

What is the nature of glassy state?

玻璃态物质的本质

张勤远*, 王伟超, 姜中宏

华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: qyzhang@scut.edu.cn

2015-11-26 收稿, 2016-02-01 修回, 2016-02-03 接受, 2016-04-05 网络版发表

国家杰出青年科学基金(51125005)和国家自然科学基金(51472088)资助

摘要 玻璃自古以来便被不断使用, 当今仍然是人类生活中无处不在、不可或缺的最有价值材料之一。然而, 由于玻璃态物质是一种与固体、液体不同的介稳态物质, 处于复杂的多体相互作用体系, 玻璃态物质的本质一直是凝聚态物理中最富挑战的谜题之一。Science在创刊125周年之际将“玻璃态物质的本质是什么”这一问题列为125个最具挑战性的科学前沿问题之一。本文综述了玻璃态转变过程中的热力学和动力学变化规律、玻璃态形成的物理机制和理论预测、玻璃态的结构假说等玻璃态物质研究的焦点和难点, 讨论了当前的研究进展并展望未来的研究方向, 以期增加人们对玻璃态物质本质的新认识, 为玻璃态物质的后续研究提供借鉴。

关键词 玻璃态, 非晶态, 玻璃转变, 玻璃形成, 玻璃结构

自古以来玻璃被广泛使用, 目前仍然是人类生活中无处不在的最有价值材料。“假如没有玻璃, 我们辉煌的现代文明将不可能存在”^[1]。玻璃态是物质从液态向固态转变过程中分子不规则排列的一种特殊状态, 玻璃态已成为和固态、气态、液态相并列的一种重要常规物质状态^[2]。随着科学技术的发展, 从最初稀少的无机硅酸盐玻璃发展到当今成分众多的氧化物玻璃、非氧化物玻璃、半导体玻璃、金属玻璃乃至有机玻璃等, 其种类繁多, 应用也不仅限于最初的日用、建筑、化学、医疗等, 而更广泛地扩展到电子信息、交通能源、国防军工等众多领域。

人们对玻璃态物质习以为常, 却又知之甚少。玻璃有着像金属、晶体以及成千上万的其他物质所具有的固体形态, 同时又和水、酒精等许多液体一样晶莹剔透。它既可以脆弱得不堪一击, 又可以坚韧无比。玻璃态物质具有其他任何物质所不兼具的一些特性, 如各向同性、亚稳性、无固定熔点以及性质变化的连续性和可逆性等。玻璃态物质是如此的神奇, 即使科

学家们对它的定义也不完全一致。按美国材料与试验协会(ASTM)的定义: “玻璃是一种从熔融状态下冷却而未结晶的无机物质”^[3-5]。而从广义上来说, 凡是具有玻璃转变温度的物质都可以称之为玻璃^[6-8]。然而, 由于玻璃态物质是一种复杂的多体相互作用体系, 玻璃态物质的本质一直是凝聚态物理中最富挑战的谜题之一。目前面临的挑战主要包括: (1) 玻璃态转变过程中的热力学和动力学问题; (2) 玻璃态形成的关键因素和物理机制问题; (3) 玻璃态结构的理论模型和实验结果的自洽性问题等。本文综述并讨论了玻璃态转变、玻璃态形成、玻璃态结构等玻璃态物质研究的难点和最新研究进展, 以期增加人们对玻璃态物质的本质的新认识, 为玻璃态物质的后续研究提供借鉴。

1 玻璃态转变

玻璃转变是玻璃态物质与其他物质不同的特征现象, 也是凝聚态物理研究领域中的重点和难点问

引用格式: 张勤远, 王伟超, 姜中宏. 玻璃态物质的本质. 科学通报, 2016, 61: 1407-1413

Zhang Q Y, Wang W C, Jiang Z H. What is the nature of glassy state? (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 1407-1413, doi: 10.1360/N972015-01321

