УДК 531.19; 538.911

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова
Белорусский государственный технологический университет

ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕИ О СОКРАЩЕННОМ ОПИСАНИИ ФЛУКТУАЦИЙ ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ДВУХУРОВНЕВОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

В рамках двухуровневого статистического метода получено статистическое выражение для большого термодинамического потенциала неоднородной системы. С его помощью разработана методика численного вариационного расчета профилей плотности среды в окрестности границы сферических кристаллических наночастиц, которые находятся в равновесии с газообразной средой. В результате установлена корреляция между параметрами структуры гетерогенной системы и термодинамическими характеристиками кристаллических наночастиц с учетом пространственной релаксации решетки на их границе. Используемый для этого двухуровневый статистический подход к описанию свойств неоднородных систем является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта и метода термодинамических функционалов плотности. Именно совместное использование этих трех методов позволило эффективным образом разрешить две главные проблемы современной статистической физики. Сюда относится необходимость замыкания (обрыва) цепочек интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций с одновременным решением вопроса о способе нормировки этих функций с учетом неоднородностей поля плотности в одно- и многокомпонентных конденсированных системах, т. е. в кристаллических и жидких системах.

Результаты, которые получены при статистическом описании неоднородных сред, создали предпосылки для практической реализации ранее сформулированной идеи о сокращенном описании флуктуаций поля плотности в равновесных системах. Предложенный статистический подход в теории флуктуаций является альтернативным по отношению к известным из литературы феноменологическим теориям, которые используют эффективный гамильтониан Ландау.

В данной статье в рамках двухуровневого статистического метода флуктуирующее поле плотности изучаемой системы предложено представить системой элементарных флуктуаций плотности, возникающих на фоне однородной среды со средней плотностью. Элементарные флуктуации, взаимодействующие с этой средой и между собой, образуют статистическую подсистему квазичастиц. Их взаимодействия предлагается описывать с помощью соответствующих эффективных потенциалов, формулы для которых получаются с помощью статистического выражения для большого термодинамического потенциала, являющегося функционалом по отношению флуктуирующему полю плотности.

Ключевые слова: двухуровневый статистический метод, вариационный метод, потенциал средних сил, гетерогенная система, наночастица, флуктуирующее поле плотности, эффективный гамильтониан Ландау, элементарные флуктуации плотности, сокращенное описание в теории флуктуаций.

Для цитирования: Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Практическая реализация идеи о сокращенном описании флуктуаций поля плотности с помощью двухуровневого статистического метода // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 49–54.

I. I. Narkevich, E. V. Farafontova
Belarusian State Technological University

PRACTICAL IMPLEMENTATION OF THE IDEA OF A REDUCED DESCRIPTION OF DENSITY FIELD FLUCTUATIONS USING A TWO-LEVEL STATISTICAL METHOD

Inside of a two-level statistical method, a statistical expression for a grand thermodynamic potential of an inhomogeneous system is obtained. With its help, a method was developed for numerical variational calculation of the density profiles of a medium in the vicinity of the boundary of spherical crystalline nanoparticles, which are in equilibrium with a gaseous medium. As a result, a correlation was established between the structural parameters of a heterogeneous system and the thermodynamic characteristics of crystalline nanoparticles, taking into account the spatial relaxation of the lattice at their boundary.

The two-level statistical approach used in this purpose for description of the inhomogeneous systems properties is a symbiosis of the Bogolyubov – Born – Green – Kirkwood – Yvon (BBGKI) correlative functions method, the Rott conditional correlative functions method and the thermodynamic density functionals method. Exactly the joint use of these three methods has made it possible to effectively solve the two main problems of modern statistical physics. This includes the nesessity of linking (break) the chains of integro-differential equations for correlative functions with the simultaneous solution of the question of how to normalize these functions, taking into account the inhomogeneities of the density field in single- and multi-component condensed systems, i.e., in crystalline and liquid systems.

The results obtained in the statistical description of inhomogeneous media created the prerequisites for the practical implementation of the previously formulated idea of a reduced description of density field fluctuations in equilibrium systems. The proposed statistical approach in the theory of fluctuations is an alternative of the phenomenological theories known from the literature, which use the effective Landau Hamiltonian.

