

01;03;05

## Синергетическая теория стеклования жидкости

© А.И. Олемской, А.В. Хоменко

Сумский государственный университет,  
244007 Сумы, Украина

(Поступило в Редакцию 28 января 1999 г.)

Процесс стеклования представлен как спонтанное появление сдвиговых компонент упругих полей деформации и напряжений в результате охлаждения жидкости со скоростью, превышающей критическое значение. В рамках адиабатического приближения найдены стационарные значения упругой деформации и напряжений и эффективное время релаксации. Показано, что учет деформационного дефекта модуля приводит к тому, что процесс стеклования реализуется по механизму кинетического перехода первого рода. Критическая скорость охлаждения оказывается пропорциональной температуропроводности и нерелаксированному значению модуля сдвига и обратно пропорциональной температурному дефекту его релаксированного значения и квадрату длины теплопроводности образца.

В предыдущей работе [1] на основе реологических представлений об упруговязкой среде, обладающей теплопроводностью, получена система кинетических уравнений (7), (9), (18), которые определяют взаимно согласованное изменение скальвающих компонент деформации и напряжений, и температуры среды. Предлагаемая работа посвящена анализу этих уравнений в рамках синергетического подхода. Он основывается на использовании адиабатического приближения для характерных времен изменения деформации  $\varepsilon$ , напряжений  $\sigma$  и температуры  $T$

$$\tau_\sigma \ll \tau, \quad \tau_T \ll \tau. \quad (1)$$

Согласно (1), в процессе эволюции среды упругие напряжения  $\sigma(t)$  и температура  $T(t)$  следуют за изменением деформации  $\varepsilon(t)$ . Первое из условий (1) сопоставляет микроскопическое время  $\tau_\sigma \sim 10^{-12}$  s и макроскопическое  $\tau$  и всегда выполняется. Используя определения температуропроводности  $\chi = \kappa/c_p$ , кинематической вязкости  $\nu = \eta/\rho$ , время релаксации  $\tau = \eta/G$  и скорости звука  $c = (G/\rho)^{1/2}$ , где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности,  $c_p$  — теплоемкость,  $\eta$  — сдвиговая вязкость,  $\rho$  — плотность среды,  $G$  — модуль сдвига, второму условию (1) удобно придать вид

$$l^2 \ll L^2, \quad (2)$$

согласно которому характерный размер теплопроводности  $l = (\chi\tau_T)^{1/2}$  не должен превышать значение

$$L = \frac{(\chi\nu)^{1/2}}{c}. \quad (3)$$

Физический смысл этого условия выражается гидродинамическим неравенством

$$\tau_T \tau_\varepsilon \omega_k^2 \ll 1, \quad (4)$$

означающим, что среднегеометрическое значение времен теплопроводности  $\tau_T$  и конвекции  $\tau_\varepsilon$  намного меньше обратной частоты звука  $\omega_k$  (здесь мы учли соотношения  $kl \sim 1$ ,  $\tau_\varepsilon^{-1} \equiv \nu k^2$ ,  $\omega_k c k$ ,  $\tau \tau_\varepsilon \omega_k^2 = 1$ ,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор). В системах, предрасположенных к

стеклованию, это условие выполняется автоматически. Перепишем уравнения (7), (9), (18) работы [1] в виде

$$\tau \dot{\varepsilon} = -\varepsilon + \sigma/G, \quad (5)$$

$$\tau_T \dot{T} = (\tau_T Q - T) - (a_T \nu) \varepsilon \sigma, \quad (6)$$

$$\tau_\sigma \dot{\sigma} = -\sigma + (a_{\sigma/\nu}) \varepsilon T, \quad (7)$$

где постоянная величина

$$Q = Q_0 + \sigma^2/\eta c_p \quad (8)$$

определяется внешним отводом тепла  $Q_0$  и вкладом упругих напряжений, который описывает эффект диссипативного разогрева вязкой жидкости. В уравнениях (5)–(7) введены безразмерные константы [1]

$$a_\sigma \equiv \tau_\sigma g_\sigma \nu = \nu \left| \frac{dG}{dT} \right|, \quad a_T \equiv \frac{\tau_T g_T}{\nu} = \frac{\tau_T \tau_\varepsilon \omega_k^2}{c_p \nu}, \quad (9)$$

согласно (4), выполняется условие  $a_T \ll 1$ .

