布, 所以实验中观测到的 β 弛豫是一个热激活过程(弛豫时间随温度变化符合Arrhenius关系), 其弛豫谱是宽化的. 尽管没有特别界定小角度和大角度转动之间的区别, 直观上热驱动下小角度转动要比大角度转动更容易发生. 也就是小角度重排发生后, 那些分子才得以进行大角度重排, 从而时间尺度上小角度重排要快于大角度重排, 所以 β 弛豫要快于 α 弛豫. 还有小角度转动对应的弛豫强度要比大角转动的

低, 加上现有绝大多数观点认为 α 弛豫的大角度转动需要分子之间协调, 由此推断出 β 弛豫的弛豫强度要远远弱于 α 弛豫. 这一定性推论与实验观测相符合. β 弛豫的旋转机理涉及的是所有组成单元以及它们的小角度转动, 隐含了非晶体系结构是均匀的. 液体或玻璃中是否同时存在堆拓松散以及致密区域, 而且这种结构不均匀性与否影响 β 弛豫则不予考虑.

与旋转机理恰恰相反, β 弛豫的另一个机理就是建立在深过冷液体空间堆拓是不均匀性的, 并认为结构弛豫起因于体系中特定区域的扩散, 既包含了径向扩散, 又涵盖了转向扩散^[17,46]. 简单地讲, 深过冷液体不再是通常意义上的液体, 存在相对局域松散区域, 且这些区域弥散分布于相对致密的基体. 因局域堆积密度的不同, 基本组成单元的扩散就存在差异. 松散独立区域中的局域扩散要快于致密基体中的扩散. β 弛豫对应于松散区域的扩散, 而 α 弛豫则是致密基体中的扩散. 因此, 时间尺度上 β 弛豫要比 α 弛豫先出现, 而且其弛豫强度要弱. 这种最初的 β 弛豫机理描述并没有论述独立松散区域的大小以及其随温度的变化. 之后, 这些假想的区域逐步引述成无序团簇之间的“缝隙”、简化为分子的松散堆积或者分子团^[47]等. 为与实验结果相一致, 还假设了其尺寸随温度降低而减小. 如此, β 弛豫强度随温度降低而弱化获得了定性解释.

液态的核磁共振研究支持结构弛豫是均匀性的^[48], 所有分子都参与小角度以及大角度重排过程, 也就是所有分子转动对 β 弛豫和 α 弛豫都有贡献, β 弛豫和 α 弛豫的本质差异只在于转动的角度大小不同. 对于所有分子都参与 β 弛豫的机理曾有过异议. 众所周知, 液体和/或固体的介电弛豫强度 $\Delta\epsilon$ 随温度的降低而增大, 且一定温度下 $\Delta\epsilon$ 与单位体积内介电粒子数量 N_d 成正比. 根据核磁研究结论, 所有分子都参与了小角度重排而且其角度几乎不随温度变化, 降温过程中 β 弛豫的 $\Delta\epsilon$ 应该倾向于增大, 并大约与 N_d/T 成正比. 实际研究却显示出相反的结果: $\Delta\epsilon$ 随温度的降低而减小. 介电弛豫谱中 β 弛豫峰所涵盖的面积是 $\Delta\epsilon$ 的另一种标度. 对于非晶态聚合物的研究表明冷却过程中 β 弛豫峰所涵盖的面积快速减弱, 甚至弱化到实验都无法探测. 此外, 玻璃时效会改变玻璃的密度, 因而能影响 β 弛豫的 $\Delta\epsilon$. 等温退火致使玻璃逐渐趋向于对应的平衡液态, 密度因此逐渐增大, 故而 N_d 增大.

如果所有分子都参与 β 弛豫并且小角度重排的角度不变,可以推测出 $\Delta\epsilon$ 将随玻璃时效而增大.事实上,实验发现玻璃的物理时效致使 β 弛豫的 $\Delta\epsilon$ 减小.更值得注意的是核磁共振和介电谱测量获得的转动信息是综合性的.它包含了所有的转动以及影响转动的其他运动模式,如径向运动(Brownian扩散),不能直接提供有关液体和玻璃中确切的分子运动信息,也就无法明确 β 弛豫具体起源于分子的特定运动模式.而且介电谱无法探测介电极子沿其介电方向的转动,但是核磁共振则可以,所以这两种技术获得的结果直接对比分析需要格外小心.