In this article, inside a two-level statistical method, it is proposed to represent the system fluctuating density field under study as a system of elementary density fluctuations that arise against the background of a homogeneous medium with an average density. Elementary fluctuations interacting with this medium and with each other form a statistical subsystem of quasi-particles. Their interactions are proposed to be described using the corresponding effective potentials, the expressions for which are obtained using the statistical expression for a large thermodynamic potential, which is a functional with respect to the fluctuating density field.

Key words: two-level statistical method, variational method, mean force potential, heterogeneous system, nanoparticle, fluctuating density field, effective Landau Hamiltonian, elementary density fluctuations, short description in fluctuation theory.

For citation: Narkevich I. I., Farafontova E. V. Practical implementation of the idea of a reduced description of density field fluctuations using a two-level statistical method. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 2 (260), pp. 49–54 (In Russian).

Введение. Ранее для описания равновесных свойств неоднородных конденсированных систем был разработан двухуровневый статистический метод [1, 2], который является симбиозом метода коррелятивных функций Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), метода условных коррелятивных функций Ротта и метода термодинамических функционалов плотности. Именно совместное использование этих трех методов позволило эффективным образом разрешить две главные проблемы современной статистической физики. Сюда относится необходимость замыкания (обрыва) цепочек интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций неоднородных систем с одновременным решением вопроса о способе нормировки этих функций с учетом неоднородностей поля плотности в многокомпонентных конденсированных системах, т. е. в кристаллических и жидких системах.

Для комплексного решения этих двух проблем в двухуровневом методе весь объем V изучаемой макроскопической системы мысленно разделяется на M элементарных микроячеек объемами ω_i ($i = 1, 2, \ldots, M$), центры которых образуют реальную кристаллическую решетку, если статистически описывается монокристалл с учетом наличия тепловых вакансий, т. е. свободных микроячеек. При исследовании свойств флюидной неоднородной среды (жидкой или газообразной) эти микроячейки образуют гипотетическую решетку, что в определенном смысле соответствует описанию характеристик сплошных сред с помощью метода конечных элементов [3], однако с одним принципиальным отличием. В разработанном двухуровневом подходе микроячейки, как микроскопические частицы изучаемой макросистемы, имеют внутреннюю микроструктуру, которая описывается с помощью соответствующих коррелятивных функций распределения атомов или молекул разных сортов внутри этих ячеек. Это первый – *микроскопический уровень* статистического описания системы многих частиц – атомов или молекул. Второй – *макроскопический уровень*, использующийся для статистического описания их коррелированного распределения по совокупности всех M микроячеек изучаемой неоднородной макроскопической системы с некоторым полем плотности n_i ($i = 1, 2, \ldots, M$). Одновременное использование этих двух уровней описания корреляций в системе многих частиц позволило получить явное статистическое выражение для большого термодинамического потенциала $\Omega\{n_l\} = F\{n_l\} - \mu\Sigma n_l$ ($l = 1, 2, \ldots, M$) как функционала от дискретной совокупности всех чисел заполнения n_l микроячеек, описывающей поле плотности неоднородной макроскопической системы. Именно этот результат создает базу для привлечения хорошо известной идеи Боголюбова о сокращенном описании систем многих частиц (атомов или молекул) применительно к системе взаимодействующих элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), как квазичастиц в теории флуктуаций. Первичное понятие о таких флуктуациях было впервые введено и опубликовано ранее в работах [4, 5]. Тем самым было предложено новое статистическое направление в теории флуктуаций, которое является альтернативным по отношению к хорошо известным феноменологическим теориям, использующим эффективный гамильтониан Ландау [6].

Статистическое выражение для большого термодинамического функционала $\Omega\{n_l\}$ и его применение при численном статистико-вариационном описании микро- и макроструктуры, а также термодинамических характеристик гетерогенных систем [7], создали предпосылки для практической реализации идей о сокращенном описании флуктуаций поля плотности в равновесных молекулярных системах.