Учитывая условия (1), левые части уравнений (6), (7), содержащие малые времена релаксации  $\tau_\sigma$ ,  $\tau_T$ , можно положить равными нулю, в результате чего эти уравнения дают выражения температуры и упругих напряжений через величину деформации<sup>1</sup>

$$T = \frac{\tau_T Q}{1 + \varepsilon^2/\varepsilon_m^2}, \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{a_\sigma}{\nu} (\tau_T Q) \varepsilon \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} \right)^{-1}, \quad (11)$$

где введено обозначение

$$\varepsilon_m^{-2} \equiv a_T a_\sigma = \frac{1}{c_p} \left| \frac{dG}{dT} \right| \tau_T \tau_\varepsilon \omega_k^2 \quad (12)$$

(во втором равенстве учтены соотношения (9)). Согласно (10), температура  $T$  монотонно спадает с ростом

<sup>1</sup> Укажем, что при сохранении в (8) квадратичного по  $\sigma$  слагаемого зависимости (10), (11) выражались бы через корни квадратного уравнения, что намного усложняет анализ, но не дает ничего принципиально нового.

деформации  $\varepsilon$  от значения  $T^0 \equiv \tau_T Q$  при  $\varepsilon = 0$  до  $T^0/2$  при  $\varepsilon = \varepsilon_m$ . Очевидно, это спадание обусловлено отрицательной обратной связью в уравнении (6), которая является отражением принципа Ле-Шателье для рассматриваемой задачи. Действительно, причиной самоорганизации жидкости, приводящей к стеклованию, является положительная обратная связь между деформацией и температурой в уравнении (7). Следовательно, рост температуры должен усиливать эффект самоорганизации. Однако, согласно (10), система устроена так, что следствие самоорганизации — рост упругой деформации — приводит к уменьшению ее причины — температуры. Что касается зависимости (11), выражающей упругие напряжения через деформацию, то она при  $\varepsilon \ll \varepsilon_m$  имеет линейный вид закона Гука с эффективным модулем сдвига

$$G_{\text{ef}} \equiv (a_\sigma/v)\tau_T Q = \left| \frac{dG}{dT} \right| \tau_T Q, \quad (13)$$

где второе равенство следует из (9).

При  $\varepsilon = \varepsilon_m$  функция  $\sigma(\varepsilon)$  выходит на максимум, при  $\varepsilon > \varepsilon_m$  проявляет спадающий характер, не имеющий физического смысла. Отсюда можно заключить, что постоянная  $\varepsilon_m$ , определенная равенством (12), имеет смысл максимально достижимой деформации. Как видно из (12), (13), рост температурного дефекта модуля  $|dG/dT|$  приводит к уменьшению максимальной деформации  $\varepsilon_m$  и увеличению эффективного модуля  $G_{\text{ef}}$ , величина которого пропорциональна характерной температуре  $T^0 = \tau_T Q$ . С другой стороны, отношение характерных значений тепловой энергии  $E_T = c_p \tau_T Q$  и упругой  $E_\varepsilon = G_{\text{ef}} \varepsilon_m^2$

$$\frac{E_T}{E_\varepsilon} = \tau_T \tau_\varepsilon \omega_k^2 \quad (14)$$

имеет, согласно (4), малые значения. Подставляя (11) в (5), находим уравнение эволюции системы в процессе стеклования

$$\eta \dot{\varepsilon} = -\frac{\partial V}{\partial \varepsilon}. \quad (15)$$

Его вид задается зависимостью синергетического потенциала  $V(\varepsilon)$  от деформации

$$V = \frac{G \varepsilon_m^2}{2} \left[ \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} - \frac{T^0}{T_c} \ln \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} \right) \right], \quad (16)$$

где введены характерные температуры

$$T^0 \equiv \tau_T Q, \quad (17)$$

$$T_c \equiv \frac{vG}{a_\sigma} = G \left| \frac{dG}{dT} \right|^{-1}, \quad (18)$$

