

Новый подход для описания термодинамических флуктуаций в наноразмерных системах

И. И. Наркевич*, Е. В. Фарафонтова, А. А. Кулеш, и В. А. Язенок

*Белорусский государственный технологический университет, 220006, Беларусь,
г. Минск, ул. Свердлова 13а*

* e-mail: narkevich@belstu.by

Аннотация

В работе предприняты первые шаги для практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного статистического описания термодинамических флуктуаций с последующим введением цепочки коррелятивных функций W для ансамбля взаимодействующих элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), которые с определенной вероятностью возникают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами. Для этого с помощью двухуровневого статистического метода рассчитываются энергии образования одиночных и парных (бинарных) ЭФП в системе с межмолекулярным взаимодействием Леннард-Джонса. В результате численного усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках сферической наночастицы получается корреляционная функция $G(r)$ наноразмерной системы, что, понятно, не может быть получено в рамках известной теории флуктуаций.

Ключевые слова: двухуровневый статистический метод, наносистемы, флуктуации.

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 для разработки соответствующей теории термодинамических флуктуаций поля плотности, созданного системой элементарных флуктуаций плотности (ЭФП), как квазичастиц, которые спонтанно возникают и исчезают на фоне однородного поля плотности равновесной 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 системах, так и в наноразмерных системах (наночастицах), тогда как широко известные результаты теории флуктуаций [5, 6] относятся к бесконечным системам. В связи с этим в конкретных расчетах поле параметра порядка разлагается в ряд Фурье по плоским пространственным волнам и выполняется интегрирование по всему бесконечному объему.

Для наноразмерной системы, которая находится в равновесии с окружающей ее макроскопической системой (термостатом), в данной работе предлагается описывать флуктуации поля плотности с помощью набора сферических волн с центрами в определенных точках изучаемой системы. Двухуровневый статистический метод позволяет рассчитать термодинамические 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 . Этого достаточно, чтобы с их помощью выполнить усреднение флуктуаций плотности в двух точках изучаемой системы, которые совпадают с центрами бинарных флуктуаций. Понятно, что это не может быть получено 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.

Теоретическая часть

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 введены эффективные потенциалы взаимодействия одиночных ЭФП со средой ($\Psi(x_i)$) и друг с другом (для двух флуктуаций – $\Psi(x_i, x_j)$, и так далее). В результате большой термодинамический потенциал $\Omega\{\rho_l\}$ неоднородной системы с произвольным полем плотности ρ_l , сформированным с помощью соответствующего ансамбля ЭФП, можно представить в виде разложения по неприводимым эффективным потенциалам Ψ :

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

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

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

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

Здесь $\tilde{\Omega}(x_i)$ – флуктуационная часть большого потенциала системы с одиночной сферической ЭФП, которую можно рассматривать как энергию образования этой флуктуации, а $\tilde{\Omega}(x_i, x_j)$ – аналогичный потенциал системы с двумя ЭФП, и т. д.

Первое интегро-дифференциальное уравнение для младшей коррелятивной функции $W_1(x_i)$ описывающей распределение значений параметров флуктуации в различных точках изучаемой системы, имеет следующий вид [8]:

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

В данной работе для практической реализации идеи о сокращенном описании поля флуктуаций в среде со средней плотностью n_c используются 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 рисунке 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.

