

ФИЗИКА PHISICS

УДК 531.19;538.911

И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова

Белорусский государственный технологический университет

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУКТУАЦИИ ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ В СФЕРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ

Ранее предприняты первые шаги для практической реализации идеи о принципиальной возможности сокращенного описания флуктуаций поля плотности с помощью введенной цепочки коррелятивных функций для ансамбля взаимодействующих *элементарных флуктуаций плотности* (ЭФП). Они с определенной вероятностью возникают и исчезают случайным образом на фоне однородной макроскопической системы с заданными термодинамическими параметрами, и поэтому их можно рассматривать в качестве квазичастиц. Их коррелятивные функции введены аналогично тому, как это сделано для системы реальных частиц (атомов либо молекул) в известном методе Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ). В качестве потенциалов взаимодействия ЭФП с однородной средой (без учета флуктуаций) и между собой в этой работе используются энергии образования одиночных и парных (бинарных) ЭФП, расчет которых возможен в рамках двухуровневого статистического метода описания свойств неоднородных систем, одним из примеров которых как раз и являются системы с флуктуирующим полем плотности. Конкретные численные расчеты выполнены для простой молекулярной системы с межчастичным взаимодействием Леннарда-Джонса, которая представляет собой сферическую наночастицу, находящуюся в термостате с заданными термодинамическими параметрами (температура и химический потенциал). В связи с этим для статистического описания такой системы используется большой термодинамический потенциал, который является функционалом поля плотности при наличии ЭФП в объеме системы.

В результате усреднения флуктуаций поля плотности в двух точках сферической наночастицы с использованием рассчитанных потенциалов для бинарных ЭФП определяется *пространственная корреляционная функция* флуктуаций в сферической наночастице, что, понятно, не может быть получено в рамках известной теории флуктуаций для макроскопических систем.

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

Для цитирования: Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Статистическое исследование флуктуации поля плотности в сферических молекулярных наночастицах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2024. № 2 (284). С. 25–30.

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-284-4.

I. I. Narkevich, E. V. Farafontova

Belarusian State Technological University

STATISTICAL RESEARCH OF DENSITY FIELD FLUCTUATIONS IN SPHERICAL MOLECULAR NANOPARTICLES

Previously, the first steps were taken to practically implement the idea of the fundamental possibility of an abbreviated description of density field fluctuations using the introduced chain of correlative functions for an ensemble of interacting *elementary density fluctuations* (EDF). With a certain probability, they appear and disappear randomly against the background of a homogeneous macroscopic system with given thermodynamic parameters and therefore they can be considered as quasiparticles. Their correlative functions are introduced in the same way as was done for a system of real particles (atoms or molecules) in the well-known Bogolyubov – Born – Green – Kirkwood – Yvon (BBGKY) method. As potentials of interaction of EDFs with a homogeneous medium (without taking into account fluctuations) and among themselves, this work uses the formation energies of single and paired (binary) EDFs, the calculation of which is possible within the framework of a two-level statistical method for

describing the properties of inhomogeneous systems, one of the examples of which is systems with a fluctuative density field. Specific numerical calculations were performed for a simple molecular system with Lennard-Jones interparticle interaction, which is a spherical nanoparticle located in a thermostat with given thermodynamic parameters (temperature and chemical potential). That is why to statistically describe such a system, a large thermodynamic potential is used, which is a functional of the density field in the presence of an EDF in the volume of the system.

As a result of averaging fluctuations of the density field at two points of a spherical nanoparticle using calculated potentials for binary EFPs, the spatial correlation function of fluctuations in a spherical nanoparticle is determined, which, of course, cannot be obtained within the framework of the known fluctuation theory for macroscopic systems.

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

For citation: Narkevich I. I., Farafontova E. V. Statistical research of density field fluctuations in spherical molecular nanoparticles. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2024, no. 2 (284), pp. 25–30 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-6141-2024-284-4.

