Ю.В. Аграфонов

Современные методы статистической физики классических жидкостей и стёкол

Применение метода интегральных уравнений для описания микроструктуры макроскопических жидкостей и стекол получило бурное развитие в последние 25 лет. Заметный вклад в эти исследования внесла международная коллаборация нобелевского лауреата по физике 2021 года Джоржио Паризи.

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 по времени, равны их средним значениям по ансамблю Гиббса. Среднее значение любой физической величины может быть вычислено либо непосредственно с помощью статистического интеграла, либо с помощью частичных функций, задающих положения 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: феноменологический подход и метод частичных функций распределения равновесной статистической физики. Феноменологический подход основывается на интуитивных соображениях о локальной структуре, однако не дает физического понимания о процессе стеклования расплава.

В методе частичных функций распределения стеклообразное состояние реализуется при соответствующем повышении плотности или понижении температуры метастабильной системы. Однако переход в стеклообразное состояние 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.

Тем не менее, в ряде публикаций была сформулирована теория реплик «хаотического перехода первого порядка» (random first order phase transition - RFOT) на основе модифицированного 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 в стекле 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 (жидкость) в конечное метастабильно состояние (стекло), не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов. /Parisi, G., & Zamponi, F. (2005). The ideal glass transition of hard spheres. The Journal of chemical physics, 123(14), 144501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2041507>/