

Обзор

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

Поступила в редакцию 26.06.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 532.782

Хаотический фазовый переход первого рода переохлажденная жидкость – идеальное стекло (обзор)

© 2020 Ю. В. Аграфонов✉, И. С. Петрушин

Иркутский государственный университет,
ул. Карла Маркса, 1, Иркутск 664003, Российская Федерация

Аннотация

В последние двадцать лет бурно развивается теория «хаотического перехода первого порядка» (ХФП) из переохлажденной жидкости в идеальное стекло. Теория сформулирована таким образом, чтобы описать переход из начального равновесного состояния в конечное метастабильное состояние, не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов. В англоязычной литературе ХФП и его реализация для практически важных молекулярных систем (многокомпонентные жидкости с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия, гелеобразные системы и т. д.) получили бурное развитие, однако в русскоязычной литературе эти исследования практически не отражены. В нашей работе мы приводим обзор публикаций по данному направлению.

Ключевые слова: переохлажденная жидкость, идеальное стекло, частичные функции распределения, реплики, хаотический фазовый переход.

Источник финансирования: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №18-02-00523а.

Для цитирования: Аграфонов Ю. В., Петрушин И. С. Хаотический фазовый переход первого рода переохлажденная жидкость - идеальное стекло. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 291–302. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

Введение

В статистической физике равновесных систем макроскопическое тело рассматривается как бесконечно большое число одинаковым образом устроенных подсистем (копий). В каждой из копий межмолекулярное взаимодействие задается одинаковым образом, что обеспечивает однородность тела на микроскопическом уровне. Статистическое распределение каждой подсистемы по различным состояниям описывается гиббсовской экспонентой. Это является следствием эргодической гипотезы, согласно которой средние значения макроскопических величин равны их средним значениям по ансамблю Гиббса. С помощью распределения Гиббса может быть вычислено среднее значение любой

физической величины либо непосредственно с помощью статистического интеграла, либо с помощью частичных функций между одновременными положениями нескольких частиц в заданных точках пространства.

Для метастабильных состояний эргодическая гипотеза не выполняется. Хаотическое расположение частиц в фиксированных точках пространства приводит к локальной микроскопической неоднородности. В настоящее время существует два представления о структуре аморфного состояния. Феноменологические подходы и метод частичных функций распределения равновесной статистической физики. Феноменологический подход [1] основывается на интуитивных соображениях о локальной структуре стекла и ее связи с температурами стеклования и размягчения стекла, однако не дает физическо-

✉ Аграфонов Юрий Васильевич,
e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru



го понимания о процессе стеклования расплава [2]. Попытка дать микроскопическое обоснование «оседлого» времени жизни частицы в расплаве дана в работе [3].

В методе частичных функций распределения [4] стеклообразное состояние реализуется при соответствующем повышении плотности или понижении температуры метастабильной системы. Переход в стеклообразное состояние в значительной мере обусловлен кинетическими явлениями, зависящими от скорости теплоотвода и времени структурной перестройки. Поэтому остается открытым вопрос о том, как исходные представления, характерные для термодинамически равновесных состояний, применимы для описания метастабильных состояний.

В работах Роблеса [5], Франца [6, 7] были сформулированы эвристические соображения о переходе из переохлажденной жидкости в «идеальное стекло». Прогресс был достигнут в работе Мезарда и Паризи [8] и последующих работах [3, 9–27], в которых была сформулирована теория реплик «хаотического перехода первого порядка» (random first order phase transition – RFOT) на основе модернизированного метода частичных функций распределения. Реплики – это одинаковые копии подсистем; как и в термодинамически равновесных системах, внутри каждой из них межмолекулярное взаимодействие задается одинаковым образом. Однако между репликами теперь осуществляется взаимодействие. Параметры этого взаимодействия подбираются таким образом, чтобы среднее расстояние между частицами было меньше, чем в жидкости. По существу, это является критерием отличия переохлажденной жидкости от идеального стекла. Таким образом, удается описать переход из начального равновесного состояния в конечное метастабильно состояние, не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов. В англоязычной литературе RFOT и его реализация в той или иной степени для практически важных молекулярных систем (многокомпонентные жидкости с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия [28–31], вязкие и гелеобразные жидкости [32–39], коллоиды [40–41], лекарственные растворы [42–43], аморфные полимеры [44], полидисперсные кристаллы [45–48] и т. д.) получили бурное развитие, однако в русскоязычной литературе это направление не отражено. По существу, теория реплик по значимости стоит в одном ряду с формулировкой канонического распределения Гиббса и метода интеграль-

ных уравнений статистической теории термодинамически равновесных жидкостей. Однако важно подчеркнуть, что RFOT не дает никакого представления о релаксационных процессах. Интегральные уравнения для частичных функций распределения дают только представление о структурных характеристиках термодинамически равновесных и метастабильных состояний, достигаемых на бесконечно больших временных интервалах. Микроскопическое описание кинетических процессов в плотных газах и жидкостях базируется на цепочке уравнений Боголюбова [49] для неравновесных, частичных функций распределения. Это направление интенсивно развивается, однако подробное рассмотрение не входит в нашу задачу. Отметим лишь несколько работ, непосредственно примыкающих к рассматриваемым нами вопросам. В работах [50–51] рассматриваются различные аспекты уравнений Боголюбова и Больцмана, в частности для гранулированных сред [52]. В работе [53] – развита модель дискретного изменения скоростей в молекулярной системе. Различные асимптотики физических величин флюида низкой плотности приведены в [54]. Процессы переноса в системе твердых сфер анализируются в [55].

Стоит упомянуть также работы, посвященные различным термодинамическим [56–61], статистическим [62–66] и кинетическим [67–68] аспектам описания переходов из жидкого в твердое состояние для твердых сфер и многомерных гиперсфер [69–71].

