

Koloidna stekla

Martin Šifrar

Povzetek

Kljub industrijski pomembnosti stekel ostaja steklasti prehod brez globoke fizikalne razlage. Uporabno analogijo predstavljajo sistemi koloidnih suspenzij, ki prav izkazujejo steklast prehod, t. i. koloidna stekla. Ti sistemi so zaradi mezoskopske skale gradnikov eksperimentalno dostopnejši in preko mikroskopije in sipalnih eksperimentov omogočajo direkten vpogled v mikroskopsko strukturo koloidne suspenzije blizu steklastega prehoda. V seminarju si pogledamo fenomenologijo koloidnega steklastega prehoda in relevantne eksperimentalne metode. Na kratko predstavimo tudi osnovne koncepte teorije MCT (ang. *mode-coupling theory*), ki ponuja nesporno impresivne napovedi eksperimentalnih meritev. Pri tem izpostavimo nedavni uspeh MCT teorije, kjer so izračuni v okviru teorije napovedali, eksperimentalne meritve pa nato potrdile presihajoč (ang. *reentrant*) fazni prehod steklo-kapljevina-steklo, ko koloidni suspenziji dodajamo ne-adsorbirajoč polimer in s tem vzbudimo privlačno silo med delci. Fenomenološko si pogledamo tudi rezultate reoloških meritev in omenimo pojav dinamičnih heterogenosti in staranja steklastih materialov. Nekaj kratkega povemo tudi o izzivih, ki jih steklasti sistemi predstavljajo za simulacije, in o potencialnih rešitvah, ki bi omogočale simulacije v pogojih, primerljivih z eksperimentalnimi.

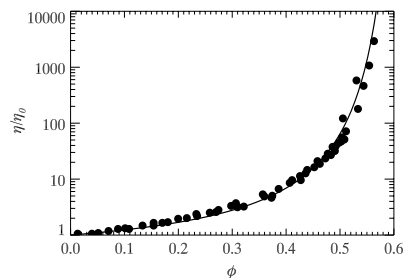
1 Uvod

1.1 Steklasti prehod

V fiziki kondenzirane snovi pojem stekla zajema širok nabor snovi, ki so po lastnostih podobne tako kapljevinski kot kristalni fazi. Steklasta faza nastopi, ko tekočino shladimo na temperaturo pod temperaturo steklastega prehoda T_g . Pri takem ohlajanju viskoznost snovi η naraste do točke, da snov postane trdna. Ohlajanje mora biti dovolj hitro, da se snov izogne kristalizaciji. Rast kristala zahteva prečkanje energijske bariere; za steklasti prehod mora biti ohlajanje hitro glede na časovno skalo nukleacije in rasti kristala. Steklasti prehod torej ni termodinamski fazni prehod [1], temveč je kinetičen pojav.

Tradicionalno in aplikativno so pomembni materiali (npr. SiO_2 stekla), ki jih iz kapljevinaste taline ohlajamo s hitrostmi $\sim 10^{-2} \text{ K s}^{-1}$. Z uporabo modernejših eksperimentalnih tehnik in v simulacijah pa je razvidno, da hitrejše hlajenje povzroči prehod v steklasto fazo tudi v snoveh, kjer ga sicer ne bi pričakovali, npr. v kovinskih zlitinah [3] in celo v simulacijah kapljevinastega mono-atomskega plina [4].

Temperaturo prehoda T_g definiramo nekoliko arbitrarno kot temperaturo, pri kateri viskoznost naraste do mere, da snov teče le na časovnih skalah, ki niso eksperimentalno dosegljive. Pogosto je meja viskoznosti nekaj 10^{15} -kratna vrednost viskoznosti vode, saj so višje viskoznosti težko merljive. Na arbitrarnost takih definicij kaže npr. primer bitumna

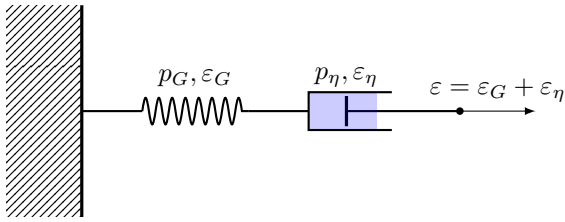


Slika 1: Porast viskoznosti koloidne suspenzije, ko se približujemo polnilnemu razmerju steklastega prehoda $\phi_g \approx 0.58$, ki ga dobro opiše Doolittlova enačba (1). Povzeto po [2].

(ang. *pitch*), ki je pri sobni temperaturi izkustveno lomljiva trdnina. Na časovni skali mnogih let pa vseeno teče in se obnaša kot viskozna kapljevina (*pitch-drop* eksperiment [5]).

1.2 Koloidni steklasti prehod

Koloidi so razred več-faznih snovi, sestavljenih iz delcev velikosti $10 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$. Med koloide spada npr. emulzije (kapljice v nemešljivi kapljevini), aerosoli (kapljice v plinu), pene (plinski mehurčki v kapljevinskem oz. trdnem mediju). Poleg tega, da so koloidi razširjeni v biološkem svetu in industrijskih aplikacijah, so zanimivi tudi kot modelski sistemi, ki so zaradi mezoskopskih velikosti delcev bolj dostopni za eksperimentalno preučevanje v la-



Slika 2: Maxwellov model viskoelastične snovi, predstavljen z kombinacijo vzmeti z elastično konstanto G in dušilnika z viskoznostjo η .

boratoriju [2].

Koloidne suspenzije trdninskih kroglic v kapljevinu izkazujejo steklasti prehod, ki pa ni funkcija temperature, temveč polnilnega razmerja

$$\phi := \frac{4\pi}{3} \frac{(a/2)^3 N}{V} = \frac{V^{(1)} N}{V},$$

pri čemer je a premer kroglic, $V^{(1)}$ je volumen ene kroglice, N/V pa njihova številska gostota. To koloidna stekla ločuje od molekularnih stekel in njihovega steklastega prehoda, ki je funkcija temperature. Izvorno namenjena za opis molekularnih stekel, Doolittlova enačba dobro opiše porast viskoznosti v koloidnih steklih

$$\frac{\eta}{\eta_0} = C \exp \left\{ \frac{D\phi}{\phi_m - \phi} \right\}, \quad (1)$$

pri čemer so $C = 1.2$, $D = 1.65$ in $\phi_m = 0.638$ [2]. Na sliki 1 vidimo značilno naraščanje viskoznosti koloidne suspenzije, ko se približujemo steklastemu prehodu. V molekularnih steklih opazimo podobno obnašanje, a z meritvami, ki namesto štirih obsegajo kar dvanajst velikostnih redov porasta v viskoznosti [1].

V tem seminarju bomo obravnavali steklasti prehod v koloidnih sistemih trdninskih kroglic v kapljevinem mediju. Zanimanje za steklastega prehod sega do 80-ih letih prejšnjega stoletja [6, 7] in je motivirano s podobnostmi med koloidnimi in molekularnimi stekli [8]; zato bomo obnašanja na mestih, kjer je primerno, povezali s steklastim prehodom v molekularnih steklih.