Введение. К настоящему времени в рамках двухуровневого статистического метода [1–3] сформулирована идея о принципиальной возможности сокращенного статистического описания термодинамических флуктуаций с помощью статистического ансамбля взаимодействующих ЭФП [4, 5], 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 $\Psi(x_i, x_j)$, трех и так далее). В результате большой термодинамический функционал $\Omega\{\rho_l\}$ неоднородной системы с произвольным полем плотности ρ_l , сформированным с помощью соответствующего ансамбля ЭФП, можно представить в виде разложения по неприводимым эффективным потенциалам Ψ взаимодействия ЭФП, т. е. квазичастиц [6]:

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

$$\Psi_1(x_i) = \tilde{\Omega}(x_i), \quad (2)$$

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

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

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

Первое интегро-дифференциальное уравнение для младшей коррелятивной функции $W_1(x_i)$,

описывающей распределение значений параметров одиночной флуктуации в различных точках изучаемой системы, имеет следующий вид [1, 2]:

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

1. Расчет пространственной корреляционной функции с использованием ЭФП в виде сферических пространственных волн. Основная особенность используемого здесь нового статистического подхода состоит в том, что его можно применять при изучении флуктуаций как в макроскопических системах, так и в наноразмерных системах (наночастицах), тогда как широко известные результаты теории флуктуаций [7, 8] 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 , представляющих собой суперпозицию двух одиночных ЭФП. 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 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.

В данной работе для практической реализации идеи о сокращенном описании поля флуктуаций в молекулярной среде со средней плотностью n_c будем использовать ЭФП в виде сферических волн с различными значениями амплитуд x и волновых чисел k [6]:

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

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 ФЭП (верхняя кривая), полученной в соответствии с принципом суперпозиции для двух одиночных ЭФП.

Потенциалы $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ для бинарных ЭФП с двумя центрами на фиксированном расстоянии r друг от друга позволяют выполнить численное усреднение произведения флуктуаций плотности в двух точках системы. Это позволит рассчитать бинарную корреляционную функцию $G(\vec{r})$ наноразмерной либо макроскопической системы с учетом флуктуаций поля плотности по следующей формуле:

$$G(\vec{r}) = \frac{\sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} (\Delta n_1 \Delta n_2) e^{\frac{\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)}{\theta}}}{\sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} e^{\frac{\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)}{\theta}}}, \quad (7)$$

где $\Delta n_1 = \Delta n(x_1, k_1, 0)$, $\Delta n_2 = \Delta n(x_2, k_2, r)$.

Учитывая вышесказанное, отметим также, что для наночастицы радиуса R , имеющей собственную сферическую границу, функция $G(\vec{r})$

зависит от положения центров бинарных ЭФП и их ориентации внутри сферы, т. е. она анизотропна, тогда как аналогичная функция одно-родной макроскопической системы изотропна, т. к. зависит только от r .

Численные расчеты потенциалов $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ выполнены с помощью специальных компьютерных программ (разработанных с использованием системы Mathcad) для наночастицы как молекулярной термодинамической системы, находящейся в равновесии с термостатом 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 нм. Она находится в термостате при температуре $\theta = 3,5$ и плотности $\rho = 1/v = n_c/\omega$, здесь $n_c = 0,505$ – средние числа заполнения элементарных ячеек кубической решетки в статистическом методе условных распределений; ω – объем ячеек, для которых расстояние между ближайшими узлами $d = 1,096$. Для этих термодинамических параметров химический потенциал системы $\mu = -3,0523$ при учете взаимодействия каждой молекулы с тремя ближайшими соседями в решетке.

2. Численные расчеты энергии образования бинарных флуктуаций плотности и их вероятностей возникновения в объеме наночастицы. В выполненных численных расчетах значения потенциалов $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$, имеющих смысл энергии образования бинарных ЭФП с заданными наборами параметров x_1, k_1, x_2, k_2, r , рассчитывались для бинарных ЭФП, центры которых совпадали с центром наночастицы радиусом R . Результаты расчетов для бинарных ЭФП с заданными значениями амплитуд x_1, x_2 и расстояний r представлены в виде матриц Ω_{ij} , элементами которых являются исходные параметры решаемой статистической модели и рассчитанные значения энергий образования этих флуктуаций. Последние зависят от волновых чисел k_1 и k_2 .

