

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Бадалян Анна Юріївна

ДК 538.91; 537.9

ДИСЕРТАЦІЯ

ФОРМУВАННЯ ТА РЕЖИМИ РУХУ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИНОК В
РАМКАХ СТАТИСТИЧНОЇ ТЕОРІЇ

01.04.07

фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



А.Ю. Бадалян

Науковий керівник Ющенко Ольга Володимирівна кандидат фізико-математичних наук, доцент

СУМИ – 2018

АНОТАЦІЯ

Бадалян А.Ю. Формування та режими руху ансамблів наночастинок в рамках статистичної теорії. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». — Сумський державний університет, Суми, 2018.

Наноструктуровані матеріали є об'єктом зростаючого інтересу для фундаментальної та прикладної науки, оскільки, зі зменшенням характерних розмірів їх структурних одиниць до нанорівня вони часто набувають нових властивостей. Сучасний інтерес до цієї області фізики твердого тіла, пов'язаний як з принципово новими фундаментальними науковими проблемами і фізичними явищами, так і з перспективами створення на основі вже відкритих явищ абсолютно нових квантових пристроїв і систем з широкими функціональними можливостями для опто- та наноелектроніки, вимірювальної техніки, інформаційних технологій нового покоління, засобів зв'язку.

Як відомо, більшість ефектів у поведінці наночастинок пов'язана з межею поділу фаз, зокрема, термодинамічні умови фазових переходів, неадитивні властивості термодинамічних функцій. Також особливу роль слід відвести колективним ефектам, що відбуваються при формуванні нанокластерів. Одним зі способів їх отримання є самоорганізація ансамблю наночастинок.

У зв'язку з цим особливої актуальності набувають теоретичні методи аналізу поведінки наночастинок, що дозволяють прогнозувати еволюцію їх властивостей, колективні процеси самоорганізації наночастинок у нанокластери та наноструктури, режими їх руху.

Метою даної дисертаційної роботи є розробка оптимальних теоретичних моделей, що дозволяють описати властивості та поведінку наночастинок, їх

індивідуальну динаміку та колективні ефекти в ансамблях наночастинок в залежності від впливу зовнішніх параметрів.

У дисертації було досліджено поведінку активних броунівських частинок на основі модифікованої системи Гамільтона методом фазової площини. У якості основних параметрів були обрані координата та імпульс частинки, керуючим параметром, що задає різну динаміку руху, було обрано внутрішню енергію частинки, що задається зовнішніми умовами ε_e . Була вивчена кінетика системи для гармонічного та ангармонічного осциляторів при різних умовах перетворення внутрішньої енергії частинок в механічну або кінетичну енергію руху.

Крім того, в дисертації побудована польова модель, основна ідея якої полягає у поданні взаємодії між наночастинками, що здійснюється через флуктуаційне електромагнітне поле. Поряд з силами тяжіння між наближеними частинками, з цієї ж точки зору можуть бути розглянуті й інші ефекти по аналогії з конденсованими тілами. В усіх цих ефектах у термодинамічному відношенні проявляється одна загальна риса – усі вони пов'язані з неадитивністю вільної енергії системи. Вказану неадитивність можна легко зрозуміти, звернувшись до зв'язку між Ван дер Ваальсовими силами та флуктуаціями електромагнітного поля. Тому пов'язана з флуктуаціями частина вільної енергії не визначається властивостями речовини тільки у цій точці, тобто неадитивна. В результаті були розглянуті неадитивні стаціонарні системи в рамках польового формалізму. Формальною основою стандартної польової схеми є генеруючий функціонал, який представляє узагальнене перетворення Фур'є-Лапласа, що дає перехід від розподілу флуктуаційного параметра порядку (амплітуди гідродинамічної моди, що задає різні стани ансамблю наночастинок) до допоміжного поля. Завдяки експоненціальному характеру цього перетворення визначення кореляторів параметра порядку досягається диференціюванням генеруючого функціоналу за вказаним полем. Представлена схема стає неспроможною при переході до неадитивних статистичних систем, оскільки експонента Больцмана-Гіббса

набуває біноміальної форми Цалліса. В результаті побудова генеруючого функціоналу вимагає деформації перетворення Фур'є-Лапласа, а замість звичайного диференціювання слід використовувати оператор, щодо якого інваріантне ядро деформованого перетворення. З'ясувалося, що деформація статистичного розподілу не змінює ці рівняння, тоді як ймовірність реалізації різних фазових траєкторій істотно залежить від параметра неадитивності. Для дослідження параметра неадитивності поведінка стохастичної системи наночастинок була представлена просторово-часовою залежністю $x(\mathbf{r}, t)$ амплітуди гідродинамічної моди, середнє значення якої зводиться до параметра порядку. Для опису цієї залежності були використані рівняння Ланжевена. Отримано, що деформація фазового простору не змінює форму траєкторій, по яких протікає еволюція неадитивної системи. Також при постійній амплітуді флуктуацій $p = 0.2$, були побудовані ймовірності реалізації траєкторій, які характеризують стан системи.

У дисертації показано, що деформація статистичного розподілу, який приводить до неадитивності термодинамічних потенціалів, не вимагає принципових змін при використанні польових методів для опису складних систем. Доведено, що ймовірності реалізації різних фазових траєкторій залежать від параметра неадитивності.

Також вплив властивостей неадитивності було досліджено на прикладі магнітних фазових переходів у нанокластерних системах. В рамках теорії середнього поля було досліджено фазовий перехід парамагнетик – феромагнетик для деформованої статсуми. Деформований гамільтоніан Ізінга для опису поведінки неадитивних систем був представлений шляхом заміни спінової змінної s_i на s_i^q , де q – параметр неадитивності. Досліджена температурна залежність рівноважного значення параметра порядку для різних значень параметра q . При цьому для $q < 1$ змінюється характер залежності, а рівноважне значення параметра порядку набуває стрибок, тобто фазовий перехід для неадитивних систем може реалізовуватися за механізмом фазового переходу першого роду (останнє може бути перевірено лише

експериментально). Аналогічно для нанокластерних систем були проаналізовані режими фазового переходу першого роду з урахуванням зміни об'єму кластера, надлишкового тиску та наближення до критичної температури переходу.

В результаті проведеного дослідження були розроблені теоретичні моделі, що дозволяють описати неадитивні властивості та поведінку наночастинок, їх індивідуальну динаміку та колективні ефекти у ансамблях в залежності від впливу зовнішніх параметрів.

Ключові слова

Наночастинки, самоорганізація, параметр порядку, флуктуації, неадитивність.

Список опублікованих робіт за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Исследование режимов движения наночастиц в рамках стохастической системы / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 03009(1–6).
2. Statistical field theory of a non-additive system motion / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Theoretical and Mathematical Physics*. – 2013. – V. 174, No. 3. – P. 386–405.
3. Мікроскопічний опис неекстенсивних систем у рамках моделі Ізінга / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Український фізичний журнал*. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 497–504.
4. Canonical representation of the active nanoparticles kinetics / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Universal Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 2, No. 2. – P. 42–48.
5. Магнітні фазові переходи першого роду в нанокластерних системах в рамках наближення Ландау / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 04022(5сс).