1.3 Viskoelastičnost in relaksacija

V nadaljevanju bomo namesto viskoznosti bolj naravno govorili o relaksacijskem času τ . Dolgi relaksacijski časi τ ustrezajo snovi z veliko viskoznostjo η , kar najlažje vidimo na preprostem Maxwellovem modelu viskoelastične snovi. Elastični odziv take snovi na strižno napetost p je strižna deformacija

$\varepsilon = p/G$, kjer je G strižni elastični modul. Takšnemu Hookovemu odzivu (vzmet) dodamo še viskozni odziv (dušilnik), kot je shematično prikazano na sliki 2. Tedaj je skupni raztezek vzmeti in dušilnika $\varepsilon = \varepsilon_G + \varepsilon_\eta$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{p}}{G} + \frac{p}{\eta}, \quad (2)$$

saj je $\varepsilon_G = p/G$ in $\dot{\varepsilon}_\eta = p/\eta$ za skupno napetost v snovi $p = p_G + p_\eta$. Če viskoelastični medij, ki ga opisuje (2), strižno raztegnemo za σ_0 , se bo napetost v materialu eksponentno relaksirala kot $p(t) = G\varepsilon_0 \cdot e^{-t/\tau}$ z relaksacijskim časom

$$\tau = \eta/G. \quad (3)$$

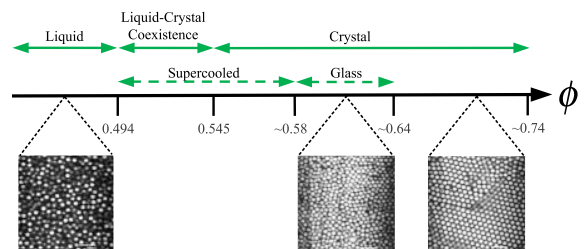
Relaksacijski čas v tem smislu določa časovno skalo mikroskopskih relaksacij gradnikov in je ključni parameter za opis steklastega prehoda.

2 Fenomenologija

Obravnavali bomo koloidne suspenzije trdih sferičnih delcev (ang. *hard-spheres*) premera a , z odbojnim meddelčnim potencialom

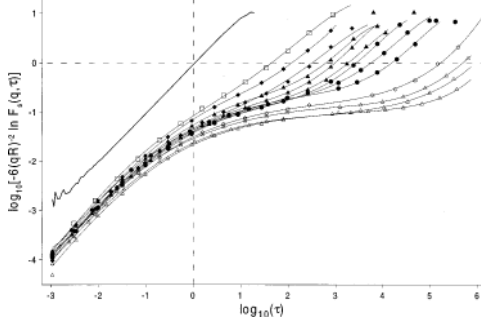
$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a/2, \\ \infty & \text{sicer.} \end{cases} \quad (4)$$

Ker se kinetična energija pri trkih ohranja, je entropijski člen edini netrivialen prispevek k prosti energiji $F = -TS$. Particijska funkcija vsebuje le konfiguracijski del (koliko prostora je sferam na voljo) in je odvisna le od polnilnega razmerja $\phi = \frac{4\pi(a/2)^3 N}{3V}$. Polnilno razmerje je torej edini kontrolni parameter za fazno obnašanje takšnih trdih sfer.



Slika 3: Fazni diagram trdih sfer. Povzeto po [2].

Fazni diagram za koloidno suspenzijo trdih sfer vidimo na sliki 3. Pri majhnih polnilnih razmerjih pod $\phi_{\text{kpl}} = 0.494$ se koloidna suspenzija obnaša kot kapljevin. Nad ϕ_{kpl} opazimo, da deli vzorca začnejo prehajati v ravnovesno kristalno fazo. Alternativno celoten vzorec vstopi v neravnovesno stanje podhlajene kapljevine, ki nad mejno vrednostjo



Slika 4: Izmerjene časovne odvisnosti odmika $\langle r^2 \rangle$, za polnilna razmerja $\phi = 0$ (skrajno levo) in $\phi \in [0.466, 0.583]$ (od leve proti desni). Delci s premerom $a = 0.2 \mu\text{m}$; čas v enotah difuzivnega časa $\tau_D \sim 0.02 \text{ s}$. Povzeto po [10].

$\phi_g \approx 0.58$ začne prehajati v steklasto fazo. Steklasta faza je prisotna vse od ϕ_g do zgornje meje naključnega polnjenja $\phi_{\text{RCP}} \approx 0.64$ [9]. Steklasta faza je torej neravnovesno stanje, prisotno za $0.58 \lesssim \phi \lesssim 0.64$ [2]. Nad ϕ_{RCP} je mogoča zgolj še kristalna faza, do teoretične meje $\phi_{\text{HCP}} = \pi/3\sqrt{2} \approx 0.74$.

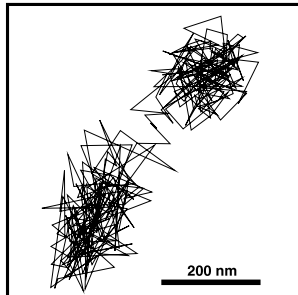
2.1 Mikroskopske relaksacije

A priori časovno skalo v koloidnih steklih določa Brownovo gibanje delcev, za katerega vemo, da povprečni (za vse delce) kvadrat odmika raste linearно

$$\langle r^2 \rangle = \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = 6Dt. \quad (5)$$

Časovna skala je tedaj difuzivni čas τ_D , ki ga razumemo kot čas, v katerem delec difundira za en premer stran od začetnega položaja

$$\tau_D \sim \frac{a^2}{D}, \quad (6)$$



Slika 5: Trajektorija $1.18 \mu\text{s}$ delca v koloidni suspenziji blizu koloidnega steklastega prehoda ($\phi = 0.56$). Delec se $\sim 500 \text{ s}$ zadržuje v eni kletki, nato pa preskoči v drugo kletko. Povzeto po [11].

pri čemer je difuzijski koeficient D podan z Stokes-Einstein-Sutherlandovo relacijo

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a}, \quad (7)$$

pri neki termični energiji kT in viskoznosti topila η_0 . Značilna velikost τ_D v eksperimentih je $\sim 10 \text{ ms}$, kar je kar približno 10^8 -krat daljši čas od karakterističnih difuzijskih časov v kapljevinah oz. talinah molekularnih stekel.

