

01;03;05

Феноменологические уравнения стеклования жидкости

© А.И. Олемской, А.В. Хоменко

Сумский государственный университет,
244007 Сумы, Украина

(Поступило в Редакцию 28 января 1999 г.)

Показано, что кинетика стеклования описывается следующими выражениями: уравнением вязкоупругой среды Максвелла; уравнением релаксации упругих напряжений, которое кроме обычного дебаевского слагаемого содержит нелинейный член, обусловленный положительной обратной связью поля деформации и температуры; уравнением непрерывности удельной теплоты, где энтропия содержит вклад упругого поля, а тепловой поток — слагаемое, обусловленное внешним охлаждением. Проведена аналогия указанных уравнений с синергетической системой Лоренца, где роль параметра порядка играет деформация, сопряженное поле сводится к упругим напряжениям, а управляющий параметр к температуре.

Несмотря на большой научный и практический интерес, природа стеклования жидкости остается не до конца выясненной [1–4]. Прежде всего это связано с неоднозначностью интерпретации самого аморфного состояния. В настоящее время здесь сложились три основных направления [5–9]. В первом из них, имеющем термодинамический характер, предполагается наличие фазы структурного стекла, описание которой проводится в принципе так же, как и для спиновых стекол, — замороженный беспорядок в параметрах межатомного взаимодействия приводит к фрустрациям и обусловленной ими потере эргодичности фазы стекла [5–7]. В рамках второго подхода стеклование представляется как кинетический переход в неэргодическое стационарное состояние [3]; имеются данные о нереализуемости такого перехода [8]. И наконец, предложена схема [9], согласно которой при стекловании не реализуется ни термодинамическая фаза, ни стационарное кинетическое состояние, а происходит полная потеря устойчивости метастабильных состояний жидкости с заперением ее конфигураций в областях фазового пространства, ограниченных барьерами конечной высоты.

Общей особенностью указанных подходов является потеря эргодичности при стекловании. Первый из них предполагает абсолютную потерю эргодичности в конфигурационном пространстве состояний, второй — в пространстве потоков. В рамках последнего подхода принимается, что благодаря конечной высоте барьеров определяемые их распределением области фазового пространства флуктуационным образом изменяют свою конфигурацию. Очевидно, такая медленная эволюция отвечает структурной релаксации стекла. Таким образом, хотя стекло не связано с каким-либо определенным состоянием, предполагается, что оно представляет набор стационарных неэргодических состояний, который эволюционирует в соответствии с процессом структурной релаксации.

В связи со сказанным обращает на себя внимание тот факт, что сейчас в теории стеклования сложилась весьма парадоксальная ситуация. Действительно, все указанные

направления основываются на микроскопическом подходе, тогда как феноменологическая схема стеклования (типа теории фазовых переходов Ландау) в настоящее время отсутствует. Причина такого положения состоит в том, что нарушение эргодичности, наблюдающееся при стекловании, представляет более тонкое явление, чем фазовый переход: для описания термодинамики последнего достаточно представить поведение единственной гидродинамической моды, амплитуда которой сводится к параметру порядка; представление картины потери эргодичности требует описания особенностей распределения микросостояний в фазовом пространстве всей системы, что, естественно, не может быть достигнуто использованием единственного параметра [10]. В теории спиновых стекол этот факт выражается в том, что кроме параметра памяти, введенного Эдвардсом и Андерсоном [11], появляется параметр неэргодичности, учитывающий неустойчивость де Альмейды–Таулесса [12].

Следует, однако, иметь в виду, что указанная выше простая схема фазового перехода позволяет представить только термодинамическое поведение гидродинамической моды в термостате, состояние которого не зависит от параметра порядка. При описании кинетики перехода указанное условие нарушается и следует рассматривать взаимно согласованное поведение гидродинамической моды и термостата. В недавней работе [13] мы показали, что это достигается использованием синергетической схемы Лоренца, в рамках которой состояние термостата представляется полем, сопряженным параметру порядка и управляющим параметром типа температуры. Такого рода трехпараметрическая модель позволяет построить нетривиальную кинетическую схему фазового перехода, которая при определенном соотношении времен релаксации сводится к диссипативной динамике Ландау–Халатникова. Поскольку стеклование жидкости представляет кинетический переход, то в связи со сказанным возникает естественный вопрос, не позволяет ли схема Лоренца, которая дает простейшее описание самоорганизующейся системы [14], построить феноменологическую теорию стеклования жидкости. Предлага-

мая работа посвящена выводу основных уравнений этой теории.

