

УДК 531.19;538.911

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова, З. Г. Волосевич
Белорусский государственный технологический университет

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ
ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ**

В работе выполнены первые поисковые численные расчеты, которые необходимы для последующей практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного статистического описания термодинамических (тепловых) флуктуаций в макроскопических и наноразмерных молекулярных системах. Для ее реализации в рамках двухуровневого статистического метода описания свойств неоднородных систем ранее была введена бесконечная цепочка коррелятивных функций для ансамбля взаимодействующих элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), которые с определенной вероятностью возникают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами. Для описания взаимодействия ЭФП между собой и со средой, в которой они спонтанно образуются, с помощью двухуровневого статистического метода рассчитываются их эффективные потенциалы для сферической наночастицы, находящейся внутри термостата с заданными термодинамическими параметрами. Это означает, что наночастица в термостате представляет собой открытую термодинамическую систему, а эффективные потенциалы ЭФП (одиночных, парных и т. д.) для удобства можно рассматривать как энергии их образования в такой системе. Энергии образования одиночных и бинарных ЭФП численно рассчитаны для молекулярной системы с взаимодействием Леннарда-Джонса, параметры которой близки к критическим. Это позволит в дальнейшем в результате численного усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках внутри сферической наночастицы рассчитать корреляционную функцию $G(r)$ наноразмерной системы, что, понятно, не может быть получено в рамках известной флуктуационной теории, которая детально разработана для макроскопических систем.

Ключевые слова: двухуровневый статистический метод, наносистемы, флуктуации плотности в наночастицах.

Для цитирования: Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Статистическое исследование спектральных и амплитудных характеристик энергии образования флуктуаций в наноразмерных системах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 40–46. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-7.

I. I. Narkevich, E. V. Farafontova, Z. G. Volosevich
Belarusian State Technological University

**STATISTICAL RESEARCH OF AMPLITUDE AND SPECTRAL
CHARACTERISTICS OF DENSITY FIELD FLUCTUATIONS FORMATION
ENERGY IN NANOSIMENSIONAL SYSTEMS**

In the study the first exploratory numerical calculations were performed. They are necessary for subsequent practical realization of the possibility idea of principal accelerated statistical thermodynamic fluctuation description for macroscopic and molecular systems. To implement it with the help of two-level statistical approach to inhomogeneous systems properties description before this work was introduced an infinite chain of correlative functions for an interacting elementary density fluctuations (EDF) ensemble. Fluctuations in this model are randomly generated with certain probabilities against the background uniform macroscopic systems with defined thermodynamic parameters. To describe EDF interactions between one another and with environment, in which they are spontaneously generated, with two-level statistical approach their effective potentials are calculated for spheric nanoparticle inside the thermostat with certain thermodynamic parameters. It means, that a nanoparticle inside the thermostat is an open thermodynamic system, and EDF (unary, binary, etc) effective potentials can be considered as their formation energies in such a system. Formation energies of unary and binary EDF are numerically calculated for a molecular system with close-to-critical parameters of Lennard-Jones interaction model. It will make possible further after numerical averaging of density field fluctuations to calculate a $G(r)$ correlative function of nanosimentional system, which evidently cannot be obtained in case of well-known fluctuation theory, designed carefully for macroscopic systems.

Keywords: two-level statistical method, nanosystems, density fluctuation in nanoparticles.

For citation: Narkevich I. I., Farafontova E. V., Volosevich Z. G. Statistical research of amplitude and spectral characteristics of density field fluctuations formation energy in nanosimensional systems. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 2 (272), pp. 40–46. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-7 (In Russian).

Введение. Разработанный ранее двухуровневый статистический метод [1, 2] описания свойств неоднородных молекулярных систем позволяет разработать совершенно новый подход для учета вкладов от тепловых флуктуаций в термодинамические характеристики равновесных систем. Этот подход использует хорошо известную идею о сокращенном статистическом описании систем многих реальных частиц (атомов, молекул и т. д.) для разработки соответствующей теории описания термодинамических флуктуаций поля плотности, созданного системой элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), как квазичастиц, которые спонтанно возникают и исчезают на фоне однородного поля плотности равновесной термодинамической системы. Естественно, что они взаимодействуют с этой системой и между собой, образуя полноценный статистический ансамбль квазичастиц, состояние которого описывается соответствующими эффективными потенциалами [3, 4]. Основная особенность этого нового статистического подхода состоит в том, что его можно использовать при изучении флуктуаций как в макроскопических, так и в наноразмерных системах (наночастицах), тогда как широко известные результаты теории флуктуаций [5, 6] относятся фактически к бесконечным системам. В связи с этим в конкретных расчетах этой теории поле параметра порядка разлагается в ряд Фурье по плоским пространственным волнам и выполняется интегрирование по всему бесконечному объему.