题之一^[9-12]. 玻璃转变过程中的一个显著特征是发生热力学参量的变化, 如图1所示^[13,14]. 熔体凝固可以通过两条路径进行. 通常熔体在凝固温度点附近形核并长大成晶态物质. 从熔融态到固态的变化过程中, 系统的一级热力学参量(如体积和焓等)会在熔点温度发生突变. 如果冷却速度足够快或难以形核, 以至于液体来不及成核和长大, 即使到了熔点以下也仍然保持高温时的状态, 即液体凝固通过另一条途径进入过冷状态. 此时的液体称为过冷液体, 在冷却成玻璃的过程中其体积和焓等表现出连续变化的特点(图1(a)). 从时间尺度来看, 过冷液体在相空间是各态历经的准平衡态, 玻璃态在可观测的时间范围内是各态历经的非平衡态. 和一级热力学参量形成显著对比的是, 体系的二级热力学参量(如比热和热膨胀系数等)会发生突变而形成比热台阶(图1(b)), 比热台阶的存在是确认玻璃态最有力的证据之一. 然而, 热力学玻璃转变不是二级相变, 至今仍然没有观察到其对应的有序参量变化. 和其他物质不同, 玻璃态物质由液体转变为固体不是在一个特定的温度点进行, 而是对应一个温度区间(即转变温度范围). 在此温度范围内, 玻璃由黏性体经黏塑性体、黏弹性体, 最终逐渐转变成弹性体.

玻璃转变的另一个显著特征是具有明显的动力学变化. 当过冷液体趋向于玻璃转变温度时, 黏度随温度发生连续剧烈变化(瞬间增加十几个数量级). 图2给出了不同过冷液体黏度-温度变化曲线^[15]. Angell等人^[16]据此将过冷液体分为强、弱两类, 并进一步提出了玻璃态“脆性”这一概念, 用于表征过冷液体随

温度变化的敏感程度, 类似于玻璃生产中的“料性”. 脆性的大小实际上反映了黏度变化偏离Arrhenius方程的程度, 越“脆”表明偏离的程度越大, 即表现出非Arrhenius关系. 关于强过冷液体的弛豫行为, 一些实验结果也有所涉及, 如表面弛豫、结构各向异性弛豫、体积弛豫以及焓弛豫^[17]. 过冷液体表现出的非指数弛豫过程很可能源于内部的微观不均匀性. 传统的玻璃转变理论主要以 α 弛豫为基础, 近年来的研究发现慢 β 弛豫行为是玻璃转变更微观的诱导和基础^[18]. 此外, 除了 α 弛豫和 β 弛豫, 一些特殊的弛豫过程如“过剩翅”等也引起了广泛关注, 各种理论模型层出不穷, 如唯象特征、自由体积模型、热力学统计模型、固体模型理论、能量势垒理论以及模态耦合理论等^[2,19-21]. 所有这些理论模型都有其合理性且都对玻璃态物质本质的理解有所帮助, 但仍都存在一定的局限性. 比如, 自由体积模型能够很好地解释玻璃转变附近的黏度和热熔随温度的变化关系, 但是由于参数单一且在实验室难以测量, 因而不能完整描述玻璃转变的特征并且不能解释清楚过冷液体的不均匀性、弛豫和微观机理. 模态耦合理论在提出之初准确描述了玻璃转变温度以上高温熔体的弛豫, 但是在预测熔体结构将在交叉区温度处被冻结这一点上却与实验结果不符. 尽管此后通过引入多个变量来进行改进, 但同样仍存在其他诸多问题. 此外, 对于过冷液体在如此短的时间内黏度剧增而结构却变化不大这一动力学变化的本质也缺乏彻底的理解, 而实验上测试远低于玻璃转变温度下的弛豫时间仍然是一个难点^[22]. 玻璃转变的核心问题在于对玻璃