2. Теоретическая часть

2.1. Метод частичных функций распределения в физике жидкостей

Статистическая физика жидкостей основана на цепочке уравнений ББГКИ (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона) для l -частичных функций распределения $G_{l,\dots,i} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l)$, эквивалентных каноническому распределению Гиббса. Взаимодействие частиц осуществляется посредством парного потенциала $\Phi_{ij}(r_{ij})$, где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между центрами частиц i, j . Последовательным исключением старших функций распределения из цепочки, уравнения ББГКИ преобразуются к уравнению Орнштейна–Цернике (ОЦ) [72–73] для одно- и двухчастичных функций распределения

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int G_3 C_{15}^{(2)} h_{25} d(3), \end{aligned} \quad (1)$$

Интегрирование ведется по координатам i -ой частицы, $d(i) = d\mathbf{r}_i$, n – плотность. Одночастичную функцию распределения всегда можно представить в виде $G_i = \exp(-\Phi_i / kT + \omega_i)$, где первое слагаемое в показателе экспоненты описывает непосредственное взаимодействие частицы с внешним полем Φ_i , а второе, опосредованное взаимодействие, через окружающую среду. Химический потенциал μ определяется из условия перехода к пространственно-однородной системе в отсутствие внешних полей. Парная корреляционная функция $h_{ij} = \exp(-\Phi_{ij} / kT + \omega_{ij}) - 1$ выражается через непосредственное взаимодействие двух частиц Φ_{ij} и их опосредованное взаимодействие с окружающей средой ω_{ij} . Прямые корреляционные функции $C_{ij}^{(k)}$

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(1)} &= h_{ij} - \omega_{ij} - 1/2 h_{ij}(\omega_{ij} + M_{ij}^{(1)}); \\ C_{ij}^{(2)} &= h_{ij} - \omega_{ij} + M_{ij}^{(2)} \end{aligned} \quad (2)$$

выражаются через бесконечные функциональные ряды $M_{ij}^{(1)}$, $M_{ij}^{(2)}$ от искомым функций распределения. При решении конкретных задач в этих рядах оставляют только те слагаемые, которые поддаются суммированию, а остальные не учитываются. В результате получается связь между прямой и парной корреляционной функцией (замыкание), что сводит уравнение ОЦ к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкус–Йевица, Роджеса–Янга, Мартынова–Саркисова [72–75].

Важное значение имеет случай пространственно-однородных изотропных сред (объемные жидкости в отсутствие внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей), в которых: $G_1(\mathbf{r}) \equiv 1$, $\omega_1(\mathbf{r}) \equiv 0$, $C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^{(1)}(r_{12})$. В результате первое уравнение системы (1-2) вырождается в определение избыточного химического потенциала $\mu = \ln a = \text{const}$. Второе уравнение системы определяет прямую корреляционную функцию $C_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^{(2)}(r_{12})$, для вычисления которой существуют хорошо разработанные методы. Отметим, что в уравнении Перкуса–Йевица прямая корреляционная функция есть $C_{12}^{(2)}(r_{12}) = h_{12} - (\exp(\omega_{12}) - 1)$. В результате для системы твердых сфер экспоненциальная нелинейность сменяется квадратичной нелинейностью, т. е. становится значительно слабее. Тем самым оказывается возможным получить аналитическое решение для функции $C_{12}^{(2)}(r_{12})$ [74, 76].

Для пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой поверхности) функции $G_1(\mathbf{r}_1)$, $G_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ позволяют определить микроструктуру вещества и вычислить все термодинамические параметры. Заметим, что решение уравнений (1–2) для функций многих переменных требует больших численных расчетов. Для упрощения вычислений можно заменить прямую корреляционную функцию $C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (так называемое синглетное приближение) её граничным значением $C_{12}^{(1)}(r_{12})$. Тогда, в зависимости от замыкания, применяемого для вычисления, $M_{ij}^{(1)}$, получается то или иное нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения, зависящей только от одной переменной – расстояния от частицы до поверхности. Данное уравнение также решается численно, однако уже не требует больших вычислительных ресурсов. Обзор решений приведен в работах [77–79].

Отметим, что аналитическое решение для одночастичной функции распределения возможно лишь для частных случаев, например, для одномерной и двумерной задачи [80]. Для трехмерной системы твердых сфер, граничащей с твердой поверхностью, аналитическое решение синглетного уравнения в приближении Перкус – Йевица предложено в нашей работе [81]. Основная идея заключается в том, в отброшенные слагаемые в (2) учитываются таким образом, чтобы они компенсировали все нелинейности. В силу аксиальной симметрии одночастичная функция распределения зависит только от координаты z – удаление частицы от твердой поверхности. В результате получается линейное интегральное уравнение

$$\begin{aligned} e^{\omega_1(z_1)} - 1 &= 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1)}(r_{12}) - \\ &- 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1)}(r_{12}), \end{aligned} \quad (3)$$

где учтено, что частицы жидкости взаимодействуют с поверхностью посредством потенциала твердых сфер, соответственно $G_i = \exp(\omega_i)$. Данное уравнение является линейным интегральным уравнением Фредгольма второго рода и может быть решено аналитически, если ядро уравнения и правая часть вычисляются аналитически (ПЙ). Для остальных замыканий нужно предварительно обратиться к численному решению соответствующего интегрального уравнения. Далее использовать стандартные библиотеки прикладных программ для численного решения интегрального уравнения Фредгольма.

Такая процедура гораздо проще, чем решение системы уравнений (1)–(2) для функций многих переменных.

2.2. Основные представления о переходе жидкость – стекло

При быстром охлаждении жидкости ниже температуры кристаллизации T_f она будет проходить через ряд метастабильных состояний, прежде чем сформировать долгоживущую аморфную фазу. Данное явление хорошо известно из многочисленных калориметрических измерений, диэлектрической и спиновой релаксации, ядерному магнитному резонансу и рассеянию нейтронов на разных материалах. Однако полное теоретическое рассмотрение до сих пор отсутствует, несмотря на явный прогресс в этом направлении [12–15]. Общепринятым механизмом аморфизации переохлажденной жидкости является следующий. При температуре $T_c < T_f$ кинетический переход в равновесное состояние предсказывается теорией фазовой связности, однако хаос (эргодичность) разрушается динамическими процессами. Калориметрические измерения переохлажденных жидкостей показывают на быстрое изменение молярного объема или энтальпии как функции температуры; при значении калориметрической температуры стеклования $T_g < T_c$ удельная теплоемкость C_p достигает максимума. Однако T_g не является характерным параметром материала, так как зависит от скорости охлаждения; T_g уменьшается с уменьшением скорости охлаждения. Таким образом, «калориметрический переход в стекло» не является истинным фазовым переходом. Фактически температура T_g фиксирует температуру, при которой время структурной релаксации становится сравнимой с экспериментальным значением (обычно порядка минут или часов). Определение температуры T_g проведено из сопоставления максвелловского времени релаксации $\tau_M = \eta / G_\infty$ (где τ – сдвиговая вязкость и G_∞ – мгновенный модуль сдвига) и экспериментальной величины $\tau_{\text{exp}} = 10^5$ сек. При значении модуля сдвига $G_\infty = 10^9 \text{ Nm}^{-2}$, типичной для большинства материалов, это приводит к определению T_g как температуры, при которой сдвиговая вязкость достигает значения $\tau = 10^{12} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}$ (или 10^{13}) пуаз.