2.2 Učinek kletke

Za prosto difundirajoče delce bi pričakovali linearno naraščanje kvadrata odmika s časom. V steklasti koloidni suspenziji pa difuzijo delcev omejuje prisotnost njihovih tesnih sosedov – okolica sosednjih delcev deluje kot "kletka" (ang. *cage*), ki gibanje delca močno omeji. Na sliki 4 vidimo časovna naraščanja $\langle r^2 \rangle$ blizu koloidnega steklastega prehoda. Pri majhnih časih, ko delec še ne zadane mej okoliške kletke, je gibanje difuzijsko $\langle r^2 \rangle \propto t$. Kasneje pri časih $t > \tau_D$, pa je opazno izrazito zastajanje, povzročene s kletkami okoliških delcev. Pri večjih časih delci vseeno pobegnejo iz kletk; obnašanje pa lahko karakteriziramo z dolgo-časovno difuzijsko konstanto

$$D_\infty := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle}{6t}, \quad (8)$$

ki je znatno manjša od tiste za prosto difuzijo (izraz (7)). Takšna anomalna difuzija je značilna za podhlajeno kapljevino, ko se približujemo steklastemu prehodu pri ϕ_g . Z direktnim sledenjem delcem pod konfokalnim mikroskopom [11], vidimo, da se delci res zadržujejo znotraj kletk, po dolgem času pa med njimi preskakujejo (trajektorija na sliki 5).

2.3 Dinamični strukturni faktor

Mikroskopske pozicije vseh N delcev v kapljevini ali steklu lahko predstavimo z gostoto oblike

$$\rho(\mathbf{r}, t) := \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)), \quad (9)$$

ki imajo za Fourierove komponente $\rho(\mathbf{q}, t)$ gostotne vale

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)}, \quad (10)$$

V sipalnih eksperimentih pogosto merimo t. i. statični strukturni faktor

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, 0)^* \rho(\mathbf{q}, 0) \rangle, \quad (11)$$

pri čemer $\langle \bullet \rangle$ razumemo kot termodinamsko povprečje. V kapljevinski fazi delci nimajo fiksnih določenih pozicij, a v izotropnem strukturnem faktorju $S(|q|)$ vseeno vidimo (glej sliko 6 levo) vrh pri $q \sim \frac{2\pi}{(a/2)}$; vrh postane višji in ostrejši, ko večamo polnilno razmerje.

Statični strukturni faktor za steklasto fazo koloidne suspenzije je zelo podoben tistemu za kapljevinsko fazo. Za več informacij o steklasti fazi lahko statični strukturni faktor posplošimo na časovno-odvisni strukturni faktor, merjen preko vmesne sipalne funkcije oz. ISF (ang. *intermediate scattering function*)

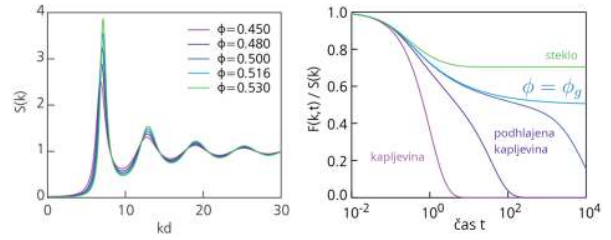
$$F(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}, 0)^* \rho(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (12)$$

ki meri časovno avtokorelacijo posameznih gostotnih valov, ki pritičejo valovnim vektorjem $\mathbf{q}$. V kapljevini, kjer delci difundirajo en mimo drugega, postane po nekem kratkem času (nekajkrat τ_D) gostota $\rho(\mathbf{r}, t)$ povsem nekorelirana z začetno gostoto $\rho(\mathbf{r}, 0)$. Zato vidimo v preprostih kapljevinah značilni hitri eksponentni razpad, t. i. β -relaksacijo [12] v časovni odvisnosti $F(\mathbf{q}, t)$ za nek fiksen $\mathbf{q}$. Če bi bili delci v snovi negibni (npr. v kristalu), bi ne opazili relaksacije v ISF, temveč bi za vse čase veljalo $F(\mathbf{q}, t) = S(\mathbf{q})$. Blizu steklastega prehoda, torej za $\phi \lesssim \phi_g$, se zaradi učinka kletk začne pri časih $t > \tau_D$ oblikovati rahel plato oz. prevoj. Pri majhnih časih se delci gibljejo znotraj kletk svojih sosedov, kar ustreza t. i. β -relaksaciji. Plato v relaksaciji ISF ustreza meji tega gibanja znotraj kletk, nadaljnja β -relaksacija pa pobegu delcev iz kletk. Ta sekundarna α -relaksacija postaja vedno počasnejša (plato pa vedno daljši), ko se približujemo steklastemu prehodu. Vse dokler je gibanje delcev ergodično, je snov kapljevina; ko postane ne-ergodično za vse eksperimentalno dostopne čase, govorimo o nastopu steklaste faze. Vrednost ISF pri največjih eksperimentalnih časih $f(\mathbf{q}) = \lim_{t \rightarrow \infty} F(\mathbf{q}, t)$ je t. i. parameter neergodičnosti in je pogosto vzet kot ureditveni parameter za steklasti prehod [12], ki je enak $f(\mathbf{q}) = 0$ v kapljevinskem in $f(\mathbf{q}) > 0$ v trdninskem stanju.

3 Teorija MCT

Pomembna teorija steklastega prehoda v koloidnih kot tudi molekularnih steklih je t. i. MCT teorija (ang. *mode-coupling theory*). Podrobna izpeljava bi bila predolga in preveč formalistična, zato orišemo le nekaj osnovnih konceptov teorije, nato pa diskutiramo napovedi in ujemanje z eksperimentom.

Iz klasične mehanike vemo, da je se v sistemu s Hamiltonianom $\mathcal{H}$ poljubna količina $\mathbf{A}(t)$ časovno



Slika 6: (Levo) Statični strukturni faktor za sistem trdih sfer, izračunan z Percus-Yevickovim približkom. (Desno) Shematični prikaz dinamičnega strukturnega faktorja pri prehodu iz kapljevine v steklo. Povzeto po [12].

razvija kot

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = \{\mathbf{A}(t), \mathcal{H}\}, \quad (13)$$

pri čemer je $\{\bullet, \bullet\}$ Poissonov oklepaj, ali enakovredno Louvillov operator [13] $\mathcal{L} : \mathbf{A} \mapsto \frac{1}{i} \{\mathbf{A}, \mathcal{H}\}$, tako da je unitarni časovni razvoj eksplicitno zapisan kot $\mathbf{A}(t) = e^{i\mathcal{L}t} \mathbf{A}(0)$. Tak časovni razvoj je formalno točen, a ne preveč uporaben za analizo. V MCT teoriji se poslužimo Mori-Zwanzig projekcijskega formalizma [14], kjer gledamo operator

$$\mathcal{P} : \mathbf{X}(t) \mapsto (\mathbf{A}, \mathbf{X}(t)) (\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}, \quad (14)$$

pri čemer je $(\bullet, \bullet)$ poseben skalarni produkt, definiran kot termodinamsko povprečje $(A, B) = \langle A^* B \rangle$. Če sta $\mathbf{A}$ in $\mathbf{B}$ vektorski količini, je $(\mathbf{A}, \mathbf{B})$ matrika. Operator $\mathcal{P}$ deluje kot projektor na časovno-konstantno količino $\mathbf{A} = \mathbf{A}(0)$ in z njim lahko unitarni časovni razvoj razdelimo na dva dela. Na del, ki leži v sliki projektorja (počasni del) in na del, ki leži v jedru projektorja (hitri, fluktuacijski del). Če uporabimo $1 = \mathcal{P} + 1 - \mathcal{P}$ na enačbi unitarnega razvoja (13)