2. Наукові праці апробаційного характеру

6. The investigation of the external influence on the motion regimes of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 17–22 September 2012). – Sumy, 2012. – V. 1, № 2. – 02NNBM19 (3pp).
7. Transformation of the Internal Energy of the Active Nanoparticles under Canonical Representation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 16–21 September 2013). – Sumy, 2013. – V. 2, № 2. – 04NABM29 (4pp).
8. Kinetics of the Active Nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 21–27 September 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 2. – 02NNPT04(3pp).
9. Magnetic Transitions in Nanocluster Systems Taking into Account the External Field / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Zatoka, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – V. 3, №3 - 03NNSA1629(5pp).
10. Исследование коллективного поведения наночастиц с учетом флуктуаций управляющего параметра / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 12–16 сентября 2011 г.). – Севастополь, 2011. – С. 771–772.
11. Теория поля неаддитивных систем / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 11–15 сентября 2012 г.). – Севастополь, 2012. – С. 735–736.
12. The description of the active nanoparticles kinetics within the bounds of canonical representation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 23-ая Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 8–14 сентября 2013 г.). – Севастополь, 2013. – С. 883-884.

13. Kinematics of nonextensive statistical systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2011» (Суми, 18-22 квітня 2011 р.). – Суми, 2011. – С. 63.
14. Statistical field theory of nonextensive systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, 5–7 april 2011 y.). – Lviv, 2011. – P. 131.
15. Theoretical description of collective motion of active nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics» (Kiev, 21–23 december 2011 y.). – Kiev, 2011. – P. 62.
16. Исследование стохастической динамики движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2012» (Суми, 16–21 квітня 2012 р.). – Суми, 2012. – С. 79.
17. Статистичний опис колективного руху наночастинок / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012 (Львів, 19–22 квітня 2012 р.). – Львів, 2012. – С. А28.
18. Microscopic representation of non-extensive systems within the Ising model / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 4th Conference «Statistical Physics: Modern Trends and Applications» (Lviv, 3–6 july 2012 y.). – Lviv, 2012. – P. 139.
19. Аналіз кінетики руху наночастинок / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2013» (Суми, 22–27 квітня 2013 р.). – Суми, 2013. – С. 64.
20. Active Brownian motion of Self-propelled Particles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // International Conference of young scientists and post-graduates IEP–2013 (Uzhhorod, 20–23 may 2013 y.). – Uzhhorod, 2013. – P. 165-166.
21. A self-assembly of nanoparticles / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2014»

(Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 90.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

22. Statistical description of the collective motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Physical Review E*. – 2012. V. 85. – P. 051127 (6).

23. Кинетика движения активных броуновских наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 27–29 март 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 106–108.

24. Влияние стохастического источника на режимы движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 29 мая–1 июня 2012 г.). – Москва, 2012. – С. 653-654.

25. Микроскопическая теория неэкстенсивных систем в рамках модели Изинга / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная научная школа «Теоретическая физика», Воронеж: ИПЦ «Научная книга» (Воронеж, 26–27 июня 2012 г.). – Воронеж, 2012. – С. 64-65.

26. Кинетическое описание движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 26–28 ноябрь 2012 г.). – Москва, 2012. – С.335.

SUMMARY

Badalyan A.Yu. Formation and modes of motion of ensembles of nanoparticles in the framework of statistical theory. - Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.

Dissertation for the degree of a candidate of physical and mathematical sciences (doctor of philosophy) in the specialty 01.04.07 "Solid State Physics". – Sumy State University, Sumy, 2018.

Recently, nanostructured materials are the subject of growing interest in the fundamental and applied sciences, because with decreasing specific dimensions of structural units to the nanoscale they often acquire new properties. The current interest in such a field of solid state physics is associated with in principle new fundamental scientific problems and physical phenomena, and with the prospects of creation entirely new devices and systems with wide functionality for optical and nanoelectronics, measuring technology, information technology, a new generation of communication, etc. As it is known, most behavioral effects of the nanoparticles is associated with phase separation boundary, in particular, with thermodynamic conditions of phase transitions and nonadditive properties of thermodynamic functions. Also, a special role should be given to collective effects that occur during the formation of nanoclusters. One of the methods for obtaining them is a self-organization of nanoparticles ensemble. In this context, theoretical methods of analyzing the behavior of nanoparticles acquire a particular relevance. These methods allow to predict the evolution of nanoparticles properties, the self-organization processes of nanoparticles to nanoclusters and nanostructures, their modes of motion.

The purpose of this dissertation work is to develop optimal theoretical models that allow to describe the properties and behavior of nanoparticles, their individual dynamics and collective effects in ensembles of nanoparticles, depending on the influence of external parameters.

In the dissertation, the behavior of active Brownian particles based on the modified Hamilton system was investigated by the phase plane method. As the main parameters the coordinate and momentum of the particle were chosen; as the control parameter, which specifies the different dynamics of motion, the internal energy of a particle determined by external conditions was chosen. The kinetics of the system was studied for harmonic and anharmonic oscillators under various conditions of the transformation of the internal energy of particles into mechanical or kinetic energy of motion.

In addition, in the dissertation, a field model is constructed, the main idea of which is to present the interaction between nanoparticles, which is carried out through a fluctuating electromagnetic field. Along with the forces of gravity between the adjacent particles, from the same point of view, other effects can be considered in analogy to condensed matter. In all these effects, in thermodynamic terms, one common feature is manifested – all of them are associated with the nonadditivity of the free energy of the system. The nonadditivity indicated can be easily understood by referring to the connection between the Van der Waals forces and the electromagnetic field fluctuations. Therefore, part of the free energy associated with fluctuations is not determined by the properties of a substance only at this point that is nonadditive. As a result, nonadditive stationary systems within the framework of field formalism were considered. The formal basis of the standard field scheme is a generating functional representing a generalized Fourier-Laplace transform, which gives the transition from the distribution of the fluctuation order parameter (the amplitudes of the hydrodynamic mode that specifies the various states of the ensemble of nanoparticles) to the auxiliary field. Due to the exponential nature of this transformation, the definition of the order parameter correlators is achieved by the differentiation of the generating functional in the specified field.

The presented scheme becomes unsuccessful in the transition to nonadditive statistical systems, since the Boltzmann-Gibbs exponent acquires the binomial form of Tsallis. As a result, the construction of the generating functional requires the deformation of the Fourier-Laplace transform, and instead of the usual

differentiation, one should use an operator for which the core of the deformed transformation is invariant. It turned out that the deformation of the statistical distribution does not change these equations, whereas the probability of realization of various phase trajectories depends essentially on the nonadditivity parameter. To study the nonadditivity parameter, the behavior of the stochastic system of nanoparticles was represented by the spatio-temporal dependence $x(\mathbf{r}, t)$ of the amplitude of the hydrodynamic mode, the mean value of which is reduced to the order parameter. The Langevin equations were used to describe this dependence. It is obtained that the deformation of the phase space does not change the shape of the trajectories in which the evolution of the non-additive system proceeds. Also, with a constant amplitude of fluctuations $p = 0.2$ the probabilities of realizing trajectories that characterize the state of the system were constructed.

In the dissertation it is shown that the deformation of the statistical distribution, which leads to the nonadditivity of the thermodynamic potentials, does not require fundamental changes in the use of field methods for describing complex systems. It is proved that probability of realization of various phase trajectories depends on the nonadditivity parameter.

Also, the influence of properties of nonadditivity was investigated by the example of magnetic phase transitions in nanoclusters systems. In the framework of the theory of the middle field, the phase transition of a paramagnet-ferromagnet for a deformed statistical amount was investigated. The deformed Ising Hamiltonian for describing the behavior of non-extensive (nonadditive) systems was introduced by replacing the spin variable s_i^q . The temperature dependence of the equilibrium value of the order parameter for various parameter values is studied. At the same time, the nature of the dependence changes, and the equilibrium value of the order parameter acquires a jump, that is, the phase transition for nonadditive systems can be realized by the mechanism of the first-order phase transition (the latter can be verified only experimentally).

Similarly, for nanocluster systems, the modes of the first-order phase transition were analyzed, taking into account the change in cluster volume, the pressure and the approach to the critical transition temperature.