При температурах $T < T_g$ переохлажденная жидкость все время находится в метастабильном состоянии, в то время как калориметрические измерения предсказывают «энтропийный кризис» Каузмана для температуры $T = T_K$, при

которой конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}$ переохлажденной жидкости исчезает (обращается в нуль, становится несущественной). Возможная связь между исчезновением $S_{\text{конф}}$ и перестройкой времени структурной релаксации сильно переохлажденной жидкости задается феноменологическим соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана для сильновязких жидкостей $\eta = \eta_0 \exp(-A / (T - T_0))$. В дальнейшем было предположено, что $T_0 = T_K$. Подробный анализ шкалы времен структурной релаксации в стеклах приведен в работе [82]. Иерархия характерных масштабов длины при переходах из жидкости в стекло рассмотрена в [83–85].

Основной постулат заключается в том, что «энтропийный кризис» Каузмана предшествует переходу переохлажденной жидкости в стекло, соответствующему более низкому некристаллическому минимуму температурной зависимости свободной энергии. Идеальное стекло характеризуется хаотичным равновесным положением частиц в пространстве $\{X_i\}$ ($1 \leq i \leq N$). Такой «хаотический фазовый переход первого рода» в стекло имеет формальную аналогию с теориями «среднего поля» для моделей спинового стекла [10–11, 86–88]. Эта концепция была успешно применена в модели реплик («хаотический фазовый переход первого рода»). Реплики или копии (клоны) многочастичной системы вводятся для определения параметра (конфигурационное перекрытие), позволяющего четко отличать переохлажденную жидкость от стекла. Такие два состояния не отличаются по типу пространственной симметрии; их неупорядоченные микроскопические структуры очень похожи, в отличие от трансляционной симметрии кристаллов. Различные модификации RFOT рассмотрены в работах [9, 22–25].

В общем случае в теории RFOT рассматривают m штук реплик. Каждый атом данной реплики взаимодействует со всеми атомами остальных $m - 1$ реплик. В самом простейшем варианте [89] рассматривают ($m = 2$) две слабо связанных реплики и вычисляют статистические корреляции между ними на основе численного решения интегрального уравнения в приближении ГПЦ и его термодинамически согласованной модификации – интегральное уравнение Роджерса – Янга (РЯ) в широкой области термодинамических состояний. Показано, что существует три ветви решений для парной функции распределения в пределе стремления к нулю связи реплик в обоих уравнениях. Основным недостатком работы является то, что уравнение ГПЦ термодина-

мически несогласованно и является грубым при высоких плотностях [74]. Равновесная термодинамика стекла вычисляется с помощью функции свободной энергии Морита и Хироике, который допускает аналитические вычисления для произвольных значений числа реплик m , с последующим предельным переходом $m \rightarrow 1$ [12–15]. Этот элегантный подход был впервые применен к модели «мягких сфер» и их смесям и затем обобщен на модель твердых сфер.

Результаты вычисления свободной энергии и конфигурационного перекрытия позволяют предсказать хаотический переход первого рода между переохлажденной жидкостью и стеклом. Современное состояние исследований в данной области отражено в монографии [90].

3. Метод реплик как способ описания перехода из жидкости в стекло

3.1. Модель двух реплик

Пусть имеется N частиц каждой реплики (обозначенных индексами a, b), взаимодействующих отталкивательным потенциалом «мягких сфер»

$$v(r) = \varepsilon(\sigma/r)^n, \quad (4)$$

где ε и σ характерные энергия и размер частицы, $\rho^* = N\sigma^3/V$ – безразмерная плотность (σ – характерный размер частицы, V – объем) и $T^* = k_B T / \varepsilon$. Соответственно, расстояния удобно измерять в безразмерных единицах $x = r/\sigma$. Применимость потенциала (4) к реальным системам основана на двух предположениях. Первое предположение заключается в том, что зависимость термодинамических свойств от температуры и плотности будет определяться только одним параметром $\Gamma = \rho^*/T^{*3/n}$, а ρ^* и T^* независимо. Поэтому избыточная свободная энергия Гельмгольца, приходящаяся на одну частицу, есть

$$\frac{F^{ex}(\rho, T)}{Nk_B T} = f_{ex}(\Gamma). \quad (5)$$

В то же время, парная функция распределения будет инвариантна относительно произвольного масштабного параметра λ

$$g(x, \rho^*, T^*) = g(\lambda x, \rho^*/\lambda^3, T^*/\lambda^{12}). \quad (6)$$

Второе предположение подкрепляется данными численного эксперимента [91], где было показано, что для $n = 12$ кристаллизация в градиентированную кубическую решетку происходит, если $\Gamma = \rho^*/T^{*1/4} = \Gamma_f = 1.15$ [7, 88–89].

Учтем, что атомы одинаковых реплик взаимодействуют посредством парного потенциала $v_{aa}(r) \equiv v_{bb}(r) = v(r)$, в то время как парный потенциал $v_{ab}(r)$ атомов разных реплик имеет характер притяжения

$$v_{\alpha\beta}(x) = -\varepsilon_{\alpha\beta} w(x) = -\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\frac{c^2}{x^2 + c^2} \right]^6 \quad (7)$$

константа c выбирается так, чтобы размер области взаимодействия действия был меньше, чем среднее расстояние между соседними атомами $d^* = d/\sigma \simeq \rho^{*-1/3}$, т. е. $A/d^* \ll 1$. Таким образом, благодаря сильному отталкиванию между атомами реплики, ее атомы будут взаимодействовать с большим числом атомов другой реплики. Для ненулевого значения $\varepsilon_{\alpha\beta}$ взаимодействие (2) продуцирует уменьшение среднего расстояния между атомами другой реплики при более низких температурах. Точное значение функции $w(r)$ несущественно, так как нас будет интересовать предел $\varepsilon_{\alpha\beta} \rightarrow 0$. Полная потенциальная энергия двух реплик равна

$$V_{N,N}(\{x_i^1\}, \{x_j^2\}) = \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^1 - x_j^1|) + \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^2 - x_j^2|) + \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^1 - x_j^2|), \quad (8)$$

