

УДК 531.19;538.911

**И.И. Наркевич, Е.В. Фарафонтова, В.А. Язёнок, З.Г. Волосевич**

Белорусский государственный технологический университет

Минск, Беларусь

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ СОКРАЩЕННОЕ ОПИСАНИЕ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ В  
НАНОЧАСТИЦАХ С ПОМОЩЬЮ КОРРЕЛЯТИВНЫХ  
ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ  
ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ В ВИДЕ СФЕРИЧЕСКИХ  
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВОЛН**

*Аннотация.* В работе выполнены численные расчеты, которые необходимы для практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного статистического описании термодинамических (тепловых) флуктуаций в макроскопических и наноразмерных молекулярных системах.

**I.I. Narkevich, E.V. Farafontova, V.A. Yazyonok,  
Z.G. Volosevich**

Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

**STATISTICAL SUMMARY DESCRIPTION  
OF THERMODYNAMIC FLUCTUATIONS IN NANOPARTICLES  
USING CORRELATIVE FUNCTIONS OF SPHERICAL SPACE  
WAVE-LIKE ELEMENTARY DENSITY FLUCTUATIONS  
DISTRIBUTION**

*Abstract.* In the study were performed numerical calculations, necessary for subsequent practical realization of hypothesis about principal possibility of accelerated statistical thermodynamic fluctuation description for macroscopic and molecular systems.

В работе [1] выполнены первые поисковые численные расчеты по практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного описания термодинамических, т. е. тепловых флуктуаций. Это оказалось возможным в связи с тем, что в рамках двухуровневого статистического метода [2] ранее было получено выражение для функционала свободной энергии неоднородных молекулярных или коллоидных систем. Для статистического сокращенного описания флуктуаций предложено использовать

понятие об *элементарных флуктуациях плотности* (ЭФП), которые спонтанно (самопроизвольно) возникают на фоне в среднем однородной макроскопической либо наноразмерной системы. При численных расчетах в качестве ЭФП использовались сферические пространственные волны с всевозможными допустимыми значениями амплитуд  $x$  в центрах таких флуктуаций и волновых чисел  $k$ :

$$\Delta n(x, k, r) = n\{r\} - n_c = x \frac{\sin(kr)}{kr}. \quad (1)$$

Здесь  $n\{r\}$  – дискретное поле чисел заполнения молекулами микрочеек метода условных распределений Ротта [3], соответствующее одиночной ЭФП в объеме системы,  $n_c$  – среднее значение чисел заполнения для однородной системы при заданных значениях термодинамических параметров.

Совокупность взаимодействующих ЭФП, возникающих в объеме изучаемой системы, рассматривается как своеобразный статистический ансамбль квазичастиц. Их распределение по амплитудам и волновым числам описывается с помощью бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений для коррелятивных функций одиночной ( $W_1\{x_i\}$ ), бинарной ( $W_2\{x_i, x_j\}$ ) и т. д. элементарных флуктуаций плотности ( $i, j = 0, 1, \dots, M$ ). В фигурных скобках под обозначениями  $x_i$  следует понимать набор из параметров ЭФП (амплитуд и волновых чисел) с центрами в центрах микрочеек метода условных распределений с номерами  $i, j$  и т. д. Первое уравнений этой бесконечной цепочки имеет следующий вид [1]:

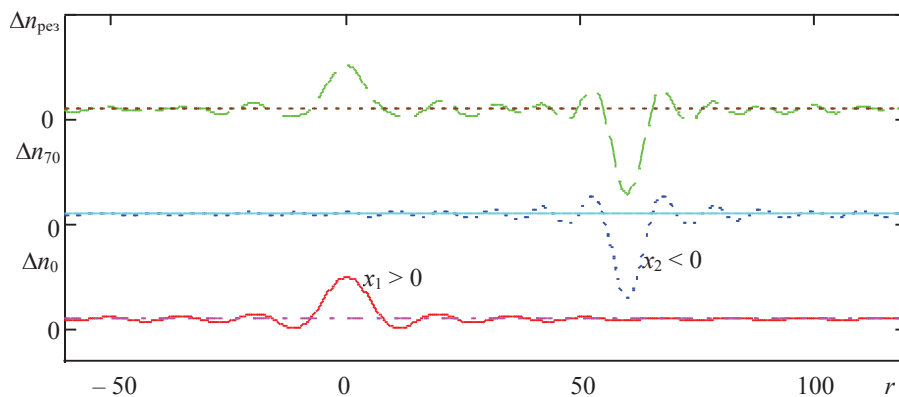
$$\frac{\partial W_1\{x_i\}}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi\{x_i\}}{\partial x_i} W_1\{x_i\} + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \int_{x_j} \frac{\partial \Psi\{x_i, x_j\}}{\partial x_i} W_2\{x_i, x_j\} dx_j = 0. \quad (2)$$