а во втором равенстве (18) использовано соотношение (9). Интересно отметить, что отношение этих температур

$$\frac{T^0}{T_c} = \frac{G_{\text{ef}}}{G} \quad (19)$$

сводится к отношению эффективного модуля упругости (13) к его характерному значению  $G$ . При  $T^0 \leq T_c$

зависимость (16) имеет монотонно возрастающий характер с минимумом в точке  $\varepsilon = 0$ . Это означает, что в стационарном состоянии ( $\dot{\varepsilon} = 0$ ) упругая деформация отсутствует, т.е. реализуется жидкое состояние, в котором деформация, обусловленная внешними напряжениями, релаксирует за время

$$\tau_{\text{ef}} = \tau (1 - T^0/T_c)^{-1}, \quad (20)$$

выражение для которого следует из уравнения движения (15), записанного в линейном приближении. С ростом эффективной температуры  $T^0$  до критического значения  $T_c$  время релаксации неограниченно нарастает, и при  $T^0 > T_c$  система переходит в стеклообразное состояние. Здесь зависимость (20) приобретает множитель  $1/2$ , а минимум синергетического потенциала (16) отвечает упругой деформации

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_m (T^0/T_c - 1)^{1/2}, \quad (21)$$

величина которой корневым образом нарастает с увеличением разности  $T^0 - T_c$ . Согласно (10), при этом температура системы приобретает критическое значение (18), упругие напряжения принимают стационарное значение

$$\sigma_0 = G \varepsilon_0 = \sigma_m (T^0/T_c - 1)^{1/2}, \quad (22)$$

где  $\sigma_m \equiv G \varepsilon_m$ .

С физической точки зрения процесс стеклования обусловливается тем, что при  $T^0 > T_c$  в согласии с (19) эффективный модуль сдвига  $G_{\text{ef}}$  превосходит характерное значение  $G$ . Согласно определениям (17), (18), исходной причиной стеклования является увеличение скорости охлаждения (8) до значений  $Q$ , превышающих критическую величину,

$$Q_c \equiv \frac{G}{\tau_T} \left| \frac{dG}{dT} \right|^{-1} = \frac{\kappa}{c_p l^2} G \left| \frac{dG}{dT} \right|^{-1}. \quad (23)$$

Из параметров, влияющих на величину  $Q_c$ , можно выделить кинетические, определяющие время теплопроводности  $\tau_T$ , и синергетические, характеризующие процесс самоорганизации упругого и температурного полей. Согласно (23), к первой группе относятся температуропроводность  $\kappa/c_p$  и длина теплопроводности  $l$ ; рост первой приводит к увеличению  $Q_c$ , а увеличение  $l$  сказывается противоположным и более сильным (квадратичным) образом. Влияние синергетических факторов определяется отношением модуля сдвига  $G$  к его температурному дефекту  $|dG/dT|$ : чем меньше это отношение, тем ниже критическое значение скорости закалки. Иными словами, к стеклованию предрасположены системы, обладающие относительно небольшими значениями модуля сдвига, сильно зависящими от температуры. Именно такая ситуация реализуется в полимерах [2], среди металлических стекол этому свойству удовлетворяют эвтектики [3,4].

Везде выше мы принимали, что скорость охлаждения  $Q$  представляет параметр теории, не зависящий от

величин  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $T$ . Однако из (8) видно, что величина  $Q$  складывается из составляющей  $Q_0$ , обусловленной внешним теплоотводом, и диссипативного вклада  $\Delta Q = \sigma^2/\eta c_p$ , определяющегося величиной упругих напряжений (22). Полагая  $Q$  независимым от  $\sigma$ , мы фактически пренебрегли слагаемым  $\Delta Q$ , так что везде выше под величиной  $Q$  следует понимать внешнюю составляющую  $Q_0$ . Скорректируем теперь это приближение, используя стационарное значение диссипативного вклада,

$$\Delta Q_0 \equiv \frac{\sigma_0^2}{\eta c_p} = \frac{G\varepsilon_m^2}{\tau c_p Q_c} (Q_0 - Q_c) = Q_0 - Q_c. \quad (24)$$