где $\{x_i^1\}, \{x_j^2\}$ – набор координат частиц каждой из реплик. Равновесная структура системы двух реплик определяется двумя парными функциями распределения, соответственно $g_{11}(x) \equiv g_{22}(x)$ и $g_{12}(x) \equiv g_{21}(x)$. Слагаемые, соответствующие перекрестному взаимодействию в формуле (8) нарушают масштабную инвариантность, присущую взаимодействию мягких сфер (4), т. е. равновесные свойства системы двух реплик зависят от двух термодинамических величин как функции параметра Γ . Масштабная инвариантность восстанавливается для полностью некоррелированных реплик ($\varepsilon_{12} = 0$) когда кросс-корреляция исчезает, так что $g_{12}(x) = 1$ для всех значений x . Пространственная корреляция между двумя репликами равна

$$q_{1,2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w(|x_i^1 - x_i^2|). \quad (9)$$

Отметим, что $g_{12}(x)$ позволяет вычислить степень параметр порядка Q для конфигураций $\{x_i^1\}, \{x_j^2\}$ двух реплик по формуле

$$Q = \langle q_{1,2} \rangle = 4\pi\rho^* \int_0^\infty g_{12}(x) w(x) x^2 dx \quad (10)$$

Если между двумя репликами корреляция полностью отсутствует ($g_{12}(x) = 1$), то непосредственное вычисление по формуле (10) «хаотичной пространственной корреляции» параметра порядка, дает величину $Q_r = (7\pi^2 / 128)(c / d^*)^3 \ll 1$. В переохлажденной жидкости Q будет стремиться к Q_r , но можно ожидать будет больше, чем в идеальном стекле, поскольку координаты $\{\vec{x}_i^1\}, \{\vec{x}_j^2\}$ атомов двух реплик будут фиксированы в произвольных равновесных точках $\{X_i\}$. Предполагается, что в термодинамическом пределе при «хаотическом фазовом переходе первого рода» происходит дискретное изменение параметра порядка Q .

3.2. Интегральные уравнения

Парные функции распределения $g_{11}(x)$ и $g_{12}(x)$ симметричной бинарной смеси двух реплик могут быть вычислены решением уравнения Орнштейна–Цернике (ОЗ), связывающего парную корреляционную функцию $h_{ij}(x) = g_{ij}(x) - 1$ с прямой корреляционной функцией $c_{ij}(x)$ ($1 \leq i, j \leq 2$):

$$h_{11}(x) = c_{11}(x) + \rho^* [c_{11} \otimes h_{11}(x) + c_{12} \otimes h_{12}(x)] \quad (11)$$

$$h_{12}(x) = c_{12}(x) + \rho^* [c_{11} \otimes h_{12}(x) + c_{12} \otimes h_{11}(x)], \quad (12)$$

где символ \otimes обозначает операцию свертки, ρ^* – плотность каждой из двух эквивалентных реплик. Уравнение ОЗ должно быть дополнено уравнением связи (замыканием) между $h_{12}(x)$ и $c_{12}(x)$. Заметим, что положительно определенную парную функцию распределения всегда можно представить $g_{ij}(x) = \exp[-\beta v_{ij}(x) + \omega_{ij}(x)]$. Здесь мы выделили непосредственное (вакуумное) взаимодействие $v_{ij}(x)$ и опосредованное (коллективное) взаимодействие через окружающую среду $\omega_{ij}(x)$. В физике жидкостей наиболее часто используются замыкания Перкус–Йефика (ПЙ), гиперцепное (ГПЦ), Мартынова – Саркисова (МС) и Роджерса–Янга (РЯ). Последние удобно записать для функции $\gamma_{ij}(x) = h_{ij}(x) - c_{ij}(x)$, которые для трех первых замыканий имеют вид

$$\gamma_{ij}(x) = \exp(\omega_{ij}(x)) - 1,$$

$$\gamma_{ij}(x) = \omega_{ij}(x), \quad (13)$$

$$\gamma_{ij}(x) = \omega_{ij}(x) + \omega_{ij}^2 / 2$$

Отметим, что для отталкивающих потенциалов, и в особенности для потенциала твердых сфер приближение ПЙ лучше, чем ГПЦ. Однако при низких температурах и умеренной плотности для более реалистичных парных потенциа-

лов, имеющих притягивающую часть, уравнение ГПЦ дает лучшие результаты, чем уравнение ПЙ. Однако оба замыкания являются термодинамически несогласованными: характеристики, вычисленные по уравнению состояния и сжимаемости, дают ошибку 10 % и более [74]. Наиболее термодинамически согласованным является замыкание Мартынова – Саркисова: его ошибка не превышает 2 % [72–73].

В теории RFOT обычно применяется либо замыкание ГПЦ, либо замыкание РЯ

$$g_{ij}(x) = \exp(-\beta v_{ij}(x)) \times \left[1 + \frac{\exp(f_{ij}(x)\omega_{ij}(x)) - 1}{f_{ij}(x)} \right], \quad (14)$$

где функция $f_{ij}(x) = 1 - \exp(-\alpha_{ij}x)$, зависящая от подгоночных параметров $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ и α_{12} , делает замыкание РЯ термодинамически согласованным. В пределе $\alpha_{ij} \rightarrow \infty$ ($f_{ij}(x) = 1$) получаем прежнее определение функции g_{ij} .

Решения двух интегральных уравнений (11)–(12) впервые были получены [89] для значения $\epsilon_{12} = 0$ с помощью постепенного увеличения Γ , начиная из состояния стабильной жидкости ($\Gamma < \Gamma_f$) до значения $\Gamma \approx 2$, соответствующего переохлажденной жидкости. Сравнение значений $g(x)$, полученных при замыканиях ГПЦ и РЯ показывает, что решение для РЯ систематически более структурировано, чем для ГПЦ. Система с двумя репликами ($\epsilon_{12} > 0$) используется в попытке обнаружить в уравнении состояния ветвь, соответствующую идеальному стеклу. Для каждого $\Gamma > \Gamma_f$ решения двух интегральных уравнений ищутся для конечных значений ϵ_{12} . Корректность полученных значений $h_{12}(x)$ и Q контролируется правильным предельным переходом при ϵ_{12} стремящемся к нулю. Установлено [89], что существует две ветви состояния стекла – стекло G_1 и стекло G_2 . Первая ветвь соответствует равновесному переходу из стекла в кристаллическое состояние. Вторая ветвь соответствует неравновесному переходу в метастабильное состояние переохлажденной жидкости. Перечислим основные соображения при получении таких результатов [89]. Если корреляция системы двух реплик при таком предельном переходе $h_{12}(x) = 0$ и $Q = Q_r$, то переохлажденное состояние жидкости восстанавливается. И, наоборот, при сильной корреляции между конфигурациями (т.е. если $h_{12}(x) \gg 0$ и $Q \gg Q_r$), система находится в состоянии идеального стекла. Авторы работы [89] применили три различных алгоритма (a, b, c) для обнаружения ожидаемого хаотического перехода (RFOT) между переохлажденной жидкостью и идеаль-

ным стеклом. В алгоритме а) авторы задают начальное значение и постепенно увеличивают Γ . Центральный пик появляется в $h_{12}(x)$ около $x = 0$, амплитуда которого постепенно растёт вместе с ростом Γ , так как растёт связывание пар атомов в противоположных репликах. Алгоритмы б) и с) основаны на плавном переходе из «молекулярного» состояния жидкости в идеальное стекло путём постепенного снижения ϵ_{12}^0 с первоначально больших значений (порядка 1), соответствующего сильному связыванию пар атомов противоположных реплик. Наиболее наглядно разница между парной функцией распределения переохлажденной жидкости и идеального стекла видна на рис. 1.