径向扩散运动参与 β 弛豫的坚定支持主要来源于金属玻璃形成体系中的 β 弛豫研究.动态力学谱测量是这类研究的常用手段.类似于介电谱测量原理中的介电极子简单模型,动态力学弛豫观察的是弹性极子的重新取向过程.对于金属体系,其液体和玻璃的基本结构单元为原子,可近似为相同尺度/或不同尺寸的球体.此时,弹性极子的重排将只与径向扩散运动有关,与转动无关联.因此,一旦通过动态力学弛豫在这类体系中观测到 β 弛豫,那么 β 弛豫将无容置疑地涉及组成单元——原子的径向扩散运动.近期大量的对金属玻璃形成体系的研究结果表明, β 弛豫是普遍存在的,因此 β 弛豫包含了径向扩散运动.这些研究观测到的 β 弛豫通常存在于玻璃态温区,且其弛豫强度远远低于深过冷液体的 α 弛豫,意味着深过冷液体空间堆拓的不均匀性,并且只有少部分原子参与.如果是所有原子都参与,玻璃的刚性势必无法存在,这是与基本常识——玻璃是典型刚性体不相符合.尽管如此,对于 β 弛豫是由过冷液体的结构不均匀性引起的判定仍有待进一步证实.因为现有具有宽深过冷液相区的块体金属玻璃形成体系的组成单元都是多元化的,不同元素之间化学特性的明显差异势必造成物理行为——扩散的显著不同,也即少部分原子参与的 β 弛豫并非一定起源于结构的不均匀性.此外,理论上结构不均匀性常常与熵模型中的协调重排区联系在一起,并且预测了协调重排区随温度的降低而增大.这意味着协调重排区之间的区域随温度降低而减少.但是,协调重排区的直接验证极其困难,现有实验手段是无法直接观测整体无序结构中存在无序致密堆拓和有序松散堆拓区域的.而且,对于大多数分子玻璃形成体系,理论预测的协调重排区尺寸只能含有3—4个分子,这不符合理论中

的假设前提——协调重排区是不受周围环境影响的独立结构弛豫单元.

4 结论和展望

典型非晶体系(深过冷液体和玻璃)中 β 弛豫的研究已对液体和玻璃本质的认识产生了深刻影响.尽管 β 弛豫存在的普适性仍有待进一步证实,但其基本规律已经形成,表明分布广泛(包括成分、结合键和组成单元等)的液体有着明显并可以认知的普遍特征.理论上已建立起相互兼容的基本框架.正常熔体(熔点以上温区)中,原子或分子与其近邻组成紧密的堆拓单元,能采用壳模型对其基本运动规律进行定量描述,可运用第一性原理进行计算.时间尺度上,壳内质点在一定短的时间内进行无规的运动;长时间热激活条件下质点将离开原有壳,造成壳破裂而再重组.壳模型可以应用至一定的过冷度液体.在过冷度大于一定值时(大约 $1.2T_g$),壳模型不再适用,因为液体体系的关联性随温度逐渐强化,深过冷液体的关联尺度已突破近邻间距.随之,熵模型承接壳模型,完善对深过冷液体的描述.建立在协调重排区概念的基础上,液体的主结构弛豫(重排或涨落)不再以单个组成单元运动为基础,而是以协调重排区涨落为起源.协调重排区内,组成单元的运动因强关联无法自由运动,原因在于堆拓的致密化和自由体积的减小. β 弛豫与 α 弛豫共存于深过冷液体,间接地证实了上述相互兼容的液体理论基本框架.

