

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи  
УДК 536.758 : 539.311

**НАРКЕВИЧ ИВАН ИВАНОВИЧ**

**МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
НЕОДНОРОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Специальность: 01.04.14 – теплофизика и молекулярная физика

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
1993**

*Наркевич*

Работа выполнена на кафедре физики Белорусского технологического института.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук  
профессор Романов В.П.

доктор физико-математических наук  
профессор Кузьмин В.Л.

доктор физико-математических наук  
профессор Барковский Л.М.

Ведущая организация – Киевский государственный университет

Защита диссертации состоится "....."..... 1993г. в  
..... ч. .... м. на заседании Специализированного совета  
Д. 063. 57. 32 по защите диссертаций на соискание ученой  
степени доктора физико-математических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034,  
Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГУ

Автореферат разослан "....."..... 1993г.

Ученый секретарь Специализированного совета  
доктор физ.-мат. наук, профессор

В.А. Соловьев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. К настоящему времени в молекулярно-статистическом описании равновесных свойств однородных систем достигнут значительный прогресс в рамках широко используемого метода интегральных уравнений, который базируется на бесконечной цепочке интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций — метод Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона и метод условных распределений. Удалось построить теорию жидкого состояния вещества в различных приближениях, которая по строгости исходных положений не уступает ранее развитым теориям газов и твердых кристаллических тел. Если с той же меркой подойти к вопросу статистического описания свойств неоднородных систем, то оказывается, что здесь существует еще много нерешенных проблем. Результаты являются менее достоверными, поскольку, как правило, имеет место рассогласование при использовании аналогичных аппроксимаций в рамках метода ББК и метода термодинамических функционалов плотности. Не останавливаясь на деталях существующих проблем, всё же следует сразу отметить основной недостаток всех применяемых в настоящее время приближенных теорий гетерогенных систем. Дело в том, что все известные аппроксимации для коррелятивных или прямых корреляционных функций по-прежнему игнорируют полевой характер проблемы замыкания соответствующих цепочек уравнений, поскольку эти аппроксимации фактически базируются на радиальных функциях однородных сосуществующих фаз. Вместе с тем понятно, что неоднородная, в том числе флуктуирующая сплошная среда совсем иначе передает взаимодействие от частицы к частице. Решению этой и других проблем и посвящена данная работа.

В основу диссертационной работы положены исследования автора, выполненные в период с 1976 по 1992 год. В них получили практическое развитие статистические методы описания неоднородных флуктуирующих молекулярных систем в различных агрегатных состояниях (кристалл, жидкость, газ).

Целью настоящей работы явилось развитие статистической теории неоднородных конденсированных сред в направлении естественного объединения двух основных подходов статистической физики — метода коррелятивных функций и метода термодинамических функционалов поля плотности. Это позволило с единой точки зрения опи-

оать термодинамические и структурные свойства однородных и неоднородных систем, а также рассмотреть вопросы учета вкладов от термодинамических флуктуаций при расчете термодинамических потенциалов молекулярных флюидных систем и различного рода точечных дефектов и дислокаций при изучении деформированных кристаллов.

Научная новизна работы состоит в том, что на основе предложенного двухуровневого статистического описания свойств конденсированной среды удалось дать комплексное решение проблемы замыкания цепочки коррелятивных функций и проблемы нормировочных постоянных для этих функций в неоднородной системе с некоторым произвольным полем плотности. В связи с этим, в частности, снят вопрос о неизбежной несогласованности конечных результатов приближенных статистических теорий, которые базируются только на уравнениях оборванной цепочки для коррелятивных функций либо только на уравнениях, обеспечивающих минимизацию каких-либо приближенных функционалов полей плотности.

Научная и практическая значимость. Полученные в диссертационной работе результаты имеют как общенаучное и методическое, так и практическое значения. Развитое статистическое описание неоднородных систем, в том числе с учетом флуктуаций поля плотности системы, а также поля деформации, связанного с дефектами в кристаллах или внешним силовым воздействием, позволяет в рамках двухуровневого подхода решать задачи, относящиеся к теории объемных и поверхностных свойств флюидных сред и реальных деформированных кристаллов. При этом структура конденсированной среды описывается одновременно на двух уровнях: микроскопическом — с помощью коррелятивных функций распределения частиц в микрообъемах и макроскопическом — с помощью сглаженных по микрообъемам полей плотностей, описываемых соответствующими вероятностными функциями.

Результаты работы могут использоваться при определении параметров сосуществующих фаз в многокомпонентных системах, при расчете прямых корреляционных функций плотность — плотность в флюидных системах, а также введенных в работе обобщенных прямых корреляционных функций в деформированных кристаллах, которые учитывают корреляционные эффекты, связанные с взаимным влиянием распределения полей плотности (концентраций) и деформации. Имеется возможность статистического расчета свойств реальных кристаллов с дефектами (энергия точечных дефектов и дислокаций,



взаимодействие их деформационных полей и т.д.).

На защиту выносятся следующие положения:

- формулировка двухуровневого статистического описания структуры и термодинамических свойств неоднородных молекулярных систем;

- методика расчета конфигурационного интеграла неоднородной системы при обрыве цепочки на произвольном ее уравнении;

- вариационный метод решения проблемы нормировочных постоянных для неоднородных многокомпонентных систем;

- определение условных прямых корреляционных функций и их использование при отыскании равновесных полей плотности и деформации;

- методика сокращенного описания в теории флуктуаций поля плотности;

- вывод бесконечной системы интегродифференциальных уравнений для пространственных корреляционных функций флуктуаций плотности;

- метод расчета большой статсуммы с учетом вклада от флуктуаций полей плотности или концентраций;

- применение развиваемой статистической теории к описанию фазовой диаграммы однокомпонентной системы, расчету прямой корреляционной функции в приближении линейной реакции для потенциалов средних сил и описанию о ее помощью флуктуационных вкладов в термодинамический потенциал большого канонического ансамбля (приближение Гаусса);

- приближенные аналитические и численные расчеты свойств гетерогенных систем с плоской и сферической поверхностями раздела фаз;

- статистическое изучение физической адсорбции на инертной твердой подложке.

Достоверность основных положений и результатов диссертации обеспечивается использованием фундаментальных представлений молекулярной и статистической физики, соответствием с известными для простых веществ данными эксперимента, а также согласием с лежащими в литературе теоретическими результатами для однородных систем.

Личный вклад автора. Практически все публикации по теме диссертации принадлежат лично ее автору. Из 23 статей в журналах и сборниках 8 работ выполнено с соавторами. В совместных статьях [3, 15] Л.А. Ротту принадлежит постановка задачи и обсужде-

ние результатов ее решения (в обзорной работе [19] анализируются результаты, полученные для неоднородных систем после выхода в свет монографии Л.А.Ротта "Статистическая теория молекулярных систем"). В работе [7] третий параграф написан Г.С.Бокуно. В работе [8] автор диссертации принимал участие в обсуждении путей решения поставленной задачи и результатов ее решения. В работе [13] Г.С.Бокуну принадлежит участие в обсуждении возможных способов практического использования ранее полученного И.И.Наркевичем статистического выражения для эффективного, в смысле Ландау-Лифшица, гамильтониана неоднородной системы. В работах [11, 17] С.И.Клинецвичу принадлежит составление программы и проведение детальных численных расчетов на ЭВМ с последующей систематизацией и анализом результатов, а в работах [15, 16] он выполнял расчеты по ранее написанной И.И.Наркевичем программе.

Апробация работы. Основной материал диссертации докладывался на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

Семинар по вопросам применения ЭВМ для расчетов микродефектов в кристаллах (Кривой Рог, 1975); Респуббликанская конференция молодых ученых по физике (Гомель, 1976); Всесоюзная конференция по поверхностным явлениям в жидкостях (Ленинград, 1978); II Всесоюзная конференция "Термодинамика необратимых процессов и ее применение" (Черновцы, 1984); Всесоюзное совещание "Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации" (Свердловск, 1985); IV Всесоюзное рабочее совещание "Свойства жидкостей в малых объемах" (Киев, 1986); V Всесоюзная конференция "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом" (Москва, 1987); Сибирский теплофизический семинар "Физика кластеров в газовой фазе" (Новосибирск, 1987); VI Всесоюзное совещание "Свойства жидкостей в малых объемах" (Киев, 1988); II Всесоюзное совещание "Метастабильные фазовые состояния - теплофизические свойства и кинетика релаксации" (Свердловск, 1989); Международная конференция по статистической механике жидкостей (Бехине, Чехословакия, 1990); Всесоюзный семинар "Методы механики сплошных сред в теории фазовых переходов" (Киев, 1990); Международный симпозиум по калориметрии и химической термодинамике (Москва, 1991).

Полученные в диссертационной работе результаты опубликованы в 23 статьях журналов и сборников, кроме того, они отражены в тезисах докладов.

Структура и содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав основного текста, заключения и списка литературы, включающего 178 наименований. Полный объем содержит 242 страницы и включает 32 рисунка.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отмечается актуальность исследования свойств неоднородных молекулярных систем, сформулирована цель, основные защищаемые положения, научная и практическая значимость работы.