Основная часть. В статье в рамках двухуровневого статистического метода исследуемое флуктуирующее поле плотности изучаемой однокомпонентной системы предлагается представить системой элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), которые возникают на фоне однородной среды со средней плотностью $\bar{n}$ и которые взаимодействуют с этой средой и между собой. Эти взаимодействия предлагается описывать с помощью соответствующих эффективных потенциалов Ψ [1, 3], общие выражения для которых получаются с помощью потенциала $\Omega\{n_l\}$, являющегося функционалом по отношению флуктуирующему полю плотности. Для этого предварительно введем эффективный гамильтониан $H_{\text{эф}}$ системы с произвольным набором элементарных флуктуаций плотности $x_l = n_l - \bar{n}$, определенных по отношению к средней плотности во всех элементарных микроячейках, на которые разделен весь объем V макроскопической системы:

$$H\{x_l\} = W\{n_l\} - W\{\}, \tag{1}$$

где $\Omega\{\bar{n}\}$ – большой потенциал для системы с однородным распределением $n_i = \bar{n}$.

Далее эффективный гамильтониан флуктуаций представим через неприводимые потенциалы Ψ, описывающие взаимодействие ЭФП с однородной средой $\Psi(x_i)$ и между собой $\Psi(x_i, x_j)$ [5]:

$$H\{x_l\} = \sum_{i=1}^{N}\Psi(x_i) + \sum_{i<j}\Psi(x_i, x_j) + \sum_{i<j<k}\Psi(x_i, x_j, x_k) + \ldots \tag{2}$$

Эти потенциалы рассчитываются с помощью эффективного гамильтониана $H(x_i)$ системы только с одной ЭФП в окрестности микроячейки ω_i и эффективного гамильтониана $\Psi(x_i, x_j)$ системы с двумя ЭФП в окрестностях микроячеек ω_i и ω_j по следующим формулам:

$$Y(x_i) = H(x_i); \tag{3}$$

$$Y(x_i, x_j) = H(x_i, x_j) - H(x_i) - H(x_i). \tag{4}$$

Аналогично можно определить потенциалы для групп из трех, четырех и т. д. элементарных флуктуаций в макроскопическом объеме V.

Реализуя идею о сокращенном описании системы взаимодействующих ЭФП, ограничимся учетом только двух первых членов разложения эффективного потенциала $H\{x_l\}$ выражения (2), взяв во внимание формулы (3), (4), и запишем выражения для условных пространственных коррелятивных функций распределения одноточечных и двухточечных ЭФП, определенных по отношению к микроячейкам с номерами i и j:

$$W_1(x_i) = \tilde{Z}_M^{-1}\left(\prod_{k\neq i}^{M}\int_{x_k} dx_k\right)\exp\left\{-\frac{H\{x_l\}}{\theta}\right\}; \tag{5}$$

$$W_2(x_i, x_j) = \tilde{Z}_M^{-1}\left(\prod_{k\neq i,j}^{M}\int_{x_k} dx_k\right)\exp\left\{-\frac{H\{x_l\}}{\theta}\right\}. \tag{6}$$

Здесь $\tilde{Z}_M$ – нормировочная постоянная для функции распределения всех ЭФП, образующих статистическую подсистему квазичастиц в макроскопическом объеме V изучаемой системы:

$$\tilde{Z}_M = \left(\prod_{k=1}^{M}\int_{x_k} dx_k\right)\exp\left\{-\frac{H\{x_l\}}{\theta}\right\}. \tag{7}$$

Цепочка интегро-дифференциальных уравнений для этих функций получается стандартным способом, который используется в методе ББГКИ и методе условных распределений Ротта. Выпишем здесь в качестве примера первое уравнение этой бесконечной цепочки:

$$\frac{\partial W_1(x_i)}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial\Psi(x_i)}{\partial x_i}W_1(x_i) + \frac{1}{\theta}\sum_{j\neq i}^{M}\int_{x_j}\frac{\partial\Psi(x_i, x_j)}{\partial x_i}W_2(x_i, x_j)dx_j = 0. \tag{8}$$