Заметим, что идеология RFOT до сих пор применялась для описания пространственно-однородных систем (в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей). Мы предлагаем применить RFOT для описания структуры жидкости, граничащей с твердой поверхностью на основе уравнения (3). Предварительно ядро и правая часть уравнения (3) вычисляется с помощью RFOT, а затем стандартными способами решается линейное интегральное уравнение. В результате появляется возможность описывать поверхностную аморфизацию переохлажденных жидкостей методами статистической физики.

3.3. Парная структура и термодинамика

Термодинамические свойства переохлажденной жидкости на основе приближений ГПЦ и РЯ для жидкости твердых сфер без реплик ($\epsilon_{12} = 0$) для параметра $\Gamma > \Gamma_f$: избыточная внутренняя энергия на одну частицу $u_{ex} = U_{ex} / Nk_B T$; уравнение состояния $\Pi_{ex}(\Gamma) = P / \rho k_B T - 1 = 4u_{ex}(\Gamma)$; сжимаемость $\chi(\Gamma) = \chi_T / \chi_T^{id} = (\partial \beta P / \partial \rho)_T^{-1}$ могут быть вычислены из парной функции распределения $g(x)$ стандартными методами [49].

На основе ГПЦ приближения избыточный химический потенциал $\beta \mu_{ex}$ также выражается через функции $h(x)$ и $c(x)$ в соответствии с (11–12). Избыточная свободная энергия на одну частицу затем находится из стандартного термодинамического соотношения $f_{ex}(\Gamma) = \beta \mu_{ex} - \Pi_{ex}$, в то время как избыточная энтропия на одну частицу дается формулой

$$s_{ex}(\Gamma) = S_{ex} / Nk_B = u_{ex}(\Gamma) - f_{ex}(\Gamma) = \frac{\Gamma}{4} f'_{ex}(\Gamma) - f_{ex}(\Gamma).$$

В то же время приближение РЯ не дает представления μ_{ex} (и соответственно f_{ex}) через $h(x)$ и $c(x)$; f_{ex} однако вычисляется интегрированием внутренней энергии по параметру Γ

$$f_{ex}(\Gamma) = f_{ex}(\Gamma_0) + 4 \int_{\Gamma_0}^{\Gamma} u_{ex}(\Gamma') \frac{d\Gamma'}{\Gamma'}.$$

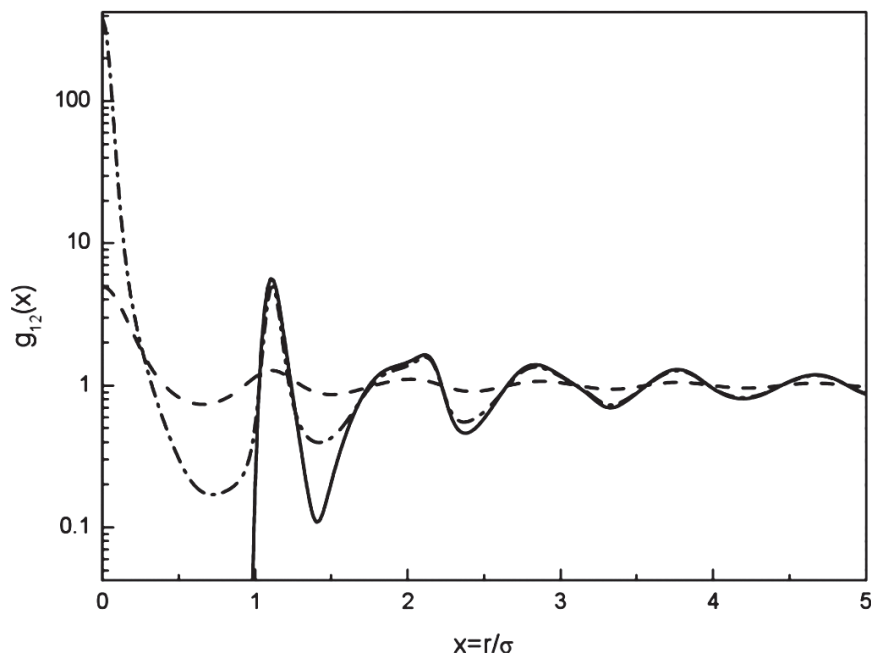


Рис. 1. Результаты расчета парной функции распределения $g_{12}(x)$ для замыкания РЯ. $\Gamma = 1.8$. Пунктир – ветвь G_1 ; пунктир с точками – ветвь G_2 ; для сравнения приведена сплошная линия $g(x)$ – парная функция распределения переохлажденной жидкости; все парные функции распределения изображены в логарифмическом масштабе

Начальная точка Γ_0 может быть взята достаточно маленькой ($\Gamma_0 \simeq 0.5$), что позволяет с хорошей точностью вычислить $\mu_{ex}(\Gamma_0)$ на основе ГПЦ приближения и соответственно провести интегрирование.

Для области глубокого переохлаждения ($\Gamma > \Gamma_f$) атомные конфигурации $\{x_i\}$ остаются в локальном минимуме свободной энергии продолжительное время, совершая колебания вблизи равновесных положений $\{X_i\}$. Это позволяет разделить «конфигурационные» и энтропийные вклады в свободную энергию и энтропию

$$f = f_{id} + f_{ex} = f_c + f_v,$$

$$s = s_{id} + s_{ex} = s_c + s_v,$$

где s_c определяет экспоненциально большое число метастабильных состояний в переохлажденной жидкости $N_m \approx \exp(Ns_c)$.

Подробное рассмотрение методов вычисления различных статистических и термодинамических величин методами численного моделирования приведено в работах [92–98].

4. Обсуждение

Отметим этапы развития теории классических молекулярных сред.