Хотя процесс стеклования представляет потерю эргодичности, в своем построении мы будем намеренно отвлекаться от этого обстоятельства, основываясь на представлении вязкоупругой среды, восходящем к реологическим моделям. Иными словами, вместо первичных параметров стеклования типа параметров памяти и неэргодичности мы будем использовать вторичные параметры — деформацию среды, упругие напряжения и температуру, которые в рамках синергетического подхода играют роль параметра порядка сопряженного ему поля и управляющего параметра соответственно. Такая параметризация оправдывается тем обстоятельством, что в феноменологическом представлении основное различие между жидкостью и стеклом состоит в характере релаксации сдвиговой компоненты упругих напряжений: если в идеальном стекле они сохраняются бесконечно долго, то в жидкости такая релаксация протекает за конечное время [15].

$$\tau = \eta/G, \quad (1)$$

где η — динамическая сдвиговая вязкость, G — модуль сдвига.

В простейшем случае можно считать, что стеклование обусловлено чисто кинетическим эффектом замерзания жидкости, при котором вязкость η приобретает бесконечные значения при конечном модуле сдвига G [16]. Однако при обычном фазовом переходе второго рода, где также наблюдается бесконечный рост τ в критической точке, ситуация является обратной. Действительно, если перейти от вязкоупругой жидкости к общему случаю, то формула (1) принимает вид $\tau = \chi/\gamma$, где χ — обобщенная восприимчивость, γ — кинетический коэффициент (в (1) они сводятся к величинам G^{-1} , η^{-1} соответственно) [17]. Поскольку при фазовом переходе происходит бесконечное нарастание восприимчивости χ , а кинетический коэффициент γ не имеет особенности, то в (1) это эквивалентно стремлению к нулю модуля сдвига G при конечной вязкости η . Такая ситуация отвечает вязкоупругому переходу [18].

Обычно при стекловании наблюдаются термодинамические особенности типа возрастания теплоемкости [1,2], и можно полагать, что в действительности процесс стеклования жидкости не всегда сводится к чисто механическому процессу ее переохлаждения, при котором сдвиговая вязкость приобретает бесконечные значения. Кроме того, известно, что жидкости типа металлических расплавов стеклуются только при закритических скоростях охлаждения [1,2]. Это обстоятельство можно объяснить на основе простейших качественных соображений [19], основные уравнения количественной теории будут определены ниже. Суть используемого подхода состоит в том, что процесс стеклования обеспечивается самоорганизацией упругих полей сдвиговых компонент напряжений σ и деформации ε , с одной стороны, и

температуры T , с другой.¹ Если связь двух первых компонент является хорошо известным фактом, который в простейшем случае отражается моделью Максвелла [15], то влияние температуры обеспечивается критическим нарастанием модуля свига $G(T)$ с уменьшением температуры: в жидком состоянии $G = 0$, а в стекле $G \neq 0$.

Основное наблюдение, на котором построен излагаемый ниже вывод синергетических уравнений, состоит в том, что полная напряженность калибровочного поля складывается из чисто силовой и материальной составляющих (первая определяется полевыми уравнениями, вторая сводится к параметру порядка, представляющему самоорганизацию среды) [20]. Так, в магнетике имеем [21]

$$\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M} = \text{rot}\mathbf{A}, \quad (2)$$

где напряженность \mathbf{H} задает силовой вклад, намагниченность \mathbf{M} — материальную составляющую.

Характерно, что полная напряженность — магнитная индукция $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$ сводится к производной от векторного потенциала \mathbf{A} . Подобная ситуация имеет место и для сегнетоэлектрика [21]

$$\mathbf{D} - 4\pi\mathbf{P} = -\nabla\varphi, \quad (3)$$

где электрическая индукция \mathbf{D} , поляризация \mathbf{P} и потенциал φ определяют силовую, материальную и полную составляющие электрического поля соответственно.