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} &= [\mathcal{P} + 1 - \mathcal{P}] i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) \\ &= \underbrace{\mathcal{P} i\mathcal{L}\mathbf{A}(t)}_{\text{počasni del}} + \underbrace{[1 - \mathcal{P}] i\mathcal{L}\mathbf{A}(t)}_{\text{hitri (fluktuacijski) del}}, \end{aligned} \quad (15)$$

nam kratek račun (glej [13, str. 6]) pokaže, da za časovni razvoj $\mathbf{A}(t)$ velja integro-diferencialna enačba

$$\frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = \underbrace{i\Omega\mathbf{A}(t)}_{\text{počasni del}} - \underbrace{\int_0^t \mathbf{M}(s) \mathbf{A}(t-s) ds}_{\text{hitri (fluktuacijski) del}} + \mathbf{f}(t), \quad (16)$$

pri čemer je $i\Omega := i\mathcal{P}\mathcal{L} = (\mathbf{A}, i\mathcal{L})(\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1}$ t. i. frekvenčna matrika, ki izloči del $\frac{d\mathbf{A}}{dt}$, ki ostane v počasnem delu prostora. Hitro oz. fluktuacijski del

dinamike žene člen $\mathbf{f}(t)$, ki ga razumemo kot neka-
kšno silo, definiran pa je kot

$$\mathbf{f}(t) := e^{\mathcal{P}_\perp i\mathcal{L}t} \cdot \mathcal{P}_\perp i\mathcal{L}\mathbf{A}(t), \quad \mathcal{P}_\perp := 1 - \mathcal{P}, \quad (17)$$

kar razumemo kot projekcijo $\frac{d\mathbf{A}}{dt}$ v prostor hitre
komponente in unitarni časovni razvoj v tem pod-
prostoru. Pod integralom v (17) nastopa še spomin-
ska funkcija (ang. *memory function*), definirana kot
 $\mathbf{M}(t) := (\mathbf{f}, \mathbf{f}(t))(\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1}$. Enačba (17) je eksaktna
in velja za povsem poljubno količino $\mathbf{A}(t)$. Dejansko
nas bo zanimala vektorska količina

$$\mathbf{A}(t) := \begin{pmatrix} \rho(\mathbf{q}, t) \\ \frac{d}{dt}\rho(\mathbf{q}, t) \end{pmatrix}, \quad (18)$$

še bolj konkretno pa njena avtokorelacijska matrika

$$\mathbf{C}(t) := (\mathbf{A}, \mathbf{A}(t)) = \langle \mathbf{A}^*(0)\mathbf{A}(t) \rangle, \quad (19)$$

ki v komponentah vsebuje $C_{11} = N \cdot F(\mathbf{q}, t)$ in od-
vod $C_{12} = N \cdot \frac{dF(\mathbf{q}, t)}{dt}$. Tudi korelacijska matrika
 $\mathbf{C}(t)$ je količina in zanjo velja splošna oblika časov-
nega razvoja (17). A če enačbo (17) z leve pomnoži-
mo z $\mathbf{A}^*$ in vzamemo termodinamsko povprečje $\langle \bullet \rangle$
obeh strani, bo člen fluktuacijske sile $\mathbf{f}(t)$ odpadel,
saj živi v jedru projektorja $\mathcal{P}$ in velja $(\mathbf{A}, \mathbf{f}(t)) = 0$.
Torej se korelacijska matrika časovno razvija kot

$$\frac{d\mathbf{C}(t)}{dt} = i\Omega\mathbf{C}(t) - \int_0^t \mathbf{M}(s)\mathbf{C}(t-s)ds. \quad (20)$$

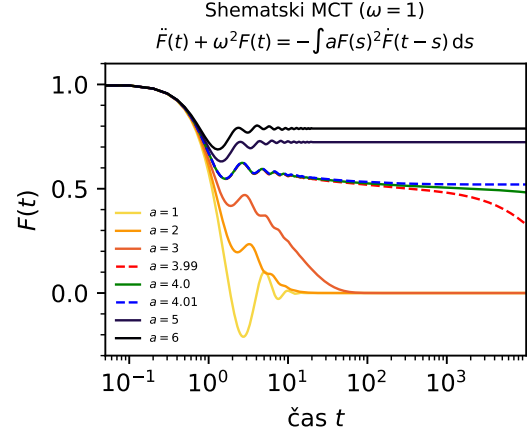
V tej matriki je vsebovan $C_{12} = N \cdot \frac{dF(\mathbf{q}, t)}{dt}$, in če
poračunamo potrebne matrične elemente Ω in $\mathbf{M}(t)$
(glej [13]), dobimo integro-diferencialno enačbo

$$\begin{aligned} \frac{d^2 F(\mathbf{q}, t)}{dt^2} + \left(\frac{q^2 kT}{mS(\mathbf{q})} \right) F(\mathbf{q}, t) = \\ - \frac{m}{NkT} \int_0^t \langle R_{-\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}}(s) \rangle \frac{dF(\mathbf{q}, t-s)}{dt} ds, \end{aligned} \quad (21)$$

pri čemer je m masa posameznega delca; v inte-
grandu pa je prisotna avtokorelacija $R_{\mathbf{q}}$, ki je izje-
mno kompleksna količina, ki odraža mikroskopske
fluktuacije sistema

$$R_{\mathbf{q}} := \frac{1}{iq} \left(\frac{d^2 \rho(\mathbf{q}, t)}{dt^2} + \frac{q^2 kT}{mS(\mathbf{q})} \rho(\mathbf{q}, t) \right). \quad (22)$$

Vidimo torej, da nam MCT da integro-diferencialno
enačbo drugega reda za $F(\mathbf{q}, t)$. Splošna obli-
ka (21) je še vedno neprimerna za kakršenkoli iz-
račun, saj vsebuje avtokorelacijo $R_{\mathbf{q}}$. Na tej točki
so potrebni nekateri približki, ki poskušajo oceniti
 $\langle R_{-\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}}(s) \rangle$ s tem, da $R_{\mathbf{q}}$ projicirajo v produktno
bazo $\{\rho(\mathbf{q}_i, t)\rho(\mathbf{q}_j, t)\}_{ij}$. Za tehničen postopek in



Slika 7: Rešitve shematskega MCT modela. Vidi-
mo, da ima oblika rešitve kvalitativen preskok pri
mejni vrednosti $a = a_g = 4$, za $a > a_g$ se rešitev ne
relaksira k 0, temveč h končni vrednosti.