В приведенное выше интегро-дифференциальное уравнение входят эффективные потенциалы  $\Psi\{x_i\}$  и  $\Psi\{x_i, x_j\}$ , описывающие взаимодействие соответственно одиночных ЭФП со средой и между двумя одиночными ЭФП, которые с учетом принципа суперпозиции образуют бинарную флуктуацию плотности с двумя центрами, совпадающими с центрами  $i$  и  $j$  двух микрочеек.

Эффективные потенциалы ЭФП рассчитаны в работе [1] для сферической наночастицы заданного радиуса, которая находится внутри термостата с заданными термодинамическими параметрами. Это означает, что наночастица в термостате представляет собой открытую термодинамическую систему, большой термодинамический потенциал которой имеет вид  $\Omega = F - \mu N$  ( $F$  – свободная энергия,  $\mu$  – химический потенциал). Эффективные потенциалы  $\Psi\{x_i\}$  и  $\Psi\{x_i, x_j\}$  для удобства можно рассматривать как энергии спонтанного

образования ЭФП в такой системе и обозначать буквой  $\Omega$ . Энергии образования одиночных и бинарных ЭФП численно рассчитаны для молекулярной системы с взаимодействием Леннард-Джонса. 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 [4], которая детально разработана для макроскопических систем.

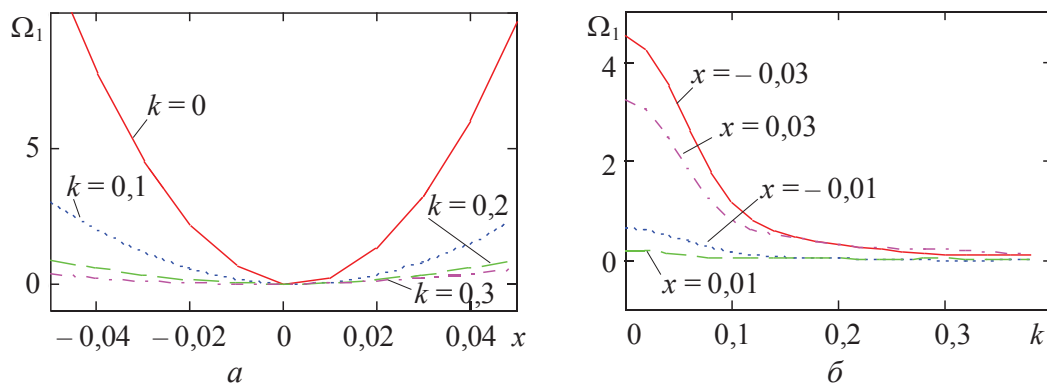
В качестве примера на рис. 1 представлены радиальные профили двух одиночных ЭФП и бинарной ЭФП, центры которой находятся в центральной микроячейке наночастицы ( $i = 0$ ) и в микроячейке на расстоянии, равном 70 линейным размерам микроячеек ( $j = 70$ ).



**Рис. 1 - Профили плотности для двух разноименных элементарных флуктуаций  $\Delta n_0$  и  $\Delta n_{70}$  и их общий профиль  $\Delta n_{рез} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$**

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 радиуса  $R = 31,4$ , 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,  $\omega$  – 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.

В качестве примера на рис. 2 изображены амплитудные и спектральные зависимости энергии образования  $\Omega_1$  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.