В данной работе для наноразмерной системы, которая находится в равновесии с окружающей ее макроскопической системой (термостатом), предлагается описывать флуктуации поля плотности с помощью набора сферических пространственных волн. Их центры совпадают с центрами элементарных ячеек метода условных распределений Ротта [7], на которые мысленно разделяется весь объем неоднородной системы. Двухуровневый статистический метод позволяет рассчитывать термодинамические потенциалы таких неоднородных систем с произвольным полем плотности, которое задано дискретно для всей совокупности элементарных ячеек. В связи с этим появилась возможность рассчитывать эффективные потенциалы одиночных сферических элементарных флуктуаций поля плотности со всевозможными амплитудами и волновыми числами, а также их групп, в частности бинарных флуктуаций с двумя центрами, находящимися на расстоянии r друг от друга. Этого вполне достаточно для того, чтобы

с их помощью можно было выполнить усреднение флуктуаций плотности в двух точках изучаемой системы, которые совпадают с центрами бинарных флуктуаций. Понятно, что это не может быть реализовано в рамках хорошо известной феноменологической флуктуационной теории, в которой с неизбежностью приходится использовать эффективный гамильтониан системы в виде разложения большого термодинамического потенциала Ω по степеням параметра порядка и его первых производных [5].

Таким образом, в рамках двухуровневого статистического метода сформулирована идея о принципиальной возможности реализации сокращенного статистического описания термодинамических флуктуаций с помощью статистического ансамбля взаимодействующих ЭФП, которые возникают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами. Для этого используется цепочка эффективных потенциалов ($\Psi\{x_i\}$, $\Psi\{x_i, x_j\}$ и так далее), которые, являясь функционалами от соответствующих полей флуктуаций плотности, описывают взаимодействие одиночных ЭФП со средой и друг с другом. В результате большой термодинамический потенциал $\Omega\{\rho_i\}$ неоднородной системы с произвольным флуктуирующим полем плотности ρ_i , которое сформировано с помощью соответствующего ансамбля ЭФП, можно представить в виде разложения по неприводимым эффективным потенциалам Ψ [8]:

$$\Omega\{\rho_i\} = \Omega\{\rho_{cp}\} + \sum_{i=1}^M \Psi\{x_i\} + \sum_{i<j}^M \Psi\{x_i, x_j\} + \sum_{i<j<k}^M \Psi\{x_i, x_j, x_k\}; \quad (1)$$

$$\Psi\{x_i\} = \tilde{\Omega}\{x_i\}; \quad (2)$$

$$\Psi\{x_i, x_j\} = \tilde{\Omega}\{x_i, x_j\} - \tilde{\Omega}\{x_i\} - \tilde{\Omega}\{x_j\}; \quad (3)$$

$$\Psi\{x_i, x_j, x_k\} = \tilde{\Omega}\{x_i, x_j, x_k\} - \tilde{\Omega}\{x_i, x_j\} - \tilde{\Omega}\{x_j, x_k\} - \tilde{\Omega}\{x_i, x_k\}. \quad (4)$$

Здесь $\tilde{\Omega}\{x_i\}$ – флуктуационная часть большого термодинамического потенциала системы с одиночной сферической ЭФП; $\tilde{\Omega}\{x_i, x_j\}$ – аналогичный потенциал системы с двумя ЭФП, которые в соответствии с принципом суперпозиции образуют бинарную флуктуацию с двумя центрами, находящимися на расстоянии r друг от друга.

