

И.И. Наркевич, д-р физ.-мат. наук, проф.,  
Е.В. Фарафонтова, доц., канд. физ.-мат. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЕ

Экспериментальные и теоретические исследования тепловых флуктуаций в макроскопических системах имеют давнюю историю, которая содержит фундаментальные результаты, полученные многочисленными исследователями. Наиболее интересные результаты относятся к термодинамическим областям в окрестностях критических точек разной природы, в которых реализуются критические явления. Не вникая в детали феноменологического описания флуктуаций с помощью гипотезы подобия, заметим, что эти исследования базируются на использовании модельных гамильтонианов для систем многих взаимодействующих частиц, с последующим применением сложных масштабных преобразований. Это означает, что в этих многочисленных подходах не в полной мере реализованы возможности, содержащиеся в статистическом методе Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона (ББГКИ), который предполагает расчет характеристик системы многих частиц с учетом их взаимодействия, которое описывается соответствующими межмолекулярными потенциалами.

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 возникают и исчезают случайным образом с определенной вероятностью на фоне однородной макроскопической системы с заданными параметрами, и поэтому их можно рассматривать как квазичастицы. Взаимодействие ЭФП с однородной средой и между собой описывается с помощью потенциалов одиночных  $\Psi(x_i)$  и бинарных  $\Psi(x_i, x_j)$  ЭФП.

Для практической реализации этой возможности предложено использовать одиночные ЭФП в виде пространственных сферических волн [1] с центрами, совпадающими с центрами микроячеек, которые образуют гипотетическую решетку метода условных распределений Ротта [2], с номерами  $i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, M$ ;  $r_i$  – модуль радиус-вектора с началом в центре микроячейки с номером  $i$ ):

$$\Delta n\{x_i\} = \Delta n(x, k, r_i) = n(r_i) - n_{\text{cp}} = x \frac{\sin(kr_i)}{kr_i}. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta n = n(r_i) - n_{\text{cp}}$  – поле одиночной флуктуации в окрестности микроячейки с номером  $i$ , которое определяет отклонение чисел заполнения молекулами всех микроячеек от их средних равновесных значений в объеме системы (заметим, что в двухуровневом статистическом методе описания неоднородных систем числа заполнения  $n$  микроячеек пропорциональны плотности  $\rho$  вещества в объеме системы).

Согласно выражению (1), каждая одиночная ЭФП имеет два параметра:  $x$  – амплитуда волны в центре флуктуации (ядре квазичастицы),  $k$  – волновое число. Поэтому потенциалы взаимодействия  $\Psi$ , а следовательно и функции распределения  $W$ , являясь функционалами полей одиночных ЭФП, оказываются функциями двух параметров и расстояния  $r$  между их центрами, т. е.  $\Psi\{x_i\} = \Psi(x_1, k_1)$ ;  $\Psi\{x_i, x_j\} = \Psi(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ ;  $W_1\{x_i\} = W_1(x_1, k_1)$ ;  $W_2\{x_i, x_j\} = W_2(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ .

Это позволит рассчитать бинарную корреляционную функцию  $G(\vec{r})$  флуктуаций наноразмерной частицы либо макроскопической системы с помощью бинарной функции  $W_2(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$  по формуле:

$$G(\vec{r}) = \omega^{-2} \int \int \int \int \Delta n(x_1, k_1, 0) \cdot \Delta n(x_2, k_2, \vec{r}) W_2(x_1, k_1, x_2, k_2, \vec{r}) dx_1 dk_1 dx_2 dk_2. \quad (2)$$

Если предположить, что статистический ансамбль ЭФП состоит только из одиночных и бинарных ЭФП, то для бинарной функции  $W_2(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$  получается приближенное выражение:

$$W_2(x_1, k_1, x_2, k_2, \vec{r}) = C \exp\{-\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, \vec{r}) / \theta\}, \quad (3)$$

где  $C$  – нормировочная постоянная, а энергия образования бинарной флуктуации  $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r) = \Psi(x_1, k_1, x_2, k_2, r) + \Psi(x_1, k_1) + \Psi(x_2, k_2)$ .