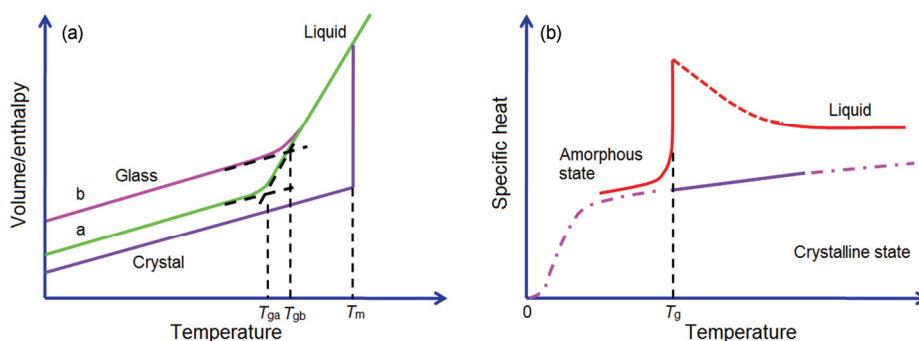


图1 (网络版彩色)(a) 常压条件下物质的体积或焓随温度变化曲线^[13]; (b) 熔体的比热随温度变化的示意图^[14]. 图中 T_m 和 T_g 分别为熔点和玻璃转变温度

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of temperature-dependent first-order thermodynamic properties (energy, volume or enthalpy) (a)^[13], and second-order thermodynamic property (specific heat) (b)^[14]. Where T_m and T_g denote the melting point of the crystal and the glass-transition temperature of the liquid, respectively

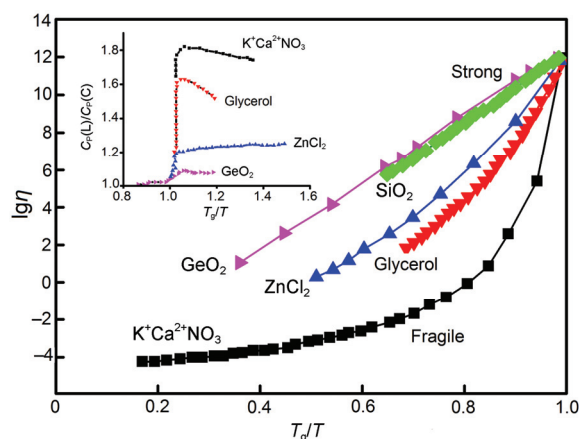


图2 (网络版彩色)一些玻璃形成体的黏度-温度曲线^[15]

Figure 2 (Color online) The viscosity-temperature curve of several glass formers^[15]

弛豫现象的理解, 如何透过这些不同的实验现象深入剖析其内在本质并理清它们之间的联系和区别是未来需要面对的一个巨大挑战。

2 玻璃态形成

玻璃态处于介稳状态, 从热力学相平衡的观点看, 任何物质都不可能生成玻璃。但从动力学观点来看, 只要冷却速度足够快, 使熔体黏度增大到足以防止结晶析出, 则任何被冷却的物质都可能形成玻璃。Zachariasen^[23]从Goldschmidt晶体化学的观点出发提出了无规则网络学说, 认为所有的玻璃形成体都是在熔点温度具有较高黏度的离子/共价键化合物。Dietzel^[24]认为, 玻璃只能由高场强的氧化物形成, 为玻璃的形成提供了另一种指导原则。此后, Rawson^[25]基于Sun^[26]的单键能理论指出可以将单键能和熔点之比作为判断玻璃形成体的标准。Winter^[27]和Stanworth^[28]从元素的原子构造出发, 认为玻璃形成体主要包括在熔点时具有高黏度的氧化物、卤素和硫族化合物。Gan^[29]指出, 只有当离子键和金属键向共价键过渡时, 通过强烈的极化作用, 化学键具有方向性和饱和性趋势, 在能量上有利于形成一种低配位数或一种非等轴式的构造时, 才有可能形成玻璃。Uhlmann和Kreidl^[30]提出了玻璃形成的温度-时间-转变曲线(3T图)理论。然而, 由于玻璃体系的复杂性, 很难测试或得到Uhlmann方程参数。最近, 本课题组^[31]根据玻璃形成的热力学和动力学参数, 提出了玻璃态形成的黏度-冷却速度数学表达用以预测玻璃形成能力(图3)。玻璃形成能力正比于冷却速度和熔