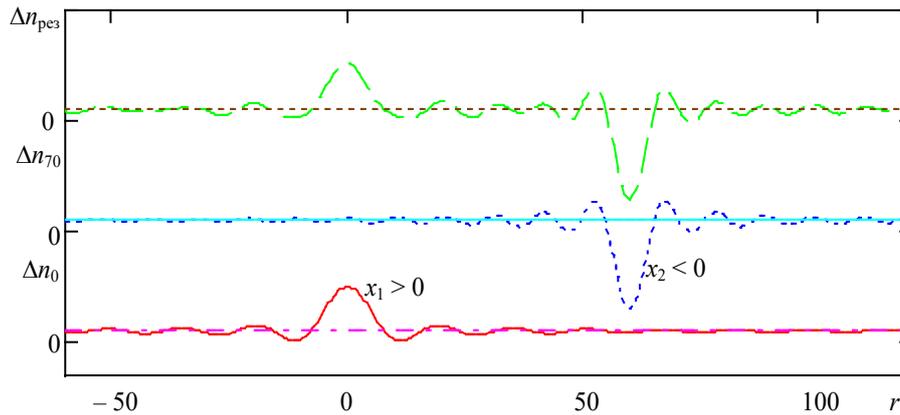


Рис. 1. Профили плотности для двух разноименных элементарных флуктуаций Δn_0 и Δn_{70} и их общий профиль $\Delta n_{\text{pes}} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$

Первое интегро-дифференциальное уравнение для младшей коррелятивной функции $W_1\{x_i\}$, описывающей распределение значений параметров одиночных ЭФП с центрами в различных точках (элементарных ячейках) изучаемой системы, имеет следующий вид [8]:

$$\frac{\partial W_1\{x_i\}}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi\{x_i\}}{\partial x_i} W_1\{x_i\} + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \int \frac{\partial \Psi\{x_i, x_j\}}{\partial x_i} W_2\{x_i, x_j\} dx_j = 0. \quad (5)$$

Для практической реализации идеи о сокращенном описании термодинамических флуктуаций в среде со средней плотностью n_c будем использовать ЭФП в виде сферических волн с различными амплитудами x и волновыми числами k [3]:

$$\Delta n(x, k, r) = n\{\rho_l\} - n_c = x \frac{\sin(kr)}{kr}. \quad (6)$$

В качестве примера на рис. 1 представлены радиальные профили двух одиночных ЭФП с противоположными значениями амплитуд ($x_1 > 0$ и $x_2 < 0$), а также профиль бинарной ЭФП (верхняя кривая), полученной в соответствии с принципом суперпозиции для двух одиночных ЭФП.

Учитывая вышесказанное, отметим также, что в случае наночастицы, имеющей собственную сферическую границу внутри термостата, ее двухточечная, т. е. бинарная корреляционная функция $G(\vec{r})$, будет зависеть не только от модуля радиус-вектора $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ между двумя центрами и его ориентации, но и от вектора \vec{r}_1 .

Основная часть. Численные расчеты выполнены с помощью специальных компьютерных программ, разработанных с использованием системы MathCad, для наночастицы как термодинамической

системы с параметрами в окрестности критической точки жидкость – газ. При этом все величины обезразмерены с помощью линейного и энергетического параметров потенциала Леннард-Джонса. Конкретные расчеты выполнены для сферической наночастицы радиусом $R = 31,4$, что примерно соответствует 15 нанометрам. Она находится в термостате с температурой $\theta = 3,5$ и средней плотностью $\rho = n_c / \omega$ ($n_c = 0,505$ – средние числа заполнения элементарных ячеек простой кубической решетки, ω – объем элементарных ячеек, для которых расстояния между ближайшими центрами $d = 1,096$). Для этих параметров химический потенциал термостата $\mu = -3,05$ при учете взаимодействия каждой молекулы с их первыми и вторыми ближайшими соседями в решетке.

При обсуждении полученных в работе численных результатов потенциалы $\Omega\{x_i\}$ и $\Omega\{x_i, x_j\}$ для одиночных и бинарных ЭФП будем рассматривать в качестве энергий их образования на фоне однородной среды, которые зависят от соответствующих наборов амплитуд и волновых чисел.