После ее обрыва на втором уравнении и введения обобщенных потенциалов γ_{ij}, определяющих функцию распределения $W_1(x_i)$ для одиночной ЭФП, получено следующее замкнутое интегральное уравнение [5]:

$$\exp\left\{-\frac{\gamma_{ij}(x_i)}{\theta}\right\}= \\ =\frac{\int\limits_{x_j}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Psi(x_j)+\Psi(x_i,x_j)+\sum\limits_{k\neq i,j}^{M}\gamma_{ik}(x_j)\right]\right\}dx_j}{\int\limits_{x_j}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Psi(x_j)+\sum\limits_{k\neq i,j}^{M}\gamma_{ik}(x_j)\right]\right\}dx_j} \qquad (9)$$

После решения этой системы интегральных уравнений, определяющей потенциалы γ_{ij}, получается решение для одноточечных функций флуктуаций $W_1(x_i)$:

$$W_1(x_i)=\tilde{Q}_i^{-1}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Psi(x_i)+\sum_{j\neq i}^{M}\gamma_{ij}(x_i)\right]\right\}. \qquad (10)$$

Здесь $\tilde{Q}_i$ – ее нормирующая постоянная:

$$\tilde{Q}_i=\int\limits_{x_i}\exp\left\{-\frac{1}{\theta}\left[\Psi(x_i)+\sum_{j\neq i}^{M}\gamma_{ij}(x_i)\right]\right\}dx_i. \qquad (11)$$

Для практической реализации приведенного выше сокращенного описания флуктуаций поля плотности с помощью ЭФП необходимо конкретизировать это понятие и определить его математически. Есть все основания для того, чтобы произвольное поле флуктуаций плотности во всем макроскопическом объеме системы в соответствии с принципом суперпозиции представить совокупностью ЭФП в виде пространственных сферических волн, источником которых является изменение плотности в каждой из микроячеек объемами ω_i (i = 1, 2, …, M).

В простейшем случае пространственную волну элементарной флуктуации с центром в микроячейке ω_i и волновым числом k_i для ячейки с номером i запишем в следующем виде:

$$x_i(r)=\frac{a_i}{r}\sin k_i r. \qquad (12)$$

Подставив значение величины флуктуации Δ в центре ЭФП, т. е. при $r = 0$, получим выражение для последующих численных расчетов потенциалов $\Psi(x_i)$ и $\Psi(x_i, x_j)$, описывающих взаимодействия в подсистеме ЭФП:

$$\Delta=\frac{a_i}{r}\sin k_i r\Big|_{r=0}=\frac{a_i}{r}(k_i r+\ldots)\Big|_{r=0}\Rightarrow\Delta=a_i k_i\Rightarrow$$

$$\Rightarrow\quad a_i=\frac{\Delta}{k_i},\quad x_i(r)=\frac{\Delta}{k_i r}\sin k_i r. \qquad (13)$$

На рис. 1 схематично изображены графики двух радиальных профилей для ЭФП, определяемых уравнением (13) и имеющих противоположные значения флуктуаций плотности Δ в их центрах ЭФП, т. е. при $r = 0$ значение $\Delta > 0$ и $r = 70$ значение $\Delta < 0$ (две нижние кривые). Верхняя кривая для профиля в системе с двумя такими ЭФП получена с помощью принципа суперпозиции (величина результирующей флуктуации $x_{\text{рез}} = x_0 + x_{70}$). Численные расчеты выполнены для ЭФП в газовой фазе при плотности, соответствующей числу заполнения $n_{\text{г}} = 0{,}1$ и температуре $\theta = 1{,}1$, т. е. несколько ниже критической точки. Поля чисел заполнения для разных значений параметров Δ и k определялись следующим уравнением:

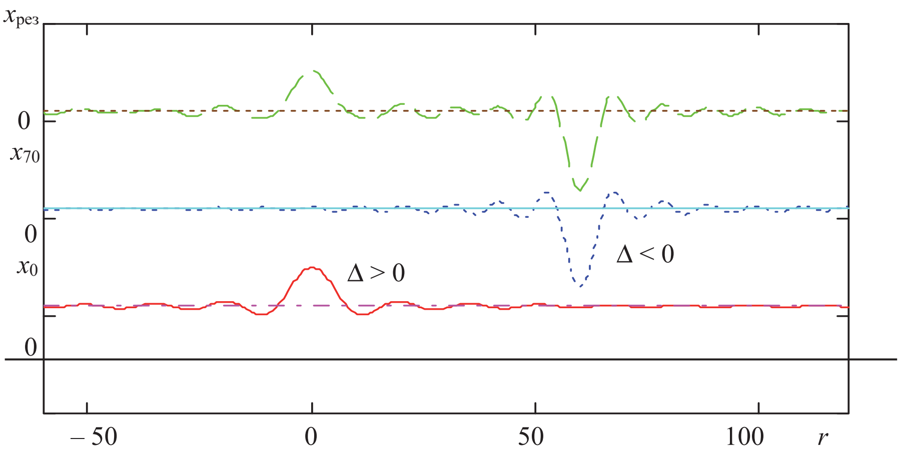

Рис. 1. Профили плотности для значений двух разноименных элементарных флуктуаций x_0 и x_{70} и их общий профиль $x_{\text{рез}} = x_0 + x_{70}$

$$n(r) = n_г + \frac{\Delta}{kr}\sin kr. \qquad (14)$$

На рис. 2 зависимость (14) представлена графически для волнового числа $k = 3$ и при двух противоположных значениях величины флуктуаций Δ в центрах ЭФП ($\Delta = 0{,}1$ и $\Delta = -0{,}1$).

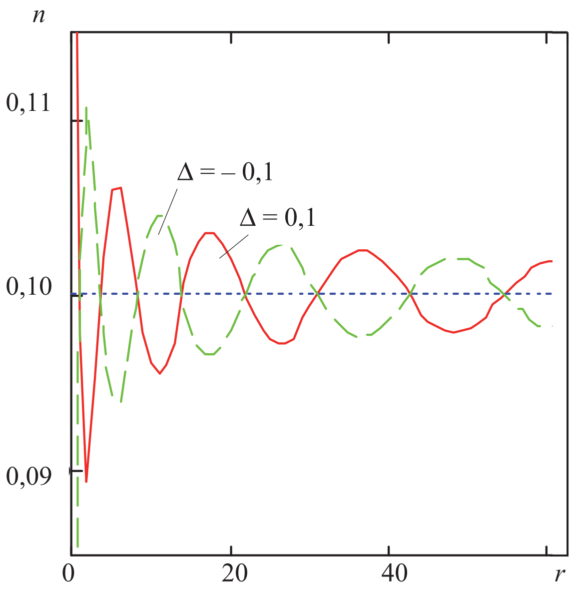

Рис. 2. Радиальные профили плотности $n(r)$ элементарной флуктуации в газе при температуре $\theta = 1{,}1$, плотности газа $n_г = 0{,}1$, волновом числе $k = 3$ и разных значениях величины флуктуации x

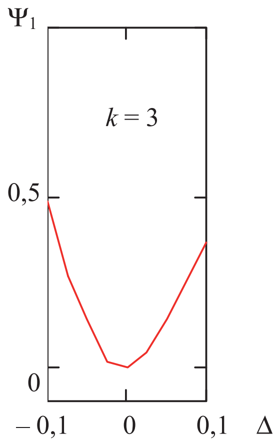

Рис. 3. Потенциал Ψ_1 взаимодействия элементарной флуктуации со средой

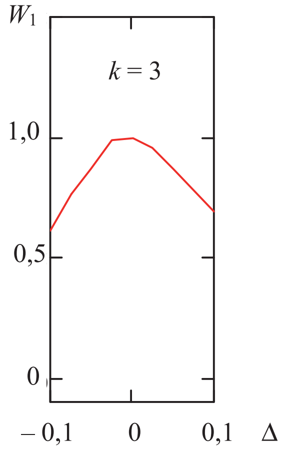

Рис. 4. Функция распределения W_1 для одиночной элементарной флуктуации поля плотности