več motivacije glej [13, str. 10], tu pa navedemo le
končni rezultat

$$\frac{d^2 F(\mathbf{q}, t)}{dt^2} + \omega^2 F(\mathbf{q}, s) = - \int_0^t K(\mathbf{q}, s) \frac{dF(\mathbf{q}, t-s)}{dt} ds,$$

pri čemer je $\omega^2 := \frac{q^2 kT}{mS(\mathbf{q})}$. Spominska funkcija, ki
smo jo dobili s približkom za $\langle R_{-\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}}(s) \rangle$ pa je obli-
ke

$$\begin{aligned} K(\mathbf{q}, s) &:= \frac{m}{NkT} \langle R_{-\mathbf{q}} R_{\mathbf{q}}(s) \rangle \\ &\approx \frac{\rho_\phi kT}{16\pi^3 m} \int |\mathbf{V}_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{k}}|^2 F(k, s) F(|\mathbf{k}-\mathbf{q}|, s) d\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (23)$$

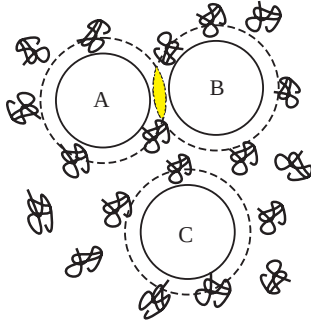
$$\mathbf{V}_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{k}} = \frac{1}{|\mathbf{q}|} \left\{ (\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}) \cdot c(k) + \mathbf{q} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot c(|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \right\}, \quad (24)$$

pri čemer je $\rho_\phi = \phi/V^{(1)}$ številska gostota delcev.
V izrazu nastopa direktna korelacijska funkcija $c(q)$,
ki jo lahko izrazimo z Ornstein-Zernike enačbo v
Fourierovi domeni $c(q) = \frac{1}{\rho_\phi} \left(1 - \frac{1}{S(q)} \right)$.

3.1 Shematski MCT

Teorija MCT nam preko integro-diferencialne enač-
be drugega reda (23) napoveduje časovno obnašanje
 $F(\mathbf{q}, t)$. Kot začetni pogoj enačba potrebuje statični
strukturni faktor $S(\mathbf{q})$. Oblika diferencialne enačbe
je $\ddot{F}(\mathbf{q}, t) + \omega^2 F(\mathbf{q}, t) = -\Gamma\{\dot{F}(\mathbf{q}, t)\}$, kar lahko raz-
zumemo kot bolj splošno enačbo dušenega nihanja,
kjer je dušenje podano z nekim funkcionalom.

Analizo in razumevanje si poenostavimo, če za
trenutek povsem pozabimo na $\mathbf{q}$ -odvisnost v ISF,



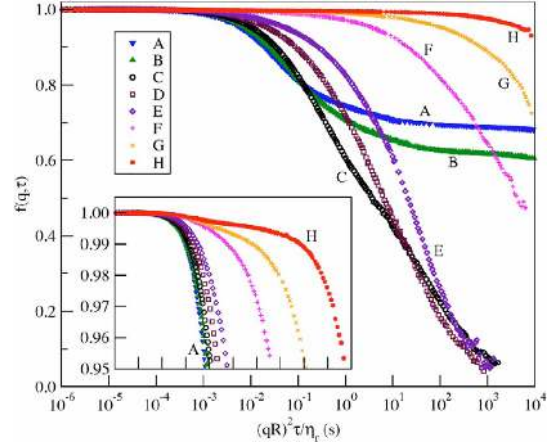
Slika 8: Koloidi z dodatkom ne-adsorbirajočega polimera. Če se dva koloida približata (glej delca A in B), je med njima ustvarjen prepovedan oz. deplecijski volumen, v katerega se polimeri ne morejo premakniti. Povzeto po [15].

ter smatramo t. i. shematski MCT model [14],

$$\frac{d^2 F(t)}{dt^2} + \omega^2 F(t) = - \int_0^t K^{(\text{shem})}(s) \frac{dF(t-s)}{dt} ds, \quad (25)$$

kjer uporabimo $K^{(\text{shem})}(s) := aF(s)^2$. Če bi namesto te oblike uporabili Dirac-delta funkcijo, bi enačba (25) dejansko bila enačba dušenega nihala. Tako pa doda mero nelinearnosti, zaradi katere rešitve $F(t)$ izkazujejo oster kvalitativni prehod, ko parameter a prečka vrednost $a_g = 4$. Če je $a < a_g$, relaksira $F(t)$ proti 0 relativno preprosto (β -relaksacija). A ko se približamo vrednosti $a_g = 4$, se izoblikuje plato. Za vse $a > a_g$ je plato zelo dolg, funkcija se več ne relaksira k vrednosti 0. Zelo pomembno je, da tak model napove nastop ne-ergodičnega režima, torej steklasti prehod.

Shematični MCT opiše najbolj pomembna obnašanja, ki smo si jih od modela želeli. Mnoge napovedi so ohranjene tudi ko rešujemo bolj polno različico modela, ki vsebuje odvisnosti od $\mathbf{q}$ [14]. Dejanski postopek računov za napoved steklastega prehoda vključuje eksperimentalno meritev začetnega pogoja $S(\mathbf{q})$ za različne gostote ρ_ϕ za koloidna stekla oz. temperature za molekularna stekla. Na sliki 6 smo že videli, da se statični strukturni faktor nekoliko spremeni z večanjem polnilnega razmerja $\phi = V^{(1)}\rho_\phi$, te razlike pa se skozi nelinearno integrodiferencialne enačbo (23) preslikajo na časovno obnašanje $F(\mathbf{q}, t)$. Iz tega teorija napove tudi potenčni zakon za relaksacijski čas $\tau \propto (T - T_g)^{-\gamma}$ za molekularna stekla oz. $\tau \propto (\phi_g - \phi)^{-\gamma}$, ki dobro opisuje simulacije in eksperimente, dokler nismo preblizu steklastega prehoda [13, 16]. Polna $\mathbf{q}$ -odvisna MCT napove tudi časovno odvisnost dolgo-časovne α -relaksacije, ki je približno $F(\mathbf{q}, t) \propto e^{(-t/\tau)^\beta}$.



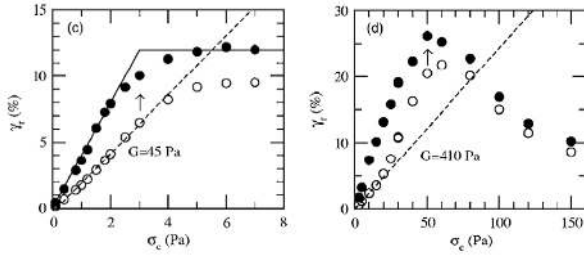
Slika 9: Meritve časovnega poteka ISF za koloidno steklo z dodatkom privlačne sile med koloidi. Vzorec A je suspenzija trdih sfer brez polimera, naslednji vzorci pa vsebujejo postopno več ne-adsorbirajočega polimera, ki povzroči entropijski deplecijski odboj med koloidi. Povzeto po [17].

V molekularnih steklih so potrjene tudi še bolj konkretne in točne napovedi za časovni potek hitre β -relaksacije [14], v koloidnih steklih pa je bolj atraktivna napoved faznih prehodov, o kateri bomo govorili v nadaljevanju.