На рис. 2–6 изображены амплитудные и спектральные зависимости энергии образования одиночных сферических ЭФП, которые имеют заданные значения амплитуд x (в интервале от минус 0,05 до плюс 0,05) и волновых чисел k ($k \leq 0,4$). Максимальная амплитуда указанного интервала соответствует десяти процентам отклонения плотности среды в центре ЭФП от ее однородного значения в термостате, а волновое число $k = 0,4$ соответствует длине волны $\lambda = 15,7$, которая равна половине радиуса сферической наночастицы.

Амплитудные зависимости энергии образования одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел k , представленные на рис. 2, демонстрируют монотонное увеличение энергии с увеличением как положительных, так и отрицательных

значений амплитуд, что указывает на все уменьшающуюся вероятность возникновения таких флуктуаций плотности.

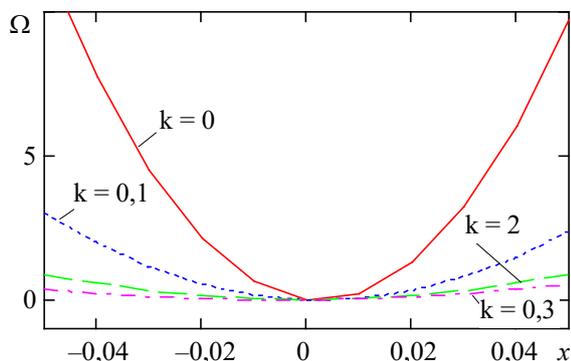


Рис. 2. Амплитудные зависимости энергии образования одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел k

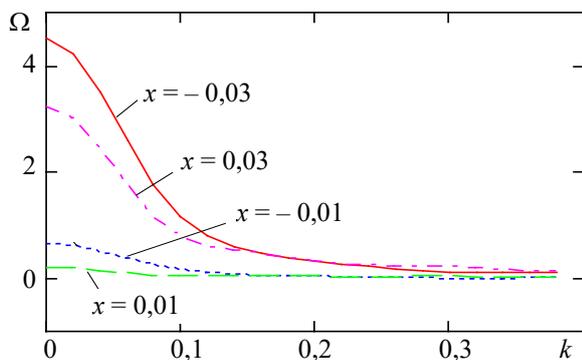


Рис. 3. Спектральные зависимости энергии образования одиночных ЭФП с заданными значениями амплитуд x

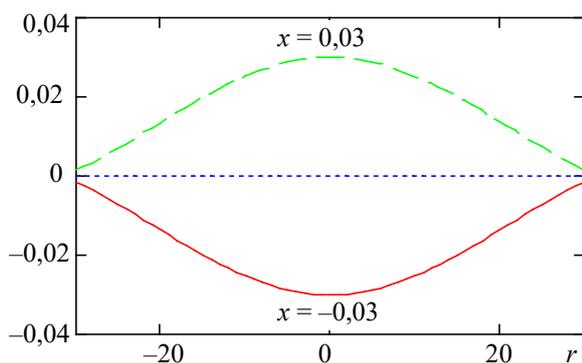


Рис. 4. Радиальные профили ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,03$ и $x = 0,03$) в центре наночастицы и волновым числом $k = 0,1$, которое соответствует большим значениям энергии образования флуктуаций

Спектральные зависимости энергии ЭФП с заданными значениями амплитуд, изображенные на

рис. 3, показывают, что энергия их образования постепенно уменьшается с увеличением волновых чисел k (т. е. с уменьшением длины волны λ). Следовательно, вероятность их образования увеличивается, однако область локализации больших значений флуктуаций плотности постепенно уменьшается (рис. 4, 5) и для волнового числа $k = 1,2$ эта область уже сжата до молекулярных размеров (рис. 6). При этом значения отклонений плотности во всем остальном объеме наночастицы стремятся к нулю. Поскольку энергии образования таких ЭФП уменьшаются при увеличении волновых чисел k , то и их вклад в термодинамические характеристики системы постепенно уменьшается.