无论 β 弛豫的机理是否仍存在争议,其现有的探索结论已为进一步深化对液体的认知奠定了基础.就旋转机理而言,液体组成基本单元的旋转对于液体结构弛豫影响不可或缺,也就是说,在澄清液体、特别是含有不可球化的组成单元的液体时,必须考虑旋转运动模式.其次,以小角度与大角度旋转来描述结构弛豫分裂,不够明确,但与旋转有关的结构弛豫在时间尺度上可以分裂必须予以阐明.不均匀性机理中强调的组成单元的径向平移运动(Brownian运动)也需要考量.水体系中,对 neutron scattering 研究的结果表明^[49],除简谐振动外,水分子还存在两种运动模式,分别为转动和径向平移运动.时间尺度上,水分子的旋转要快于其径向平移运动,并且两者都是热激活的.据此,认为可以对大多数液体(主要是分子型或含有分子的液体)建

立如下基本框架(见图5中水体系示意图)^[50]. 液体的物理性能和行为来源于其组成单元的运动. 在时间尺度上, 组成单元的运动模式存在一个演变过程. 对于可以球化的组成单元, 随着时间尺度的增长, 其运动模式将由简谐振动转变为径向平移运动; 而对于非球化的组成单元, 随着时间尺度的增长, 其运动模式由简谐振动演变为转动, 其次演化为径向平移运动. 平移运动过程可以耦合转动, 所以平移运动中能够伴随着转动, 但反之则不可能, 因为从时间上转动的出现可以早于平移运动. 这一模型没有涉及分子内部运动, 就液体的结构弛豫或流体特性, 该忽略不会引发大的偏差和遗漏. 据此, 现有所有 β 弛豫的机理探索主要结论都可以包容. 也即大多数液体组成基本单元的旋转是存在的, 并引发结构弛豫; 通过转动机理探测的结构弛豫在时间尺度上是分裂的, 其中较快的弛豫对应组成单元的转动, 而较慢的弛豫对应伴随着转动的径向平移.

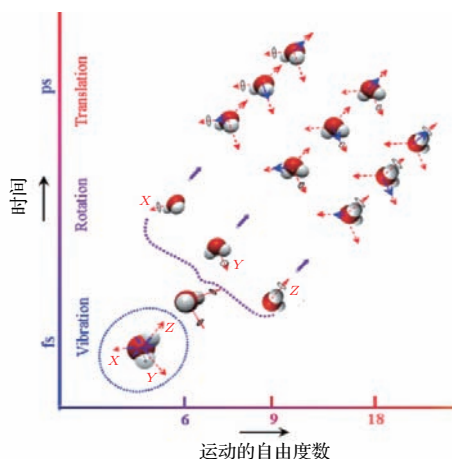


图5 液体水中水分子运动演化示意图, 随着时间的延长, 水分子运动模式依次遍历振动、转动和径向平移运动

Fig. 5. Motions of single water molecule in liquid water. Molecular vibration, rotation and translational motion appear in sequence with time.

就上述 β 弛豫研究的两个热点难题及其造成的影响, 未来的 β 弛豫研究大体分列如下.

1) β 弛豫与 α 弛豫的关联性: 依据现有主流理论(如熵模式、耦合理论和能量形貌理论), β 弛豫与 α 弛豫应该存在内在的关联性, 但又很难建立起基本范式. 该关联范式的确立将有助于液体基本理论框架的建立, 对于现有凝聚态理论的拓展意义重大.

2) β 弛豫与液体动力学特征——“脆度”的关联性: 相同或相近“脆性”的液体, 有的结构弛豫中

存在明显的 β 弛豫, 而有的难以观测, 原因何在? 越脆的液体, 其 β 弛豫一定越明显吗?

3) β 弛豫对于玻璃转变的影响: 从动力学角度, 玻璃转变的核心就是澄清液体的结构弛豫本质. 为何大多数玻璃形成液体在 $1.2T_g$ 处才出现 β 弛豫, 并且与 α 弛豫分离? 为何 β 弛豫不仅仅存在于液体, 而且能存在于玻璃?

4) β 弛豫的机理: 为何不同的测量技术(如介电谱和动态力学谱测量)都能观测到 β 弛豫? 能否在同一体系中采用不同的测量技术观测 β 弛豫? 其获得的 β 弛豫是否一样, 或存在差异? 组成单元的转动还是径向平移或者两者的耦合引发 β 弛豫?

整体考量 β 弛豫是一个相对纯粹的基础研究, 其研究目标在于进一步认识液体, 助推液体理论的发展和完善. 正因如此, 争论和异议在所难免, 这也是理论形成并发展所必须的一个历程.