3.2 Dodatek deplecijskega odboja

Pomemben uspeh MCT teorije je vezan na napoved oblike faznih prehodov v koloidih z dodatkom privlačne sile med delci. Privlačna sila je posledica tega, da koloidni suspenziji dodamo ne-adsorbirajoč polimer. Če se koloidna delca v takšni suspenziji dovolj zblížata, bo med njima ustvarjen deplecijski volumen (glej sliko 8), ki zmanjša polimerom dostopen volumen in zniža entropijo sistema. Med delci torej deluje privlačna sila zelo kratkega dosega.

Okoli leta 1999 je več skupin [18, 19, 20] z uporabo MCT teorije napovedalo presihajoč (ang. *reentrant*) steklasti prehod, ko trdim sferam postopoma dodajamo takšno privlačno silo. Teoretična napoved se je izkazala za uspešno v sledečih letih, ko je bila eksperimentalno potrjena. Na sliki 9 vidimo izmerjene poteke ISF za vzorce z različnimi koncentracijami ne-adsorbirajočega polimera [17]. Vidimo izrazito ne-monotono obnašanje $F(\mathbf{q}, t)$, ko večamo koncentracijo polimera, od nič polimera za vzorec A do največje koncentracije za vzorec H. Vsi vzorci so pripravljeni s polnilnim razmerjem $\phi \approx 0.6$ in vzorca A in B z najmanj polimera, ohranita obnašanje trdih sfer in tvorita odbojno steklo, ki ga prepoznamo v ne-ergodičnem platuju $F(\mathbf{q}, t)$. Z dodatkom več polimera (vzorci C, D in E) deplecijska privlač-



Slika 10: Reološka meritev za vzorec odbojnega stekla (levo) in vzorec privlačnega stekla (desno). Na vzorec 1000 s delujemo z strižno napetostjo σ_e , nato pa napetost umaknemo. Prikazano je povrnjen delež striga nazaj do nevtralnega stanja $\gamma = 0$. Polni krogi prikazujejo celoten povrnjen delež striga (1000 s po umiku napetosti), prazni krogi pa hitro povrnjen delež (0.1 s po umiku). Povzeto po [21].

na sila povzroči, da se koloidna suspenzija "stali" in postane kapljevina, s samo-difuzijo delcev enmimo-drugega in hitro in popolno relaksacijo. Ti vzorci C, D in E so kapljevinski, kar omogoči, da kristalizirajo. Posebej zanimivo pa je, da dodatek še več polimera kapljevino zopet "odtali" in za vzorec F, še bolj pa za vzorce G in H opazimo v obliki $F(\mathbf{q}, t)$ zelo počasno relaksacijo; vzorec je na celotni eksperimentalni skali ne-ergodičen. To je t. i. privlačno steklo (ang. *attractive glass*), ki ga od odbojnega stekla (ang. *repulsive glass*) loči struktura delcev, povezanih v toga omrežja, ki jih oblikujejo privlačne sile med delci. Togost teh omrežij je razvidna iz tega, kako šibka je kratko-časovna β -relaksacija v potekih ISF za vzorce F, G in H (na sliki 9 spodaj levo vidimo, da se relaksira le $\sim 1\%$ amplitude).

4 Onkraj MCT

4.1 Reološke lastnosti

Koloidna stekla smo si predstavljali kot snov, kjer je relaksacijski čas izjemno dolg (nad eksperimentalno časovno skalo). Na podlagi takšne ne-ergodičnosti smo koloidna stekla vzelo za primer trdne faze. Ali pa so koloidna stekla zares trdna? Bolj neposreden test za to lahko opravimo z reološkimi meritvami.

Če si koloidna stekla predstavljamo kot visko-elastični material, imamo v splošnem kompleksni strižni modul $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$, ki deluje kot prenosna funkcija v frekvenčni domeni $p(\omega) = G(\omega)\varepsilon(\omega)$. Realni del G' je t. i. *storage modulus*, ki določa elastični del odziva, imaginarni del G'' (ang. *loss modulus*) pa viskozni oz. tekočinski del odziva, ko se snov ne-elastično deformira. Komple-

ksni strižni modul $G^*(\omega)$ merimo preko aplikacije oscilirajoče strižne napetosti $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t)$. Če je $G' \gg G''$, je večinski del odziva snovi elastičen in snov lahko okličemo za trdnino (ne kapljevino). Takšni reološki eksperimenti z vzorci privlačnih in odbojnih stekel [21, str. 655] potrjujejo, da obnašanje koloidnih stekel v režimu linearnega odziva, ko je strig manjši od 2% indicira pretežno trdno snov, saj za vse frekvence $\omega \in [0.01 \text{ s}^{-1}, 100 \text{ s}^{-1}]$ modul G' večji od modula izgub ($G' \approx 10G''$). Pomenljiva je tudi primerjava med privlačnim in odbojnim tipom stekla; odbojno steklo ima približno 8-krat večji modul G' . Odbojna stekla so torej znatno bolj toga, zahvaljujoč omrežjem odbojnih sil med delci.

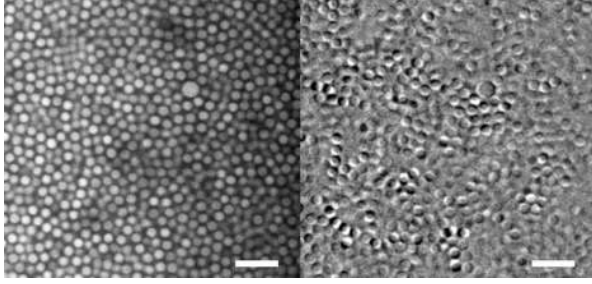
Morda še bolj zanimiv tip reološkega eksperimenta je povrnitev striga po aplikaciji konstantne napetosti [21]. Na sliki 10 levo vidimo, da delež povrnjenega striga pri majhnih strigih linearno narašča z apliciranim strigom. Za majhne napetosti si lahko predstavljamo reverzibilne deformacije kletk, pri katerih je ohranjena topološka struktura delcev (sosedske relacije so ohranjene). Pri večjih napetostih pa se struktura kletke podre in delci se premešajo; snov začne teči.

V odbojnih steklih se delež povrnjenega striga še bolj netrivialno spreminja z apliciranim strigom (glej sliko 10 desno). Pri majhnih apliciranih napetostih delež povrnjenega striga narašča linearno, a tu za elastičnost niso odgovorne deformacije kletk, temveč raztezanje vezi v omrežju privlačnih sil med delci. Nemonotono naraščanje na sliki 10 je še nerazloženo [22], a avtorji meritev [21] predlagajo, da je vrh pri vmesnih napetostih posledica reformacije privlačnih vezi med delci, ki se v tekočem vzorcu stalno trgajo.