В первой обзорной главе отражены два основных направления в теоретическом описании равновесных свойств неоднородных систем. Первое направление базируется на непосредственном использовании бесконечной системы интегродифференциальных уравнений для коррелятивных функций (метод Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона) неоднородных и, прежде всего, гетерогенных систем. Практическое использование строгих уравнений и соотношений этого подхода требует решения его центральной проблемы - проблемы обрыва цепочки на первых уравнениях для младших функций распределения и последующего решения приближенных интегральных уравнений. Это так называемый метод интегральных уравнений, который позволил для однородного случая построить теорию жидкого состояния вещества. Причем эта теория по строгости подхода не уступает хорошо развитым теориям газов и твердых кристаллических тел. Что касается неоднородных систем, то здесь достижения выглядят значительно скромнее. Причина кроется в тех специфических особенностях, которые связаны с существенно полевым характером задачи по описанию свойств неоднородных, например, гетерогенных систем. В переходных межфазных областях локальные свойства среды меняются на расстояниях, сравнимых с молекулярными размерами. В результате сильно неоднородная среда совсем иначе передает взаимодействие между ее частицами. Другими словами, все физические характеристики такой среды в последовательной теории должны быть функционалами от поля унитарной плотности. В кратком обзоре (§ I) показано, что все известные аппроксимации для неоднородных систем фактически игнорируют полевой характер проблемы замыкания коррелятивных функций. ББККИ. Тем самым, с самого начала отбрасываются все возможности последовательного развития таких теорий с целью дальнейшего улучшения их результатов.

Второе направление восходит в идейном смысле к хорошо известному и широко используемому градиентному подходу, лежащему в



основе теории Ван-дер-Ваальса. К настоящему времени он сформировался как метод термодинамических функционалов от произвольных (неравновесных) функций распределения и прямо связан с последовательностью (цепочкой) прямых корреляционных функций. Эти функционалы имеют экстремум для функций распределения в равновесном состоянии системы, причем их экстремальные значения совпадают с соответствующими термодинамическими потенциалами. Именно это свойство лежит в основе целого ряда обобщенных теорий Ван-дер-Ваальса, позволяющих определить профиль плотности путем варьирования функционалов плотности. При этом, как и в методе ББГКМ, необходимо предварительно решить проблему замыкания (или отрыва рядов), но уже для прямых корреляционных функций. Трудности и нерешенные проблемы использования этого направления анализируются во втором параграфе обзорной главы. Следует отметить, что упомянутые здесь два направления статистической физики неоднородных систем являются совершенно независимыми в идейном смысле. Следовательно, на уровне строгих уравнений они представляют два альтернативные методы описания свойств среды. Однако между ними существует связь, поскольку для равновесных систем функции распределения и прямые корреляционные функции удовлетворяют уравнениям типа Орнштейна-Зернике.

Наличие двух альтернативных направлений приводит после обрыва и замыкания строгих уравнений к рассогласованию конечных результатов, полученных в рамках того или другого подхода. Это представляет собой дополнительную и пока нерешенную проблему практического использования возможностей, которыми обладает каждое из этих направлений. Комплексному решению этой и других проблем как раз и посвящена данная диссертация, в которой предложена и реализована идея двухуровневого описания свойств неоднородных систем (глава 2). При этом в третьем параграфе первой главы рассмотрены некоторые предварительные результаты для однородных систем, которые служат теоретическим обоснованием основных положений развиваемой теории неоднородных молекулярных систем.

Во второй главе предлагается комплексный метод решения проблемы замыкания и нормировки коррелятивных функций в теории неоднородных сред. В его основу положено двухуровневое описание структурных и термодинамических свойств конденсированных систем, которое позволяет замкнуть цепочку уравнений для младших коррелятивных функций и, одновременно, определить нормировочные постоянные для соответствующих функций распределения в многокомпо-



нентной системе. Тем самым удастся согласовать два основные направления теории, которые базируются на цепочке интегродифференциальных уравнений и экстремальных свойствах термодинамических функционалов плотности.

Идея состоит в том, чтобы все искомые коррелятивные функции, вид которых существенно зависит от поля унарной плотности неоднородной системы, представить в виде произведения двух неизвестных функций. Причем область определения одной из этих функций является некоторая микроскопическая часть всего объема  $V$ , которая сравнима с молекулярными размерами частиц системы. Эти функции распределения описывают микроеднородности ореды на масштабах, меньших молекулярных размеров. После использования физически оправданных допущений оказывается возможным использование нормированных на единицу коррелятивных функций метода условных распределений. Вторая неизвестная функция, являющаяся нормировочным множителем для микроскопических функций, не может быть найдена из системы интегродифференциальных уравнений, поскольку является постоянной интегрирования. Набор этих нормировочных множителей для всей совокупности микрообъемов (ячеек в методе условных распределений) может рассматриваться как микроскопическая функция пространственных переменных, которые определяют положение и ориентацию этих микрообъемов. Следовательно, такие микроскопические функции будут определять усредненное по микрообластям распределение частиц в объеме  $V$  на масштабах больших, чем молекулярные размеры. В определенном смысле это функции дискретных переменных, и их практическое использование имеет много общего с методикой численного решения задач математической физики в рамках метода конечных элементов. При этом необходимо найти способ формулировки полной системы уравнений, которая позволила бы рассчитывать все эти функции (конечно-численными методами на ЭВМ). Показано, что обрыв цепочки интегродифференциальных уравнений для неоднородных систем осуществляется с помощью потенциалов оредних сил (как и в случае однородных систем). Аппроксимация соответствующего многочастичного потенциала затрагивает только небольшую часть области определения функций распределения частиц в объеме  $V$  (в пределах микроскопической ячейки). Вносимая ею неточность будет конечно косвенно сказываться на нормировочных постоянных этих функции. Естественно, что аппроксимация будет наилучшей, если соответствующий термодинамический функционал системы будет удо-

влетворять условию экстремальности. Именно эта возможность используется в методе термодинамических функционалов (обобщенные современные теории Ван-дер-Ваальса), однако совершенно для других целей.

В процессе реализации двухуровневого описания свойств среды происходит естественное объединение разрабатываемых разными авторами двух основных статистических направлений, которые используются в настоящее время в теории неоднородных сред. При этом появляется принципиальная возможность последовательного улучшения результатов развиваемой теории.

Оказывается, что если объемы  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) ячеек метода условных распределений достаточно малы (порядка молекулярных), то функции распределения частиц сортов  $\mathcal{M}$  и  $\mathcal{V}$  в методе БГК ( $F_1(r_1^{\mathcal{M}}), F_2(r_1^{\mathcal{M}}, r_2^{\mathcal{V}}), \dots$ ) и нормированные на единицу функции распределения в методе условных распределений ( $\hat{F}_{11}(q_i^{\mathcal{M}}), \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^{\mathcal{M}}, q_j^{\mathcal{V}}), \dots$ ) удовлетворяют следующим соотношениям:

$$F_1(r_1^{\mathcal{M}}) = n^{\mathcal{M}}(r_1) \hat{F}_{11}(q_i^{\mathcal{M}}), \quad q_i^{\mathcal{M}} \in \omega_i; \quad (1)$$

$$F_2(r_1^{\mathcal{M}}, r_2^{\mathcal{V}}) = \begin{cases} n^{\mathcal{M}\mathcal{V}}(r_1, r_2) \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^{\mathcal{M}}, q_j^{\mathcal{V}}), & q_i^{\mathcal{M}} \in \omega_i, q_j^{\mathcal{V}} \in \omega_j, \\ n^{\mathcal{V}\mathcal{M}}(r_1, r_2) \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^{\mathcal{V}}, q_j^{\mathcal{M}}), & q_i^{\mathcal{V}} \in \omega_i, q_j^{\mathcal{M}} \in \omega_j. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $r_i, r_j$  - радиус-векторы центров ячеек с номерами  $i$  и  $j$  соответственно, причем  $r_i^{\mathcal{M}} = r_i + q_i^{\mathcal{M}}$ , а  $r_j^{\mathcal{V}} = r_j + q_j^{\mathcal{V}}$  ( $i, j = 1, 2, \dots, N$ ). Сомножитель  $n^{\mathcal{M}}(r_i)$  имеет смысл вероятности того, что частица сорта  $\mathcal{M}$  находится внутри объема  $\omega_i$ , т.е. фактически концентрации, а величины  $n^{\mathcal{M}\mathcal{V}}(r_i, r_j)$  определяют вероятность того, что частицы сортов  $\mathcal{M}$  и  $\mathcal{V}$  находятся в объемах  $\omega_i$  и  $\omega_j$  соответственно.

