

СОКРАЩЕННОЕ СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФЛУКТУАЦИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Первые численные расчеты по практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного описания тепловых флуктуаций были проведены в работе [1]. 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 самопроизвольно возникают на фоне 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 микроячеек 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 возникающих в объеме изучаемой системы рассматривается как своеобразный статистический ансамбль. Распределение по амплитудам и волновым числам взаимодействующих квазичастиц, которыми являются ЭФП, 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 микроячеек метода условных распределений с номерами i, j и т. д. Первое уравнений этой бесконечной цепочки имеет следующий вид [1]:

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

Здесь $\Psi\{x_i\}$ и $\Psi\{x_i, x_j\}$ – эффективные потенциалы, 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 микроячеек.

Эффективные потенциалы $\Psi\{x_i\}$ и $\Psi\{x_i, x_j\}$ рассматриваются как энергии спонтанного образования ЭФП в наночастице, находящейся внутри термостата с заданными термодинамическими параметрами и обозначаются буквой Ω . Энергии образования одиночных и бинарных ЭФП численно рассчитаны для молекулярной системы с взаимодействием Леннард-Джонса.

В результате численного усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках внутри сферической наночастицы в дальнейшем позволит рассчитать корреляционную функцию $G(r)$ наноразмерной системы, что не может быть получено в рамках известной флуктуационной теории [4], которая разработана для макроскопических систем.

В качестве примера на рис. 1 изображены амплитудные и спектральные зависимости энергии образования Ω_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.

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 .

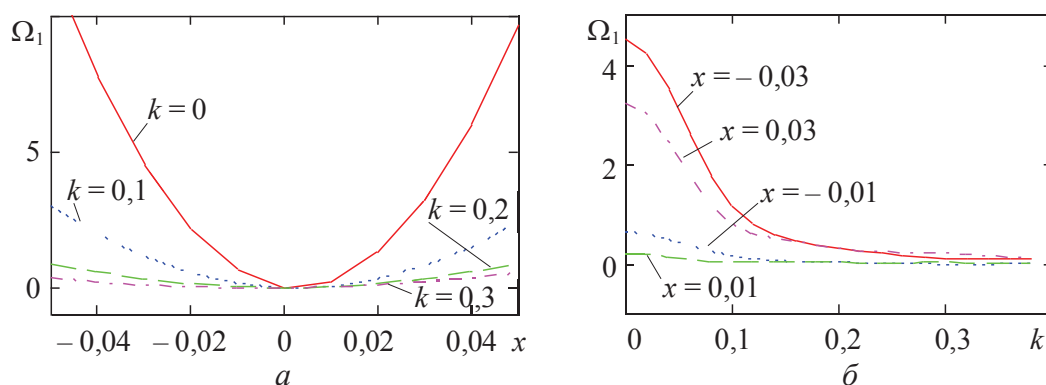


Рисунок 1 – Амплитудные (а) и спектральные (б) зависимости энергии образования Ω одиночных ЭФП с заданными значениями волновых чисел k и амплитуд x

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:

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

В результате были рассчитаны зависимости ненормированных функций распределения W_1 и W_2 от соответствующих параметров (амплитуд и волновых чисел).

ЛИТЕРАТУРА

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.