Тогда из (8) следует

$$Q = 2Q_0 - Q_c, \quad (25)$$

а выражения (20)–(22) принимают вид

$$\tau_{ef} = (\tau/2)|1 - Q_0/Q_c|^{-1}, \quad (26)$$

$$\varepsilon_0 = 2^{1/2}\varepsilon_m(Q_0/Q_c - 1)^{1/2}, \quad (27)$$

$$\sigma_0 = 2^{1/2}\sigma_m(Q_0/Q_c - 1)^{1/2}. \quad (28)$$

Здесь два последних выражения относятся к закритической области  $Q_0 > Q_c$ , а первое — к докритической (при переходе через  $Q_c$  в (26) в соответствии с законом двойки возникает дополнительный множитель 1/2). Сравнение равенств (20)–(22) с (26)–(28) показывает, что учет диссипативного разогрева среды со скоростью (24) приводит к тривиальному уменьшению времени релаксации  $\tau_{ef}$  в 2 раза, а стационарные значения  $\varepsilon_0$ ,  $\sigma_0$  упругих полей деформации и напряжений увеличиваются в  $\sqrt{2}$  раз.

Используем в системе уравнений Лоренца (5)–(7) вместо  $\tau$  зависимость  $\tau(\varepsilon)$  [1]

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{1}{\tau_p} \left( 1 + \frac{\Theta^{-1} - 1}{1 + \varepsilon/\varepsilon_p} \right), \quad (29)$$

где введены время релаксации на участке пластического течения  $\tau_p = \eta/\Theta$  ( $\Theta$  — коэффициент упрочнения), параметр  $\Theta = \Theta/G < 1$  и характерное значение деформации  $\varepsilon_p < \varepsilon_m$ .

Нетрудно видеть, что тогда в рамках адиабатического приближения (1) она сводится, как и выше, к уравнению Ландау–Халатникова (15). Однако при этом в синергетическом потенциале (16) коэффициент  $G$  заменяется на  $\Theta$  и появляется нечетное слагаемое, пропорциональное  $G - Q$ ,

$$V = \Theta \frac{\varepsilon_m^2}{2} \left[ \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} - \frac{T^0}{T_{c0}} \ln \left( 1 + \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon_m^2} \right) \right] + (G - \Theta) \varepsilon_p^2 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_p} - \ln \left| 1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_p} \right| \right). \quad (30)$$

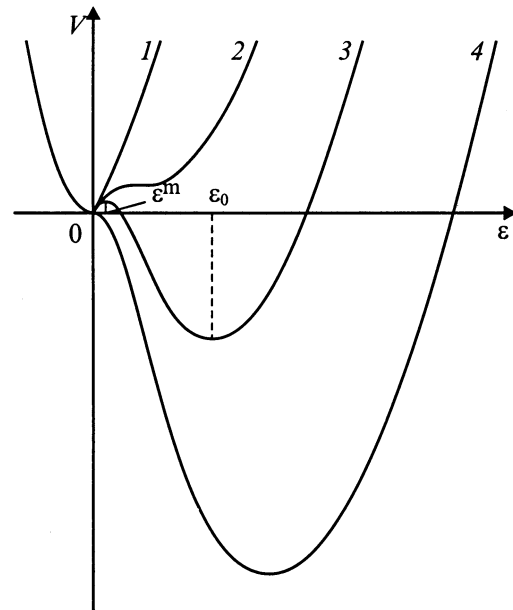
Здесь введена критическая температура (ср. с (18))

$$T_{c0} \equiv \frac{\nu\Theta}{a\sigma}. \quad (31)$$

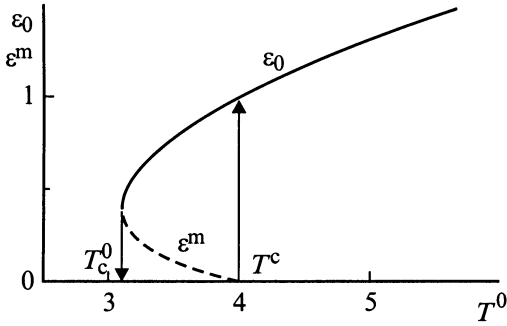
При малых значениях эффективной температуры (17) зависимость (30) имеет монотонно возрастающий вид с минимумом в точке  $\varepsilon = 0$ , отвечающей стационарному состоянию жидкости. Как видно из рис. 1, при значении