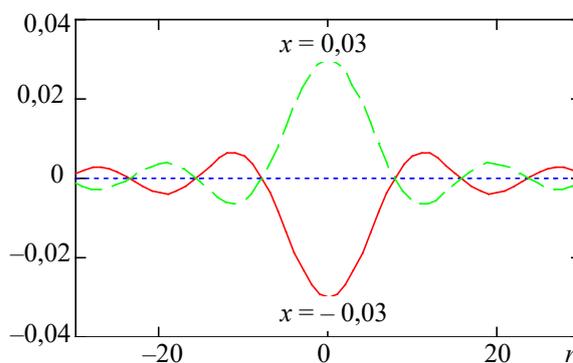


Рис. 5. Радиальные профили ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,03$ и $x = 0,03$) в центре наночастицы и волновым числом $k = 0,4$, которое соответствует малым значениям энергии образования флуктуаций

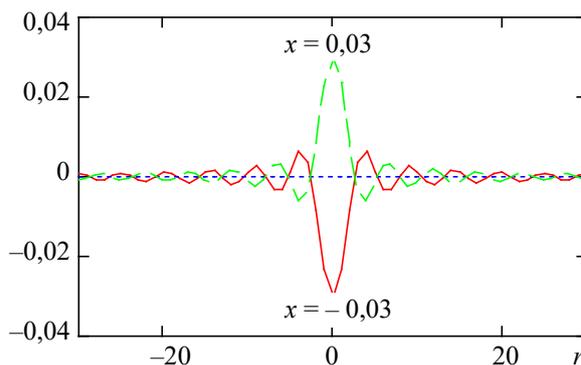


Рис. 6. Радиальные профили ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,03$ и $x = 0,03$) в центре наночастицы и волновым числом $k = 1,2$, которое соответствует очень малым значениям энергии образования флуктуаций

На рис. 7, 8 изображены спектральные зависимости энергии образования бинарных ЭФП с расстоянием между их центрами $r = 4$ и противоположными значениями амплитуд x в этих

центрах. Эти энергии являются функциями четырех переменных (двух амплитуд и двух волновых чисел), поэтому на рис. 7, 8 представлены спектры для k_1 и k_2 соответственно при заданных значениях остальных трех переменных.

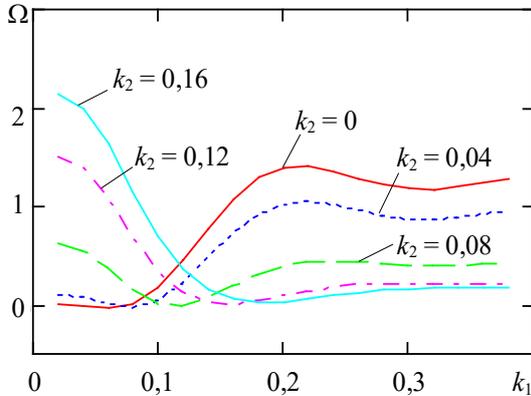


Рис. 7. Спектральные зависимости от волнового числа k_1 для энергии образования бинарных ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,02$ и $x = 0,02$) центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими заданные значения волнового числа k_2

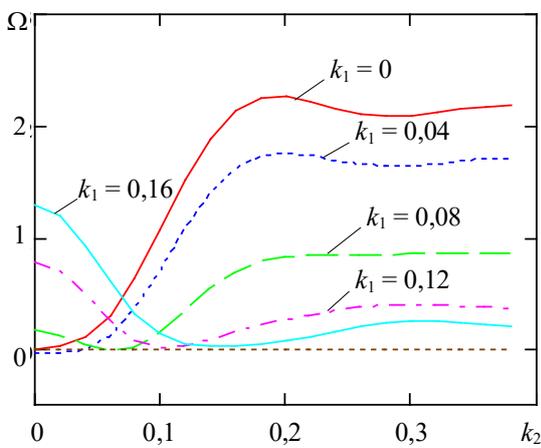


Рис. 8. Спектральные зависимости от волнового числа k_2 для энергии образования бинарных ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,02$ и $x = 0,02$) центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими заданные значения волнового числа k_1

Из рис. 7, 8 видно, что спектры энергии для k_1 и k_2 имеют качественно одинаковый вид. В области относительно малых значений волновых чисел (k_1 и k_2 меньше 0,05) значения энергии бинарных флуктуаций близки к нулю, что связано с «частичным гашением» одиночных флуктуаций противоположных знаков, которые их образуют (рис. 9).