Статистическая теория термодинамически равновесных классических молекулярных систем базируется на каноническом распределении Гиббса. Для неидеальных газов малой плотности статистический интеграл вычисляется в виде разложения по степеням плотности. Для плотных и жидкостей такое разложение практически не применимо при вычислении старших членов разложения.

Указанная проблема, в какой-то мере, устраняется в методе интегральных уравнений для частичных функций распределения. На данный момент получены интегральные уравнения, описывающие структурные и термодинамические характеристики жидкостей с достаточной (для практически важных случаев) степенью точности. Однако некоторые фундаментальные проблемы не решены до сих пор. В частности, остается невыясненным вопрос о механизме перехода из термодинамически равновесного состояния в метастабильное.

Новый этап в развитии статистической теории классических молекулярных сред связан с разработкой теории хаотического фазового перехода, основанной, по существу, с обобщением распределения Гиббса на метастабильные состояния. Отметим, однако, что теория хаотическо-

го фазового перехода устанавливает только связь между структурой переохлажденной жидкости и «идеальным» стеклом, ничего не говоря о переходном кинетическом процессе. Тем не менее, в англоязычной литературе публикуется огромное количество работ, посвященных вычислению структурных и термодинамически характеристик практически важных молекулярных систем. Надеемся, что данный обзор компенсирует отсутствие публикаций в русскоязычной литературе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д. С. Сандитову и Ш. Б. Цыдыпову за обсуждение и полезные комментарии к статье. Непомнящих А. И. авторы признательны за дискуссии, способствовавшие постановке тематики исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sanditov D. S., Ojovan M. I. Relaxation aspects of the liquid–glass transition. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2019;189(2): 113–133. DOI: <https://doi.org/10.3367/ufnr.2018.04.038319>
2. Tsydyпов Sh. B., Parfenov A. N., Sanditov D. S., Agrafov Yu. V., Nesterov A. S. Application of the molecular dynamics method and the excited state model to the investigation of the glass transition in argon. Available at: http://www.isc.nw.ru/Rus/GPCJ/Content/2006/tsydyпов_32_1.pdf (In Russ.). *Glass Physics and Chemistry.* 2006;32(1): 83–88. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659606010111>
3. Berthier L., Witten T. A. Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. *Physical Review E.* 2009;80(2): 021502. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.021502>
4. Sarkisov G. N. Molecular distribution functions of stable, metastable and amorphous classical models. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2002;172(6): 647–669. DOI: <https://doi.org/10.3367/ufnr.0172.200206b.0647>
5. Hoover W. G., Ross M., Johnson K. W., Henderson D., Barker J. A., Brown, B. C. Soft-sphere equation of state. *The Journal of Chemical Physics,* 1970;52(10): 4931–4941. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672728>
6. Cape J. N., Woodcock L. V. Glass transition in a soft-sphere model. *The Journal of Chemical Physics,* 1980;72(2): 976–985. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.439217>
7. Franz S., Mezard M., Parisi G., Peliti L. The response of glassy systems to random perturbations: A bridge between equilibrium and off-equilibrium.

- Journal of Statistical Physics*. 1999;97(3–4): 459–488. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004602906332>
8. Marc Mézard and Giorgio Parisi. Thermodynamics of glasses: a first principles computation. *J. of Phys.: Condens. Matter*. 1999;11: A157–A165.
9. Berthier L., Jacquin H., Zamponi F. Microscopic theory of the jamming transition of harmonic spheres. *Physical Review E*, 2011;84(5): 051103. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.051103>
10. Berthier L., Biroli, G., Charbonneau P., Corwin E. I., Franz S., Zamponi F. Gardner physics in amorphous solids and beyond. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;151(1): 010901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5097175>
11. Berthier L., Ozawa M., Scalliet C. Configurational entropy of glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;150(16): 160902. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5091961>
12. Bomont J. M., Pastore G. An alternative scheme to find glass state solutions using integral equation theory for the pair structure. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2770–2775. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1038325>
13. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. Hypernetted-chain investigation of the random first-order transition of a Lennard-Jones liquid to an ideal glass. *Physical Review E*. 2015;92(4): 042316. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.042316>
14. Bomont J. M., Pastore G., Hansen J. P. Coexistence of low and high overlap phases in a supercooled liquid: An integral equation investigation. *The Journal of Chemical Physics*. 2017;146(11): 114504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4978499>
15. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. Revisiting the replica theory of the liquid to ideal glass transition. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;150(15): 154504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5088811>
16. Cammarota C., Seoane B. First-principles computation of random-pinning glass transition, glass cooperative length scales, and numerical comparisons. *Physical Review B*. 2016;94(18): 180201. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.180201>
17. Charbonneau P., Ikeda A., Parisi G., Zamponi F. Glass transition and random close packing above three dimensions. *Physical Review Letters*. 2011;107(18): 185702. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.185702>
18. Ikeda A., Miyazaki K. Mode-coupling theory as a mean-field description of the glass transition. *Physical Review Letters*. 2010;104(25): 255704. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.255704>
19. McCowan D. Numerical study of long-time dynamics and ergodic-nonergodic transitions in dense simple fluids. *Physical Review E*. 2015;92(2): 022107. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.022107>
20. Ohtsu H., Bennett T. D., Kojima T., Keen D. A., Niwa Y., Kawano M. Amorphous–amorphous transition in a porous coordination polymer. *Chemical Communications*. 2017;53(52): 7060–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC03333H>
21. Schmid B., Schilling R. Glass transition of hard spheres in high dimensions. *Physical Review E*. 2010;81(4): 041502. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.041502>
22. Parisi G., Slanina, F. Toy model for the mean-field theory of hard-sphere liquids. *Physical Review E*. 2000;62(5): 6554. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.6554>
23. Parisi G., Zamponi F. The ideal glass transition of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;123(14): 144501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2041507>
24. Parisi G., Zamponi F. Amorphous packings of hard spheres for large space dimension. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2006;03: P03017. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2006/03/P03017>
25. Parisi G., Procaccia I., Shor C., Zylberg J. Effective forces in thermal amorphous solids with generic interactions. *Physical Review E*. 2019;99(1): 011001. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.011001>
26. Stevenson J. D., Wolynes P. G. Thermodynamic – kinetic correlations in supercooled liquids: A critical survey of experimental data and predictions of the random first-order transition theory of glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(31): 15093–15097. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp052279h>
27. Xia X., Wolynes P. G. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2000;97(7): 2990–2994. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.97.7.2990>
28. Kobryn A. E., Gusarov S., Kovalenko A. A closure relation to molecular theory of solvation for macromolecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016;28(40): 404003. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/40/404003>
29. Coluzzi B., Parisi G., Verrocchio P. Thermodynamical liquid-glass transition in a Lennard-Jones binary mixture. *Physical Review Letters*. 2000;84(2): 306. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.306>
30. Sciortino F., Tartaglia P. Extension of the fluctuation-dissipation theorem to the physical aging of a model glass-forming liquid. *Physical Review Letters*. 2001;86(1): 107. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.107>
31. Sciortino, F. One liquid, two glasses. *Nature Materials*. 2002;1(3): 145–146. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat752>
32. Farr R. S., Groot R. D. Close packing density of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2009;131(24): 244104. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3276799>