$$\begin{aligned} T_c^0 = T_{c0} & \left\{ \left( D^{1/2} - q/2 \right)^{1/3} - \left( D^{1/2} + q/2 \right)^{1/3} \right. \\ & \left. - \frac{\alpha^2}{12} \left[ (\Theta^{-1} + 9)^2 - 2^2 3^3 \right] + 1 \right\}; \\ \alpha & \equiv \varepsilon_p/\varepsilon_m, \quad D \equiv (p/3)^3 + (q/2)^2, \\ p & \equiv -\frac{1}{3} \left\{ (\alpha/2)^2 \left[ (\Theta^{-1} + 9)^2 - 2^2 3^3 \right] - 3 \right\}^2 \\ & + (\alpha^2/\Theta) \left[ (\alpha/\Theta)^2 - 5/\Theta + 3^2 \right] + 3, \\ q & \equiv \frac{2}{3^3} \left\{ (\alpha/2)^2 \left[ (\Theta^{-1} + 9)^2 - 2^2 3^3 \right] - 3 \right\}^3 \\ & - \frac{1}{3} \left\{ (\alpha/2)^2 \left[ (\Theta^{-1} + 9)^2 - 2^2 3^3 \right] - 3 \right\} \\ & \times \left\{ (\alpha^2/\Theta) \left[ (\alpha/\Theta)^2 - 5/\Theta + 3^2 \right] + 3 \right\} \\ & - \left[ (\alpha/\Theta)^2 + 1 \right]^2 \end{aligned} \quad (32)$$

появляется плато, которое при  $T^0 > T_c^0$  трансформируется в минимум, отвечающий деформации  $\varepsilon_0 \neq 0$ , и максимум  $\varepsilon^m$ , разделяющий минимумы, соответствующие значениям  $\varepsilon = 0$  и  $\varepsilon = \varepsilon_0$ . С дальнейшим ростом эффективной температуры  $T^0$  минимум упорядоченной фазы, соответствующий состоянию стекла  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , углубляется, а высота межфазного барьера убывает, принимая нулевое



**Рис. 1.** Вид зависимости синергетического потенциала от упругой деформации при различных температурах. 1 —  $T^0 < T_c^0$ , 2 —  $T^0 = T_c^0$ , 3 —  $T_c^0 < T^0 < T^c$ , 4 —  $T^0 \geq T^c$ .



**Рис. 2.** Зависимость стационарных значений деформации от температуры термостата при  $\varepsilon_m = 1$ ,  $T_{c0} = 1$ ,  $\Theta = 0.25$ ,  $\alpha = 0.5$ . Сплошная кривая — устойчивое состояние  $\varepsilon_0$ , штриховая — неустойчивое  $\varepsilon^m$ .

значение при критическом значении

$$T^c \equiv T_{c0}/\Theta = (G/\Theta)T_{c0}, \quad (33)$$

величина которого превышает критическую температуру (31). Указанные стационарные значения деформации в состоянии стекла имеют вид (рис. 1, 2)

$$\left. \begin{matrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon^m \end{matrix} \right\} = \varepsilon_m \left[ 2\epsilon \cos \left( \frac{\varphi}{3} \pm \frac{2\pi}{3} \right) - \frac{\alpha}{3\Theta} \right];$$

$$\epsilon \equiv \text{sign } \omega(\psi/3)^{1/2}, \quad \cos \varphi \equiv \omega/2\epsilon^3,$$

$$\psi \equiv \left( \frac{T^0}{T_{c0}} - 1 \right) + \frac{(\alpha/\Theta)^2}{3},$$

$$\omega \equiv \frac{2\alpha}{3\Theta} \left[ \left( \frac{\alpha}{3\Theta} \right)^2 + 1 \right] + \alpha \frac{T^0}{T_{c0}} \left( \frac{\Theta^{-1}}{3} - 1 \right). \quad (34)$$

Стационарное значение упругих напряжений  $\sigma_0$  определяется подстановкой значения  $\varepsilon_0$  в соотношение (11). При  $T^0 \geq T^c$  зависимость  $V(\varepsilon)$  имеет тот же характер, что и в отсутствие дефекта модуля (кривая 4 на рис. 1).