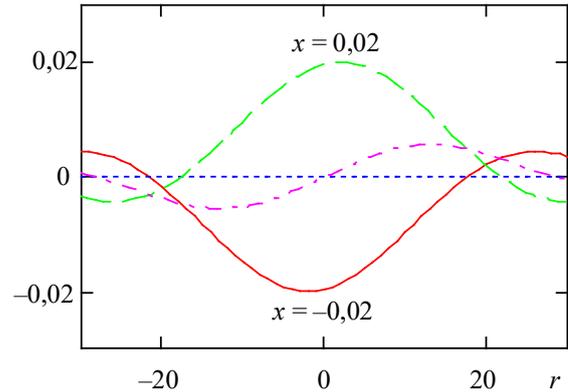


Рис. 9. Радиальные профили двух ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,02$ и $x = 0,02$) и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими волновые числа $k_1 = k_2 = 0,16$, которые соответствуют практически нулевой энергии образования бинарных ЭФП

Вне этой области энергии бинарных ЭФП с сильно различающимися волновыми числами k_1 и k_2 принимают достаточно большие значения, которые постепенно уменьшаются при их сближении, так что при $k_1 = k_2$ энергия достаточно мала, т. е. снова имеет место «частичное гашение» флуктуаций (рис. 10).

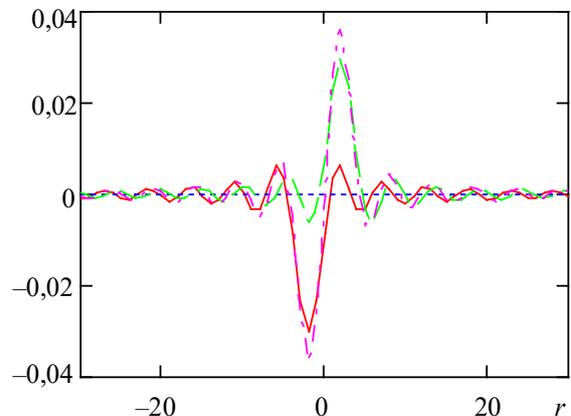


Рис. 10. Радиальные профили двух ЭФП с противоположными значениями амплитуд x ($x = -0,02$ и $x = 0,02$) и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими волновые числа $k_1 = k_2 = 0,38$, которые соответствуют практически нулевой энергии образования бинарных ЭФП

На рис. 11, 12 представлены спектральные зависимости энергии образования бинарных ЭФП с расстоянием между их центрами $r = 4$ и одинаковыми значениями амплитуд x в этих центрах. В данном случае происходит взаимное усиление флуктуаций (рис. 13, 14). В силу симметрии полей

таких флуктуаций их спектральные зависимости от k_1 и k_2 одинаковы, а энергия их образования монотонно уменьшается с возрастанием волновых чисел k_1 и k_2 .

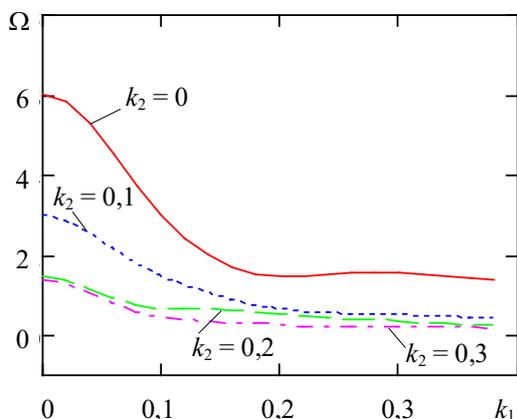


Рис. 11. Спектральные зависимости от волнового числа k_1 для энергии образования бинарных ЭФП с одинаковыми значениями амплитуд $x = 0,02$ и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими заданные значения волнового числа k_2

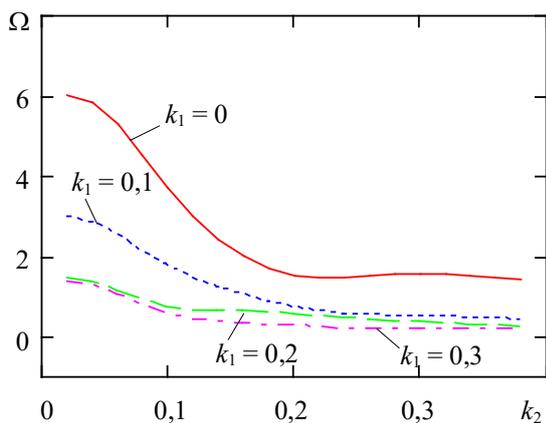


Рис. 12. Спектральные зависимости от волнового числа k_2 для энергии образования бинарных ЭФП с одинаковыми значениями амплитуд $x = 0,02$ и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими заданные значения волнового числа k_1