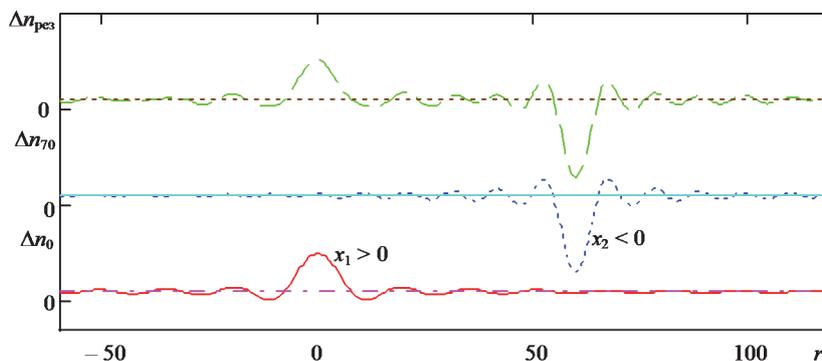


Рис. 1. Профили плотности для двух разноименных элементарных флуктуаций Δn_0 и Δn_{70} и их общий профиль $\Delta n_{рез} = \Delta n_0 + \Delta n_{70}$

Значения элементов матрицы Ω_{ij} : $\Omega_{0,0} = x_1$, $\Omega_{0,1} = \theta$, $\Omega_{0,2} = \mu$, $\Omega_{0,3} = n_c$, $\Omega_{0,4} = r$, $\Omega_{1,0} = x_2$, остальные элементы нулевого столбца и все элементы первой строки определяют значения волновых чисел k_1 и k_2 соответственно, а элементы Ω_{ij} при i больше 1 и j больше 0 определяют значения энергий образования бинарных ЭФП.

В качестве примера на рис. 2 приведена матрица Ω_{ij} для бинарной ЭФП с амплитудами $x_1 = 0,02$ и $x_2 = 0,04$, центры которых находятся на расстоянии $r = 2$.

На рис. 3 и 4 показаны графики энергий образования бинарных ЭФП для разных наборов значений амплитуд x_1, x_2 и расстояния $r = 2$.

$$\Omega := \begin{pmatrix} 0.02 & 3.5 & -3.0523 & 0.505 & 2 & 1.324 \times 10^3 & 31.4038 & 0 & 0 \\ 0.04 & 0 & 0.05 & 0.1 & 0.15 & 0.2 & 0.25 & 0.3 & 0.35 \\ 0 & 14.3002 & 10.8973 & 5.6027 & 2.8277 & 1.9051 & 1.9731 & 1.9907 & 1.7013 \\ 0.05 & 12.515 & 9.4442 & 4.8164 & 2.4777 & 1.5732 & 1.496 & 1.4759 & 1.2478 \\ 0.1 & 9.1832 & 6.7843 & 3.5269 & 2.1272 & 1.32 & 0.973 & 0.8603 & 0.7358 \\ 0.15 & 6.9122 & 4.9547 & 2.6404 & 1.9836 & 1.3898 & 0.9357 & 0.7337 & 0.6292 \\ 0.2 & 6.2225 & 4.2835 & 2.0679 & 1.6252 & 1.2744 & 0.9486 & 0.7261 & 0.556 \\ 0.25 & 6.4088 & 4.3229 & 1.8369 & 1.2876 & 1.0651 & 0.923 & 0.7658 & 0.5548 \\ 0.3 & 6.4818 & 4.3576 & 1.7786 & 1.14 & 0.8973 & 0.8205 & 0.7571 & 0.5933 \\ 0.35 & 6.2534 & 4.1911 & 1.7158 & 1.0972 & 0.789 & 0.6713 & 0.6551 & 0.5702 \end{pmatrix}$$