Из определения условных коррелятивных функций вытекает цепочка интегродифференциальных уравнений. Выпишем первое уравнение этой цепочки для неоднородной системы в  $F_{11}$  - приближении:

$$n_i^{\mathcal{M}} \frac{\partial \hat{F}_{11}(q_i^{\mathcal{M}})}{\partial q_i^{\mathcal{M}}} + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \sum_{\mathcal{V}} n_{ij}^{\mathcal{M}\mathcal{V}} \left\{ \frac{\partial \Phi_{ij}^{\mathcal{M}\mathcal{V}}}{\partial q_i^{\mathcal{M}}} \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^{\mathcal{M}}, q_j^{\mathcal{V}}) \right\} dq_j^{\mathcal{V}} = 0. \quad (3)$$

Разделим первое уравнение на  $n_i^{\mathcal{M}} \hat{F}_{11}(q_i^{\mathcal{M}})$ . Тогда полу-

чим, что

$$\frac{\partial \ln \hat{F}_{11}(q_i^N)}{\partial q_i^N} + \frac{1}{\theta} \sum_{j+i}^N \sum_{\omega_j} n_j^{\nu}(i^N) \frac{\partial \Phi_{ij}^{\mu\nu}}{\partial q_i^N} \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_j^{\nu}/q_i^N) dq_j^{\nu} = 0.$$

Здесь введены и в дальнейшем используются следующие обозначения для вспомогательных функций:

$$n_j^{\nu}(i^N) = n_{ij}^{\mu\nu}/n_i^N, \quad \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_j^{\nu}/q_i^N) = \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^N, q_j^{\nu})/\hat{F}_{11}(q_i^N). \quad (5)$$

Система уравнений в виде (4) позволяет записать дифференциальные соотношения, которые определяют потенциалы средних сил для частиц разных сортов системы с некоторым неоднородным распределением по объему. В соответствии со структурой правой части (4) введем по определению одночастичные потенциалы средних сил

$$\frac{\partial \Phi_{ij}(q_i^N)}{\partial q_i^N} = \sum_{\nu} n_j^{\nu}(i^N) \sum_{\omega_j} \frac{\partial \Phi_{ij}^{\mu\nu}}{\partial q_i^N} \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_j^{\nu}/q_i^N) dq_j^{\nu}, \quad (6)$$

действующих на частицу сорта  $\mu$  в положении  $q_i < \omega_i$  со стороны молекул сорта  $\nu$ , которые распределены в ячейке  $\omega_j$  в соответствии с коррелятивной функцией вида (см. соотношения (5)):

$$\hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_j^{\nu}/q_i^N) = \hat{F}_{11}^{(\omega)}(q_i^N, q_j^{\nu})/\hat{F}_{11}(q_i^N). \quad (7)$$

Заметим сразу, что введенные в (6) потенциалы  $\Phi_{ij}(q_i^N)$  являются функциями координат в пределах ячейки  $\omega_i$  и функциями от поля  $n_j^{\nu}(r_i^N)$  дискретного распределения частиц сорта  $\nu$  по всему объему  $V$  при условии, что в ячейке  $\omega_i$  находится частица сорта  $\mu$ , т.е.

$$\Phi_{ij}(q_i^N) \equiv \Phi_{ij}(q_i^N, \{n_j^{\nu}(r_i^N)\}). \quad (8)$$

Аналогично из второго уравнения цепочки следует определение для двухчастичного потенциала средних сил



$$\frac{\partial \Psi_{jk}(q_j^y/q_i^x)}{\partial q_j^y} = \sum_k n_k^y(i, j) \int \frac{\partial \Phi_{jk}^{(k)}}{\omega_k \partial q_j^y} \hat{F}_{11}^{(k)}(q_k^z/q_i^x, q_j^y) dq_k^z, \quad (9)$$

который является функционалом от усредненного поля распределения частиц сорта  $\nu$  по ячейкам  $\omega_k$  ( $k = i, j$ ) при условии, что в двух ячейках  $\omega_i$  и  $\omega_j$  находятся частицы сорта  $\mu$  и  $\nu$ :

$$\Psi_{jk}(q_j^y/q_i^x) = \Psi_{jk}(q_j^y/q_i^x, \{n_k^y(i, j)\}). \quad (10)$$

Одно- и двухчастичные потенциалы средних сил позволяют записать формальные решения для унарной и бинарной функции, определяемых уравнениями цепочки:

$$\hat{F}_{11}(q_i^x) = C_i^x \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \Psi_{ij}(q_i^x, \{n_j^y(i, j)\})\right\}, \quad (11)$$

$$\hat{F}_{11}^{(k)}(q_j^y/q_i^x) = C_{ij}^{(k)}(q_i^x) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \left[ \Phi_{ij}^{(k)} + \sum_{k \neq i, j} \Psi_{jk}(q_j^y/q_i^x, \{n_k^y(i, j)\}) \right]\right\} \quad (12)$$

Замыкание бесконечной системы зацепляющихся уравнений для коррелятивных функций сейчас можно реализовать путем аппроксимаций не самих функций, а интегральных членов, которыми являются потенциалы средних сил.

Согласно (12) коррелятивная функция  $\hat{F}_{11}^{(k)}(q_j^y/q_i^x)$  зависит от координат  $q_i^x$  частицы сорта  $\mu$  в силу двух причин. Во-первых, имеется явная зависимость через парный межмолекулярный потенциал  $\Phi_{ij}^{(k)}$  (прямая корреляция) и, во-вторых, фиксированная в положении  $q_i^x$  частица сорта  $\mu$  косвенно влияет на усредненное взаимодействие молекул сорта  $\nu$  в ячейке  $\omega_j$  с частицами, распределенными в объеме  $\omega_k$ . Эта косвенная корреляция через посредство частиц среды, окружающей выделенные две частицы, описывается с помощью потенциала  $\Psi_{jk}(q_j^y/q_i^x)$ . Поскольку в конденсированном состоянии поведение частицы определяется влиянием всех ее соседей, то фиксирование одного из них в положении  $q_i^x$  не скажется существенным образом на ее усредненном взаимодействии с остальными соседями. Поэтому, строго учитывая при замыкании прямую корреляцию и пренебрегая в первом приближении косвенной, можно воспользоваться следующей аппроксимацией для функционалов  $\Psi_{jk}$ :



$$\varphi_{jk}(q_i^v/q_i^N, \{n_k^v(i, j)\}) = \varphi_{jk}(q_j^v, \{n_k^v(j)\}) + \gamma_{ijk}^{Nv}. \quad (13)$$

Здесь в явном виде используется то обстоятельство, что корреляционные эффекты описываются на двух уровнях (с помощью функций распределения внутри ячеек и вероятностных функций по заполнению этих ячеек). Аппроксимация (13) затрагивает, и только частично, координатную зависимость от  $q_i^N$  в малом объеме  $\omega_i$ , и оставляет без изменения неизвестную пока крупномасштабную зависимость, возникающую при переходе от ячейки к ячейке (на масштабах больших размеров молекул). Она учитывается в (13) слагаемым  $\gamma_{ijk}^{Nv}$ , подлежащим определению из дополнительных условий (экстремальность термодинамических потенциалов по отношению к внутренним простым и полевым переменным).

Следует заметить, что имеется возможность учета и ковенной двухчастичной корреляции, если провести обрыв на следующем уравнении цепочки. Согласно (7), искомая полная двухчастичная коррелятивная функция  $F_{12}^{(v)}(q_i^N, q_j^v)$ , выражается через функции (11) и (12). Без аппроксимации (13) нужно симметризовать окончательное выражение по отношению к переменным  $q_i^N$  и  $q_j^v$ . Для этого воспользуемся двумя равноценными формами записи этой функции в соответствии с теоремой умножения вероятностей

$$\hat{F}_{12}^{(v)}(q_i^N, q_j^v) = \hat{F}_{12}^{(v)}(q_i^N) \hat{F}_{12}^{(v)}(q_j^v/q_i^N) = \hat{F}_{12}^{(v)}(q_j^v) \hat{F}_{12}^{(v)}(q_i^N/q_j^v). \quad (14)$$

Подставим в (14) выражения для всех функций, определяемых выражениями (11) и (12) и воспользуемся аппроксимацией (13). Тогда получим, что

$$\begin{aligned} C_i^N C_{ij}^{Nv}(q_i^N) \exp\left\{-\frac{1}{\theta}[\Phi_{ij}^{Nv} + \sum_{k \neq i}^N \varphi_{ik}(q_i^N) + \sum_{k \neq i, j}^N \varphi_{jk}(q_j^v) + \sum_{k \neq i, j}^N \gamma_{ijk}^{Nv}]\right\} = \\ = C_j^v C_{ji}^{vN}(q_j^v) \exp\left\{-\frac{1}{\theta}[\Phi_{ij}^{Nv} + \sum_{k \neq j}^N \varphi_{jk}(q_j^v) + \sum_{k \neq i, j}^N \varphi_{jk}(q_i^N) + \sum_{k \neq i, j}^N \gamma_{ijk}^{Nv}]\right\} \quad (15) \end{aligned}$$

После сокращений и разделения переменных  $q_i^N$  и  $q_j^v$  получим:

$$C_i^N C_{ij}^{Nv}(q_i^N) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(q_i^N)\right\} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^N \gamma_{ijk}^{Nv}\right\} =$$

$$= C_j^{\nu} C_{ji}^{\mu\nu}(q_j^{\nu}) \exp\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{ji}(q_j^{\nu})\} \exp\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k+i,j}^N \gamma_{jk}^{\mu\nu}\} = \lambda_{ij}^{\mu\nu}. \quad (16)$$

Здесь  $\lambda_{ij}$  - постоянная разделения переменных. После подстановки (16) в (15) запишем окончательное выражение для аппроксимированной двухчастичной функции  $F_{ii}^{\mu\nu}(q_i^{\mu}, q_j^{\nu})$ :

$$F_{ii}^{\mu\nu}(q_i^{\mu}, q_j^{\nu}) \approx \lambda_{ij}^{\mu\nu} \exp\{\frac{1}{\theta} [\varphi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{ik}(q_i^{\mu}) + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{jk}(q_j^{\nu})]\}. \quad (17)$$

Для получения замкнутой системы уравнений, определяющей потенциалы  $\varphi$  средних сил, воспользуемся тем обстоятельством, что между младшими и старшими коррелятивными функциями существуют интегральные связи. Например, унарная и бинарные функции неоднородной системы в  $F_{ii}$  - приближении удовлетворяют следующему интегральному соотношению:

$$n_i^{\mu} F_{ii}^{\mu}(q_i^{\mu}) = \sum_j n_{ij}^{\mu\nu} \int_{\omega_j} F_{ii}^{\mu\nu}(q_i^{\mu}, q_j^{\nu}) d q_j^{\nu}. \quad (18)$$