As a result of this research, theoretical models were developed to describe the nonadditive properties and behavior of nanoparticles, their individual dynamics and collective effects in ensembles, depending on the influence of external parameters.

Key words

Nanoparticles, self-organization, order parameter, fluctuation, nonadditivity.

The publication list of the applicant of PhD thesis

1. The scientific works containing the main published scientific results

1. Investigation of the modes of motion of nanoparticles in the framework of a stochastic system / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, *J. Nano- Electron. Phys.* **4**, 03009 (2012).
2. Statistical field theory of a non-additive system motion / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, *Theoretical and Mathematical Physics* **174**, 386(2013).
3. Microscopic description of non-extensive systems within the Ising model / V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, *Ukrainian Journal of Physics* **58**, 497 (2013).
4. Canonical representation of the active nanoparticles kinetics / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, *Universal Journal of Materials Science* **2**, 42 (2014).
5. Magnetic phase transitions of the first kind in nanocluster systems in the framework of Landau approximation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, *J. Nano- Electron. Phys.* **9**, 04022 (2017).

2. The scientific works of an approbatory character

6. The investigation of the external influence on the motion regimes of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications And Properties, Vol. 1 No 2,

– Alushta, 2012, 02NNBM19 (3pp).

7. Transformation of the Internal Energy of the Active Nanoparticles under Canonical Representation / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications And Properties”, Vol. 2. - 2013, 04NABM29 (4pp).

8. Kinetics of the Active Nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications And Properties, Vol. 3 No 2, – Alushta, 2014, 02NNPT04(3pp).

9. Magnetic Transitions in Nanocluster Systems Taking into Account the External Field / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications And Properties, Vol. 3. - Odessa, 2017, 03NNSA1629(5pp).

10. Investigation of the collective behavior of nanoparticles, taking into account the fluctuations of the control parameter / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, D. S. Trotskaya, Article in the collection of materials of the 21st International Conference "Microwave Engineering and Telecommunication Technologies" (Sevastopol, September 12-16 2011). – Sevastopol, 2011. – P.771.

11. Theory of the field of nonadditive systems / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, T. I. Zhilenko, Article in the collection of materials of the 22 International Conference "Microwave Engineering and Telecommunication Technologies", (Sevastopol, September 11-15 2012). - Sevastopol, 2012. – P. 735.

12. The description of the active nanoparticles kinetics within the bounds of canonical representation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Article in the collection of materials of the 23 International Conference "Microwave Engineering and Telecommunication Technologies", (Sevastopol, September 8-14 2013). - Sevastopol, 2013. – P.883.

13. Kinematics of nonextensive statistical systems / O. V. Yushchenko, A. I. Olemskoi, **A. Yu. Badalyan**, Materials and Program of the Scientific and Technical Conference "Physics, Electronics, Electrical Engineering - 2011" (Sumy, April 18-22 2011). – Sumy, 2011. – P.63.

14. Statistical field theory of nonextensive systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Programme and abstracts “The 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics”, (Lviv, April 5-7 2011). - Lviv, 2011. - P.131.
15. Theoretical description of collective motion of active nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Program and abstracts of III Young Scientists Conference "Modern Problems of Theoretical Physics", (Kyiv, December 21-23 2011). - Kiev, 2011. - P.62.
16. Study of stochastic dynamics of nanoparticle movement / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Materials and program of the scientific and technical conference "Physics, Electronics, Electrical Engineering - 2012" (Sumy, April 16-21 2012). – Sumy, 2012. – P.79.
17. Statistical description of the collective motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Abstracts of the International Conference of Students and Young Scientists on Theoretical and Experimental Physics "EVRIKA-2012" (Lviv, April 19-22 2012). – Lviv, 2012. – P.A28.
18. Microscopic representation of non-extensive systems within the Ising model / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Programme and Abstracts of the 4th Conference “Statistical Physics: Modern Trends and Applications”, (Lviv, July 3-6 2012). - Lviv, 2012. - P. P139.
19. Analysis of the motion kinetics of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, S.O. Bratash, Materials and Program of the Scientific and Technical Conference "Physics, Electronics, Electrical Engineering - 2013" (Sumy, April 22-27 2013). – Sumy, 2013. – P.64.
20. Active Brownian motion of Self-propelled Particles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, International Conference of young scientists and post-graduates “IEP–2013”, (Uzhgorod, May 20-23 2013) - Uzhhorod, 2013.-P.165-166.
21. A self-assembly of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, S. O. Bratash, Materials and program of the scientific and technical conference

"Physics, Electronics, Electrical Engineering - 2014" (Sumy, April 21-26 2014). – Sumy, 2014. – P.90.

3. The works that additionally contain scientific results

22. Statistical description of the collective motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Physical Review E*. – 2012. Vol. 85. - 051127 (6).

23. Influence of a stochastic source on the modes of motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Collection of Materials of the All-Russian Youth Scientific School "Chemistry and Technology of Polymeric and Composite Materials" (Moscow, November 26-28 2012). - Moscow, 2012. – P.335.

24. Kinetics of the motion of active Brownian nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Collection of scientific works of the II All-Russia scientific and technical conference of young scientists, post-graduate students and students with international participation "High technologies in modern science and technology" (Tomsk, March 27-29 2013). – Tomsk, 2013. – P. 106-108.

25. Kinetic description of the motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Collection of materials of the Third All-Russian Youth Conference with elements of the scientific school "Functional Nanomaterials and High-Purity Substances" (Moscow, May 29-June 1 2012). – Moscow, 2012. – P.653.

26. Microscopic theory of non-existent systems in the framework of the Ising model / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan**, Materials of the international scientific school "Theoretical Physics" (Voronezh, June 26-27 2012). – Voronezh, 2012. – P.64.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 ОРГАНІЗАЦІЯ, ВЗАЄМОДІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСИСТЕМ..	
.....	23
1.1 Синтез та класифікація нанокластерів і нанокластерних структур	23
1.2 Кластерні наноструктури	27
1.3 Властивості наночастинок.....	30
Висновки до розділу 1	36
РОЗДІЛ 2 МОДЕЛІ ФОРМУВАННЯ АНСАМБЛЕЙ ТА РУХУ	
НАНОЧАСТИНОК	38
2.1. Типи руху наночастинок	38
2.2. Аналітична модель формування ансамблів наночастинок	40
2.2.1. Рівняння руху наночастинок з урахуванням внутрішньої енергії	40
2.2.2. Гармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до кінетичної.....	44
2.2.3. Ангармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до кінетичної.....	48
2.2.4. Гармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до повної механічної	51
2.2.5. Ангармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до повної механічної	55
2.3. Синергетична модель переходу між режимами руху наночастинок	58
2.3.1. Колективний рух активних наночастинок.....	58
2.3.2. Опис переривчастого руху	63
Висновки до розділу 2	70
РОЗДІЛ 3 СТАТИСТИЧНА ПОЛЬОВА МОДЕЛЬ НЕАДИТИВНОЇ	
СИСТЕМИ	71
3.1. Неадитивні системи	71
3.2. Основні співвідношення польової схеми	75

3.3. Еволюція неадитивної системи.....	78
3.4. Основні залежності від параметра неадитивності	99
Висновки до розділу 3	104

РОЗДІЛ 4 МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В НАНОКЛАСТЕРНИХ

СИСТЕМАХ	106
4.1. Мікроскопічний підхід в рамках моделі Ізінга	106
4.1.1. Опис неадитивних властивостей	106
4.1.2. Ентропія неадитивних систем.....	107
4.1.3. Гамільтоніан Ізінга з урахуванням властивості неадитивності	110
4.1.4. Отримання феноменологічної моделі з мікроскопічної.....	115
4.1.5. Рівноважне значення параметра порядку	119
4.2. Термодинамічний підхід в рамках наближення Ландау	122
4.2.1. Вивчення густини вільної енергії.....	124
4.2.2. Стаціонарне значення намагніченості	128
Висновки до розділу 4	131

ВИСНОВКИ.....	132
---------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	134
---------------------------------	-----

ДОДАТОК А.....	149
----------------	-----

ДОДАТОК Б	152
-----------------	-----

ВСТУП

Актуальність теми. Наноструктуровані матеріали є об'єктом зростаючого інтересу для фундаментальної та прикладної науки, оскільки, зі зменшенням характерних розмірів їх структурних одиниць до нанорівня вони часто набувають нових властивостей, що обумовлені квантово-розмірними ефектами і зростаючою роллю поверхневих взаємодій. [1 – 7]. Сучасний інтерес до цієї області фізики твердого тіла, пов'язаний як з принципово новими фундаментальними науковими проблемами і фізичними явищами [8 – 11], так і з перспективами створення на основі вже відкритих явищ абсолютно нових квантових пристроїв і систем з широкими функціональними можливостями для опто – та наноелектроніки, виміральної техніки, інформаційних технологій нового покоління, засобів зв'язку [12].