Для рассматриваемого случая вязкоупругой жидкости роль напряженности калибровочного поля играет тензор полной деформации $\hat{\varepsilon}_t$, а потенциал сводится к вектору смещений \mathbf{u} . С учетом симметричности $\hat{\varepsilon}_t$ они связаны соотношением [15]

$$\hat{\varepsilon}_t = \frac{1}{2}(\nabla\mathbf{u} + \mathbf{u}\nabla). \quad (4)$$

Подобно (2), (3) полная деформация $\hat{\varepsilon}_t$ складывается из полевой (чисто упругой) составляющей $\hat{\varepsilon}$ и материальной компоненты $\hat{\varepsilon}^0$. В случае термоупругих напряжений эта компонента обусловлена изменением температуры и сводится к дилатации [15]

$$\hat{\varepsilon}^0 = \varepsilon^0\hat{I}, \quad \varepsilon^0 = \alpha(T - T_0), \quad (5)$$

где α — коэффициент термического расширения, T_0 — равновесная температура, \hat{I} — единичный тензор.

В рассматриваемом случае стеклующейся жидкости материальная составляющая обусловлена появлением ненулевых значений $G(T)$ сдвигового модуля с уменьшением температуры. Этот факт удобно выразить, записывая скалярную компоненту тензора деформации

¹ В связи с использованием синергетической концепции для описания стеклования жидкости следует отметить, что ранее уже предлагалась схема такого рода [19]. Однако там вместо температуры использовалась плотность заполнения узлов, обратно пропорциональная атомному объему. Не говоря уже о том, что такая модель является по своей сути решеточной, а не континуальной, она дает критическое значение не для скорости охлаждения, а для критического свободного объема [3].

$\varepsilon^0 \equiv G^{-1}(G - G(T))$ в линейном приближении по температуре

$$\varepsilon^0 = G^{-1} \left| \frac{dG(T)}{dT} \right|_{T=0} T, \quad (6)$$

где G — характерное значение модуля сдвига.

Перейдем теперь к непосредственному выводу синергетических уравнений для вязкоупругой среды. Основное из них сводится к уравнению Максвелла [15]

$$\dot{\varepsilon} = -\varepsilon/\tau + \sigma/\eta. \quad (7)$$

Здесь точка означает дифференцирование по времени, первое слагаемое в правой части описывает дебаевскую релаксацию со временем (1), второе — течение вязкой жидкости под действием сдвиговой компоненты упругих напряжений. Важно иметь в виду, что в уравнение (7) входят только силовые (а не материальные) составляющие деформации ε и напряжений σ . В стационарном случае $\dot{\varepsilon} = 0$ кинетическое уравнение (7) переходит в закон Гука

$$\sigma = G\varepsilon. \quad (8)$$

Уравнение для определения временной зависимости $\sigma(t)$ упругих напряжений имеет вид

$$\dot{\sigma} = -\sigma/\tau_\sigma + g_\sigma \varepsilon T, \quad (9)$$

где τ_σ, g_σ — положительные константы.

Как и в уравнении Максвелла (7), первое слагаемое в правой части (9) описывает диссипативный процесс релаксации напряжений к равновесному значению $\sigma = 0$, однако он совершается не за макроскопическое время τ , а за микроскопическое τ_σ . Последнее сводится к дебаевскому времени $\sim 10^{-12}$ s, так что выполняется важное для дальнейшего условие $\tau_\sigma \ll \tau$. Что касается второго слагаемого в (9), то оно учитывает положительную обратную связь между упругой деформацией ε и температурой T , которая приводит к нарастанию упругих напряжений σ и, таким образом, обуславливает процесс самоорганизации. Физический смысл этого слагаемого легко понять для стационарного случая, где $\dot{\sigma} = 0$. При этом (9) принимает вид

$$\sigma = (a_\sigma/v)T\varepsilon, \quad (10)$$

где введена безразмерная положительная константа

$$a_\sigma \equiv g_\sigma \tau_\sigma v, \quad (11)$$

v — атомный объем.

Сравнивая (10) со следующим из (6) выражением для материальной составляющей $\sigma^0 = G\varepsilon^0$, видим, что при $\varepsilon = 1$ они совпадают. Отсюда следует, что нелинейное слагаемое в (9) учитывает связь материальной и упругой составляющих деформации, причем параметр (11) этой связи имеет вид

$$a_\sigma = v \left| \frac{dG}{dT} \right|, \quad \left| \frac{dG}{dT} \right| \equiv \left| \frac{dG(T)}{dT} \right|_{T=0}. \quad (12)$$

Кинетическое уравнение для температуры может быть получено по аналогии с выводом уравнения теплопроводности, изложенным в [15, § 31]. При этом следует исходить из уравнения непрерывности для теплоты $\delta Q = T\delta S$

$$T\dot{S} = -\nabla \mathbf{q}. \quad (13)$$

Здесь поток тепла дается соотношением Онзагера

$$\mathbf{q} = -k\nabla T, \quad (14)$$

где \mathbf{k} — теплопроводность.