Подставим сюда аппроксимированные и нормированные на единицу функции  $F_{ii}(q_i^{\mu})$  и  $F_{ii}^{\mu\nu}(q_i^{\mu}, q_j^{\nu})$ :

$$F_{ii}^{\mu}(q_i^{\mu}) = \frac{1}{Q_i^{\mu}} \exp\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k+i}^N \varphi_{ik}(q_i^{\mu})\}, \quad (19)$$

$$F_{ii}^{\mu\nu}(q_i^{\mu}, q_j^{\nu}) = \frac{1}{Q_{ij}^{\mu\nu}} \exp\{-\frac{1}{\theta} [\varphi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{ik}(q_i^{\mu}) + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{jk}(q_j^{\nu})]\}, \quad (20)$$

$$Q_i^{\mu} = \int_{\omega_i} \exp\{-\frac{1}{\theta} \sum_{k+i}^N \varphi_{ik}(q_i^{\mu})\}, \quad (21)$$

$$Q_{ij}^{\mu\nu} = \int_{\omega_i, \omega_j} \exp\{\frac{1}{\theta} [\varphi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{ik}(q_i^{\mu}) + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{jk}(q_j^{\nu})]\} d q_i^{\mu} d q_j^{\nu}. \quad (22)$$

В результате получим замкнутую систему интегральных уравнений для потенциалов средних сил неоднородной системы:

$$\frac{n_i^{\mu}}{Q_i^{\mu}} \exp\{-\frac{1}{\theta} \varphi_{ij}(q_i^{\mu})\} = \sum_j \frac{n_{ij}^{\mu\nu}}{Q_{ij}^{\mu\nu} \omega_j} \int \exp\{-\frac{1}{\theta} [\varphi_{ij}^{\mu\nu} + \sum_{k+i,j}^N \varphi_{jk}(q_j^{\nu})]\} d q_j^{\nu}. \quad (23)$$

Поскольку потенциалы средних сил (8) зависят от набора переменных  $n_j^{\mu}(i^{\mu}) = n_{ij}^{\mu\nu} / n_i^{\mu}$ , то это означает, что в соответствии с (23), они зависят функционально от двух дискретных полей - унарного  $n_i^{\mu} = n_{\mu}(r_i)$  и бинарного  $n_{ij}^{\mu\nu} = n_{\mu\nu}(r_i, r_j)$ . Следовательно, можно записать, что одночастичный потенциал  $\varphi_{ij}$  является функцией координат  $q_i^{\mu}$  и функционалом от концентрационных полей  $n_{\varepsilon}^{\varepsilon}$  и  $n_{em}^{\varepsilon\eta}(N, \nu, \varepsilon, \eta = a, b, \dots, v; \ell, m = 1, 2, \dots, N; V$ -вакансия).

$$\varphi_{ij}(q_i^{\mu}) \equiv \varphi_{ij}(q_i^{\mu}; \{n_{\varepsilon}^{\varepsilon}\}, \{n_{em}^{\varepsilon\eta}\}). \quad (24)$$

Для установления этой функциональной зависимости нужно получить явное выражение для конфигурационного интеграла неоднородной системы как функционала от внутренних полевых переменных  $\{n_{\varepsilon}^{\varepsilon}\}$  и  $\{n_{em}^{\varepsilon\eta}\}$ .

При замыкании на первом уравнении цепочки интегриродифференциальных уравнений (см. уравнение (3)) в работе с помощью системы (23) и уравнения Гиббса-Гельмгольца получено следующее выражение для конфигурационного интеграла:

$$Q_N(\{n_{\varepsilon}^{\varepsilon}\}, \{n_{em}^{\varepsilon\eta}\}) = \prod_{i=1}^N \omega_i^{-n_i^{\mu}} \prod_{i=1}^N \prod_{\mu} \left( \frac{Q_i^{\mu}}{n_i^{\mu}} \right)^{n_i^{\mu}} \prod_{i+j} \left( \frac{Q_{ij}^{\mu\nu} n_i^{\mu} n_j^{\nu}}{Q_i^{\mu} Q_j^{\nu} n_{ij}^{\mu\nu}} \right)^{n_{ij}^{\mu\nu}/2}. \quad (25)$$

Варьирование (25) по независимым полевым переменным с учетом сохранения числа частиц всех сортов позволило установить функциональную связь между вероятностными функциями  $n_{ij}^{\mu\nu}$  и концентрационными полями  $n_i^{\mu}$ . В случае двухкомпонентной системы частиц сортов  $a$  и  $b$  получено явное выражение вида:

$$n_{em}^{ab} = \frac{1}{2A_{em}} \left\{ [A_{em}(n_m^b - n_e^b) - 1] + \sqrt{[A_{em}(n_m^b - n_e^b) - 1]^2 + 4n_e^a n_m^b A_{em}} \right\}, \quad (26)$$

$$A_{em} = (Q_{em}^{aa} Q_{em}^{bb}) / (Q_{em}^{ab} Q_{em}^{ba}) - 1, \quad (27)$$

Уравнения (23) совместно с (26, 27) образуют полную систему уравнений, определяющих функциональную зависимость потенциалов средних сил только от концентрационных полей  $n_{\varepsilon}^{\varepsilon}$  ( $\varepsilon = a, b$ ):

$$\varphi_{ij}(q_i^{\mu}) \equiv \varphi_{ij}(q_i^{\mu}; \{n_{\varepsilon}^{\varepsilon}\}). \quad (28)$$

Решения вида (28) позволяют найти явное статистическое выражение для эффективного гамильтониана  $\Omega$  неоднородной молекулярной системы как функционала от полей концентраций  $\{n_i^E\}$ :

$$\Omega\{n_i^E\} = -\theta \ln Q_N\{n_i^E\} - \theta \sum_N \mathcal{L}^N (N_N \sum_{i=1}^N n_i^E) - \theta \sum_{i=1}^N \mathcal{L}_i (i - \sum_N n_i^E), \quad (29)$$

где  $\mathcal{L}^N$  и  $\mathcal{L}_i$  - множители Лагранжа, учитывающие сохранение числа частиц разных сортов неоднородной системы.

Сейчас профили плотности  $v$ , например, гетерогенных системах могут быть найдены из условия минимума эффективного гамильтониана  $\Omega = \Omega\{n_i^E\}$ .

Аналогично получено выражение для эффективного гамильтониана деформированного кристалла с дефектами. В этом случае потенциал  $\Omega$  зависит функционально не только от полей концентраций частиц, но и от полей компонент  $\lambda^{\alpha\beta}$  микроскопического тензора деформации кристаллической среды:

$$\hat{\Lambda} = \{\lambda^{\alpha\beta}\}; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3; \quad \lambda^{\alpha\beta} = \partial u_\alpha / \partial x_\beta, \quad (30)$$

где  $u_\alpha$  - компоненты вектора смещений центров ячеек в статистическом методе условных распределений, т.е. узлов кристаллической решетки в деформированном состоянии.

В третьей главе предложена и реализована идея о сокращенном описании в теории флуктуаций. Известно, что последовательная статистическая теория флуктуаций может быть построена путем привлечения эффективного гамильтониана флуктуирующей системы, который соответствует некоторому заданному распределению параметра порядка  $\eta(r)$ . Переход от непрерывного распределения  $\eta(r)$  к дискретному набору комплексных переменных  $z_k = \eta_k' + i\eta_k''$ , представляющих собой компоненты фурье-разложения, приводит к следующему выражению для термодинамического потенциала:

$$\Omega = \Omega_0 - T \ln \int \exp\{-N\epsilon_{eff}/T\} \prod_{k < K_0} dz_k' dz_k''. \quad (31)$$

Здесь  $K_0$  - некоторое значение волнового числа  $K$ , которое мало по сравнению с характерным обратным атомным размером. Величине  $K_0$  играет, по существу, роль параметра обрезания при учете вклада от длинноволновых флуктуаций, которые аномально возрастают вблизи точки фазового перехода. Эффективный гамильтони-



ан флуктуирующей системы

$$H_{эфф} = \int_V [a \dot{\eta}^2 + b \eta^4 + g (v\eta)^2 - k \eta] dV \quad (32)$$

определяет флуктуационные поправки к температуре фазового перехода, определяемой в термодинамической теории Ландау.

Интеграл (31) вычисляется по бесконечному множеству переменных  $\eta_k$  и его практическое использование сдерживается необходимостью вычисления так называемого континуального интеграла, что оказывается сделать строго невозможно.

Разложение (31) с учетом выражения (32) по степеням параметра  $b$  приводит к последовательности расходящихся интегралов, которую не удается просуммировать.

В развиваемой в диссертации статистической теории неоднородных систем конфигурационный интеграл  $Q_{Na}$  системы из  $N_a$  частиц является функцией бесконечного числа переменных  $n_e$ , определяющих среднее число частиц в выделенных микроскопических объемах  $\omega_e$ . Если осуществить интегрирование по всем возможным конфигурациям поля  $n_e = n(r)$  в объеме  $V$ , то это будет в идейном плане соответствовать интегрированию в (31) по компонентам фурье-разложения. При этом для учета сохранения общего числа частиц в объеме удобно перейти к открытой системе, находящейся в равновесии с термостатом.