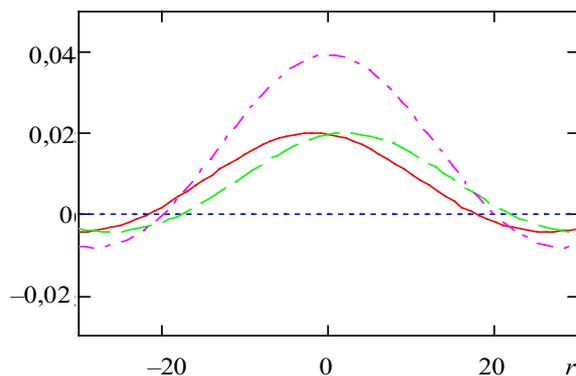


Рис. 13. Радиальные профили двух ЭФП с одинаковыми значениями амплитуд $x = 0,02$ и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими волновые числа $k_1 = k_2 = 0,16$

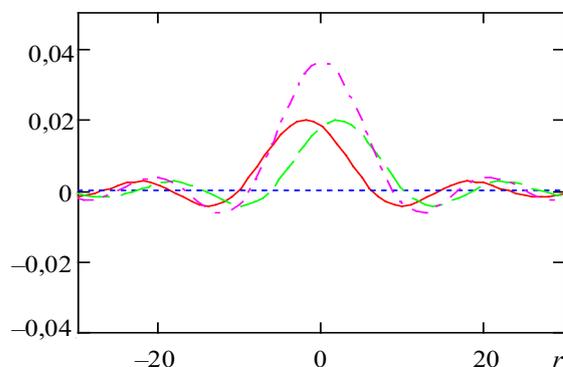


Рис. 14. Радиальные профили двух ЭФП с одинаковыми значениями амплитуд $x = 0,02$ и центрами, находящимися на расстоянии $\Delta r = 2$ слева и справа от центра наночастицы и имеющими волновые числа $k_1 = k_2 = 0,38$

Заключение. Выполненные в работе численные расчеты показали, что сформулированная ранее идея о принципиальной возможности сокращенного статистического описания флуктуаций поля плотности может быть практически реализована при исследовании вкладов тепловых флуктуаций в термодинамические характеристики наноразмерных систем, что, в принципе, невозможно сделать известными из литературы методами.

Список литературы

1. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // *Physica*. 1982. Vol. 112 A. P. 167–192.
2. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. 114 с.
3. 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.
4. Narkevich I. I., Farafontova E. V. Two-level statistical description of structure of homogeneous macroscopic system and spherical crystalline nanoparticles // *Nanoscience and Technology: An International Journal*. 2019. No. 10 (4). P. 365–376.

5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика: в 2 ч. М.: Наука. 1987. Ч. 1. 586 с.
6. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
7. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
8. Наркевич И. И. Сокращенное описание неоднородных систем на основе условных пространственных корреляционных функций плотности // Известия АН БССР, серия физико-математических наук. 1980. № 5. С. 107–112.

References

1. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica*, 1982, no 112 A, pp. 167–192.
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 Publ., 2019. 114 p. (In Russian).
3. 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. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2022, no. 2, pp. 49–54 (In Russian).
4. 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.
5. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics: in 2 part], Moscow, Nauka Publ., 1987. Part 1. 586 p. (In Russian).
6. Patashinsky A. Z., Pokrovsky V. L. *Fluktuatsionnaya teoriya fazovykh perekhodov* [Fluctuation theory of phase transitions]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 382 p. (In Russian).
7. Rott L. A. *Statisticheskaya teoriya molekulyarnykh sistem* [Statistical theory of molecular systems]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 280 p. (In Russian).
8. 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 mathematical sciences, 1980, no 5, pp. 107–112 (In Russian).

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

Волосевич Злата Геннадьевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь)

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

Volosevich Zlata Gennadievna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus)

Поступила 20.04.2023