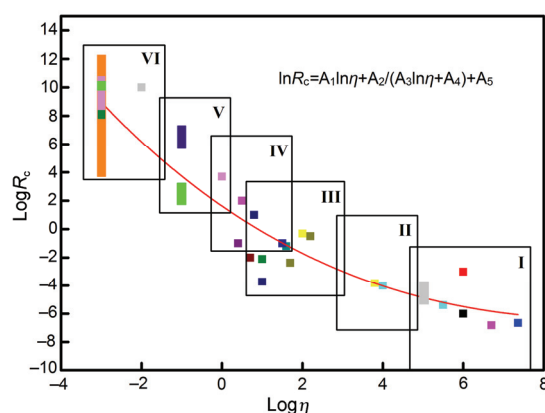


图3 (网络版彩色)玻璃形成能力的黏度(η , Pa s)-冷却速度(R_c , k/s)曲线示意图^[31]

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of theories of glass formation with respect to η and R_c . square, experimental data from ref. [31]; dashed line, calculated by authors^[31]

点黏度。前者主要由制备工艺决定, 而后者则与物质本质属性密切相关。玻璃形成区最有可能位于低共熔点区域, 并且几乎所有的玻璃体系都遵循这一规则^[31]。

玻璃与晶体的关系不应是逻辑式的而是一种模糊数学转变关系^[4,32]。可以将玻璃晶化过程的从无序到有序转变过程分成6个阶段: (1) 接近熔体结构, (2) 出现类晶胚的起伏阶段, (3) 出现临界晶核, (4) 晶核增多及长大, (5) 从晶核长成晶体, (6) 晶体数量增加及长大到可被测出。这几个阶段都是玻璃在不同阶段的玻璃结构。这一过程可以用熔体结晶的自由能变化图作出很好的说明, 如图4(a)所示。处于图4中阶段1时, 熔体冷却, 此时冻结下来的玻璃其网络连接的键角是比较大的, 与历史上Zachariasen^[23]提出的无规则网络学说模型接近。阶段2出现晶胚, 此时“冻结”下来的玻璃应有一些晶胞状的集结, 并且键角会变小, 但也会有反复, 其结构类似于玻璃凝集理论和核前群理论。阶段3晶胚形成及起伏阶段, 在晶胚达到临界半径时, 从自由能变化曲线得出晶核形成后可以处于稳定状态, 并向增多和长大方向发展, 此时“冻结”的玻璃会使键角进一步减小, 并出现一些类似有序的结构。阶段4时, 晶核连续增加和长大, 趋于接近于中程有序的描述。阶段5时, 晶核数量有所增加, 部分晶核长大到进入晶体阶段, 但仍处于“不可探测”范围。与微晶子学说有些类似, 但与微晶子学说不同的是微晶子学说认为微晶子是处于无规则网络之间, 我们认为与无规则网络不同是此阶段与微晶子共存的网络其连接的键角已大为变小。阶段6时, 晶体的数量及

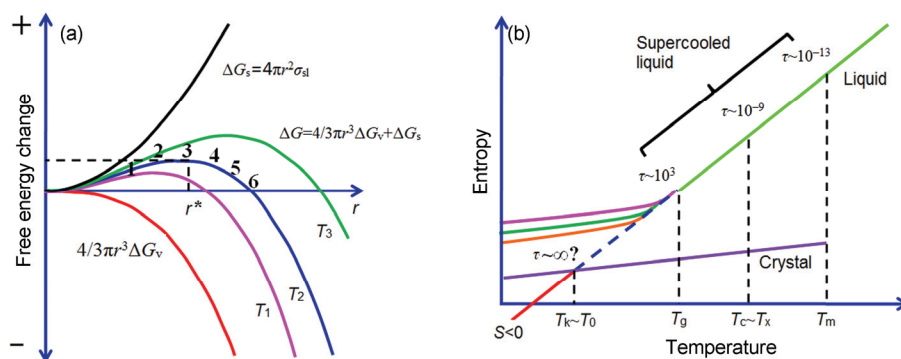


图4 (网络版彩色)(a) 固液系统自由能随固体尺寸(r)和过冷温度(T)的变化($T_3 > T_2 > T_1$)^[4]; (b) 熵危机示意图^[2,9]

Figure 4 (Color online) (a) The total free energy of the solid-liquid system changes with the size of the solid and the undercooling temperatures ($T_3 > T_2 > T_1$); (b) schematic diagram of entropy crisis^[2,9]

体积已达到可测出水平, 进入到晶体范围. 用一定量的体积极限这一逻辑判据来区别玻璃和晶体, 各种结构状态之间的转变是模糊转变而非逻辑型转变.

