

“神秘”的玻璃

(中国科学院理论物理研究所 潘登、金瑜亮 编译自 Jon Cartwright. *Physics World*, 2022, (6): 24)

在伦敦的大英博物馆，有一个蓝绿色的小瓶子，原产于法老图特摩斯三世(Thutmose III)统治时期的埃及。这个并不透明的小瓶子几乎完全是由玻璃制成的。然而，尽管它已有3400多年的历史，却不是人类最早制造的玻璃。历史学家认为，早在4500年前，米索布达米亚文明就已经掌握了制造玻璃的技术。

初看起来，玻璃似乎并不复杂。玻璃材料具有非晶态(无序)结构，即原子或分子间没有长程序。普通玻璃一般包含三种成分：构成基本结构的二氧化硅(沙子)，用来降低熔化温度的碱金属氧化物(一般为苏打)，以及用来降低水溶性的氧化钙(石灰)。事实上，配方可以更简单，我们现在知道，几乎任何材料都可以变成玻璃态。只要冷却得足够快，液体中的原子或分子就会在形成有序的固态结构之前被“冻结”，从而形成玻璃态。然而，这种简单的描述掩盖了表象下的深层物理——一个多世纪以来，与玻璃相关的一些问题一直困扰着物理学家。

流动性之谜

漫步中世纪的教堂，你会发现，窗外的景象在透过彩色玻璃窗后扭曲变形。这种现象让人怀疑，只要时间足够长，玻璃会像非常粘稠的液体一样流动。然而，这种猜测能被证实吗？

这个问题并非像看起来那么简单。事实上，没人能精确地区分液体和玻璃。物理学家一般认为，当

原子的弛豫时间(原子移动的距离接近原子直径所需时间)超过100 s时，液体就变成了玻璃。玻璃的这个弛豫速率比蜂蜜要慢 10^{10} 倍，比水则慢 10^{14} 倍。但不管怎样，这一判断的选择具有任意性，其实并没有反映液体和玻璃在物理上的本质区别。

即使如此，100 s的弛豫时间对人类来说也是永恒。按照这种速率，一块普通的玻璃需要经过千万年才能缓慢流动，并转化为能量上更稳定的晶体(即石英)。因此，如果中世纪教堂中的彩色玻璃存在扭曲变形，更有可能是由于当时的玻璃制造者(按照现代标准看来)较为拙劣的技术造成的。另一方面，显然还没有人做过上千年的实验来检验这些猜测。

寻找“理想”玻璃

以物理学家列夫·朗道的“相变”观点看来，当物质的状态发生改变时，内在的“序”会发生突然的变化。然而，当液体变成玻璃时，似乎并没有明显发生序的变化。两者的区别在于，液体可以遍历不同的无序结构，而玻璃则被卡在一种或几种无序结构上。玻璃在形成的过程中，为什么会选择某一特定的状态？

当液体冷却时，要么形成玻璃，要么结晶。然而，液体转变为玻璃的温度并不是固定的。在避免结晶的前提下，随着冷却速率变慢，液体—玻璃转变的温度会降低，并且会形成更高密度的玻璃。

20世纪40年代末，美国化学家沃尔特·考兹曼注意到了这一现象，并据此预测了液体在“平衡”冷却(无限缓慢地冷却)下玻璃化的温度。这样形成的“理想玻璃”看起来是一个佯谬：尽管它是无序的，却具有与晶体相同的熵。从本质上讲，理想玻璃是由分子以最紧密且随机的方式排列堆积而成的(图1)。

2014年，乔治·帕里西(2021年诺贝尔物理学奖得主)等物理学家通过严格的理论获得了在无穷维极限下的理想玻璃相图。通常，密度可以是一个区分不同状态的序参量，但对于玻璃和液体来说，两者的密度差别不大。因此，物理学家不得不借助另外一种序参量，即所谓的“交叠”函数。该函数描述了在相同温度下，可能存在的不同无序构型中分子位置的相似性。他们发现，低于考兹曼温度时，体系会进入一种交叠程度很高的状态，即(理想)玻璃态。

如何制造更好的玻璃？

作为一种无定形固体，玻璃可以处在多种不同的状态，这一特性

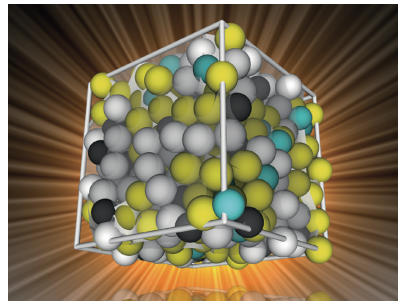


图1 艺术家想象的理想玻璃态(图片来自布里斯托大学)

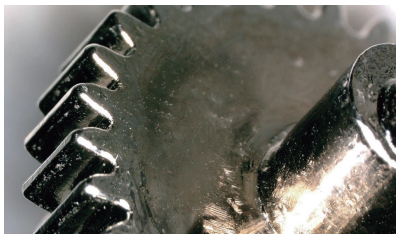


图2 金属玻璃做的齿轮(图片来自美国宇航局NASA)