В результате приходим к эффективному гамильтониану  $\Omega\{n_e\}$  как функционалу от поля плотности  $n_e$ :

$$\Omega\{n_e\} = - \sum_{i=1}^N \mathcal{M} n_i + F\{n_e\}, \quad \sum_{e=1}^N n_e = N_a. \quad (33)$$

Здесь  $\mathcal{M}$  — химический потенциал частиц системы, а  $F\{n_e\}$  — свободная энергия системы с неоднородным распределением поля плотности

$$F\{n_e\} = - \theta \ln Q_{Na}, \quad (34)$$

которая определяется выражением (25) для конфигурационного интеграла чистой системы ( $\mathcal{M}, \nu = a, v$ ).

В силу дискретности набора переменных  $n_e$  ( $e = 1, 2, \dots, N$ ) можно ввести  $N$ -частичную функцию распределения флуктуаций плотности (среднего числа частиц  $n_e$  в микроскопических объемах  $\omega_e$ ):

$$Z_N \{n_e\} = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Omega \{n_e\} \right\}. \quad (35)$$

Она позволяет (по аналогии с функцией Гиббса для частиц в координатном пространстве) рассматривать переменные  $n_e$  как обобщенные координаты квазичастиц, находящихся в соответствующих объемах  $\omega_e$  и определяющих флуктуации поля плотности в объеме  $V$ . Их "взаимодействие" описывается с помощью эффективного гамильтониана  $\Omega \{n_e\}$ , а соответствующие этим взаимодействиям вклады от флуктуаций в большую статсумму системы учитываются в результате интегрирования по всем  $n_e$ :

$$Z_N(\theta, \mu, V) = \int_{n_1} \int_{n_2} \dots \int_{n_N} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Omega \{n_e\} \right\} \prod_{e=1}^N dn_e. \quad (36)$$

Для нормированной  $N$ -частичной функции распределения поля плотности  $n_e \equiv n(r)$  в объеме  $V$

$$\hat{Z}_N \{n_e\} = Z_N^{-1}(\theta, \mu, V) \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \Omega \{n_e\} \right\}, \quad (37)$$

также как и для ненормированной функции (35), присуща очень важная и далеко идущая аналогия с формализмом коррелятивных функций, играющих в настоящее время определяющую роль в теоретическом описании структуры и расчете всех термодинамических свойств системы многих частиц (метод интегральных уравнений). В самом деле, континуальное интегрирование в (36) представляет собой интегрирование по "координатам квазичастиц" (флуктуациям), распределенным по ячейкам  $\omega_e$ , и в этом смысле аналогично прямому вычислению конфигурационного интеграла путем интегрирования функции распределения Гиббса. Сразу же возникает заманчивая мысль о принципиальной возможности сокращенного описания и учета вкладов от флуктуаций с помощью цепочки соответствующих коррелятивных функций распределения квазичастиц в пространстве обобщенных переменных  $n_e \equiv n(r_e)$ , определяющих положения и значения флуктуаций плотности изучаемой термодинамической системы с заданными значениями температуры  $\theta$ , химического потенциала  $\mu$  и объема  $V$ . Бесконечная ( $N \rightarrow \infty$ ) последовательность этих новых функций для квазичастиц образует систему из условных пространственных корреляционных функций, описывающих распределение плотности по объему системы.

Практическая реализация идеи о сокращенном описании в теории флуктуаций предполагает наличие явного статистического выражения для эффективного гамильтониана, который является функционалом от флуктуирующего поля параметра порядка. В развиваемом подходе флуктуирующее поле параметра порядка представляет собой поле неоднородного распределения плотности  $\rho(r)$  по объему (или соответствующее поле среднего числа частиц в элементарных ячейках):

$$n(r) = \omega/v = \omega \rho(r), \quad \omega \sim 1.$$

Эффективный гамильтониан (33) выражается через потенциалы средних сил, которые являются решением замкнутой системы интегральных уравнений. Эта система уравнений содержит в качестве параметров весь набор средних значений числа частиц в микроскопических ячейках, т.е. набор чисел  $N_e$ . Поэтому потенциалы средних сил  $\varphi_{ij}$  являются функциями координат в пределах яче  $k$  и функционалами поля унарной плотности однородной системы. Понятно, что прямой метод их отыскания путем численного решения ((23) и (26)) представляется затруднительным, поскольку необходимо решить систему уравнений, "охватывающую" всю неоднородную часть объема, которая в общем случае занимает весь макроскопический объем или его значительную часть. В четвертой главе рассматривается эта проблема с последующим численным исследованием быстроты затухания влияния неоднородностей на потенциалы  $\varphi_{ij}$  средних сил, а значит-и на структурные и термодинамические свойства неоднородной флуктуирующей среды.

Здесь следует отметить, что эта задача по трудоемкости сравнима с проблемой квантовомеханического отыскания гамильтониана  $H$  системы из  $N$  взаимодействующих атомов или молекул. Поэтому, аналогично тому, как гамильтониан  $H$  системы  $N$  частиц моделируют (на окончательном этапе решения упомянутой проблемы) с помощью двухчастичных, а в общем случае многочастичных потенциалов:

$$H(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_N) = \sum_{i < j}^N \varphi_{ij} + \sum_{i < j < k}^N \varphi_{ijk} + \dots,$$

так и эффективный гамильтониан  $\Omega\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$  разложим по неприводимым потенциалам "взаимодействия" флуктуаций плотности. Для этого предварительно выделим вклад в  $\Omega$  от поля плотности, соответствующего некоторым фиксированным значениям  $N_e$  в каж-

дой ячейке  $\omega_e$ . Это может быть, например, тот набор  $\{\bar{n}_e\}$ , который дает наибольший вклад в статсумму  $Z_N$  (см. (36)) и поэтому определяющий наиболее вероятную конфигурацию флуктуирующего поля плотности неоднородной системы. В частности, для однородной системы в случае отсутствия внешних силовых полей получим

$$\Omega\{n_e\} = \Omega(\bar{n}) + \tilde{\Omega}\{x_e\}, \quad \bar{n}_e \equiv \bar{n}, \quad e=1,2,\dots \quad (38)$$

Здесь величина  $x_e = n_e - \bar{n}$  определяет флуктуацию плотности в окрестности точки  $\Gamma_e$ , совпадающей с центром микроячейки  $\omega_e$ . Эффективный гамильтон а: флуктуаций  $\tilde{\Omega}\{x_e\}$  представим через неприводимые потенциалы  $\Psi$ , описывающие взаимодействие флуктуаций, т.е. квазичастиц с однородной средой и между собой:

$$\tilde{\Omega}\{x_e\} = \sum_{i=1}^N \Psi(x_i) + \sum_{i<j}^N \Psi(x_i, x_j) + \sum_{i<j<k}^N \Psi(x_i, x_j, x_k) + \dots \quad (39)$$

Однородная среда, на фоне которой возникают и исчезают микрофлуктуации в объемах  $\omega_e$ , является своеобразным источником переменного числа квазичастиц. Для расчета выписанных здесь неприводимых потенциалов  $\Psi_i, \Psi_{ij}, \Psi_{ijk}$  необходимо рассчитать конфигурационные интегралы системы с одной, двумя и тремя флуктуациями плотности в объеме  $V$ .

Понятно, что для этого нужно предварительно решить замкнутую систему интегральных уравнений (23) для потенциалов  $\Psi_{ij}$  средних сил, описывающих взаимодействие частиц (атомов, молекул) изучаемой системы (с учетом и фиктивных частиц, соответствующих состояниям с гекантными, т.е. пустыми ячейками). Полученные решения для потенциалов  $\Psi_{ij}$  определяют эффективные гамильтонианы однородной системы с одной -  $\tilde{\Omega}(x_i)$ , двумя -  $\tilde{\Omega}(x_i, x_j)$  и тремя -  $\tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k)$  флуктуациями плотности. Очевидно, что имеют место следующие выражения для неприводимых потенциалов взаимодействия термодинамических флуктуаций (квазичастиц)

$$\Psi(x_i) \equiv \tilde{\Omega}(x_i), \quad \Psi(x_i, x_j) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_i) - \tilde{\Omega}(x_j),$$

$$\Psi(x_i, x_j, x_k) = \tilde{\Omega}(x_i, x_j, x_k) - \tilde{\Omega}(x_i, x_j) - \tilde{\Omega}(x_i, x_k) -$$

$$- \tilde{\Omega}(x_j, x_k) + \tilde{\Omega}(x_i) + \tilde{\Omega}(x_j) + \tilde{\Omega}(x_k).$$



Приступая к реализации идеи о сокращенном описании флуктуаций поля плотности в однокомпонентной системе вводится по определению набор  $n$ -частичных ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) функций распределения флуктуаций, соответствующих  $N$ -частичной функции (37).