33. Barrat J. L., Biben T., Bocquet, L. From Paris to Lyon, and from simple to complex liquids: a view on Jean-Pierre Hansen's contribution. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2378–2382. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1031843>
34. Gaspard J. P. *Structure of Melt and Liquid Alloys*. In *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier; 2015. 580 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00009-5>
35. Heyes D. M., Sigurgeirsson H. The Newtonian viscosity of concentrated stabilized dispersions: Comparisons with the hard sphere fluid. *Journal of Rheology*. 2004;48(1): 223–248. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.1634986>
36. Ninarello A., Berthier L., Coslovich D. Structure and dynamics of coupled viscous liquids. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2707–2715. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1039089>
37. Russel W. B., Wagner N. J., Mewis J. Divergence in the low shear viscosity for Brownian hard-sphere dispersions: At random close packing or the glass transition? *Journal of Rheology*. 2013;57(6): 1555–1567. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.4820515>
38. Schaefer T. Fluid dynamics and viscosity in strongly correlated fluids. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*. 2014;64: 125–148. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-nucl-102313-025439>
39. Matsuoka H. A macroscopic model that connects the molar excess entropy of a supercooled liquid near its glass transition temperature to its viscosity. *The Journal of Chemical Physics*. 2012;137(20): 204506. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4767348>
40. de Melo Marques F. A., Angelini R., Zaccarelli E., Farago B., Ruta B., Ruocco, G., Ruzicka B. Structural and microscopic relaxations in a colloidal glass. *Soft Matter*. 2015;11(3): 466–471. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4SM02010C>
41. Deuschländer S., Dillmann P., Maret G., Keim P. Kibble–Zurek mechanism in colloidal monolayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015;112(22): 6925–6930. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1500763112>
42. Chang J., Lenhoff A. M., Sandler S. I. Determination of fluid–solid transitions in model protein solutions using the histogram reweighting method and expanded ensemble simulations. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;120(6): 3003–3014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1638377>
43. Gurikov P., Smirnova I. Amorphization of drugs by adsorptive precipitation from supercritical solutions: A review. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018;132: 105–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.005>
44. Baghel S., Cathcart H., O'Reilly N. J. Polymeric amorphous solid dispersions: a review of amorphization, crystallization, stabilization, solid-state characterization, and aqueous solubilization of biopharmaceutical classification system class II drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2016;105(9): 2527–2544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2015.10.008>
45. Kalyuzhnyi Y. V., Hlushak S. P. Phase coexistence in polydisperse multi-Yukawa hard-sphere fluid: High temperature approximation. *The Journal of chemical physics*. 2006;125(3): 034501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2212419>
46. Mondal C., Sengupta S. Polymorphism, thermodynamic anomalies, and network formation in an atomistic model with two internal states. *Physical Review E*. 2011;84(5): 051503. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.051503>
47. Bonn D., Denn M. M., Berthier L., Divoux T., Manneville S. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics*. 2017;89(3): 035005. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.035005>
48. Tanaka H. Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. I. Relation between glass transition and crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351(43–45): 3371–3384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.008>
49. Balesku R. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika* [Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics]. Moscow: Mir Publ.; 1978. vol. 1. 404 c. (In Russ.)
50. Chari S., Inguva R., Murthy K. P. N. A new truncation scheme for BBGKY hierarchy: conservation of energy and time reversibility. *arXiv preprint arXiv:1608.02338*. DOI: <https://arxiv.org/abs/1608.02338>
51. Gallagher I., Saint-Raymond L., Texier B. From Newton to Boltzmann: hard spheres and short-range potentials. *European Mathematical Society*. arXiv:1208.5753. DOI: <https://arxiv.org/abs/1208.5753>
52. Rudzinski J. F., Noid W. G. A generalized-Yvon-Born-Green method for coarse-grained modeling. *The European Physical Journal Special Topics*. 224(12), 2193–2216. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02408-9>
53. Franz B., Taylor-King J. P., Yates C., Erban R. Hard-sphere interactions in velocity-jump models. *Physical Review E*. 2016;94(1): 012129. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.012129>
54. Gerasimenko V., Gapyak I. Low-Density asymptotic behavior of observables of hard sphere fluids. *Advances in Mathematical Physics*. 2018: 6252919. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/6252919>
55. Lue L. Collision statistics, thermodynamics, and transport coefficients of hard hyperspheres in three, four, and five dimensions. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;122(4): 044513. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1834498>
56. Cigala G., Costa D., Bomont J. M., Caccamo C. Aggregate formation in a model fluid with microscopic piecewise-continuous competing interactions. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2583–