Більшість наноструктурованих матеріалів утворені так званими нанокластерами (або наночастинками). Серед досліджуваних наночастинок особливе місце займають металеві наночастинки [13, 14], а також їх ансамблі, наприклад, острівкові металеві плівки, розташовані на діелектричних підкладках [15 – 18]. Як відомо, більшість ефектів у поведінці наночастинок пов'язана з межею поділу фаз, зокрема, термодинамічні умови фазових переходів, неадитивні властивості термодинамічних функцій [19, 20]. Також особливу роль слід відвести колективним ефектам, що відбуваються при формуванні нанокластерів. Одним із способів їх отримання є самоорганізація ансамблю наночастинок [18, 21 – 25]. Великий інтерес викликають також фазові структурні перетворення в наносистемах. Показано, що нанометрові розміри приводять до стабілізації багатьох нерівноважних структур [26, 27]. Деформоване тверде тіло є системою, в процесі еволюції якої відбувається самоорганізація дисипативних структур, їх перебудова. Ці перебудови можна розглядати як послідовність переходів, при яких випадковість, нерівноважність і незворотність приводять до порядку в системі.

Із вищезазначеного особливої актуальності набувають теоретичні методи аналізу поведінки наночастинок, що дозволяють прогнозувати

еволюцію їх властивостей, колективні процеси самоорганізації наночастинок в нанокластери та наноструктури, режими їх руху. [28 – 35].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрах наноелектроніки і прикладної математики та моделювання складних систем Сумського державного університету в рамках держбюджетної теми «Дослідження процесів формування багат шарових анізотропних нано-розмірних структур адсорбату при конденсації та епітаксiальному рості» № 0117U003927 (2017–2020 рр.). Дисертант брав участь у виконанні зазначеної НДР як виконавець наукових досліджень та підготовці проміжного звіту.

Мета роботи і завдання дослідження полягали у розробленні оптимальних теоретичних моделей, що дозволяють описати властивості та поведінку наночастинок, їх індивідуальну динаміку та колективні ефекти в ансамблях наночастинок в залежності від впливу зовнішніх параметрів.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі наукові задачі:

- побудувати теоретичні моделі, що дають можливість самоузгодженим чином описати процеси самоорганізації при формуванні ансамблів та русі наночастинок;
- розглянути кінетику активного броунівського руху наночастинок на основі фазових портретів системи при різних значеннях зовнішніх параметрів;
- у рамках польової теорії проаналізувати основні параметри, що описують стан ансамблю наночастинок з урахуванням властивості неадитивності термодинамічних потенціалів;
- дослідити умови самоподібності системи, що визначають зв'язок параметра неадитивності q та параметра деформації фазового простору λ ;
- створити теоретичні моделі опису магнітних переходів першого роду в ансамблях наночастинок;
- у рамках теорії середнього поля на основі моделі Ізінга дослідити перехід між різними магнітними станами ансамблю наночастинок.

Об'єкт дослідження – явище самоорганізації в процесі формування та руху ансамблю наночастинок.

Предмет дослідження – переходи між різними режимами поведінки ансамблю наночастинок як неадитивних складних систем у процесі самоорганізації.

Методи дослідження: метод розв'язання системи нелінійних рівнянь в рамках адіабатичного наближення; числовий метод дослідження динаміки процесу на основі фазових портретів; аналітичне дослідження динаміки самоорганізації методом показників Ляпунова; метод Мартіна–Сіггія–Роуза для побудови польової теорії неадитивних систем; підходи теорії середнього поля під час аналізу мікроскопічної моделі опису процесів самоорганізації.

Наукова новизна. Дослідження формування та режимів руху ансамблів наночастинок у рамках статистичної теорії дозволило одержати такі наукові результати, що виносяться на захист:

1. Вперше з урахуванням зміни внутрішньої енергії металевих та колоїдних наночастинок на основі канонічної системи рівнянь руху встановлені різні режими формування та руху ансамблів наночастинок: поступальний, обертальний та переривчастий. У рамках цього підходу показано, що параметри середовища з рідким тертям або характер перерозподілу внутрішньої енергії впливають на активний броунівський рух частинок.
2. Удосконалена статистична модель дозволила дослідити поведінку ансамблю наночастинок на основі рівнянь для термодинамічних потенціалів, що не мають властивості адитивності. Вперше встановлена залежність ймовірності реалізації різних станів ансамблю наночастинок від параметра неадитивності.
3. На основі деформованого гамільтоніана Ізінга з урахуванням неадитивних властивостей системи вперше одержана модель, яка в рамках теорії середнього поля описує перехід першого роду між різними магнітними станами ансамблю наночастинок.

Практичне значення одержаних результатів. Результати дисертаційної роботи дозволи розширити уявлення про властивості, типи руху та режими формування ансамблів наночастинок. Запропоновані в роботі моделі дозволяють спрогнозувати значення зовнішніх параметрів (наприклад, температуру розчину, в якому розміщені зважені наночастинок), за яких можливе утворення нанокластерів у процесі самоорганізації ансамблю наночастинок. Це прогнозування викликає особливий інтерес для прикладних досліджень і розробок технічних підходів для осадження впорядкованих структур, побудованих із наночастинок, що можуть слугувати функціональними елементами мініатюрних електронних пристроїв.

Особистий внесок полягає у самостійному пошуку та аналізі літературних джерел, проведенні наукових досліджень. Разом із науковим керівником кандидатом фізико-математичних наук О. В. Ющенко були визначені цілі, завдання, обговорювали та аналізували одержані результати дослідження. Автор особисто брав участь на всіх етапах досліджень і інтерпретації одержаних результатів, та підготував тексти усіх опублікованих наукових праць [1–26].

У праці [1] дисертант брав участь в аналізі літературних джерел щодо режимів руху наночастинок.

У праці [2] завдання здобувача полягало в аналітичному та числовому розв'язуванні рівнянь, а також в обговоренні одержаних результатів.

Дисертант у праці [3] провів аналітичний аналіз рівнянь та побудовав діаграму типів стійкості особових точок.

У праці [4] здобувач чисельно розв'язав початкову систему диференціальних рівнянь, на її основі побудовав фазові портрети.

У праці [5] здобувач проаналізував вплив параметра на стаціонарне значення параметра порядку, що характеризує магнітний стан ансамблю наночастинок.