Указанные особенности отвечают положительным значениям деформации  $\varepsilon$ . На отрицательной полуоси с ростом  $|\varepsilon|$  наблюдается очень слабый минимум зависимости  $V(\varepsilon)$ , после которого следует бесконечное нарастание потенциала  $V$  при  $\varepsilon = -\varepsilon_p$ . Таким образом, отрицательные значения упругих полей  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  оказываются практически нереализуемыми.

Характерная черта нашей схемы состоит в том, что энергетический барьер, присущий синергетическому переходу первого рода, проявляется только при наличии деформационного дефекта модуля. Поскольку в действительности последний всегда имеет место, то можно заключить, что стеклование жидкости представляет синергетический переход первого, а не второго рода. При этом рассмотренная ситуация является намного более сложной, чем при обычных фазовых переходах. Действительно, в последнем случае стационарное значение температуры системы  $T_0$  сводится к значению  $T_{00}$ , фиксируемому термостатом (выше полагалось  $T_{00} = 0$ ).

В нашем случае для синергетического перехода второго рода, имеющего место в отсутствие дефекта модуля, величина  $T_0$  сводится к критическому значению  $T_c$ . При учете дефекта модуля реализуется температура

$$T_0 = \frac{T^0}{1 + (\varepsilon_0/\varepsilon_m)^2}, \quad (35)$$

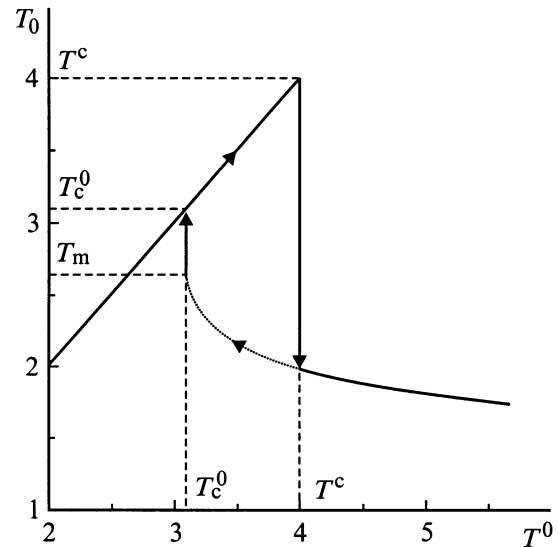
величина которой определяется положением минимума зависимости (30). Согласно равенствам (34), (35), величина  $T_0$  плавно убывает от значения

$$T_m = T_c^0 \left\{ 1 + \left[ 3^{-1/2} \left( \frac{T_c^0}{T_{c0}} + \frac{(\alpha/\Theta)^2}{3} - 1 \right)^{1/2} - \frac{\alpha}{3\Theta} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (36)$$

при  $T^0 = T_c^0$  до  $T_{c0}$  при  $T^0 \rightarrow \infty$ . Как показано на рис. 3, при квазистатическом росте параметра  $T^0$  от 0 до  $T^c$  стационарное значение температуры системы линейно возрастает в том же интервале. После скачка вниз при  $T^0 = T^c$  величина  $T_0$  плавно убывает. При обратном уменьшении  $T^0$  величина  $T_0$  совершает скачок в точке (32) от значения (36) до величины (32). Поскольку в актуальной области параметров  $\alpha$ ,  $\Theta$ , ограниченной максимальным значением

$$\Theta^m = (\alpha^2/2) \left( \sqrt{1 + \alpha^2} - 1 \right)^{-1}, \quad (37)$$

температура среды (36) меньше минимального значения (32) температуры термостата, то, как видно из рис. 3, температура среды  $T_0$  всегда меньше ее значения  $T^0$ , обеспечиваемого охлаждением системы со скоростью  $Q = T^0/\tau_T$ .



**Рис. 3.** Зависимость стационарного значения температуры системы  $T_0$  от температуры термостата.  $T_{c0} = 1$ ,  $\Theta = 0.25$ ,  $\alpha = 0.5$ .