2592. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1078006>
57. Jadrlich R., Schweizer K. S. Equilibrium theory of the hard sphere fluid and glasses in the metastable regime up to jamming. I. Thermodynamics. *The Journal of Chemical Physics*. 2013;139(5): 054501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4816275>
58. Mondal A., Premkumar L., Das S. P. Dependence of the configurational entropy on amorphous structures of a hard-sphere fluid. *Physical Review E*. 2017;96(1): 012124. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.012124>
59. Sasai M. Energy landscape picture of super-cooled liquids: Application of a generalized random energy model. *The Journal of Chemical Physics*. 2003;118(23): 10651–10662. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1574781>
60. Sastry S. Liquid limits: Glass transition and liquid-gas spinodal boundaries of metastable liquids. *Physical Review Letters*. 2000;85(3): 590. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.590>
61. Uche O. U., Stillinger F. H., Torquato S. On the realizability of pair correlation functions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2006;360(1): 21–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2005.03.058>
62. Bi D., Henkes S., Daniels K. E., Chakraborty B. The statistical physics of athermal materials. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2015;6(1): 63–83. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014336>
63. Bishop M., Masters A., Vlasov A. Y. Higher virial coefficients of four and five dimensional hard hyperspheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;121(14): 6884–6886. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1777574>
64. Sliusarenko O. Y., Chechkin A. V., Sliusarenko Y. V. The Bogolyubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon hierarchy and Fokker–Planck equation for many-body dissipative randomly driven systems. *Journal of Mathematical Physics*. 2015;56(4): 043302. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4918612>
65. Tang Y. A new grand canonical ensemble method to calculate first-order phase transitions. *The Journal of chemical physics*. 2011;134(22): 224508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3599048>
66. Tsednee T., Luchko T. Closure for the Ornstein–Zernike equation with pressure and free energy consistency. *Physical Review E*. 2019;99(3): 032130. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032130>
67. Maimbourg T., Kurchan J., Zamponi, F. Solution of the dynamics of liquids in the large-dimensional limit. *Physical review letters*. 2016;116(1): 015902. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.015902>
68. Mari, R., & Kurchan, J. Dynamical transition of glasses: From exact to approximate. *The Journal of Chemical Physics*. 2011;135(12): 124504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3626802>
69. Frisch H. L., Percus J. K. High dimensionality as an organizing device for classical fluids. *Physical Review E*. 1999;60(3): 2942. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2942>
70. Finken R., Schmidt M., Löwen H. Freezing transition of hard hyperspheres. *Physical Review E*. 2001;65(1): 016108. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.016108>
71. Torquato S., Uche O. U., Stillinger F. H. Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions. *Physical Review E*. 2006;74(6): 061308. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.061308>
72. Martinov G. A. *Fundamental theory of liquids; method of distribution functions*. Bristol: Adam Hilger; 1992, 470 p.
73. Vompe A. G., Martynov G. A. The self-consistent statistical theory of condensation. *The Journal of Chemical Physics*. 1997;106(14): 6095–6101. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.473272>
74. Krokston K. *Fizika zhidkogo sostoyaniya. Statisticheskoe vvedenie* [Physics of the liquid state. Statistical introduction]. Moscow: Mir Publ.; 1978. 400 p. (In Russ.)
75. Rogers F. J., Young D. A. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Physical Review A*. 1984;30(2): 999. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.999>
76. Wertheim M. S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres *Phys. Rev. Letters*. 1963;10(8): 321–323. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.10.321>
77. Tikhonov D. A., Kiselyov O. E., Martynov G. A., Sarkisov G. N. Singlet integral equation in the statistical theory of surface phenomena in liquids. *J. of Mol. Liquids*. 1999;82(1–2): 3–17. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(99\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00037-9)
78. Agrafonov Yu., Petrushin I. Two-particle distribution function of a non-ideal molecular system near a hard surface. *Physics Procedia*. 2015;71: 364–368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.353>
79. Agrafonov Yu., Petrushin I. Close order in the molecular system near hard surface. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016;747: 012024. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/747/1/012024>
80. He Y., Rice S. A., Xu X. Analytic solution of the Ornstein–Zernike relation for inhomogeneous liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2016;145(23): 234508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4972020>
81. Agrafonov Yu. V., Petrushin I. S. Raschet strukturnykh kharakteristik amorfnykh tel metodom molekulyarnykh funktsii raspredeleniya [Calculation of the structural characteristics of amorphous bodies by the method of molecular distribution functions]. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*. 2020;84(7): 951–956. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0367676520070030> (In Russ.)

82. Berthier L., Ediger M. D. How to measure a structural relaxation time that is too long to be measured. *arXiv:2005.06520v1*. DOI: <https://arxiv.org/abs/2005.06520>
83. Karmakar S., Dasgupta C., Sastry S. Length scales in glass-forming liquids and related systems: a review. *Reports on Progress in Physics*. 2015;79(1): 016601. DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016601>
84. De Michele C., Sciortino F., Coniglio A. Scaling in soft spheres: fragility invariance on the repulsive potential softness. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(45): L489. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/45/L01>
85. Niblett S. P., de Souza V. K., Jack R. L., Wales D. J. Effects of random pinning on the potential energy landscape of a supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*. 2018;149(11): 114503. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042140>
86. Wolynes P. G., Lubchenko V. *Structural glasses and supercooled liquids: Theory, experiment, and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2012. 404 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118202470>
87. Jack R. L., Garrahan J. P. Phase transition for quenched coupled replicas in a plaquette spin model of glasses. *Physical Review Letters*. 2016;116(5): 055702. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.055702>
88. Habasaki J., Ueda A. Molecular dynamics study of one-component soft-core system: Thermodynamic properties in the supercooled liquid and glassy states. *The Journal of Chemical Physics*. 2013;138(14): 144503. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4799880>
89. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. An investigation of the liquid to glass transition using integral equations for the pair structure of coupled replica. *J. Chem. Phys.* 2014;141(17): 174505. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4900774>
90. Parisi G., Urbani P., Zamponi F. *Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions*. Cambridge: Cambridge University Press; 2020. 324 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781108120494>
91. Robles M., López de Haro M., Santos A., Bravo Yuste S. Is there a glass transition for dense hard-sphere systems? *The Journal of Chemical Physics*. 1998;108(3): 1290–1291. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.475499>
92. Grigera T. S., Martín-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P. Asymptotic aging in structural glasses. *Physical Review B*, 2004;70(1): 014202. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014202>
93. Vega C., Abascal J. L., McBride C., Bresme F. The fluid–solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited. *The Journal of Chemical Physics*. 2003;119(2): 964–971. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1576374>
94. Kaneyoshi T. Surface amorphization in a transverse Ising nanowire; effects of a transverse field. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;513: 87–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.03.015>
95. Paganini I. E., Davidchack R. L., Laird B. B., Urrutia I. Properties of the hard-sphere fluid at a planar wall using virial series and molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*. 2018;149(1): 014704. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5025332>
96. Properzi L., Santoro M., Minicucci M., Iesari F., Ciambèzi M., Nataf L., Di Cicco A. Structural evolution mechanisms of amorphous and liquid As₂Se₃ at high pressures. *Physical Review B*. 2016;93(21): 214205. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214205>
97. Sesé L. M. Computational study of the melting-freezing transition in the quantum hard-sphere system for intermediate densities. I. Thermodynamic results. *The Journal of Chemical Physics*. 2007;126(16): 164508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2718523>
98. Shetty R., Escobedo F. A. On the application of virtual Gibbs ensembles to the direct simulation of fluid–fluid and solid–fluid phase coexistence. *The Journal of Chemical Physics*. 2002;116(18): 7957–7966. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1467899>

Информация об авторах

Аграфонов Юрий Васильевич, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры радиофизики и радиоэлектроники, физический факультет, Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9023-1739>.

Петрушин Иван Сергеевич, к. т. н., доцент, доцент кафедры радиофизики и радиоэлектроники, физический факультет, Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: ivan.kiel@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8788-5352>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.