4.2 Dinamične heterogenosti

Pojav v kapljevinah blizu steklastega prehoda, ki ga teorija MCT ne opiše, ampak je fenomenološko pomemben, je t. i. dinamična heterogenost. Dejstvo, prvo opaženo v simulacijah, nato pa še v eksperimentih, je izrazita heterogenost v gibanju delcev [2]. Kot vidimo na sliki 11, se delci premikajo v gručah; vsak delec se premakne le v sodelovanju z vsemi delci v njegovi gručici. To je povezano s kletkami sosedov, ki se morajo primerno razmakniti, da se lahko delec premakne. Gibanje delcev je torej pogojeno z sodelovanjem večih delcev. Število delcev, ki mora sodelovati v vsakem premiku, raste ko se približujemo steklastemu prehodu in domene dinamične heterogenosti postanejo večje, uspešni premiki pa redkejši in manjši v velikosti premikov.

Ko se približujemo steklastemu prehodu, makroskopska viskoznost $\eta(\phi)$ naše koloidne suspenzije močno narašča. Kaj se pri tem dogaja z difuziv-



Slika 11: Eksperimentalni dokaz dinamične heterogenosti. (Levo) Konfokalna mikroskopska slika koloidne suspenzije pri $\phi = 0.46$. (Desno) Razlika med sliko na levo in sliko 60 s kasneje; na črnih mestih je bil delec prisoten na prvi sliki, na belih mestih pa na kasnejši sliki. Skala je $10 \mu\text{m}$. Povzeto po [2].

no časovno skalo gibanja delcev τ_D ? Pričakovali bi, da še vedno velja Stokes-Einstein-Sutherlandova relacija (7), če le uporabimo mikroskopsko viskoznost $\eta(\phi)$ namesto viskoznosti topila η_0 . A zaradi dinamičnih heterogenosti to v bližini steklastega prehoda ne velja več. Domene dinamičnih heterogenosti imajo različne časovne skale za gibanje delcev, časovne skale pa se tudi spreminjajo s časom [11]. Difuzija blizu steklastega prehoda in v steklih torej poteka na povsem drugačen način kot v navadnih tekočinah.

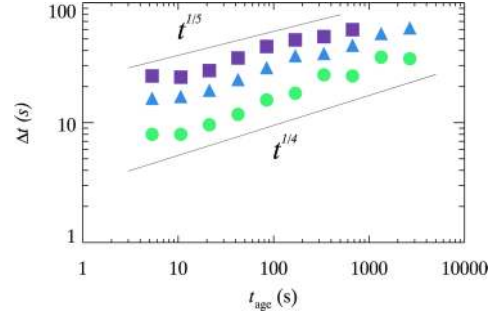
4.3 Staranje

Stekla so zaradi izjemno dolgih relaksacijskih časov izrazito izven ravnovesja; snov preprosto nima časa, da bi se ekvilibrirala. A proces ekvibracije se še vedno dogaja, le zaključen ni dovolj hitro, da bi govorili o ravnovesju. Vzorci se "starajo" in postajajo s časom vedno gostejši, ko se difundirajoči delci razporedijo v vedno tesnejši sklad.

Staranje v steklastih vzorcih lahko študiramo tako, da opazujemo čas Δt , ki ga delec v steklu potrebuje za premik za neko fiksno razdaljo L^2 [8], sicer tako, da velja

$$\langle |\mathbf{r}(t_{\text{age}} + \Delta t) - \mathbf{r}(t_{\text{age}})|^2 \rangle = L^2. \quad (26)$$

Na sliki 12 vidimo meritve takšnih časov $\Delta t(t_{\text{age}})$. Ključna opazka je v tem, da premiki za isto razdaljo s staranjem vzorca zahtevajo vedno daljše čase. Torej je med delci s časom na voljo vedno manj prostora za difuzivno gibanje in vedno težje je najti pot za takšno gibanje delca.



Slika 12: Staranje koloidnega stekla za $\phi = 0.62$. Narisani so časi, potrebni za difuziven premik delca za neko fiksno razdaljo ($L^2 = 0.05 \mu\text{m}^2$ za kroge, $L^2 = 0.1 \mu\text{m}^2$ za trikotnike in $L^2 = 0.2 \mu\text{m}^2$ za kvadrate). Povzeto po [8].

4.4 Izzivi in simulacije

Pri študiju mikroskopskih dinamik in strukture stekel bi se zdelo smiselno poseči po računalniških simulacijskih metodah, kjer so mikroskopska stanja delcev prosto dostopna za analizo. A simulacije steklastih sistemov sistemov trčijo ob neprirodno dejstvo, da je karakteristična časovna skala za gibanje delcev v bližini steklastega prehoda naraste za mnogo velikostnih redov. To hitro izloči integracijo molekularne dinamike delcev, saj bi zahtevano število korakov bilo preveliko tudi za najhitrejšie moderne računalnike [23]. Simulacijske študije steklastega prehoda so bile torej v preteklosti omejene na zelo majhne sisteme in na prvih 5 velikostnih redov v naraščanju viskoznosti¹ [24].

Vseeno poskušamo z računalniški orodji študirati steklaste sisteme. Prvi način je študij povsem sintetično (brez molekularne dinamike) konstruiranih sistemov, ki v svoji strukturi posnemajo nekatere lastnosti mikroskopske strukture stekel oz. snovi blizu steklastega prehoda. Študije vključujejo npr. model delcev z Lennard-Jonesovimi parskimi interakcijami, ki ga iz naključno izbranega stanja minimiziramo v nek blizu dostopen energijski minimum. Na tako atermalno pridobljenih strukturah nato izvajamo analizo. V zadnjih letih se je izkazalo, da so povezave med stekli in takšnimi atermalnimi sistemi globoke, a ne povsem direktne, in da je v atermalnem primeru bolj smiselno govoriti o fiziki zagozditev (ang. *jamming*) [25].

V zadnjih desetletjih se je zvrstilo veliko dela na področju problema uspešne ekvibracije stekel v simulacijah. Da bi pokrili reprezentativen del faznega prostora, ki bi omogočal primerjavo z laboratorijskimi eksperimenti, kjer se vzorci ekvilibrirajo

¹Podobno kot eksperimenti v koloidnih steklih. Izziv predstavljajo predvsem simulacije molekularnih stekel.

v časih sekund, minut in dni, je potrebno fizikalno počasno raziskovanje faznega prostora v takšnih neergodičnih sistemih znatno pospešiti. Nabor tehnik je širok [23], a v zadnjem času se je kot obetavna izkazala različica Monte Carlo algoritma (ang. *swap Monte Carlo*), ki standardne lokalne Metropolisov premike modificira z dodatkom zamenjav med oddaljenimi delci [24]. Takšen pristop se je s primerno izbranimi potenciali in polidisperznostjo delcev izkazal kot zelo obetaven, s pohitritvami ekvibracije do 10 velikostnih redov [26], kar odpira nadaljnje možnosti za simulacijske študije pod pogoji, primerljivimi z eksperimentalnimi.