Представленная картина основана на предположении, что процесс стеклования обусловлен самоорганизацией сдвиговых компонент упругих полей деформации и напряжений, с одной стороны, и температуры образца — с другой. При этом роль параметра порядка играет деформация  $\varepsilon$ , сопряженное поле сводится к упругим напряжениям  $\sigma$ , а температура  $T$  является управляющим параметром. Изначальной причиной самоорганизации является положительная обратная связь между величинами  $T$  и  $\varepsilon$  (см. (7)). Согласно (9), она обусловлена температурной зависимостью характерного значения модуля сдвига. В указанных выражениях мы не учитывали деформационный дефект модуля, в связи с чем там фигурировала величина модуля сдвига  $G$ . Однако нетрудно видеть, что в действительности следует брать не затравочное значение  $G$  модуля сдвига, который практически не изменяется с температурой, а релаксированное значение  $\Theta$ , определяющее наклон зависимости  $\sigma(\varepsilon)$  на участке пластической деформации. Поэтому в формулах (5), (9), (12), (13), (16), (18), (19), (22)–(24) следует произвести замену  $G$  на  $\Theta$ . Тогда с учетом перенормировки (33) выражение (23) для критической скорости охлаждения  $Q^c$  принимает вид

$$Q^c = \frac{\kappa}{c_p l^2} G \left| \frac{d\Theta}{dT} \right|^{-1}. \quad (38)$$

Характерно, что оно определяется как величиной  $G$  нерелаксированного, так и релаксированным значением  $\Theta$  модуля сдвига.

Кинетика процесса стеклования задается уравнением Ландау–Халатникова (15), где синергетический потенциал имеет вид (30), присущий переходу первого рода. В переохлажденной жидкости, где  $\eta = \infty$ , может произойти замораживание системы ( $\dot{\varepsilon} \rightarrow 0$ ) даже в нестационарном состоянии  $\partial V / \partial \varepsilon \neq 0$ .

Развитая картина имеет феноменологический характер, и уместно сопоставить ее с микроскопической теорией [5,6]. В рамках последней наряду с температурой закалки  $T_{00}$  роль параметра состояния играет интенсивность закаленного беспорядка

$$h^2 \equiv N^{-1} \sum_i (\sigma_i - \bar{\sigma})^2 - N^{-1} \sum_i (\sigma_i(t) - \sigma(t))^2, \\ \bar{\sigma} \equiv N^{-1} \sum_i \sigma_i, \quad \sigma(t) \equiv N^{-1} \sum_i \sigma_i(t), \quad (39)$$

равная разности дисперсии микронапряжений  $\sigma_i$ , полученных в результате закалки, и дисперсии микроскопических значений  $\sigma_i(t)$ , которые на временах  $\sim \tau_\sigma$  флуктуационным образом изменяются вблизи использованного выше<sup>2</sup> макроскопического значения  $\sigma(t)$  (в (39)  $N$  означает число атомов, по которым проводится суммирование). Согласно [5,6], включение поля  $h \neq 0$

приводит к появлению слагаемого  $-(h^2/2)\varepsilon^2$  в эффективном гамильтониане, роль которого играет в нашем случае синергетический потенциал (30). Проводя в нем разложение логарифмов, получаем слагаемое

$$-\left(\Theta \frac{T^0}{T_{c0}} - (G - \Theta)\right) \frac{\varepsilon^2}{2},$$

отвечающее указанному вкладу закаленного беспорядка. В результате его интенсивность выражается следующим образом:

$$h^2 \equiv \Theta(T^0/T_{c0}) - (G - \Theta) \\ = \tau_T |d\Theta/dT| Q - (G - \Theta), \quad (40)$$

где использованы зависимости (17), (31).