У працях [6–9] дисертант провів числовий аналіз системи диференціальних рівнянь. Основні наукові результати доповідалися на наукових конференціях [10–26] і повністю підготовлені дисертантом.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи оприлюднені та обговорені на таких конференціях: 36th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Львів, 2011 р.); Міжнародних конференціях «Nanomaterials. Application and Properties» (Алушта, 2012, 2013 рр.; Львів, 2014 р.; Затока, 2017 р.); Міжнародних конференціях «СВЧ-техніка та телекомунікаційні технології» (Севастополь, 2011, 2012, 2013 рр.); III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics» (Київ, 2011 р.); «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, 2012, 2013, 2014 рр.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА» (Львів, 2012 р.); 4th Conference «Statistical Physics: Modern Trends and Applications» (Львів, 2012 р.); International Conference of young scientists and post-graduates IEP (Ужгород, 2013 р.).

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи опубліковані у 26 працях, з яких 3 статті у фахових виданнях України, 2 статті в зарубіжних наукових журналах (4 статті індексуються наукометричною базою даних Scopus), 9 статей в матеріалах конференцій та 12 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 178 найменувань на 14 сторінках. Обсяг дисертації становить 155 сторінок, з яких 117 сторінок основний текст; робота містить 23 рисунки і 1 таблицю, зокрема 2 рисунки на окремих сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОРГАНІЗАЦІЯ, ВЗАЄМОДІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСИСТЕМ

1.1 Синтез та класифікація нанокластерів і нанокластерних структур

Відомо, що при переході від макроструктур до мікроструктур, розміри яких лежать у нанометровому діапазоні, властивості речовини істотно змінюються. У конденсованому стані нанокластери мають інші параметри кристалічної решітки, теплоємність, температуру плавлення, ніж відповідні макрокристали. Крім того, у них з'являються нові магнітні та електронні характеристики, змінюються реакційні та каталітичні властивості [49 – 57]. При цьому властивості наноструктур визначаються не тільки розміром кластера, але й способом їх організації або самоорганізації в нанокластерну структуру, у якій кластери (наночастинки) виступають у ролі окремих атомів. Наноструктури, у свою чергу, можуть створювати надмолекулярні структури.

Способи організації наночастинок у наноструктури залежать не тільки від властивостей ізольованих нанокластерів та міжкластерних взаємодій, але й від методу їх отримання. У зв'язку з цим можна виділити декілька основних напрямів у вивченні нанокластерів та кластерних наносистем:

- методи отримання та класифікація нанокластерів;
- властивості ізольованих наночастинок;
- способи організації (самоорганізації) кластерних наносистем;
- властивості нанокластерних систем.

За останні десятиліття у вивченні нанокластерів та наноструктур стався гігантський стрибок [49, 58]. З'явилося багато публікацій [58], присвячених як фундаментальній науці про наноструктури, так і можливостям застосування кластерів у нанотехнологіях: створення приладів з магнітним записом, нанодіодів, приладів одноелектронного переносу, перебудованих за рахунок зміни розміру нанолазеру; отримання нових наноматеріалів із особливими механічними, тепловими, електронними та магнітними властивостями.

Останнім часом був досягнутий значний прогрес у вивченні нанокластерів та нанокластерних систем, у зв'язку з підвищенням сучасного рівня експерименту [49, 58].

Отримані на основі молекулярних кластерів, фулеренів та колоїдних кластерів впорядковані системи та нанокристали можуть бути використані для створення одноелектронних пристроїв, нелінійних систем, квантових магнетиків. З'явилася можливість, внаслідок варіювання механічними властивостями, отримати надпластичні матеріали. Створення впорядкованих наночастинок та надрешіток відкриває шлях до отримання одноелектронних пристроїв, надщільного магнітного запису.

Залежно від способу отримання нанокластери можна розділити на шість груп: молекулярні, газозфазні, колоїдні, твердотільні, матричні та плівкові. Наносистеми утворюються здебільшого у результаті твердотільного та колоїдного синтезу. Ізольовані наночастинок можуть бути отримані у результаті хімічних реакцій (молекулярні кластери), шляхом лазерного випаровування (газофазні кластери), або шляхом матричної ізоляції при твердотільному та колоїдному синтезах.

Молекулярні нанокластери металів – це багатоядерні комплексні сполучення, в основі молекулярної структури яких лежить оточений лігандами острів (комірка) з атомів металів (кількість їх повинна бути більше двох), безпосередньо зв'язаних між собою. Довжина зв'язків метал-метал у кластері зазвичай коротше, ніж у масивному металі [58].

Безлігандні нанокластери металів або оксидів металів отримують, наприклад, шляхом лазерного випаровування металів з підкладки із подальшим розділенням за розмірами (за масою) на час-прольотному мас-спектрометрі [59]. Отриманні таким чином кластери містять від десятка до сотні атомів. Синтез великих нанокластерів (≥ 100 нм) здійснюється шляхом розігрівання та випаровування металів у високочастотному електромагнітному полі у вакуумі або інертному газі з послідовним осадженням кластерів на підкладці або фільтрі [60]. Застосування підкладки необхідно, оскільки

наночастинки дуже активні й при зіткненні злипаються, а підкладка грає роль стабілізатору.

Колоїдні розчини, які містять нанокластери металів та їх сполучень відомі давно, однак у зв'язку з необхідністю отримання організованих наноструктур виникла потреба у синтезі монодисперсних колоїдних систем з регулюванням розмірів кластерів. Останнім часом для синтезу нанокластерів з вузьким розподілом частинок за розмірами почали використовувати мікроемульсійні системи (прямі та обернені міцели). Таким чином було отримано багато кластерів металів з розмірами від 1 до 10 нм [61, 62].

Твердотільні нанокластери формуються в результаті перетворення твердої фази: в ході хімічних реакцій у твердій фазі, у процесі переходу з аморфної фази у кристалічну, у ході механічних перетворень [63]. Багато хімічних реакцій у твердому тілі супроводжуються утворенням зародків металів або оксидів металів. Розмір утворених при цьому нанокластерів змінюється у широкому діапазоні [59, 61]. Нанокластери також можуть утворюватися в процесі пластичної деформації.

Наночастинки (кластери) займають проміжне положення між окремими молекулами та макротілами. Тому властивості одиночного ізольованого кластера можна порівняти як з властивостями окремих атомів та молекул, так і з властивостями масивного твердого тіла. Поняття «ізольований кластер» досить абстрактне, оскільки практично неможливо отримати кластер, який не взаємодіє з навколишнім середовищем. Крім того, при вивченні властивостей ізольованих наночастинок необхідно враховувати їх взаємодію з вимірювальним приладом, яка може змінювати властивості кластера у процесі вимірювання. Особливо це стосується контактних методів вимірювання (наприклад, з використанням тунельного мікроскопа). Враховуючи, що молекулярні кластери металів мають слабку міжкластерну взаємодію, їх умовно можна розглядати як ізольовані наночастинки.

Розрахунки показують, що при зменшенні розміру кластера, відбувається зменшення щільності станів, що викликає зміну магнітної

сприйнятливості. При зниженні температури ($T \rightarrow 0$) відбувається падіння сприйнятливості до нуля, або її зростання до нескінченності для парної та непарної кількості електронів.

Не менш цікаві закономірності спостерігали й при зміні теплоємності гігантських молекулярних кластерів Pd. Масивні тверді тіла характеризуються лінійною температурною залежністю електронної теплоємності $C \sim T$. Перехід від масивного твердого тіла до нанокластерів супроводжується появою квантоворозмірних ефектів [64], які проявляються у відхиленні залежності $C=f(T)$ від лінійної зі зменшенням розмірів кластера.

Напівпровідникові молекулярні кластери також мають декілька надзвичайних властивостей. У зв'язку з появою у кластерних напівпровідників дискретних рівнів енергії у валентній зоні провідності та збільшення енергетичної щільності між ними (у порівнянні з масивним зразком), оптичні переходи між цими рівнями набувають більшу енергію. При цьому, чим менше розмір кластера, тим більша енергія оптичного переходу. Подібний ефект спостерігали для кластерів $Cd_{32}S_{17}(SC_6H_5)_{36}(DMF)_4$ з напівпровідниковим ядром CdS, який має розмір ~ 1.5 нм [65].