此外, Kauzmann^[9]发现熔体在无限冷却时体系的熵在等熵温度点趋向零甚至变成负值, 即导致熵危机, 如图4(b)所示. 这显然违反了热力学第三定律, 因此熔体不可能无限过冷. 看似自相矛盾的热力学现象揭示出高温熔体的快速冷却必然导致体系内部结构的变化, 而这一变化又必然通过玻璃转变产生一种新的状态即玻璃态, 从而避免熵危机. 但是, 如何证实是否存在等熵温度点目前仍是摆在人们面前的一个科学难题.

3 玻璃态结构

玻璃态结构是科学界关注的另一焦点问题. 研究者先后提出了描述无机玻璃结构的微晶子学说和无规则网络学说, 描述高分子玻璃的无规线团模型, 以及描述金属玻璃的密堆积模型等^[2,23,33]. 微晶子学说揭示了玻璃的近程有序性、微不均匀性和不连续性, 无规则网络学说则强调了玻璃结构的连续性、统计均匀性和无序性. 由于玻璃处于热力学介稳态, 在冷却过程中不同的热历史对应不同的玻璃结构. 从这个观点来看, 不论是微晶子学说还是无规则网络学说都不能提供一个普适的玻璃结构模型. 我们认为采用模糊数学的方法描述玻璃结构的有序无序度更为科学. 与前人提出的玻璃结构不同, 本课题组^[4]最近提出的玻璃相图模型是可以定量讨论玻璃的成分、结构与性质. 只需要利用现有玻璃相图数据和结晶化学数据便可以通过玻璃成分定量计算玻璃的结

构、配位数和联接状态, 并进一步预测该系统玻璃的成分与性质的定量关系. 玻璃相图结构模型具有实用意义, 也符合材料科学和材料基因工程的要求. 除了以上理论模型, 其他一些方法如统计物理(如径向分布函数)、计算机模拟(如分子动力学方法)以及实验研究(如衍射分析)等也被用来表征各类玻璃态物质的结构特征^[2,34-38]. 特别地, 径向分布函数作为一种重要的显微结构表征方法被广泛使用, 如图5所示^[4,5]. 气体物质的空间分布是完全无序的, 晶体的径向分布曲线则表现出很窄的分布范围. 玻璃和液体相似, 在较短的径向分布区域内有一定的有序性, 并且较液体的近程有序区域稍大一些. 最近, Hu等人^[39]采用分子动力学模拟的方法, 发现局域五次对称性这一结构参量可以描述金属玻璃的变形特征以及在玻璃转变过程中的局域结构和动力学演化行为. 然而, 由于研究玻璃态物质结构的实验方法和理论概念大多来自晶体, 所以很难准确无误地描述并获得其内部复杂的三维排布信息. 尽管有关玻璃结构的有序、无序争论持续了近一个世纪, 但是这些学说对预测玻璃结构、玻璃组成和玻璃性能之间的关系却收效甚微, 在短程有序如何组织成玻璃态的长程无序结构这个问题的解答上也不够清楚. 因此, 未来迫切需要构建一套完整的玻璃态理论框架, 阐明玻璃转变、玻璃形成的热力学和动力学机制, 明确玻璃态物质的微观结构特征.