Переходя от интегрирования в выражении (2) к суммированию с учетом (3), запишем окончательное выражение для функции  $G(\vec{r})$ :

$$G(\vec{r}) = \frac{\sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} (\Delta n(x_1, k_1, 0) \Delta n_2(x_2, k_2, \vec{r}) e^{-\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, \vec{r})/\theta})}{\omega^2 \sum_{x_1} \sum_{x_2} \sum_{k_1} \sum_{k_2} e^{-\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, \vec{r})/\theta}}. \quad (4)$$

Расчеты выполнены для наночастицы с безразмерным радиусом  $R = 31,404$ , что примерно соответствует 15 нанометрам. Она находится в термостате при температуре  $\theta = 2,1$ , которая выше критической. Плотность однородной среды  $\rho = 1 / v = n_{\text{cp}} / \omega$ ,  $v$  – молекулярный объем,  $n_{\text{cp}} = 0,5$  – средние числа заполнения элементарных микроячеек

объемом  $\omega$  кубической решетки с расстоянием между ближайшими узлами  $d = 1,096$ . Для этих термодинамических параметров химический потенциал  $\mu = -3,5044$ .

Для примера на рис. 1 приведена двумерная матрица спектральной зависимости  $\Psi(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$  от  $k_1$  и  $k_2$  для бинарной ЭФП с заданными значениями амплитуд  $x_1 = x_2 = 0,05$  (два первых элемента нулевого столбца матрицы). Массивы волновых чисел  $k_1$  и  $k_2$  расположены в нулевом столбце и первой строке матрицы.

0.05	2.1	-3.5044	0.5	6	$1 \times 10^3$	300	10	$1.324 \times 10^3$	31.4038
0.05	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4
0	0.711	0.5106	0.2347	0.0835	0.0355	0.0381	0.0367	0.0271	0.0234
0.05	0.5106	0.3748	0.1864	0.0777	0.0387	0.0355	0.0311	0.0234	0.0213
0.1	0.2347	0.1864	0.1122	0.062	0.0376	0.028	0.0217	0.0173	0.0166
0.15	0.0835	0.0777	0.062	0.0453	0.0297	0.0184	0.0139	0.0125	0.0108
0.2	0.0355	0.0387	0.0376	0.0297	0.0173	$8.9 \times 10^{-3}$	$7.8 \times 10^{-3}$	$7.9 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^{-3}$
0.25	0.0381	0.0355	0.028	0.0184	$8.9 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-3}$
0.3	0.0367	0.0311	0.0217	0.0139	$7.8 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$	$-6.4 \times 10^{-3}$	$-7 \times 10^{-3}$	$-3.5 \times 10^{-3}$
0.35	0.0271	0.0234	0.0173	0.0125	$7.9 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$-7 \times 10^{-3}$	$-9.8 \times 10^{-3}$	$-7.9 \times 10^{-3}$
0.4	0.0234	0.0213	0.0166	0.0108	$5.7 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$-3.5 \times 10^{-3}$	$-7.9 \times 10^{-3}$	$-9.5 \times 10^{-3}$
0.45	0.0205	0.0196	0.0161	$9.9 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$-1.7 \times 10^{-3}$	$-5.6 \times 10^{-3}$	$-7.6 \times 10^{-3}$
0.5	0.0163	0.0159	0.014	$9.9 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-4}$	$-2.4 \times 10^{-3}$	$-4.6 \times 10^{-3}$	$-5.1 \times 10^{-3}$

**Рисунок 1 – Матрица  $\Psi(0.5, k_1, 0.5, k_2, 12)$  с заданными амплитудами одинакового знака**

Анализируя результаты расчетов можно отметить, что значения энергии взаимодействия одиночных ЭФП в пределах численных погрешностей компьютерных расчетов положительны для одинаковых по знаку амплитуд (рис. 1) и отрицательны в случае амплитуд противоположного знака. При этом видно, что по мере увеличения волновых чисел абсолютные значения энергий взаимодействия уменьшаются. Это согласуется с хорошо известным утверждением, что основной вклад в термодинамические характеристики вносят именно длинноволновые флуктуации с малыми волновыми числами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Статистическое исследование флуктуации поля плотности в сферических молекулярных наночастицах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. – 2024. – № 2 (284). – С. 25–29.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, – 1979. – 280 с.