Подставим (38) в выражение (37) и учтем выражение (36) для большой статсуммы  $Z_N$ , представляющей нормировку  $N$ -частичной функции (37). После сокращения на сомножитель, содержащий эффективный гамильтониан  $\Omega(\bar{n})$  однородной системы, получим выражение уже для нормированной на единицу (на это указывает символ  $\tilde{Z}$  над буквой  $Z$ )  $N$ -частичной функции флуктуаций поля плотности ( $x_e = n_e - \bar{n}$ ):

$$\tilde{Z}_N \{x_e\} = \tilde{Z}_N^{-1} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \tilde{\Omega} \{x_e\}\right\}, \quad e = 1, 2, \dots, N. \quad (41)$$

Здесь  $\tilde{Z}_N \equiv \tilde{Z}_N(\theta, \mathcal{M}, V)$  - нормировка функции  $\tilde{Z}_N \{x_e\}$ , определяющей распределение флуктуаций плотности. Из (36) и (38) следует, что

$$Z_N(\theta, \mathcal{M}, V) = e^{-\Omega(\bar{n})/\theta} \tilde{Z}_N(\theta, \mathcal{M}, V). \quad (42)$$

С помощью (41) и упомянутой выше аналогии между функцией распределения Гиббса и функцией распределения поля плотности или поля флуктуаций плотности (см. (36) и (41)) введем одночастичную (унарную), двухчастичную (бинарную) и  $n$ -частичную корреляционные функции распределения соответственно одной, двух и  $n$  флуктуаций в ячейках с координатами  $\Gamma_i$ ,  $\Gamma_i$  и  $\Gamma_j$  и т.д. Для этого выполним интегрирование функции (41) по всем "обобщенным координатам"  $x_e$  кроме выделенных  $x_i$ ,  $x_i$  и  $x_j$  и т.д. Получим по определению, что

$$W_1(x_i) = \tilde{Z}_N^{-1} \int_{x_i} dx_1 \dots \int_{x_{i-1}} dx_{i-1} \int_{x_{i+1}} dx_{i+1} \dots \int_{x_N} dx_N \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \tilde{\Omega} \{x_e\}\right\} dx_N,$$

$$W_2(x_i, x_j) = \tilde{Z}_N^{-1} \int \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \tilde{\Omega} \{x_e\}\right\} \prod_{m \neq i, j} dx_m, \quad (43)$$

$$W_n(x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = \tilde{Z}_N^{-1} \int \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \tilde{\Omega} \{x_e\}\right\} \prod_{m \neq i, \dots, j, \dots, n} dx_m.$$

Согласно определений (43) должны выполняться следующие нормировочные соотношения

$$\int_{x_i} \dots \int_{x_j} \dots \int_{x_n} W_n dx_i \dots dx_j \dots dx_n = \tilde{Z}_N.$$

Они позволяют найти нормировочные постоянные всех корреляционных функций

$$\hat{W}_n = 1/n / \bar{Z}_n,$$

каждая из которых в связи с этим нормирована на единицу

$$\int_{x_i} \dots \int_{x_j} \dots \int_{x_n} \hat{W}_n dx_i \dots dx_j \dots dx_n = 1,$$

а все они обязаны удовлетворять цепочке интегральных уравнений, обеспечивающей переход от старших функций к младшим (уравнения связи):

$$\hat{W}_{n-1} = \int_{x_k} \hat{W}_n dx_k. \quad (44)$$

Определяющие интегродифференциальные уравнения для флуктуаций плотностей получим стандартным приемом, используемым в методе коррелятивных функций. Для этого продифференцируем функцию (41) по обобщенной координате  $x_i$ :

$$\frac{\partial \tilde{Z}_n(x_e)}{\partial x_i} + \tilde{Z}_{n-1} \frac{\partial \tilde{\Omega}(x_e)}{\partial x_i} - \frac{1}{\theta} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \tilde{\Omega}(x_e)\right\} = 0 \quad (45)$$

и выполним интегрирование по всем координатам  $x_e$  кроме  $x_i$ . В наиболее простой модели парных взаимодействий квазичастиц (флуктуаций) в разложении (39) следует оставить две первые суммы. После интегрирования с учетом определения (43) получим

$$\frac{\partial W_2(x_i)}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i)}{\partial x_i} W_2(x_i) + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_i, x_j) dx_j = 0. \quad (46)$$

Аналогично, после дифференцирования по  $x_j$  и интегрирования по всем координатам  $x_e$ , кроме  $x_i$  и  $x_j$ , получим второе уравнение цепочки, содержащее уже двух- и трехчастичные условные пространственные корреляционные функции флуктуаций:

$$\frac{\partial W_2(x_i, x_j)}{\partial x_j} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_j)}{\partial x_j} W_2(x_i, x_j) + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_j} W_2(x_i, x_j) + \frac{1}{\theta} \sum_{k \neq i, j}^N \int \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_i, x_j, x_k) dx_k = 0. \quad (47)$$

В общем случае для корреляционной функции  $W_n(x_1, \dots, x_n)$ , определяющей распределение группы из  $n$  флуктуаций в объеме  $V$ , получится следующего вида уравнение

$$\frac{\partial W_n\{x_n\}}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \tilde{\Omega}\{x_n\}}{\partial x_i} W_n\{x_n\} + \frac{1}{\theta} \sum_{e=1}^n \int \frac{\partial \Psi(x_i, x_e)}{\partial x_i} W_{n+1} dx_e \quad (48)$$

Здесь  $\tilde{\Omega}\{x_n\}$  - эффективный гамильтониан выделенной группы из  $n$  квазичастиц ( $x_e < \omega_e$ ):

$$\tilde{\Omega}\{x_n\} = \sum_{k=1}^n \Psi(x_k) + \sum_{k < j}^n \Psi(x_k, x_j). \quad (49)$$

Выписанная здесь цепочка уравнений для функций флуктуаций плотности аналогична по своей структуре соответствующей цепочкой уравнений для коррелятивных функций в  $F_{11}$ -приближения (см. (3)). Второй член уравнения (46), отсутствующий в уравнении (3), учитывает вклад в эффективный гамильтониан от взаимодействия одиночной флуктуации  $x_i$  с частицами системы с однородным полем плотности ( $\{\bar{n}_e\} = \bar{n}$ ), на фоне которого и возникают флуктуации плотности ( $x_e = n_e - \bar{n}$ ). Эта система с однородной плотностью, играющая роль своеобразного резервуара для флуктуаций, создает по отношению к флуктуациям "внешнее силовое" поле, потенциал  $\Psi(x)$  которого зависит от значений флуктуации плотности  $x = n - \bar{n}$ .

Таким образом, полученная система интегродифференциальных уравнений для флуктуации плотности представляет собой систему уравнений для  $N$  взаимодействующих квазичастиц, находящаяся во внешнем поле однородной системы. В этой среде происходит "рождение" разных по знаку и величине флуктуаций плотности, определяемых состоянием термостата (с которым изучаемая система находится в состоянии термодинамического равновесия, допускающего флуктуационный обмен частицами).

Обнаруженная аналогия между статистическими ансамблями частиц (молекул) и квазичастиц (флуктуаций) позволяет решить центральную проблему сокращенного описания системы  $N$  взаимодействующих квазичастиц - проблему обрыва и замыкания бесконечной цепочки уравнений на нескольких первых уравнениях для младших функций. Она решается в случае чистых (однокомпонентных) систем автоматически на основе разработанного ранее и использованного выше метода потенциалов средних сил для реальных частиц (моле-

кул) системы. Далее вводятся "эффективные потенциалы средних сил" в обобщенном смысле, т.е. по отношению к обобщенным координатам  $x$ , определяющим величину флуктуаций плотности в ячейках. Для этого разделим уравнение (46) на  $W_1(x_i)$ , а уравнение (47) на  $W_2(x_i, x_j)$ . В результате получим

$$\frac{\partial \ln W_1(x_i)}{\partial x_i} = -\frac{1}{\theta} \left[ \frac{\partial \Psi(x_i)}{\partial x_i} + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_j/x_i) dx_j \right], \quad (50)$$

$$\frac{\partial \ln W_2(x_j/x_i)}{\partial x_j} = -\frac{1}{\theta} \left[ \frac{\partial \Psi(x_j)}{\partial x_j} + \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_j} + \sum_{k \neq i, j}^N \int \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_k/x_i, x_j) dx_k \right]. \quad (51)$$

Здесь используются вспомогательные дважды условные функции, которые связаны с ранее введенными функциями распределения флуктуаций плотности:

$$W_2(x_j/x_i) = \frac{W_2(x_i, x_j)}{W_1(x_i)}, \quad W_3(x_k/x_i, x_j) = \frac{W_3(x_i, x_j, x_k)}{W_2(x_i, x_j)}. \quad (52)$$

В соответствии со структурой правой части (50) и (51) введем "эффективные потенциалы средних сил" взаимодействия флуктуации в выделенной ячейке  $\omega_i$  или  $\omega_j$  с флуктуациями плотности в ячейках  $\omega_j$  для уравнения (50) или  $\omega_k$  для уравнения (51), в которых флуктуации распределены в соответствии с функциями  $W_2(x_j/x_i)$  и  $W_3(x_k/x_i, x_j)$ . По определению

$$\frac{\partial \gamma_{ij}(x_i)}{\partial x_i} = \int_{x_j} \frac{\partial \Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i} W_2(x_j/x_i) dx_j, \quad (53)$$

$$\frac{\partial \gamma_{jk}(x_j/x_i)}{\partial x_j} = \int_{x_k} \frac{\partial \Psi(x_j, x_k)}{\partial x_j} W_3(x_k/x_i, x_j) dx_k. \quad (54)$$

Эффективные потенциалы  $\gamma$  позволяют записать формальные решения для искомых условных пространственных корреляционных функций, удовлетворяющих системе (50) и (51). Для двух младших функций этой последовательности решения имеют следующий вид

$$W_1(x_i) = C_i \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \Psi(x_i) + \sum_{j \neq i}^N \gamma_{ij}(x_i) \right] \right\}, \quad (55)$$



$$W_2(x_j/x_i) = C_{ij}(x_i) \exp\left\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_j) + \psi(x_i, x_j) + \sum_{k=i,j}^N \gamma_{jk}(x_j/x_i)]\right\}, \quad (56)$$

$$W_2(x_i, x_j) = W_1(x_i) W_2(x_j/x_i). \quad (57)$$

Все последующие функции распределения флуктуаций плотности выражаются подобным же образом через старшие (многочастичные) "эффективные потенциалы средних оил".