Учитывая перенормировку (25) и зависимость (38), получаем выражение через затравочную скорость охлаждения  $Q_0$

$$h^2 = \Theta + 2G(Q_0/Q^c - 1). \quad (41)$$

Отсюда следует, что закаленный беспорядок

$$h^2 = 2G(Q_0 - Q_{c0})/Q^c \quad (42)$$

появляется только при скоростях закалки, превышающих значение

$$Q_{c0} = Q^c(1 - Q/2G). \quad (43)$$

Полученные зависимости позволяют выразить результаты микроскопической теории через экспериментально наблюдаемую величину — скорость закалки  $Q_0$ . Действительно, для параметра Эдвардса–Андерсона  $q$  и параметра неэргодичности  $\Delta$  имеем  $q \propto h^{2/3}$ ,  $\Delta \propto h^{2/3} - h_c^{2/3}$ , где критическое поле  $h_c$  отвечает скорости закалки (38), при которой стеклование приводит к потере эргодичности. Согласно [7,8], для вязкоупругой среды параметр неэргодичности  $\Delta \propto \eta_g - \eta$  определяется разностью вязкостей в стеклообразном (неэргодическом) и жидком (эргодическом) состояниях. Тогда с учетом связи (42) получаем соотношения

$$q \propto [(Q_0 - Q_{c0})/Q^c]^{1/3}, \quad (44)$$

$$\Delta \propto [(Q_0 - Q_{c0})/Q^c]^{1/3} - h_c^{2/3}, \quad (45)$$

в которых полагается  $Q_0 > Q_{c0}$ . Таким образом, с повышением скорости закалки в окрестности точки стеклования  $Q^c$  (при значении  $Q_{c0} \lesssim Q^c$ ) жидкость приобретает память, параметр которой начинает очень быстро нарастать в точке  $Q_0 = Q_{c0}$ . Согласно (45), в точке стеклования столь же резко возрастает дефект сдвиговой вязкости  $\eta_g - \eta \propto \Delta$ .

Очевидно, указанные особенности должны наблюдаться в эксперименте, в частности следует ожидать сингулярного нарастания времени релаксации  $\tau_g \propto \eta_g$  при переходе в состояние стекла. При этом нетривиальным образом проявляются эффекты памяти [5,6]. Так, при низкочастотных измерениях времени релаксации упругих напряжений (например, с помощью метода внутреннего трения [9]) значение  $\tau_g$ , полученное в результате

<sup>2</sup> Благодаря адиабатическому приближению выше мы перешли от микронапряжений  $\sigma_i(t)$  к макроскопическим значениям  $\sigma(t)$ .

закалки образца, изначально подверженного действию постоянных сдвиговых напряжений, должно превосходить значение  $\tau$ , полученное при закалке, проводимой в отсутствие напряжений. Такая разница, пропорциональная необратимому отклику (45), должна проявляться и для материальной составляющей деформации  $\varepsilon^0 = G^{-1} |dG(T)/dT|_{T=0} T$  [1]. Как и в спиновых стеклах [6], следует ожидать, что в ходе структурной релаксации указанная разница будет очень медленно спадать со временем. Однако при этом могут наблюдаться не только логарифмическая зависимость от времени, но и степенная, закон Колерауша (растянутая экспонента) и даже двойное логарифмическое замедление (практически остановка процесса структурной релаксации) [10].

В заключение выражаем благодарность В.Г. Барьяхтару и участникам руководимого им семинара за обсуждение работы, а также признательность М. Марвану за плодотворные дискуссии и гостеприимство, оказанное в период пребывания в Карловом университете (Прага).

Работа выполнена при частичной поддержке ГКНТ Украины, грант № 2.4/4.

## Список литературы

- [1] Олемской А.И., Хоменко А.В. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 6–9.
- [2] Doi M., Edwards S.F. The theory of polymer dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986. 391 p.
- [3] Металлические стекла / Под ред. Дж. Дж. Гилмана, Х. Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
- [4] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
- [5] Binder K., Young A.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. Vol. 58. N 4. P. 801–976.
- [6] Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989. 152 с.
- [7] Олемской А.И., Скляр И.А. // УФН. 1992. Т. 162. № 6. С. 29–79.
- [8] Олемской А.И., Коплык И.В. // УФН. 1995. Т. 165. № 10. С. 1105–1144.
- [9] Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1974. 352 с.
- [10] Olemskoi A.I., in *Physics Reviews* / Ed. I.M. Khalatnikov. London: Gordon and Breach, 1996. Vol. 18. Pt. 1. P. 1–173.