Зменшення розміру наночастинки приводить також до обмеження довжини хвилі носіїв у напівпровідниках. Поява дискретних рівнів у кластерах характеризує їх як квантові точки з нульовою розмірністю. Таким чином, кластери металів, які володіють квантоворозмірними властивостями, можуть бути основою для створення матеріалів з новими електронними, магнітними та оптичними властивостями.

Також незвичайною комбінацією властивостей володіють так звані «подвійні» або янус-частинки. Янус-частинки – це особливі типи наночастинок, поверхня яких має дві чи більше відмінних фізичних та/або хімічних властивості [66]. Найпростіша реалізація досягається шляхом ділення частинки на дві різні частини, кожна з яких виготовлена з іншого матеріалу або має різні функціональні групи. Наприклад, янус-частинка може мати

половину поверхні, яка покрита гідрофільними групами, а іншу – гідрофобними. Це дає частинкам унікальні властивості [67].

Для синтезу янус-наночастинок використовуються три основні методи [68].

1. Маскування: випаровування осадження на границі між двома рідкими фазами.
2. Самозбірка: використання блок-кополімерів або селективного поглинання.
3. Фазовий поділ: змішування двох або більше несумісних речовин, які потім розділяються на свої власні області, залишаючись частинами однієї наночастинки [68, 69].

1.2 Кластерні наноструктури

Самоорганізація нанокластерів у наноструктури є важливою задачею, рішення якої дозволяє наблизитися до створення матеріалів нового покоління з унікальними властивостями. Властивості цих матеріалів можна змінювати двома шляхами: внаслідок зміни розмірів нанокластерів та зміни міжкластерних взаємодій. Організація наноструктури із нанокластерів відбувається за тими самими законами, що й формування кристалів з атомів, однак у кристалів існує одна суттєва відмінність від атомів – у них існує реальна поверхня й реальні міжкластерні межі. Тому формування наносистем із нанокластерів супроводжується виникненням більшої кількості дефектів та напруги, що приводить до кардинальної зміни властивостей наносистеми.

Наноструктури можуть бути сформовані із наночастинок будь-якого типу. Наноструктури, які отримані із колоїдних розчинів та золів, можна використовувати в оптиці та каталізі. Досить перспективними є системи, які складаються з алкоголятів цирконію, титана та алюмінію ($Zr(OPr^i)^4$, $Ti(OBu^i)_4$, $Al(OPr^i)_3$) та комплексів заліза та кобальту [70]. На їх основі були отримані нанокластерні системи-каталізатори на носіях, наприклад, FeO / ZrO_2 ,

FeO / TiO₂, FeO / Al₂O₃. Розмір кластерів при цьому варіювали шляхом зміни концентрації компонентів та температури підігріву.

Більш перспективним є спосіб отримання наноструктур із застосуванням прямих та обернених міцел [61, 62, 71, 72]. Такі кластери відрізняються вузьким розподілом за розмірами. Оскільки обернені мікроемульсії мають більшу рухливість та більшу поверхню розділу фаз, вони можуть служити універсальним середовищем для отримання кластерів металів. У мультиемульсійному середовищі із-за активного броунівського руху краплини постійно зіштовхуються, руйнуються, що приводить до неперервного обміну їх вмістом.

Для того, щоб зрозуміти відмінності між пасивним і активним броунівським рухом, слід порівняти двовимірні траєкторії ізольованих пасивних і активних частинок рівного (гідродинамічного) радіуса R в однорідному середовищі.

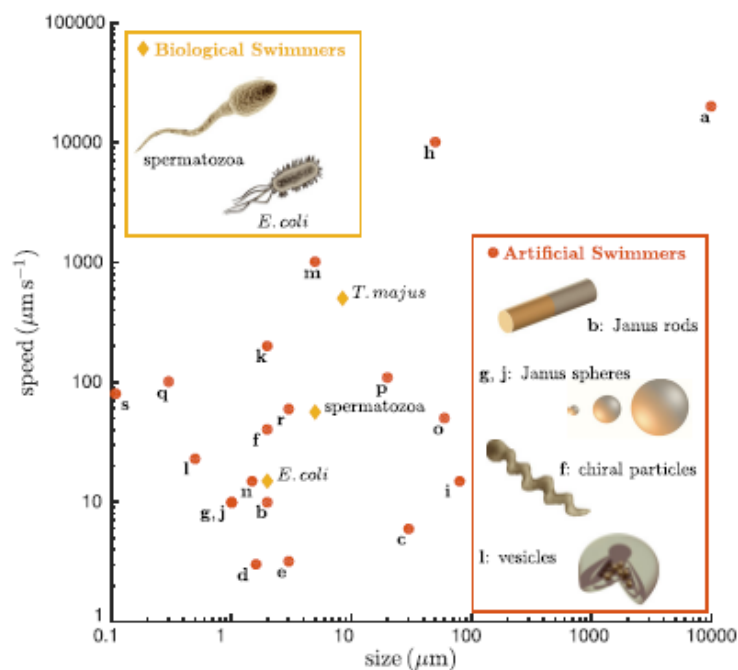
Рух пасивної броунівської частинки задається коефіцієнтом дифузії:

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta R},$$

де k_B – константа Больцмана; T – абсолютна температура; η – в'язкість.

Термін «активна броунівська частинка» в основному використовувався в літературі для позначення специфічної, спрощеної моделі активної речовини, котра складається з відштовхувальних сферичних частинок, що керуються постійною силою, напрям якої змінюється шляхом термічної дифузії. Для того, щоб підкреслити різницю між звичайним та активним броунівським рухом, слід розглянути середню траєкторію руху частинок з урахуванням початкової позиції та орієнтації. У випадку пасивного броунівського руху це середнє значення втрачає симетрію, а для активної частинки, середня величина визначається заданою початковою орієнтацією. Для опису руху більш складних (і реалістичних) активних броунівських наночастинок,

введено моделі, що враховують хіральний активний броунівський рух, також розглянуті більш загальні моделі активного броунівського руху, де відбувається переорієнтація внаслідок механізмів, відмінних від обертальної дифузії й т.д.



Рисисунок 1.1 – Саморушійні броунівські частинки (біологічні, штучні), що здатні забирати енергію з навколишнього середовища і перетворювати її у направлений рух [58]

Рух активних частинок являє собою просту концепцію, що задається саморушійними частинками (див. рисунок 1.1) в інертному розчиннику, який забезпечує лише гідродинамічне тертя і передачу стохастичного імпульсу. Найпростіша модель активних частинок, що дає хороші результати з точки зору поведінки частинки, є інтуїтивною [73 – 75].

На рисунку 1.2 представлені дві мікрофотографії Ag_2S , які отримані із пасивних наночастинок з розміром 4.8 нм. Мікрофотографія на рисунку 1.2 б наочно демонструє, що наночастинок розташовані не хаотично, а чітко організовані у наноструктури. У них, як і у звичайному кристалі, можуть бути дислокації та дефекти (на рисунку 1.2 а вони показані стрілкою).