Строго учитывая имеющуюся прямую корреляцию между квазичастицами, будем аппроксимировать их косвенную корреляцию, которая определяется воздействием частиц друг на друга через посредство окружающей среды. Обрыв и замыкание на первом уравнении цепочки (50,51) осуществляется следующей аппроксимацией искомым эффективным потенциалов:

$$\gamma_{jk}(x_j/x_i) \approx \gamma_{jk}(x_j). \quad (58)$$

С помощью выражений (55) и (56) выполним симметризацию соотношения (57) по отношению к переменным  $x_i$  и  $x_j$ , зависимость от которых у функции  $W_2(x_i, x_j)$  подверглась аппроксимации (58). Эта процедура выполнима, поскольку функция  $W_2(x_j/x_i)$  содержит неизвестную пока функцию  $C_{ij}(x_i)$ , которая возникла в результате интегрирования уравнения (51) по переменной  $x_j$  ( $C_{ij}$  - постоянная интегрирования этого уравнения). Условие симметризации:

$$W_2(x_i, x_j) = W_1(x_i) W_2(x_j/x_i) \equiv W_1(x_j) W_2(x_i/x_j). \quad (59)$$

После подстановки в (59) всех функций  $W_n$  ( $n=1,2$ ), выраженных через потенциалы в форме (55), (57), и учитывая аппроксимацию (58), получим окончательное выражение для полной двухчастичной функции распределения флуктуаций плотности:

$$W_2(x_i, x_j) = \lambda_{ij} \exp\left\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_i) + \psi(x_j) + \psi(x_i, x_j) + \sum_{k=i,j}^N (\gamma_{ik}(x_i) + \gamma_{jk}(x_j))]\right\} \quad (60)$$

Здесь  $\lambda_{ij}$  - постоянная разделения переменных  $x_i$  и  $x_j$  в условии (59) и, следовательно,  $\lambda_{ij}$  является функцией только термодинамических переменных и взаимного расстояния между флуктуациями плотности в двух ячейках ( $\lambda_{ij} = f(\theta, \bar{n}, r_{ij})$ ). Величина

$A_{ij}$  будет находится из условия нормировки  $W_2(x_i, x_j)$ . Из определения функций  $W$  в соответствии с (43) следует, что эти функции удовлетворяют интегральному соотношению (44), которое при  $n = 2$  имеет следующий вид:

$$W_2(x_i) = \int_{x_j} W_2(x_i, x_j) dx_j. \quad (61)$$

Подставим в (61) выражения для нормированных функций  $\hat{W}_2(x_i)$  и  $W_2(x_i, x_j)$ . После сокращения на  $\exp\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_i) + \sum_{k+l}^N \gamma_{ik}(x_i)]\}$  получим замкнутую систему интегральных уравнений для потенциалов  $\gamma_{ij}$ :

$$\exp\{\frac{1}{\theta} \gamma_{ij}(x_i)\} = \frac{\tilde{Q}_i}{\tilde{Q}_{ij} x_j} \int \exp\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_j) + \psi(x_i, x_j) + \sum_{k+l}^N \gamma_{jk}(x_j)]\} dx_j, \quad (62)$$

$$\tilde{Q}_i = \int_{x_i} \exp\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_i) + \sum_{j+l}^N \gamma_{ij}(x_i)]\} dx_i, \quad C_i = \tilde{Q}_i^{-1}, \quad (63)$$

$$\tilde{Q}_{ij} = \int_{x_i, x_j} \exp\{-\frac{1}{\theta}[\psi(x_i) + \psi(x_j) + \psi(x_i, x_j) + \sum_{k+l}^N (\gamma_{ik}(x_i) + \gamma_{jk}(x_j))]\} dx_i dx_j. \quad (64)$$

Следует отметить, что замыкание цепочки на следующих уравнениях не встречает принципиальных трудностей при рассмотрении флуктуаций в чистых системах.

При вычислении большой статистической суммы (36) в теории флуктуаций используется отмеченная выше аналогия между уравнениями (3) и (51), а также аналог уравнения Гиббса Гельмгольца для системы  $N$  квазичастиц (флуктуаций плотности в микрообъемах). В результате в работе получено следующее выражение для флуктуационной части большой статосуммы:

$$\tilde{Z}_N(\theta, M, V) = \prod_{l=1}^M \tilde{C}_l \prod_{j+l}^N (\tilde{Q}_{ij} / \tilde{Q}_i \tilde{Q}_j)^{1/2}. \quad (65)$$

Таким образом, идея о сокращенном описании в теории флуктуаций реализована в диссертационной работе путем введения пространственных функций флуктуаций плотности с последующим ее замыканием в случае одно- и многокомпонентных систем.

В четвертой главе приведены конкретные результаты, которые получены с помощью развитой в двух предыдущих главах статистической теории неоднородных флуктуирующих систем. Путем перенор-

мировки потенциалов средних сил получена удобная для решения методом итераций система интегральных уравнений для потенциалов средних сил. В широкой области термодинамических переменных рассчитаны потенциалы средних сил и их отклики на возникновение микрофлуктуаций в ячейках  $\omega_p$ , т.е. коэффициентов  $a_{ij}^{(p)}(q, \bar{n})$  в разложении потенциалов  $\psi_{ij}$  в ряд Тейлора (приближение линейной реакции):

$$\psi_{ij}(q_i, \{n_e\}) = \psi_{ij}(q_i, \bar{n}) - \theta \sum_{p=1}^M a_{ij}^{(p)}(q_i, \bar{n}) \cdot (n_p - \bar{n}). \quad (68)$$

На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости потенциала  $\phi(r)$  Леннард-Джонса ( $\tau_2 = \exp\{-\phi(r)/\theta\}$ ), потенциала средних сил  $\psi_{ij}(q_i, \bar{n})$  при  $\theta=1$  ( $\tau_2 = \exp\{-\psi_{ij}(q_i, \bar{n})/\theta\}$ ) и его отклика  $a_{ij}^{(p)}(q_i, \bar{n})$  на флуктуацию плотности в центральной ячейке  $\omega_j$  ( $\tau_3 = a_{ij}^{(p)}(q_i, \bar{n}) \exp\{-\psi_{ij}(q_i, \bar{n})/\theta\}$ ) для кристалла при  $\theta=1$ ;  $V = 0,95$ ;  $\omega = 0,94999$ ;  $\bar{n} = 0,99998$ .

Отклики  $a_{ij}^{(p)}$ , также как и потенциалы  $\psi_{ij}$ , находились итерационным методом в процессе решения соответствующих интегральных уравнений. Процесс сходимости итерационной процедуры при расчете откликов  $a_{ij}^{(p)}$  иллюстрируется рис. 2, на котором изображены зависимости произведения номера итерации  $m$  на отклонение  $\Delta \tau_3^{(m)} = \tau_3^{(m+1)} - \tau_3^{(m)}$  от расстояния  $L$  при разных значениях  $m$ . Видно, что отклонение  $\Delta \tau_3^{(m)}$  стремится к нулю быстрее, чем  $1/m$ .

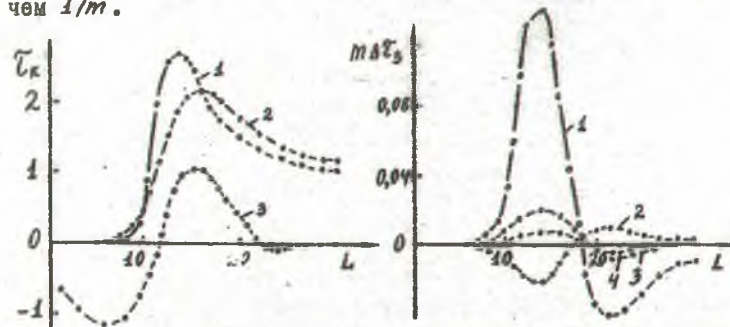


Рис. 1 Зависимости функций  $U_k$  ( $k=1, 2, 3$ ) от расстояния  $L = 1 + (r/b - 0,5)/0,04$  ( $b = 1,12 \omega^{1/3}$ )

Рис. 2 Зависимость произведения  $m \Delta \tau_3^{(m)}$  от расстояния  $L$  при разных значениях номера итерации  $m$  ( $m=1, 2, 3, 4$ )

На рис. 3 и 4 представлены результаты полученные при изучении переходных межфазных слоев в системе с плоской (рис. 3) и



сферической (рис. 4) поверхностями раздела фаз (значения  $\gamma^*$ ,  $Rr^*$ ,  $\theta^*$  и  $\nu^*$  обозначены параметрами потенциала Леннард-Джонса).