В простейшем случае термоупругих напряжений энтропия

$$S = S_0(T) + K\alpha\varepsilon^0 \quad (15)$$

складывается из чисто термодинамической составляющей S_0 и полевого вклада (5), K — модуль всестороннего сжатия [15, § 6]. Нетрудно видеть, что в стеклющейся жидкости следует перейти от дилатационной составляющей $K\alpha\varepsilon^0$ к упругой энергии $\sigma\varepsilon/T$ сдвиговой компоненты, отнесенной к температуре (здесь минус учитывает связь (при $S_0 = \text{const}$) $T\delta S = p\delta V \Rightarrow -\sigma\delta\varepsilon$, обусловленную противоположным выбором знаков давления p и напряжений σ). В результате уравнение (13) принимает вид

$$T\dot{S}_a(T) - \sigma\dot{\varepsilon} = k\nabla^2 T. \quad (16)$$

Учтем теперь определение теплоемкости $c_p = TdS_0/dT$ и в рамках одномодового приближения заменим ∇^2 на $-l^{-2}$, где l — масштаб теплопроводности. Тогда из (16) получаем

$$c_p \dot{T} = -kl^{-2}T + \sigma\dot{\varepsilon}. \quad (17)$$

Подставим сюда выражение для $\dot{\varepsilon}$ из уравнения (7). Возникающее при этом слагаемое σ^2/η описывает тривиальный эффект диссипативного разогрева вязкой жидкости, текущей под действием напряжений σ . Особенность процесса стеклования жидкости состоит в том, что следует обеспечить противоположный указанному отвод тепла интенсивностью \mathbf{q}_0 , величина которой, не сводясь к онзагеровской составляющей, задается внешними условиями. С учетом указанных обстоятельств кинетическое уравнение для температуры принимает окончательный вид

$$\dot{T} = -T/\tau_T - g_T \varepsilon \sigma + Q. \quad (18)$$

Здесь $\tau_T = c_p l^2/k$ — время релаксации, обусловленной температуропроводностью $\chi \equiv k/c_p$, $g_T \equiv (\tau c_p)^{-1}$ — константа отрицательной связи; последний член

$$Q = Q_0 + \sigma^2/\eta c_p, \quad Q_0 \equiv \nabla \mathbf{q}_0/c_p \quad (19)$$

складывается из внешней составляющей Q_0 и квадратичного вклада упругих напряжений. Явный учет последнего значительно усложняет последующий анализ, хотя приводит только к тривиальной перенормировке величин. Поэтому далее слагаемое Q в уравнении (18)

полагается постоянным. Отметим, что при выводе уравнения (18) мы принимали равновесное значение температуры $T_{00} = 0$. Очевидно, в противном случае, когда жидкость охлаждается до температуры $T_{00} \neq 0$, слагаемое (19) приобретает член T_{00}/τ_T .

Уравнение Максвелла (7) предполагает использование идеализированной модели Генки, которая для зависимости $\sigma(\varepsilon)$ напряжений от деформации представляется гуковским соотношением $\sigma = G\varepsilon$ при $\varepsilon < \varepsilon_m$ и константой $\sigma_m = G\varepsilon_m$ при $\varepsilon \geq \varepsilon_m$ (напряжения $\sigma > \sigma_m$ приводят к вязкому течению со скоростью деформации $\dot{\varepsilon} = (\sigma - \sigma_m)/\eta$). В действительности простейшая кривая $\sigma(\varepsilon)$ обладает не одним, а двумя участками: первый, гуковский, имеет большой угол наклона, задаваемый модулем сдвига G , а за ним следует намного более пологий участок пластической деформации, наклон которого определяется коэффициентом упрочнения $\Theta < G$. Очевидно, представленная картина означает, что модуль сдвига, входящий (через время релаксации (1)) в уравнение (7), в действительности зависит от величины деформации. Будем использовать простейшую аппроксимацию

$$G(\varepsilon) = \Theta + \frac{G - \Theta}{1 + \varepsilon/\varepsilon_p}, \quad (20)$$

которая описывает представленный выше переход режима упругой деформации в пластический. Он происходит при характерном значении деформации ε_p , величина которой, очевидно, не должна превышать максимальное значение ε_m (в ином случае пластический режим не проявляется). В результате время релаксации (1) приобретает зависимость от величины деформации