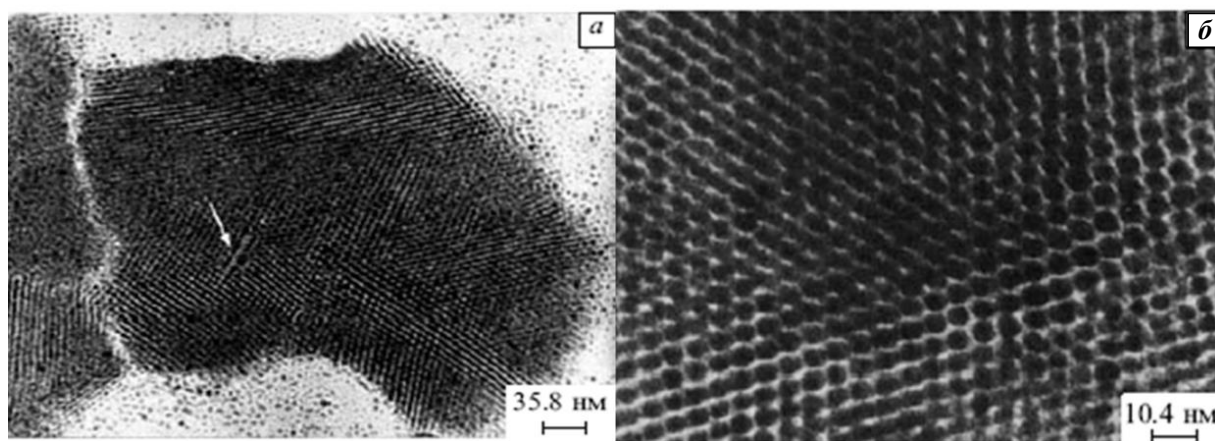


Рисунок 1.2 – Мікрофотографія нанокластерних структур Ag_2S , зроблених з розширенням 34.8 (а) та 10.4 нм (б). Білою стрілкою відзначений дефект «кристалічності» наноструктури [76]

1.3 Властивості наночастинок

Як вже зазначалося, ізольовані наночастинок мають унікальні властивості, що пов'язані з нанометровим діапазоном їх розмірів. Однак у більшості випадків наночастинок знаходяться у взаємодії одна з одною, що може привести не тільки до кількісної зміни їх властивостей, але й викликати виникнення нових. Організація та самоорганізація наночастинок у нанокластерні системи приводить до зміни багатьох властивостей кластерів. Найбільш яскраво зміну властивостей можна спостерігати на прикладі структурних фазових переходів.

На рисунку 1.3 приведені дані комп'ютерного моделювання для кластера Ag_{13} [77]. З рисунка 1.3 видно, що при певній температурі відбувається різке зростання δ (довжина зв'язку), що у відповідності з критерієм Ліндемана трактується як плавлення кластеру.

На магнітні властивості наночастинок також впливають як розмірні ефекти, так і міжкластерні взаємодії та кластерна організація. До найбільш відомих та вивчених явищ відноситься суперпарамагнетизм – зміна напряму магнітного моменту кластеру як цілого внаслідок теплових флуктуацій без втрати магнітного впорядкування. Створення магнітних доменів у

нанокластерних системах залежить як від індивідуальних властивостей, так й від міжкластерних взаємодій. Тому процеси намагніченості у таких системах сильно залежать від дефектності структури та від міжфазних границь.

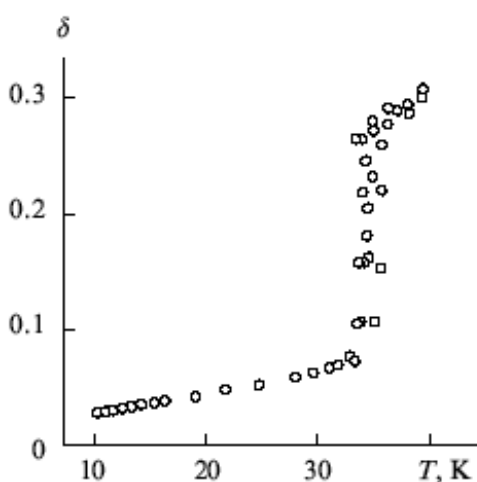


Рисунок 1.3 – Температурна залежність середньоквадратичної зміни відстані (δ) між найближчими сусідами у кластері Ar_{13} [77]

Також є цікавими ефекти магнітного квантового тунелювання та гігантського магнетоопіру. До нових ефектів слід віднести магнітні фазові переходи першого роду у нанокластерах та нанокластерних системах, коли магнітне впорядкування та намагніченість зникають стрибкоподібно при підвищенні температури, або зменшенні розміру нанокластера.

У ізольованих нанокластерних системах спостерігаються магнітні фазові переходи, які зазвичай мають характер фазового переходу другого роду. Магнітні фазові переходи характеризуються ланжевенівськими залежностями намагніченості [78], зникненням магнітного порядку та спонтанної намагніченості при температурах Кюри та Нееля відповідно, та плавними кривими зміни намагніченості з температурою.

Для ряду нанокластерів оксидів металів, окрім магнітних фазових переходів другого роду спостерігалися магнітні фазові переходи першого роду, коли наносистема втрачала спонтанну намагніченість стрибком при деякій температурі T_{cc} , або при деякому критичному розмірі кластеру, менше якого, кластер переходив у парамагнітний стан (а не супермагнітний).

Магнітні фазові переходи першого роду у кластерах важко спостерігати за допомогою вимірювань намагніченості із-за їх розкиду за розмірами. Однак за допомогою месбаурівської спектроскопії можливо розділити парамагнітний та магнітовпорядковані стани, тому вона широко використовується при вивченні магнітних фазових переходів.

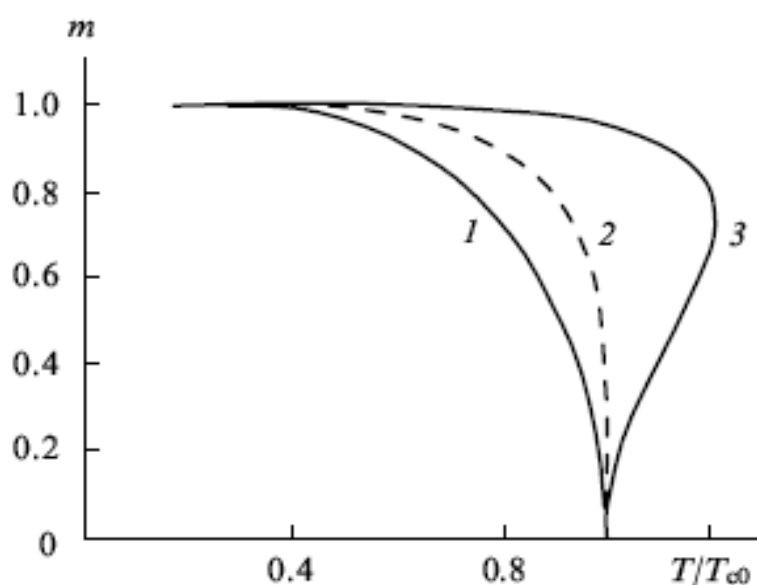


Рисунок 1.4 – Температурна залежність намагніченості кластера від параметра, який визначає характер магнітного фазового переходу [79]

На рисунку 1.4 представлена температурна залежність для різних значень параметра γ , який визначає характер магнітного фазового переходу. Для значень $\gamma < 1$ фазовий перехід відповідає магнітному переходу другого роду, для $\gamma \geq 1$ – магнітному переходу першого роду.

На рисунку 1.5 представлені месбаурівські спектри кластерів ферігдріту, отриманих у порах полісорба розміром 13 та 20 нм. Динамічні властивості ізольованих наночастинок можуть бути також змодельовані різними способами (коли частинку можна вважати точкою, диском, еліпсом і т.д.), які підпорядковуються рівнянню руху з урахуванням гідродинамічних ефектів. У всіх цих моделях рух однієї активної частинки в однорідному середовищі є балістичним і дифузійним. Проте присутність інших частинок у

навколишньому середовищі приводить до взаємодій, які не тільки змінюють одночастинкову динаміку, але також приводять до появи явищ, таких як динамічна кластеризація або фазовий поділ.