4 总结和展望

玻璃态物质的发现和应用及其相关研究已经经历了漫长的历史并且取得了丰硕的成就, 然而, 有关

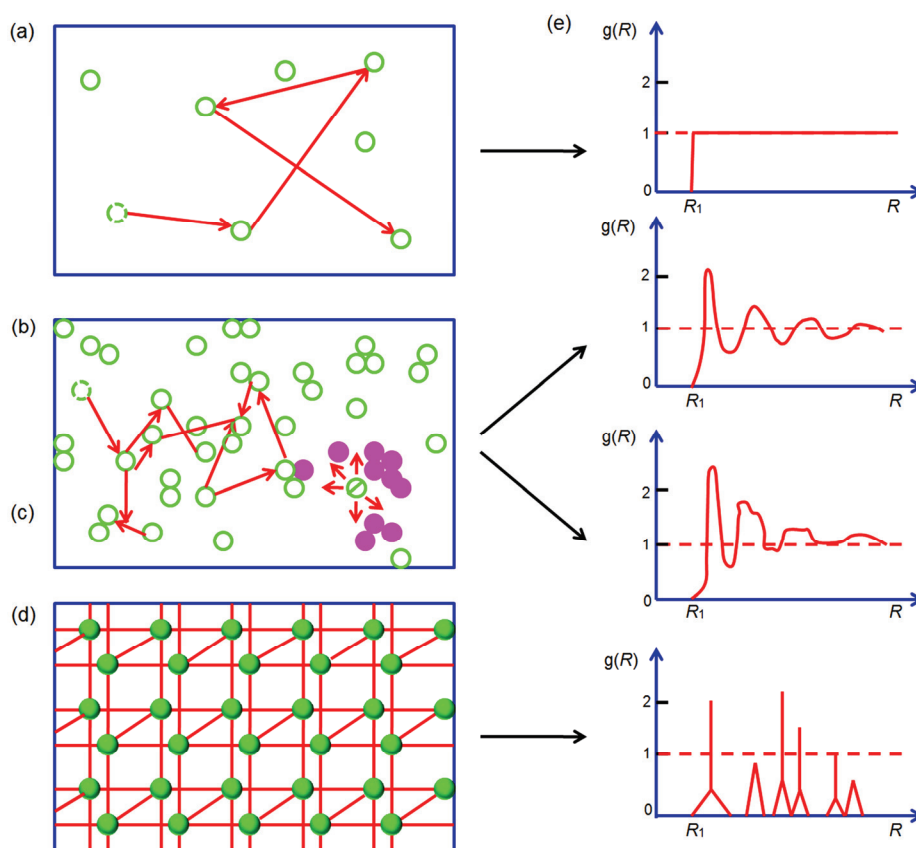


图5 (网络版彩色) 气体(a)、液体(b)、玻璃(c)和晶体(d)的结构示意图以及对应的径向分布曲线(e)^[4,5]

Figure 5 (Color online) The schematic structural diagrams of (a) gases, (b) liquids, (c) glasses, and (d) crystals, and the radial distribution functions ($g(R)$) (e)^[4,5]

玻璃态物质的本质和基本规律仍存在诸多问题值得人们继续深入思考^[2,11,40,41]。美国著名物理学家诺贝尔奖获得者Anderson教授曾经感慨:“玻璃的本质和玻璃转变可能是固体理论中最深奥和最有趣的未解之谜”、“如何看透玻璃”是凝聚态物理中最富挑战的问题之一^[42]。Science创刊125周年之际, 公布了125个最具挑战性的科学问题, “玻璃态物质的本质是什么?”被列为其中10个重要的物理问题之一^[43]。目前, 关于玻璃态物质的研究还在不断深入和细化, 如何

将这些分支形成一套完整系统的理论是一个非常值得思考的课题。随着时间的推移和先进实验方法以及计算机技术等新表征和分析手段的不断涌现, 人们对“玻璃态物质本质”这一悬而未决的问题的理解也将会更加深入。道阻且长, 行则将至。面对这一挑战与机遇并存的科学难题, 需要科研人员投入大量的时间和精力持之以恒地去探索和发现, 相信每一步的进步和突破, 都将对科学技术各领域产生重要贡献, 并给人类的生活和生产实践带来深远影响。

参考文献

- Macfarlane A, Martin G. The Glass Bathyscaphe. Beijing: The Commercial Press, 2003 [艾伦·麦克法兰, 格里·马丁. 玻璃的世界. 管可秣, 译. 北京: 商务印刷馆, 2003]
- Wang W H. The nature and properties of amorphous matter (in Chinese). Prog Phys, 2013, 33: 177–351 [汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展, 2013, 33: 177–351]
- Winter A. Glass formation. J Am Ceram Soc, 1957, 40: 54–58
- Jiang Z H, Zhang Q Y. The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach. Prog Mater Sci, 2014, 61: 144–215