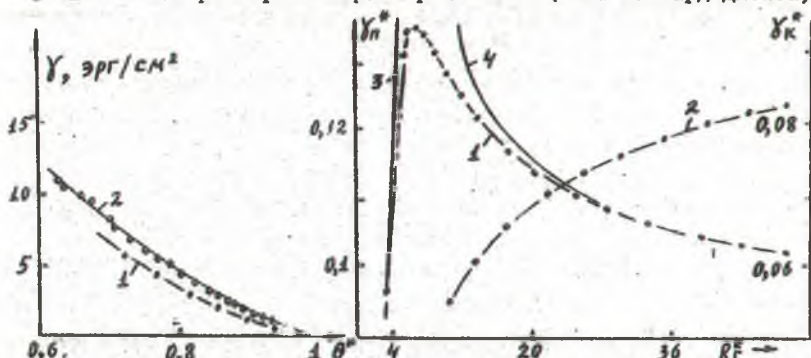


Рис. 3 Сравнение рассчитанной температурной зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  (кривая 1) с экспериментом (Байдаков В.Г., Хвостов К.В., Муратов Г.Н., Скрипов В.П. — кривая 2)

Рис. 4 Зависимости поверхностного натяжения  $\gamma^*$  от радиуса  $Rr^*$  поверхности Гиббса для пузырька (кривая 1,  $\gamma_n^*$ ) и капли (кривая 2,  $\gamma_k^*$ ), а также асимптотические зависимости при малых (прямая 3) и больших (кривая 4) радиусах  $Rr^*$

На рис. 5 фазовая диаграмма  $\theta^*$  —  $\nu^*$  сопоставляется с экспериментальными данными по аргону.



Рис. 5 Фазовая диаграмма для простых веществ (\* — расчет)  
В заключение приведем расчетную формулу для флуктуационной части потенциала  $\tilde{\mathcal{H}}$ , полученную в приближении Гаусса:

$$\tilde{\mathcal{H}} = -\theta V \left[ \ln \frac{\pi}{\beta_0 + a_0} - \frac{1}{4} \int_0^\infty \ln \left( 1 + \frac{C^2(r)}{(\beta_0 + a_0)^2} \right) dV. \right]$$

Выражение содержит прямую корреляционную функцию  $C(r)$  и имеет расходимостей ни на малых, ни на больших расстояниях  $r$ .

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Развита двухуровневый статистический метод описания структурных и термодинамических свойств неоднородных молекулярных систем, который является естественным обобщением двух известных направлений статистической физики в теории неоднородных систем (метод коррелятивных функций ББККИ и метод термодинамических функционалов плотности).

2. Предложен и реализован комплексный метод решения двух взаимосвязанных и нерешенных до последнего времени проблем — проблемы замыкания цепочки коррелятивных функций условных распределений и проблемы отыскания их нормировочных постоянных в случае многокомпонентных неоднородных систем. Замыкание осуществляется с помощью аппроксимации потенциалов средних сил, являющихся функционалами полей плотности, а нормировочные постоянные коррелятивных функций для неоднородной среды находятся вариационным методом.

3. Получено явное статистическое выражение для эффективного гамильтониана неоднородной системы (в смысле Ландау — Лифшица), как функционала поля плотности в чистой системе или функционала полей концентраций в смесях.

4. Предложена и реализована методика сокращенного описания в теории флуктуаций на базе введенных условных пространственных корреляционных функций флуктуаций плотности или концентраций.

5. Получена бесконечная цепочка интегродифференциальных уравнений для функций распределения флуктуаций плотности в объеме и разработана процедура ее замыкания с помощью эффективных потенциалов взаимодействия микрофлуктуаций плотности в ячейках молекулярного размера.

6. Получено статистическое выражение для флуктуационной части большой статсуммы в виде ряда по неприводимым корреляторам. Фактически разработан метод приближенного вычисления континуального интеграла в теории флуктуаций.

7. Развиваемая теория позволила провести конкретные численные расчеты и построить фазовую диаграмму простого вещества в первом приближении, когда числа заполнения каждой ячейки (микрообъемов) принимают значения нуль и единица (модифицированное  $F_{11}$  — приближение метода условных распределений для неоднородных систем).



8. Проведено приближенное исследование гетерогенных систем с плоской и сферической границами раздела фаз, а также явления физической адсорбции на твердой инертной подложке.

9. Предложенная общая методика сокращенного описания в теории флуктуаций реализована в полном объеме в приближении Гаусса и получено окончательное выражение для флуктуационной части большой статсуммы чистой молекулярной системы. Это выражение содержит прямую условную корреляционную функцию и не имеет расходимостей ни на малых, ни на больших расстояниях. Все расчеты проводятся в конфигурационном пространстве, т.е. без перехода в пространство волновых векторов, как это обычно делается в рамках феноменологической теории Ландау - Лифшица (градиентное приближение).

#### ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Наркевич И.И. К теории фазовых переходов в статистическом формализме большого канонического ансамбля // Изв. ВУЗов. Физика. - 1975. - № 6. - С. 150-152.
2. Наркевич И.И. К статистической теории переходного слоя // Сб. 100 лет теории капиллярности Гиббса. - Л.: Изд. ЛГУ, 1978. - С. III-III5.
3. Наркевич И.И. К статистической теории неоднородных систем // Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук. - 1978. - № 6. - С. 76-81.
4. Наркевич И.И. Статистическая теория переходного слоя // Сб. Сорбция и хроматография. - М.: Наука, 1979. - С. 24-27.
5. Наркевич И.И. К статистической теории сферического переходного слоя // Сб. Проблемы статистической физики. - Тюмень: Изд-во ТГУ, 1979. - С. 63-72.
6. Наркевич И.И. Корреляционные эффекты в бинарных системах // Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук. - 1979. - № 6. - С. 66-72.
7. Наркевич И.И., Бокун Г.С. Статистическая теория переходного слоя // В кн. Ротт Л.А. Статистическая теория молекулярных систем. - М.: Наука, 1979. - С. 240-268.
8. Бокун Г.С., Вихренко В.С., Наркевич И.И., Ротт Л.А. Термодинамическая согласованность в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентных систем // Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук. - 1980. - № 4. - С. 104-109.
9. Наркевич И.И. Статистическая теория сорбции // ДАН БССР. - 1980. - Т. 24, № 3. - С. 218-221.

10. Наркевич И.И. Сокращенное описание неоднородных систем на основе условных пространственных корреляционных функций плотности // Изв. АН БССР, сер. физ. - мат. наук. - 1980. - № 5. - С. 107-112.
11. Клинецвич С.И., Наркевич И.И. Статистическая теория переходного слоя и поверхностного натяжения в системе со сферической поверхностью раздела фаз // ДАН БССР. - 1982. - Т. 26, № 10. - С. 892-895.
12. Narkevich I.I. *Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory*// *Physica A.* - 1982. - Vol. 112 A. - P. 167-192.
13. Наркевич И.И., Бокун Г.С. Статистическое определение эффективного гамильтониана для распределения Гаусса // Изв. АН БССР, сер. физ. - мат. наук. - 1982. - № 2. - С. 104-112.
14. Наркевич И.И. Условные прямые корреляционные функции и их использование в статистической теории неоднородных флуктуирующих систем (рукопись депонирована в БелНИИТИ 19 марта 1984, рег. № 883), 1983, - 34 с.
15. Наркевич И.И., Клинецвич С.И., Ротт Л.А. Влияние флуктуаций поля плотности на взаимодействие частицы со средой в приближении линейной реакции. I. Постановка задачи и метод ее решения // Вестн АН БССР, сер. физ. - мат. наук. - 1984. - № 5 - С. 91-94
16. Наркевич И.И., Клинецвич С.И. Влияние флуктуаций поля плотности на взаимодействие частиц со средой в приближении линейной реакции. II. Исследование пространственного затухания и аннотации отклика взаимодействия // Вестн АН БССР, сер. физ. - мат. наук. - 1984. - № 6. - С. 96-100.
17. Наркевич И.И., Клинецвич С.И. Структура переходного слоя, тензор давления и поверхностное натяжение в системе со сферической поверхностью раздела фаз // Физика жидкого состояния. - Киев: КГУ, 1985. - № 13. - С. 22-28.
18. Наркевич И.И. Статистическая теория неоднородных деформируемых сред с учетом релаксации параметров флуктуирующей решетки метода условных распределений // Изв. АН БССР. - 1986. - № 2. - С. 122 (Рукопись депонирована в ВИНТИ 12.02.85, рег. № 1149-85 Дел.).
19. Ротт Л.А., Наркевич И.И. Статистическое описание фазовых переходов // Сб. Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. - Свердловск: 1987.

- С. 45-50.
20. Narkevich I.I. A statistical study of the defect crystal lattice relation// *Physica A.* - 1988, No. 150. - P. 659-671.
  21. Наркевич И.И. Статистическое изучение релаксации кристаллической решетки в окрестности дефектов различной природы // *Изв. АН БССР, сер. физ.-мат. наук.* - 1988. - № 4. - С. 86-92.
  22. Наркевич И.И. Метод множителей Лагранжа в проблеме нормировки коррелятивных функций многокомпонентных кристаллов с дефектами // *Высокочистые вещества.* - 1990. - № I. - С. 67-75.
  23. Narkevich I.I. Statistical thermodynamics of surface effects and critical indices// *International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Moscow : MSU, 1991.* - P. 182 - 183.

Наркевич Иван Иванович

МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ  
НЕОДНОРОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Подписано в печать 23.08.93. Формат 60x84<sup>1</sup>/16. Печать  
офсетная. Усл.печ.л.2,2. Усл.кр.-отт.2.2. Уч-изд.л. 1,9  
Тираж 100 экз. Заказ 349.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени технологический  
институт им.С.М.Кирова. 220630. Минск, Свердлова,13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского ордена Трудового Красного  
Знамени технологического института им.С.М.Кирова.

2200630. Минск, Свердлова, 13.