

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

СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЭНЕРГИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ПОЛЯ ПЛОТНОСТИ В НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Разработанный ранее двухуровневый статистический метод описания свойств неоднородных молекулярных систем позволил составить схему статистического расчета большого термодинамического потенциала Ω с произвольным полем плотности. Поэтому потенциал Ω является функционалом поля плотности и может использоваться для описания флуктуаций. 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 феноменологической теории флуктуаций и микроскопического подхода на основе ренормализационной группы с модельными гамильтонианами относятся к бесконечным системам.

Введение статистического ансамбля взаимодействующих элементарных флуктуаций плотности (ЭФП) в рамках статистического метода как раз и позволило сформулировать идею о принципиальной возможности реализации сокращенного статистического описания термодинамических флуктуаций без перехода в импульсное пространство. При этом каждая из ЭФП характеризуется набором параметров, обозначенным как x_i . Индекс i ($i = 1, 2, 3, \dots, M$) определяет положения микроячеек молекулярного размера, на которые мысленно разделен весь объем системы в статистическом методе условных распределений Ротта [1] (M – общее число микроячеек). Для описания взаимодействия в системе ЭФП как квазичастиц, используется цепочка потенциалов для одиночных ЭФП с одним центром – $\Psi\{x_i\}$, бинарных ЭФП с двумя центрами – $\Psi\{x_i, x_j\}$ и так далее. Они описывают соответственно взаимодействие одиночных ЭФП со средой и двух ЭФП друг с другом, образующих в соответствии с принципом суперпозиции бинарную флуктуацию плотности. В результате большой термодинамический потенциал $\Omega\{\rho_i\}$ неоднородной системы с произвольным флуктуирующим полем плотности ρ_i , можно представить в виде разложения по неприводимым эффективным потенциалам Ψ [2]:

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

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

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

Здесь $\Omega(\rho_{cp})$ – большой термодинамический потенциал системы со средним равновесным полем плотности ρ_{cp} , $\tilde{\Omega}\{x_i\}$ – флуктуационная часть большого термодинамического потенциала Ω системы с одной одиночной ЭФП во всем объеме; $\tilde{\Omega}\{x_i, x_j\}$ – аналогичный потенциал системы с двумя ЭФП, образующими бинарную флуктуацию плотности с двумя центрами на расстоянии r друг от друга.

В качестве примера запишем первое интегро-дифференциальное уравнение для коррелятивной функции $W_1\{x_i\}$ элементарной флуктуации:

$$\frac{\partial W_1\{x_i\}}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} \frac{\partial \Psi\{x_i\}}{\partial x_i} W_1\{x_i\} + \frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i}^M \int_{x_j} \frac{\partial \Psi\{x_i, x_j\}}{\partial x_i} W_2\{x_i, x_j\} dx_j = 0. \quad (4)$$

Здесь $W_1\{x_i\}$ – одночастичная коррелятивная функция, описывающая распределение одиночной ЭФП с центром в микроячейке с номером i , а $W_2\{x_i, x_j\}$ – аналогичная функция для бинарной ЭФП с параметрами, относящимися к микроячейкам с номерами i и j .

Использование ЭФП в виде сферических волн с различными значениями амплитуд x и волновых чисел k [3] позволяет рассчитывать потенциалы $\tilde{\Omega}(x_1, k_1)$ и $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2, r)$ соответственно для одиночных и бинарных флуктуаций, которые являются энергиями образования этих флуктуаций на фоне равновесного поля плотности среды. В данной работе численные расчеты выполнены с помощью компьютерных программ (в системе Mathcad), где все величины обезразмерены с помощью потенциала Леннард-Джонса. Конкретные расчеты выполнены для наночастицы радиусом $R = 31,4038$ (примерно 15 нм). Она находится в термостате при температуре $\theta = 2,1$, которая выше критической. Плотность однородной среды $\rho = 1 / v = n_c / \omega$, здесь v – молекулярный объем, $n_c = 0,5$ – средние числа заполнения элементарных микроячеек объемом ω кубической решетки с расстоянием между ближайшими узлами $d = 1,096$. Для этих термодинамических параметров химический потенциал $\mu = -3,5044$ при учете взаимодействия каждой молекулы в наночастице с тремя ближайшими соседями в решетке.

В качестве примера на рис. 1 представлена двумерная матрица спектральной зависимости $\tilde{\Omega}(x_1, k_1, x_2, k_2)$ от k_1 и k_2 для бинарных ЭФП с

заданными значениями амплитуд x_1 и x_2 (два первых элемента нулевого столбца матрицы). Остальные элементы нулевой строки содержат исходные параметры равновесной среды и компьютерной программы численных расчетов. Массивы волновых чисел k_1 и k_2 в интервале от нуля до 0,5 расположены в нулевом столбце и первой строке матрицы.

0.05	2.1	-3.5044	0.5	6	1×10^3	300	10	1.324×10^3	31.4038	0	0
0.05	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
0	0.9878	0.8116	0.5537	0.3278	0.2271	0.2737	0.3	0.2717	0.2665	0.2612	0.2428
0.05	0.8116	0.7	0.5296	0.3462	0.2545	0.2953	0.3186	0.2922	0.2886	0.2845	0.2666
0.1	0.5537	0.5296	0.4734	0.3485	0.2714	0.3058	0.3272	0.3041	0.3019	0.299	0.2827
0.15	0.3278	0.3462	0.3485	0.2571	0.1888	0.2215	0.2447	0.2246	0.2214	0.2181	0.2039
0.2	0.2271	0.2545	0.2714	0.1888	0.1237	0.1593	0.1859	0.1673	0.1636	0.1598	0.1464
0.25	0.2737	0.2953	0.3058	0.2215	0.1593	0.1968	0.2222	0.2039	0.2031	0.2006	0.1861
0.3	0.3	0.3186	0.3272	0.2447	0.1859	0.2222	0.2434	0.2241	0.2261	0.2255	0.2106
0.35	0.2717	0.2922	0.3041	0.2246	0.1673	0.2039	0.2241	0.2026	0.203	0.2029	0.1897
0.4	0.2665	0.2886	0.3019	0.2214	0.1636	0.2031	0.2261	0.203	0.1999	0.1994	0.1877
0.45	0.2612	0.2845	0.299	0.2181	0.1598	0.2006	0.2255	0.2029	0.1994	0.1987	0.1868
0.5	0.2428	0.2666	0.2827	0.2039	0.1464	0.1861	0.2106	0.1897	0.1877	0.1868	0.1748

Рисунок 1 – Матрица $\bar{\Omega}(0,5,k_1,0.5,k_2,12)$ с заданными амплитудами одинакового знака

Выполненные в работе численные расчеты энергии образования бинарных флуктуаций плотности показали, что сформулированная ранее идея о принципиальной возможности сокращенного статистического описания флуктуаций поля плотности может быть практически реализована в координатном пространстве при исследовании вкладов тепловых флуктуаций в термодинамические характеристики наноразмерных систем, что в принципе невозможно сделать известными из литературы методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, – 1979. – 280 с.
2. 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.
3. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Практическая реализация идеи о сокращенном описании флуктуаций поля плотности с помощью двухуровневого статистического метода // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. –2022. – № 2 (260). – С. 49–54.