参考文献

- [1] Iida T 1988 *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford: Clarendon Press)
- [2] Dougherty R C, Noward L N 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 7379
- [3] Stillinger F H 1980 *Science* **209** 451
- [4] Keutsch F N, Saykally R J 2001 *PNAS* **98** 10533
- [5] Angell C A 2008 *Science* **319** 582
- [6] Jäckle J 1986 *Rep. Prog. Phys.* **49** 171
- [7] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
- [8] Cohen M H, Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164
- [9] Dyre J C, Olsen N B, Christensen T 1996 *Phys. Rev. B* **53** 2171
- [10] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [11] Barra J L T, Goetze W, Latz A 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 7163
- [12] Boehmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
- [13] Sastry S, Debenedett P G, Stillinger F H 1998 *Nature* **393** 554
- [14] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 587
- [15] Martinez L M, Angell C A 2001 *Nature* **410** 663
- [16] Donth E 2001 *The Glass Transition* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag)
- [17] Johari G P, Goldstein M 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 2372
- [18] Ngai K L 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York, Dordrecht, Heidelberg, London: Springer)
- [19] Johari G P 1976 *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **279** 117
- [20] Tanaka H 2004 *Phys. Rev. E* **69** 021502
- [21] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
- [22] Johari G P 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **307-310** 317
- [23] Tarjus G, Kivelson D 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 368

- [24] Ngai K L 1979 *Comments Solid State Phys.* **9** 127
- [25] Ngai K L 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** S1107
- [26] Schneider U, Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5560
- [27] Ngai K L, Lunkenheimer P, Leoen C, Schneider U, Brand R, Loidl A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1405
- [28] Doeß A, Paluch M, Sillescu H, Hinze G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 095701
- [29] Casalini R, Roland C M 2002 *Phys. Rev. B* **66** 180201
- [30] Dixon P K, Wu L, Nagel S R, Williams B D, Carini J P 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 1108
- [31] Hensel-Bielowka S, Paluch M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 025704
- [32] Wen P, Zhao D Q, Pan M X, *et al.* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2790
- [33] Zhao Z F, Wen P, Shek C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
- [34] Zhao Z F, Wen P, Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 071920
- [35] Wen P, Zhao Z F, Pan M X, Wang W H 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 2693
- [36] Yu H B, Wang W H, Bai H Y, Wu Y, Chen M W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 220201
- [37] Yu H B, Wang Z, Wang W H, Bai H Y 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 869
- [38] Wang Z, Yu H B, Wen P, Bai H Y, Wang W H 2011 *J. Phys.-Condens. Matter* **23** 142202
- [39] Wang W H 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 053521
- [40] Yu H B, Shen X, Wang Z, Gu L, Wang W H, Bai H Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 015504
- [41] Yu H B, *et al.* 2014 *National Sci. Rev.* **0** 1
- [42] Bartsch A, Raetzke K, Meyer A, Faupel F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 195901
- [43] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
- [44] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259
- [45] Williams G, Watts D C 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 1971
- [46] Goldstein M 1975 *J. Phys. Paris. Colloq.* **C2** C2
- [47] Johari G P 1983 *Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials* (France, Les Ullis: Les Editions de Physique)
- [48] Vogel M, Roessler E 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 4285
- [49] Teixeira J, Bellissent-Funel M C, Chen S H, Dianoux A J 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1913
- [50] Ke H B, Wen P, Wang W H 2012 *AIP Adv.* **2** 041404

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

β -relaxation in glass forming systems*

Wen Ping[†]

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 2 June 2017; revised manuscript received 9 August 2017)

Abstract

As soon as crystallization is suspended at constant pressure, cooling liquids turn inevitably into rigid amorphous solids, i.e. glasses. The process is a universal phenomenon in nature, termed as glass transition involving many fundamental problems in many-body interaction system and material science. Among the decades research on the glass transition, the universality of β -relaxation, its mechanism and its effects on the understanding of liquids and glasses have been studied argumentatively. In this paper we review the research progress of β -relaxation and also try to point out the tendency of β -relaxation study in future.

Keywords: glass forming system, structure relaxation, β -relaxation

PACS: 64.70.P-, 05.20.Jj

DOI: [10.7498/aps.66.176407](https://doi.org/10.7498/aps.66.176407)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50671118, 51071170, 11274353).

[†] Corresponding author. E-mail: pwen@iphy.ac.cn