导致玻璃材料的设计有很大的灵活性。不管是在组成成分上,还是在加工方式上,细微的改变都可能导致玻璃性能大不相同。

要想改变玻璃的性能,有两种最基本的途径:改变玻璃的组成成分,或者改变它的制造方式。前者的例子包括,用硼硅酸盐代替普通玻璃中的苏打和石灰,这样制成的玻璃在受热时应力不会过于集中(而导致裂纹),因而可以用于制造烘焙器皿。后者的例子则是利用在“回火”处理中玻璃的表面比内部冷却更快的原理,制备更坚固的玻璃。康宁公司最初的派热克斯(Pyrex)耐热玻璃就是基于这个原理制备的。

康宁公司的另一项创新是智能手机上使用的大猩猩玻璃(Gorilla Glass)。这种玻璃有坚固、耐划的特性,而其成分和加工方式则更加复杂。它本质上是一种碱—铝硅酸盐材料,并用一种特殊的快速淬火“熔拉”工艺在悬空平板上生产,然后浸入熔盐溶液中进一步化学强化。

一般而言,玻璃的密度越大越坚固。近几年,研究人员发现用物理气相沉积法(在真空中将气化的材料冷凝到基底上)可以制造非常致密的玻璃。这一过程允许分子在冷凝时每次都找到最有效的堆积方式——类似俄罗斯方块游戏。

征服金属玻璃

1960年,比利时物理学家Pol Duwez(当时在美国加州理工学院工

作)发现,在一对冷却辊之间快速冷却熔融金属(称为splat淬火),凝固后的金属变成了玻璃态。自此,金属玻璃引起了材料科学家的关注:一方面是由于这种材料极难制备,另一方面则因为它们有非同寻常的特性。

由于不像普通晶态金属那样存在固有晶界,金属玻璃不易磨损。利用这一性能,美国宇航局(NASA)用金属玻璃制造了无需润滑剂的齿轮构件(图2),并测试了其配备于航天机械设备的使用情况。金属玻璃的机械动能耗散很低——比如,用金属玻璃制成的球可以持续弹跳相当长的时间。金属玻璃还有出色的软磁性能,因而可用于高效变压器。此外,它还能像塑料那样制成各种非常复杂的形状。

许多金属只能在非常快的冷却速率(数十亿度每秒以上)下才能变成玻璃态。研究人员通常会通过反复试错来寻找更容易转变成玻璃态的合金。如果我们可以预测玻璃化转变温度,以及形成的金属玻璃的特性,那么开发具有商业价值的金属玻璃就变得可能。事实上,美国苹果公司很早就拥有了金属玻璃手机壳的专利,但却一直没用于实际的产品——可能正是因为尚未找到一款经济成本足够低的金属玻璃。

相变材料的未来

虽然玻璃态和晶态材料的机械性能可能差别很大,但它们的光学和电学性能却往往比较接近。例如,对于未经训练的人来说,几乎无法区分普通的二氧化硅玻璃和石英(二氧化硅玻璃的晶态对应物)。但是一些材料——特别是硫属化物——在玻璃态和结晶态时呈现明显不同的光学和电学特性。如果它们恰好玻璃

形成能力较差(适度加热就会结晶),那么就可以用作所谓的相变材料。

其实很多人已经接触过相变材料:光盘的数据存储介质就是这种材料。将光盘插入到配套的驱动器中,激光就可以使光盘上的任一比特位在玻璃态和结晶态之间转换,从而表示二进制的0或1。硫化物玻璃有时也用于光子集成光学电路。另外,相变材料在数据存储中也有新的应用,例如美国英特尔公司的傲腾(Optane)内存,访问速度快且在断电时数据不会丢失。值得进一步探讨的问题是相变特性的来源以及可预测性。

意想不到的玻璃

参加过音乐节的人会注意到一个现象:当你试图和成千上万的人一起离开一场演出时,突然间,整个人群停下来了,而你也变得动弹不得。就像二氧化硅熔融物中的分子被冷却后一样,你的活动范围被突然限制了——你和其他观众一起变成了一块大“玻璃”(或者说,一种类似玻璃的状态)。

其他广义的“玻璃”包括蚁群、夹在载玻片之间的生物细胞,以及胶体(例如剃须时用的泡沫)。特别是胶体,其颗粒大小可达微米量级,因而它的动力学可以通过显微镜观测,这让胶体成为一个便于检验玻璃化转变理论的系统。更令人惊讶的是,某些计算机算法中也会出现玻璃化行为。例如,如果某一问题有大量的变量,那么由于其复杂性,一般的算法会在找到最优解之前卡在某一非最优解。借助在研究玻璃问题中发展起来的统计方法,研究者们现在已知道如何改进此类算法以找到更好的解。