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} = \frac{1}{\tau_p} \left(1 + \frac{\theta^{-1} - 1}{1 + \varepsilon/\varepsilon_p} \right), \quad (21)$$

где введено время релаксации на участке пластического течения (ср. с (1))

$$\tau_p = \eta/\Theta \quad (22)$$

и параметр

$$\theta = \Theta/G < 1, \quad (23)$$

характеризующий отношение углов наклона кривой деформации на пластическом и гуковском участках. Укажем, что соотношение типа (21) было предложено впервые Хакеном [22] при описании жесткого режима излучения лазера и использовалось нами [13] для описания кинетики фазового перехода первого рода. Однако при этом в (21) фигурировал квадрат отношения $\varepsilon/\varepsilon_p$, и получающаяся зависимость $V(\varepsilon)$ синергетического потенциала от параметра порядка ε имела четный характер. При описании структурных фазовых переходов жидкости характерно наличие инвариантов третьего порядка, нарушающих указанную четность [23]. Поэтому в аппроксимации (21) мы использовали линейное слагаемое $\varepsilon/\varepsilon_p$, а не квадратичное $(\varepsilon/\varepsilon_p)^2$. Как видно из соответствующей

зависимости синергетического потенциала от параметра порядка, она уже не является четной.

Нетрудно видеть, что по своей форме полученные кинетические уравнения (7), (9), (18) совпадают с известной системой Лоренца, впервые использованной при описании турбулентных потоков в атмосфере [24]. Учет деформационного дефекта модуля при переходе с гуковского участка зависимости $\sigma(\varepsilon)$ на пологий участок пластического течения, характеризуемый упрочнением $\Theta < G$, позволяет адекватным образом представить процесс стеклования жидкости. Исследование соответствующей синергетической схемы требует отдельного изложения.

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

Список литературы

- [1] Металлические стекла / Под ред. Дж.Дж. Гилмана, Х.Дж. Лими. М.: Металлургия, 1984. 264 с.
- [2] Аморфные металлические сплавы / Под ред. Ф.Е. Люборского. М.: Металлургия, 1987. 584 с.
- [3] Гемзе В. Фазовые переходы жидкость–стекло. М.: Наука, 1991. 192 с.
- [4] Jäckle J. // Rep. Prog. Phys. 1986. Vol. 49. P. 171–231.
- [5] Mezard M., Parisi G., Sourlas N. et al. // J. Physique. 1984. Vol. 45. N 5. P. 843–854.
- [6] Binder K., Young A.P. // Rev. Mod. Phys. 1986. Vol. 58. N 4. P. 801–976.
- [7] Гинзбург С.Л. Необратимые явления в спиновых стеклах. М.: Наука, 1989. 152 с.
- [8] Das. S.P., Mazenko G.F. // Phys. Rev. A. 1986. Vol. 34. N 3. P. 2265–2282.
- [9] Stein D.L., Palmer R.G. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. N 10. P. 12035–12038.
- [10] Palmer R.G. // Adv. Phys. 1982. Vol. 31. N 6. P. 669.
- [11] Edwards S.F., Anderson P.W. // J. Phys. F. 1975. Vol. 5. P. 965–974.
- [12] De Almeida J.R.L., Thouless D.J. // J. Phys. A. 1978. Vol. 11. N 5. P. 983.
- [13] Олемской А.И., Хоменко А.В. // ЖЭТФ. 1996. Т. 110. Вып. 12. С. 2144–2167.
- [14] Олемской А.И., Петрунин В.А. // Изв. вузов. Физика. 1987. N 1. С. 82–121.
- [15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [16] Havranek A., Marvan M. // Ferroelectrics. 1996. Vol. 176. С. 25–32.
- [17] Кацнельсон А.А., Олемской А.И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 336 с.
- [18] Барьяхтар В.Г., Олемской А.И. // ФТТ. 1991. Т. 33. Вып. 9. С. 2705–2710.
- [19] Олемской А.И., Торопов Е.А. // ФММ. 1991. № 9. С. 5–29.
- [20] Олемской А.И., Скляр И.А. // УФН. 1992. Т. 162. № 6. С. 29–79.
- [21] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 624 с.
- [22] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [23] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
- [24] Lorenz E.N. // J. Atmos. Sci. 1963. Vol. 20. P. 130–141.