5 Zaključek

Študij steklastega prehoda v molekularnih steklih ima dolgo in bogato zgodovino, a globoko razumevanje njegove fizike ostaja izmuzljivo [27]. Študij koloidnih stekel je k razumevanju dodal fizikalni pojav z mnogo vzporednicami, ki pa je bolj dostopen za eksperimentalne študije, z možnostjo direktnega vpogleda v mikroskopsko dogajanje. Tudi teorija MCT je kljub zgoraj opisanemu uspehu v razlagi oblike $F(\mathbf{q}, t)$ še vedno zelo pomanjkljiva. Napovedana kritična temperatura T_g je višja od izmerjenih oz. polnilno razmerje $\phi_g^{\text{MCT}} \approx 0.52$ je nižje od dejanskega $\phi_g \approx 0.58$, kar opozarja na manjkajočo fiziko v tem opisu, predvsem pojav termalno aktiviranih procesov, ki steklasti prehod zakasniijo glede na MCT napoved [28]. Obstajajo in nastajajo tudi druge teorije steklastega prehoda, npr. teorija naključnih faznih prehodov (ang. *random first-order transition theory*), ki nadgrajuje MCT in inkorporira druge teoretične pristope [1].

Poleg tega tudi analogija med koloidnimi in molekularnimi stekli ni popolna. Samo kot en primer razlike, v eksperimentih s koloidnimi stekli pripravijo ločene vzorce z različnimi polnilnimi razmerji (številskimi gostotami), jih pretresajo in pustijo, da kristalizirajo ali strdijo v steklasto stanje [7, 6, 29, 30]. Kontrolni parameter ϕ se ne spreminja s časom, kot se temperatura znižuje pri molekularnem steklastem prehodu – v takih eksperimentih nimamo vsiljene časovne skale, kot je hitrost ohlajanja (ang. *cooling rate*) za molekularna stekla. Klasični eksperimenti steklastega prehoda za molekularna stekla torej niso dostopni v koloidnih sistemih, kar otežuje primerjavo.

Jasno je torej, da je na področju steklastega prehoda odprtih še mnogo vprašanj, tako eksperimentalnih kot teoretičnih. In če je preteklost indikator, bo študij koloidnih sistemov še v naprej koristen analog, ki bo tudi v nadaljnje ponujal bogat vpogled v univerzalne lastnosti steklastega prehoda in steklastih materialov.

Literatura

- [1] Ludovic Berthier in Giulio Biroli. „Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials“. V: *Reviews of modern physics* 83.2 (2011), str. 587–645.
- [2] Gary L Hunter in Eric R Weeks. „The physics of the colloidal glass transition“. V: *Reports on progress in physics* 75.6 (2012), str. 066501.
- [3] A Lindsay Greer. „Metallic glasses“. V: *Science* 267.5206 (1995), str. 1947–1953.
- [4] Jeffrey R Fox in Hans C Andersen. „Molecular dynamics simulations of a supercooled monatomic liquid and glass“. V: *The Journal of Physical Chemistry* 88.18 (1984), str. 4019–4027.
- [5] R Edgeworth, BJ Dalton in Thomas Parnell. „The pitch drop experiment“. V: *European Journal of Physics* 5.4 (1984), str. 198.
- [6] Peter N Pusey in W Van Megen. „Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres“. V: *Nature* 320.6060 (1986), str. 340–342.
- [7] Peter N Pusey in William van Megen. „Observation of a glass transition in suspensions of spherical colloidal particles“. V: *Physical review letters* 59.18 (1987), str. 2083.
- [8] Eric R Weeks. *Introduction to the colloidal glass transition*. 2017.
- [9] John Desmond Bernal in J_ Mason. „Packing of spheres: co-ordination of randomly packed spheres“. V: *Nature* 188.4754 (1960), str. 910–911.
- [10] W Van Megen in sod. „Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition“. V: *Physical Review E* 58.5 (1998), str. 6073.
- [11] Eric R Weeks in sod. „Three-dimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition“. V: *Science* 287.5453 (2000), str. 627–631.
- [12] J Jackle. „Models of the glass transition“. V: *Reports on Progress in Physics* 49.2 (1986), str. 171.
- [13] David R Reichman in Patrick Charbonneau. „Mode-coupling theory“. V: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2005.05 (2005), P05013.
- [14] Liesbeth MC Janssen. „Mode-coupling theory of the glass transition: A primer“. V: *Frontiers in Physics* 6 (2018), str. 97.
- [15] Wilson CK Poon. „The physics of a model colloid–polymer mixture“. V: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14.33 (2002), R859.
- [16] Luca Cipelletti in Eric R Weeks. „Glassy dynamics and dynamical heterogeneity in colloids“. V: *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media* 150 (2011), str. 110.
- [17] KN Pham in sod. „Glasses in hard spheres with short-range attraction“. V: *Physical Review E* 69.1 (2004), str. 011503.
- [18] L Fabbian in sod. „Ideal glass-glass transitions and logarithmic decay of correlations in a simple system“. V: *Physical Review E* 59.2 (1999), R1347.
- [19] Johan Bergenholtz in Matthias Fuchs. „Nonergodicity transitions in colloidal suspensions with attractive interactions“. V: *Physical Review E* 59.5 (1999), str. 5706.
- [20] Kenneth Dawson in sod. „Higher-order glass-transition singularities in colloidal systems with attractive interactions“. V: *Physical Review E* 63.1 (2000), str. 011401.
- [21] KN Pham in sod. „Yielding behavior of repulsion-and attraction-dominated colloidal glasses“. V: *Journal of Rheology* 52.2 (2008), str. 649–676.
- [22] PN Pusey. „Colloidal glasses“. V: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.49 (2008), str. 494202.
- [23] Jean-Louis Barrat in Ludovic Berthier. „Computer simulations of the glass transition and glassy materials“. V: *Comptes Rendus. Physique* 24.S1 (2023), str. 57–72.
- [24] Ludovic Berthier in David R Reichman. „Modern computational studies of the glass transition“. V: *Nature Reviews Physics* 5.2 (2023), str. 102–116.
- [25] Andrea J Liu in Sidney R Nagel. „The jamming transition and the marginally jammed solid“. V: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1.1 (2010), str. 347–369.

- [26] Andrea Ninarello, Ludovic Berthier in Daniele Coslovich. „Models and algorithms for the next generation of glass transition studies“. V: *Physical Review X* 7.2 (2017), str. 021039.
- [27] Pablo G Debenedetti in Frank H Stillinger. „Supercooled liquids and the glass transition“. V: *Nature* 410.6825 (2001), str. 259–267.
- [28] Kenneth S Schweizer in Erica J Saltzman. „Entropic barriers, activated hopping, and the glass transition in colloidal suspensions“. V: *The Journal of chemical physics* 119.2 (2003), str. 1181–1196.
- [29] Zhengdong Cheng in sod. „Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions“. V: *Physical Review E* 65.4 (2002), str. 041405.
- [30] Khoa N Pham in sod. „Multiple glassy states in a simple model system“. V: *Science* 296.5565 (2002), str. 104–106.