Рис. 2. Пример матрицы Ω_{ij} для бинарной ЭФП

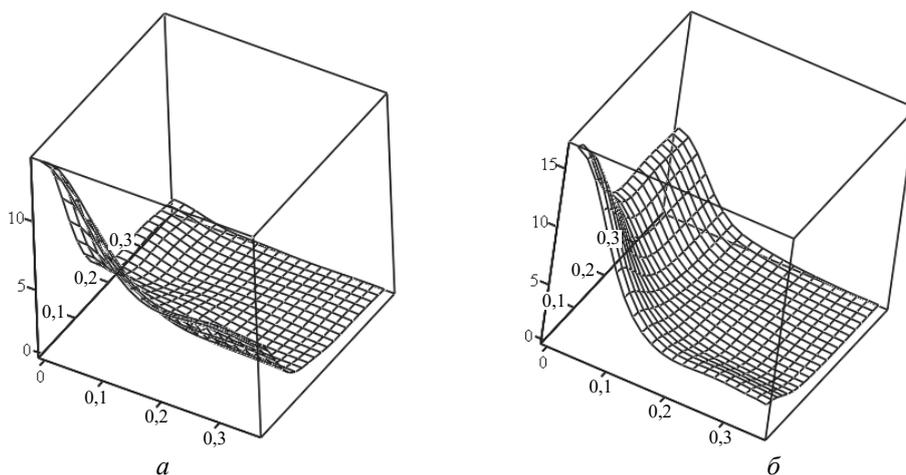


Рис. 3. Спектральные зависимости энергии образования двух бинарной ЭФП с заданными разными значениями амплитуд одинаковых знаков: $a - x_1 = 0,02$ и $x_2 = 0,04$; $b - x_1 = -0,04$ и $x_2 = -0,02$

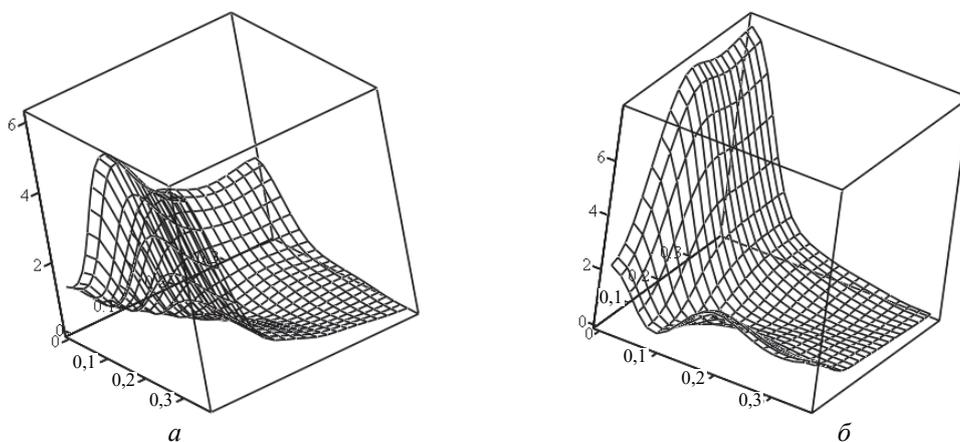


Рис. 4. Спектральные зависимости энергии образования двух бинарной ЭФП с заданными разными значениями амплитуд противоположных знаков: $a - x_1 = -0,02$ и $x_2 = 0,04$; $b - x_1 = -0,04$ и $x_2 = 0,02$

Заключение. Выполненные в работе численные расчеты энергии образования бинарных флуктуаций 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.

Следует также отметить, что предложенное описание флуктуаций с помощью ЭФП позволит в дальнейшем рассчитывать функции распределения одиночных и бинарных ЭФП по значениям их амплитуд, волновых чисел и расстояний r между двумя одиночными ЭФП.

Список литературы

1. 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.
2. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory // *Physica*. 1982. Vol. 112 A. P. 167–192.
3. 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.
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). P. 365–376.
5. 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.
6. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Волосевич З. Г. Статистическое исследование амплитудных и спектральных характеристик энергии образования флуктуаций поля плотности в наноразмерных системах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 40–46.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика: в 2 ч. М.: Наука. 1987. Ч. 1. 586 с.
8. Паташинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.

References

1. 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).
2. Narkevich I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. *Physica*, 1982, no. 112 A, pp. 167–192.
3. 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).
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. 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 (260), pp. 49–54 (In Russian).
6. 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*, 2024, no. 2 (272), pp. 40–46.
7. Landau L. D., Lifshits E. M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics: in 2 part], Moscow, Nauka Publ., 1987, part 1. 586 p. (In Russian).
8. Patashinsky A. Z., Pokrovsky V. L. *Fluktuatsionnaya teoriya fazovykh perekhodov* [Fluctuation theory of phase transitions]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 382 p. (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

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 28.05.2024