**Рис. 2-** Амплитудные (а) и спектральные (б) зависимости энергии образования  $\Omega$  одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел  $k$  и амплитуд  $x$

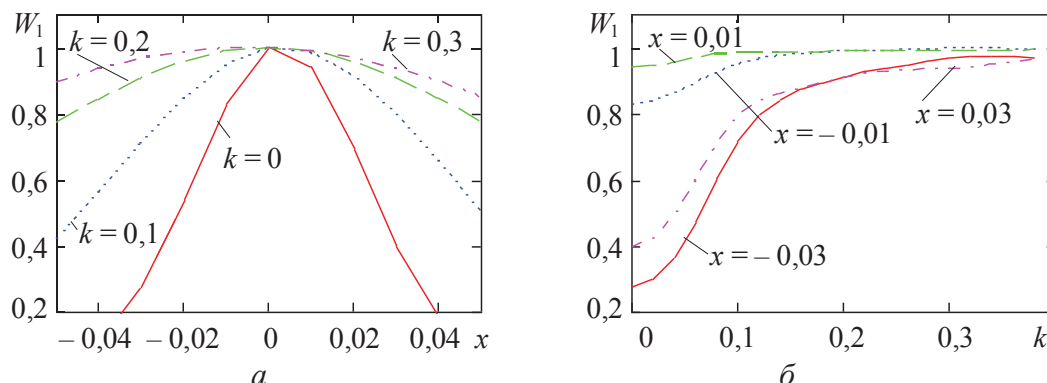
Полученные результаты численных расчетов для энергий образования одиночных и бинарных ЭФП позволяют приступить к решению бесконечной цепочки интегро-дифференциальных уравнений (2) после ее преобразования к соответствующей бесконечной системе интегральных уравнений и ее обрыва путем обобщения разработанного ранее метода потенциалов средних сил молекулярной системы на аналогичный случай исследуемой здесь открытой системы взаимодействующих ЭФП в объеме наночастицы.

В качестве первого шага решения сформулированной выше достаточно сложной (объемной) задачи воспользуемся приближенными решениями для коррелятивных функций  $W_1\{x_i\}$  и  $W_2\{x_i, x_j\}$ , описывающих распределения ЭФП по их амплитудам  $x$  и волновым числам  $k$ . Предположим для этого, что ЭФП слабо взаимодействуют друг с другом, что справедливо для разреженной, т. е. идеальной системы квазичастиц, которые взаимодействуют только с однородной средой, на фоне которой они спонтанно возникают. В этом случае решения для функций  $W_1$  и  $W_2$  имеют следующий вид:

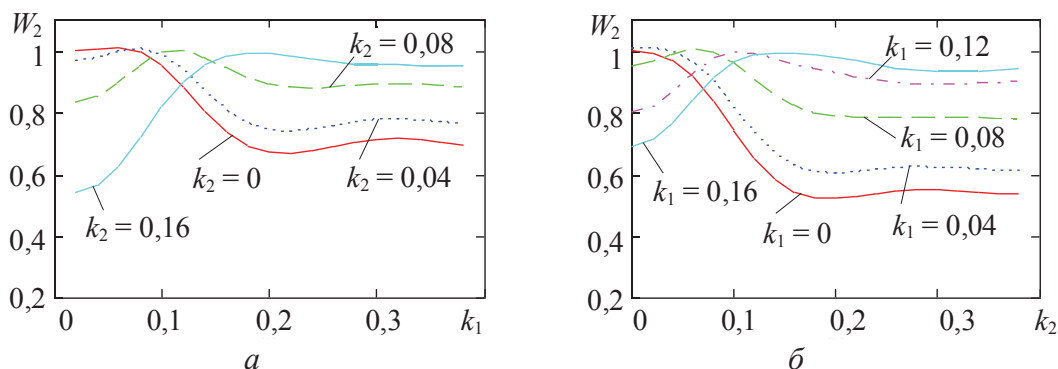
$$W_1 = A_1 e^{-\Omega_1(x,k)/\theta}, \quad W_2 = A_2 e^{-\Omega_2(x_1, k_1, x_2, k_2)/\theta}. \quad (3)$$

На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные зависимости

ненормированных функций распределения  $W_1$  и  $W_2$  от соответствующих параметров (амплитуд и волновых чисел).



**Рис. 3 - Функции распределения одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел  $k$  (а) и амплитуд  $x$  (б)**



**Рис. 4 - Функции распределения бинарных ЭФП с противоположными значениями амплитуд  $x$  ( $x = -0,02$  и  $x = 0,02$ ) по их волновым числам  $k_1$  (а) и  $k_2$  (б) и имеющими заданные значения волновых чисел  $k_2$  (а) и  $k_1$  (б)**

### Список использованных источников

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Волосевич З. Г. Статистическое исследование спектральных и амплитудных характеристик энергии образования флуктуаций в наноразмерных системах. // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272).
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. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
4. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.