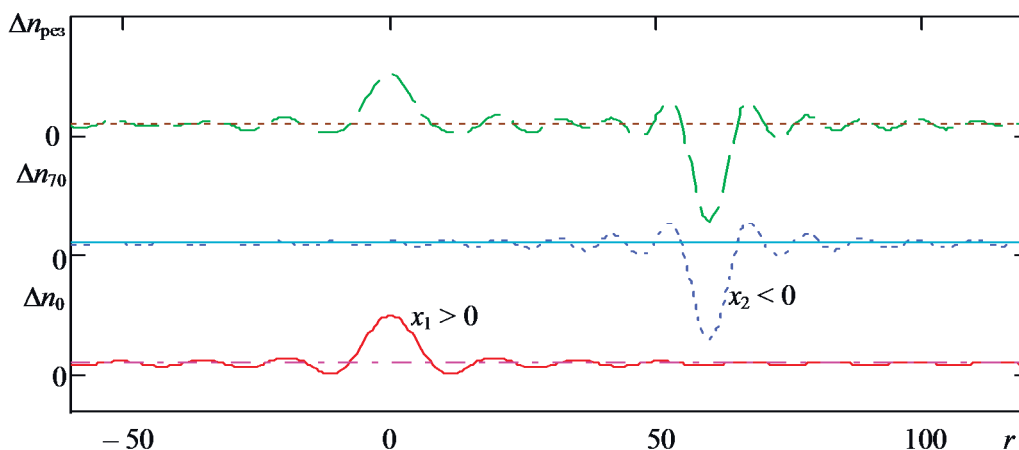


Рисунок 1. Профили плотности для значений двух разноименных элементарных флуктуаций Δn_0 и Δn_{70} и их общий профиль $\Delta n_{рез} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$

В заключение теоретической части следует отметить, что эффективные потенциалы $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$, рассчитанные для наночастицы, содержащей бинарные ЭФП с двумя центрами на фиксированном расстоянии r друг от друга и имеющие с определенной вероятностью всевозможные значения амплитуд x_1 , x_2 и волновых чисел k_1 и k_2 , позволяют выполнить непосредственно численное усреднение произведения флуктуаций плотности в двух точках системы, т. е. в центрах сферических бинарных ЭФП и рассчитать бинарную корреляционную функцию $G(r)$ наноразмерной системы с учетом флуктуаций поля плотности по следующей формуле:

$$G(r) = \frac{\sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} (\Delta n(x_1, k_1, 0) \Delta n(x_2, k_2, r)) e^{-\frac{\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)}{\theta}} dx_1 dx_2 dk_1 dk_2}{\sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} e^{-\frac{\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)}{\theta}} dx_1 dx_2 dk_1 dk_2}. \quad (7)$$

Учитывая вышесказанное, отметим также, что для наночастицы, имеющей собственную сферическую границу, функция $G(r)$ будет зависеть от своего положения и ориентации внутри сферы, т. е. она анизотропна.

Численные расчеты выполнены с помощью специальных компьютерных программ (разработанных с использованием системы Mathcad) для наночастицы как молекулярной 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 $R = 109$ (примерно соответствует 50 нанометрам), которая находится в термостате с температурой $\theta = 3,5$ и плотности $\rho = 1/v = n_c/\omega$ ($n_c = 0,505$ – средние числа заполнения элементарных ячеек простой кубической решетки в методе условных распределений для однородной системы, ω – объем ячеек, для которых расстояния между ближайшими центрами $d = 1,096$). Для этих параметров химический потенциал термостата $\mu = -3,023$ при учете взаимодействия с первыми и вторыми ближайшими соседями в решетке.

Результаты и обсуждение

Проведенные расчеты позволили численно установить, что элементарные флуктуации с волновыми числами k больше двух и приводят к все возрастающим (большим) значениям эффективного потенциала $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ и, следовательно, имеют малую вероятность возникновения внутри объема наночастицы. Аналогичное утверждение справедливо и по отношению к возрастающим амплитудам x элементарных флуктуаций, в связи с чем при выполнении усреднений в формуле (7) и при выполнении интегрирования в других формулах можно ограничить область численного суммирования для сокращения необходимого компьютерного времени, так как все расчеты по разработанным программам требуют достаточно больших временных затрат.

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 использованных источников:

- [1] I. I. Narkevich. *Physica* 112A (1982) 167–192.
- [2] И. И. Наркевич. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности. LAP LAMBERT Academic Publishing RU (2019) 114.
- [3] И.И.Наркевич [и др.] Труды БГТУ. 3 (2) (260) (2022) 49–54.
- [4] I. I. Narkevich [и др.] *Int. j. nanosci. technol.* 10 (4) (2019) 365–376.
- [5] Л. Д. Ландау [и др.] *Статистическая физика: в 2 ч.* М.:Наука (1987) 586.
- [6] А. З. Паташинский [и др.] *Флуктуационная теория фазовых переходов.* М.:Наука (1982) 382.
- [7] Л. А. Ротг. *Статистическая теория молекулярных систем.* М.:Наука (1979) 280.
- [8] И. И. Наркевич. *Известия АН БССР* 5 (1980) 107–112.