- 5 Feng D, Shi C X, Liu Z G. Introduction to Materials Science (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2002 [冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社, 2002]
- 6 Gan F X. Science and Technology of Modern Glass (in Chinese). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988 [干福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988]
- 7 Zhao Y Z, Yin H R. Glass Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2006 [赵彦钊, 殷海荣. 玻璃工艺学. 北京: 化学工业出版社, 2006]
- 8 Wang C Y, Tao Y. Handbook of Glass Property and Technology (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2013 [王承遇, 陶瑛. 玻璃性质与工艺手册. 北京: 化学工业出版社, 2013]
- 9 Kauzmann W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. *Chem Rev*, 1948, 43: 219–256
- 10 Gibbs J H, DiMarzio E A. Nature of the glass transition and the glassy state. *J Chem Phys*, 1958, 28: 373–383
- 11 Forrest J A, Dalnoki-Veress K. When does a glass transition temperature not signify a glass transition? *ACS Macro Lett*, 2014, 3: 310–314
- 12 Ediger M D, Harrowell P. Perspective: Supercooled liquids and glasses. *J Chem Phys*, 2012, 137: 080901
- 13 Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 2001, 410: 259–267
- 14 Chen H S, Turnbull D. Evidence of a glass-liquid transition in a gold-germanium-silicon alloy. *J Chem Phys*, 1968, 48: 2560–2571
- 15 Hu L N, Bian X F. Liquid fragility: A key to going deep into materials of glassy states (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2003, 48: 2393–2401 [胡丽娜, 边秀房. 液体的脆性——一把深入了解玻璃态物质的钥匙. 科学通报, 2003, 48: 2393–2401]
- 16 Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *J Appl Phys*, 2000, 88: 3113–3157
- 17 Yue Y Z. Anomalous enthalpy relaxation in vitreous silica. *Front Mater*, 2015, 2: 1–11
- 18 Hu L N, Zhang C Z, Yue Y Z, et al. A new threshold of uncovering the nature of glass transition: The slow β relaxation in glassy states. *Chin Sci Bull*, 2010, 55: 457–472
- 19 Dyre J C. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 953–972
- 20 Berthier L, Biroli G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 587–645
- 21 Lubchenko V. Theory of the structural glass transition: A pedagogical review. *Adv Phys*, 2015, 64: 283–443
- 22 Welch R C, Smith J R, Potuzak M, et al. Dynamics of glass relaxation at room temperature. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 265901
- 23 Zachariasen W H. The atomic arrangement in glass. *J Am Chem Soc*, 1932, 54: 3841–3851
- 24 Dietzel A. Structural chemistry of glass. *Naturwissenschaften*, 1941, 29: 537–547
- 25 Rawson H. Inorganic Glass-forming Systems. London: Academic Press, 1967
- 26 Sun K H. Fundamental condition of glass formation. *J Am Ceram Soc*, 1947, 30: 277–281
- 27 Winter A. Les formateurs des verres. *Compt Rend*, 1955, 240: 73–75
- 28 Stanworth J E. Some investigations on alumino-phosphate and alumino-silicate glasses. *J Soc Glass Technol*, 1946, 30: 381–397
- 29 Gan F X. Several issues about the structure and property of inorganic glassy substance (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 1979, 7: 150–163 [干福熹. 关于无机玻璃态物质结构和性质的若干问题. 硅酸盐学报, 1979, 7: 150–163]
- 30 Uhlmann D R, Kreidl N J. Glass: Science and Technology. New York: Academic Press, 1983
- 31 Jiang Z H, Zhang Q Y. The formation of glass: A quantitative perspective. *Sci China Mater*, 2015, 58: 378–425
- 32 Jiang Z H, Ding Y. Study of glass formation kinetics with a fuzzy mathematical idea (in Chinese). *J Chin Ceram Soc*, 1991, 19: 193–201 [姜中宏, 丁勇. 用模糊数学观点讨论玻璃形成动力学. 硅酸盐学报, 1991, 19: 193–201]
- 33 Zallen R. Models of amorphous solids. *J Non-Cryst Solids*, 1985, 75: 3–14
- 34 Raza Z, Alling B, Abrikosov I A. Computer simulations of glasses: The potential energy landscape. *J Phys Condes Matter*, 2015, 27: 293201
- 35 Shintani H, Tanaka H. Frustration on the way to crystallization in glass. *Nat Phys*, 2006, 2: 200–206
- 36 Greaves G N, Sen S. Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids. *Adv Phys*, 2007, 56: 1–166
- 37 Holtz M, Zallen R, Geissberger A E, et al. Raman-scattering studies of silicon-implanted gallium arsenide: The role of amorphicity. *J Appl Phys*, 1986, 59: 1946–1951
- 38 Hirata A, Guan P F, Fujita T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10: 28–33
- 39 Hu Y C, Li F X, Li M Z, et al. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids. *Nat Commun*, 2015, 6: 8310
- 40 Chang K. The nature of glass remains anything but clear. *New York Times*, July 29, 2008
- 41 Ngai K L. Why the glass transition problem remains unsolved? *J Non-Cryst Solids*, 2007, 353: 709–718
- 42 Anderson P W. Through the glass lightly. *Science*, 1995, 267: 1615–1616
- 43 Kennedy D, Norman C. What don't we know? *Science*, 2005, 309: 75