После численного решения системы интегральных и алгебраических уравнений, определяющих большой термодинамический функционал $\Omega\{n_l\}$ для поля плотности с одной ЭФП, рассчитан эффективный гамильтониан $H(k, \Delta)$, соответствующий полю в виде (14), а следовательно, и потенциал $\Psi_1 = H(k, \Delta)$ при значениях параметра Δ в интервале от значения $\Delta = -0{,}1$ до $\Delta = 0{,}1$ и разных величинах параметра k. В качестве примера на рис. 3 графически представлена зависимость потенциала Ψ от Δ при $k = 3$, т. е. энергия образования. Если взаимодействием между ЭФП можно пренебречь (идеальный газ подсистемы ЭФП во внешнем поле однородной системы) и учесть только их взаимодействие с этой однородной средой, то, в соответствии с формулой (10), одноточечная функция W_1, изображенная на рис. 4, выражается через потенциал Ψ_1, графически представленный на рис. 3.

Заключение. Для дальнейшего продвижения в сокращенном описании флуктуаций необходимо провести аналогичные, но более трудоемкие расчеты по определению потенциала $\Psi(x_i, x_j)$ для двух ЭФП. Это позволит рассчитать обобщенные потенциалы γ_{ij} (решив систему интегральных уравнений (9)) и определить функцию распределения Ψ одноточечной ЭФП (формула (10)) с учетом ее взаимодействия с однородной средой и другими ЭФП, описывающими флуктуации поля плотности во всем макроскопическом объеме V.

Список литературы

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. … д-ра физ.-мат. наук. СПб., 1993. 223 л.

2. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов корреляционных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.

3. Оден Дж. Конечные элементы в нелинейной механике сплошных сред. М.: Мир. 1976. 464 с.

4. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // Physica. 1982. Vol. 112 A. P. 167–192.

5. Наркевич И. И. Сокращенное описание неоднородных систем на основе условных пространственных корреляционных функций плотности // Известия АН БССР. Сер. физико-математических наук. 1980. № 5. С. 107–112.

6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика: в 2 ч. М.: Наука. 1987. Ч. 1. 586 с.

7. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // Nanoscience and Technology: International Journal. 2019. No. 10 (4). P. 365–376.

References

1. Narkevich I. I. *Molekulyarno-statisticheskaya teoriya neodnorodnykh kondensirovannykh sred. Dissertatsiya doktora fiziko-matematicheskikh nauk* [Molecular-statistical theory of the non-homogeneous condensed matter. Dissertation DSc (Physics and Mathematics)]. St. Petersburg, 1993. 223 p. (In Russian).

2. Narkevich I. I. *Dvukhurovnevyy statisticheskiy metod opisaniya neodnorodnykh sistem. Simbioz metodov korrelyativnykh funktsiy i termodinamicheskikh funktsionalov plotnosti* [Two-level statistical method for describing heterogeneous systems. Symbiosis of methods of correlative functions and thermodynamic functionals of density]. Norderstedt, LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 p. (In Russian).

3. Oden J. *Konechnyye elementy v nelineynoy mekhanike sploshnykh sred* [Finite elements in nonlinear continuum mechanics]. Moscow, Mir Publ., 1976. 464 p. (In Russian).

4. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica*, 1982, no 112 A, pp. 167–192.

5. Narkevich I. I. Abbreviated description of inhomogeneous systems based on conditional spatial density correlation functions. *Izvestiya AN BSSR* [News of the Academy of Sciences of the BSSR], series of physical and athematical sciences, 1980, no 5, pp 107–112 (In Russian).

6. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statisticheskaya fizika*. [Statistical physics: in 2 parts], Moscow, Nauka Publ., 1987, part 1. 586 p.

7. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles. *Nanoscience and Technology: International Journal*, 2019, no. 10 (4), pp. 365–376.

Информация об авторах

Наркевич Иван Иванович − доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich@belstu.by

Фарафонтова Елена Валерьевна − кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: farafontova@belstu.by

Information about the authors

Narkevich Ivan Ivanovich − DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich@belstu.by

Farafontova Elena Valer'yevna − PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: farafontova @belstu.by

Поступила 20.04.2022