What is the nature of glassy state?

ZHANG QinYuan, WANG WeiChao & JIANG ZhongHong

State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

Glasses, non-crystalline solids, and amorphous materials are presently playing increasingly important roles in modern technology. In addition to conventional glass, which is an indispensable material in the current economy in architecture, transport, lighting, and environmental control, a wide variety of glasses and amorphous materials are used in increasingly sophisticated applications in optics, electronics, optoelectronics, energy science and biotechnologies. Glass is considered a vitreous supercooled liquid that is in a thermodynamically metastable state between the molten liquid state and the crystalline state. This unique property of glass is different from the solid, liquid, and gaseous states observed for other elements. The vitrification of a liquid to form a glass is often related to glass transition. This process is a complex dynamic system with multi-body interactions, and hence glass transition is still an unsolved problem in condensed matter physics up to the present time. The formation of glasses is an extremely interesting phenomenon. In terms of thermodynamic phase equilibrium, no substance should persist in the glassy state because glass is a metastable state. However, in terms of kinetics, any material can form a glassy state as long as the cooling rate and the melting viscosity are sufficiently high to prevent crystallization. A comprehensive understanding of the nature of glass formation and the factors that predominantly dominate the glass-forming ability and glass-forming regions of materials is of fundamental importance for advancing the technological applications of glasses. Glass structure is another essential question in glass science. Great efforts have been invested to develop a universal model to represent all glass structures. However, the concept of a universal structure model is incompatible with the fact that the vitreous state is in a thermodynamically metastable state because a specific structure can only arise in a thermodynamically stable state. To date, theories proposed on glass structures are based on various models rather than on the variability and diversity of glass structures in thermodynamically metastable states. The controversy surrounding the glass structure hypotheses lies in the estimation of the degree of order or disorder. While whether or not glass is an ordered state has long been a topic of debate, the structure-properties relationships are not much addressed. Understanding the nature of the glassy state is the key to the development of new glasses with improved properties and manufacturability for various engineering applications. In 2005, the question of “What is the nature of glassy state” was suggested one of the greatest scientific conundrum for science’s 125th anniversary. Herein, the present review strives to provide a comprehensive review of the recent progress made in understanding glassy state and describes the technological developments driven by this new information, especially on the basic scientific problems of glass transition, physical mechanism and theoretical prediction of glass formation, and glass structure hypotheses and technological developments. Finally, we discussed the current progress and the challenges on the nature of glassy state, and suggested possible research directions.

glassy state, amorphous state, glass transition, glass formation, glass structure

doi: 10.1360/N972015-01321



张勤远

华南理工大学教授, 博士生导师. 1998年毕业于中国科学院上海光学精密机械研究所获无机非金属材料博士学位, 2003年迄今任职于华南理工大学材料科学与工程学院. 从事玻璃科学与技术、稀土光功能材料研究, 在 *Progress in Materials Science*, *Materials Science and Engineering R: Reports*, *Advanced Science* 等期刊上发表论文 200 余篇. 获国家杰出青年科学基金资助、入选教育部“长江学者奖励计划”特聘教授.