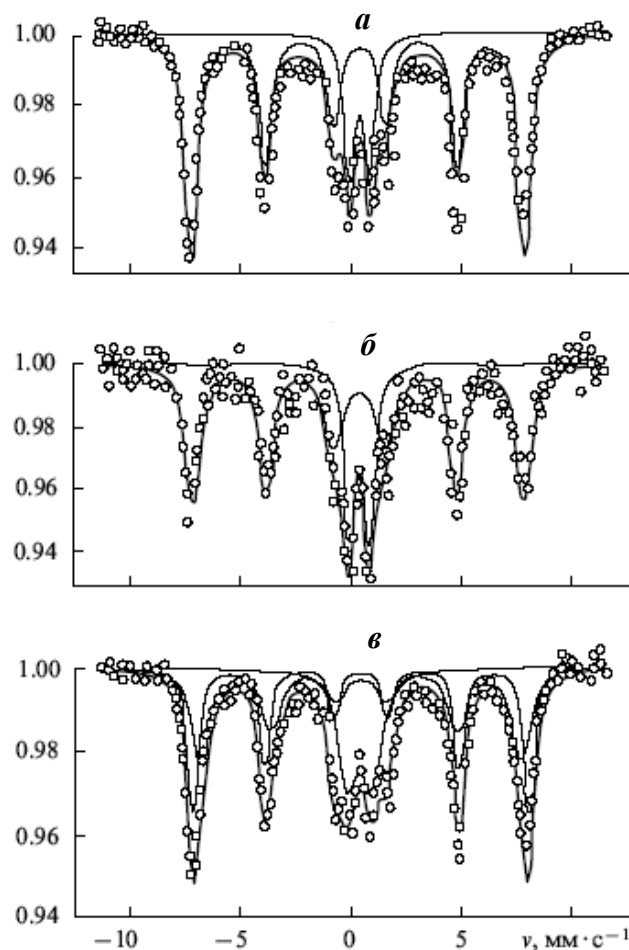


Рисунок 1.5 – Месбаурівські спектри кластерів ферігідриту [79]

Більш складні моделі взаємодії можуть розглядатися для несферичних частинок шляхом додавання моментів, ефектів згину або обертів, які впливають на напрямок руху [23]. Крім того, декілька частинок можуть бути з'єднані між собою «пружинами» або іншими потенціалами для створення активних полімерів або активних мембран.

Розведена суспензія пасивних колоїдних частинок не утворює скупчення спонтанно, якщо не існує сильних притягувальних взаємодій. Проте це можливо для суспензії активних частинок, навіть при наявності суто

відштовхувальних взаємодій. Це спочатку було передбачено теоретично [80 – 86] і нещодавно спостерігалось експериментально [87].

Просте якісне пояснення цього явища показано на рисунку 1.6 а, д: коли дві активні частинки зіштовхуються, вони блокують одна одну завдяки стійкості їх руху (послідовність на рисунку 1.6 а, б).

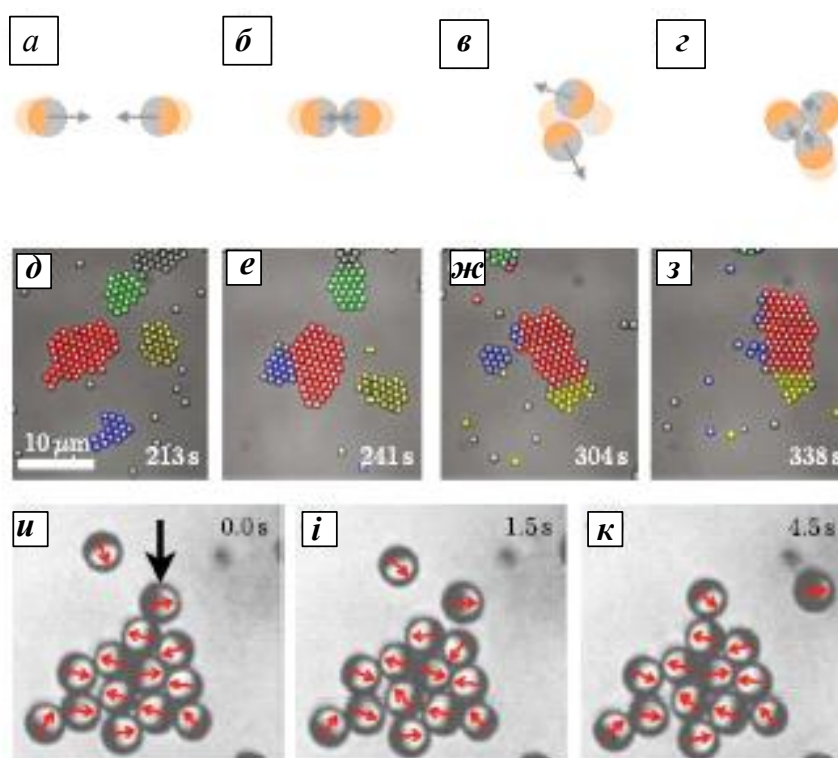


Рисунок 1.6 – Кластеризація та живі кристали [87]

Такий двочастинковий кластер розривається, коли відходить одна з двох часток, що відбувається в часовому масштабі, порівнянному з часом переорієнтації частинок [наприклад, час обертальної дифузії τ_R] (рисунку 1.6 с). Оскільки середній час між зіткненнями контролюється швидкістю та щільністю частинок, залежно від цих параметрів інша частинка може зіткнутися з двома частинками, розриваючи кластер, утворюючи тричастинковий кластер (рисунку 1.6 д). Це приводить до метастабільних кластерів з декількох частинок або, якщо середній час зіткнення падає нижче певного значення, до зростання все більших кластерів шляхом встановлення динамічної нестабільності.

Якісне пояснення процесу кластеризації: (а) коли дві активні частинки стикаються головами; (б) вони блокують один одного і утворюють двочастинковий кластер; (в) кластер розривається на часовий діапазон обертальної дифузії; і (г) залежно від швидкості та щільності частинок інша частинка може зіткнутися, перш ніж розщеплюється двочастинковий кластер, і, отже, кластер стає трьохчастинковим скупченням. Рисунок е, ж кластери, зібрані з однорідного розподілу активних частинок. Кластери не статичні, але змінюються, обмінюються частинками і зливаються рисунок з, і. Послідовні знімки групи активних янус-частинок [87].

Також для дослідження самоорганізації руху активних наночастинок було проведено серію експериментів, результати яких зображені на рисунках 1.7, 1.8, 1.9, 1.10.

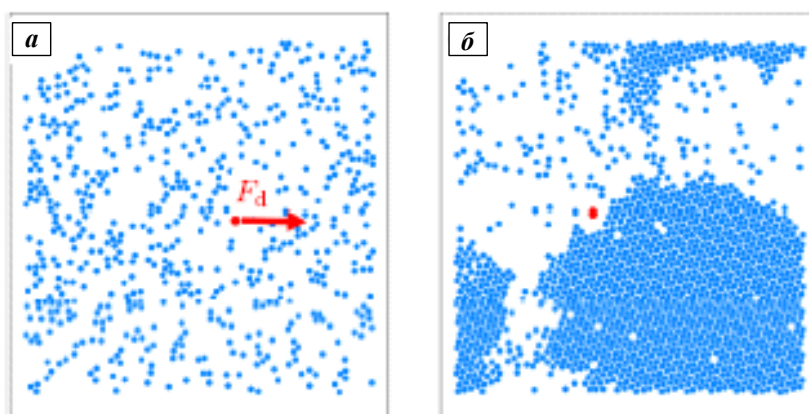


Рисунок 1.7 – Кластеризація в процесі самоорганізації [88]

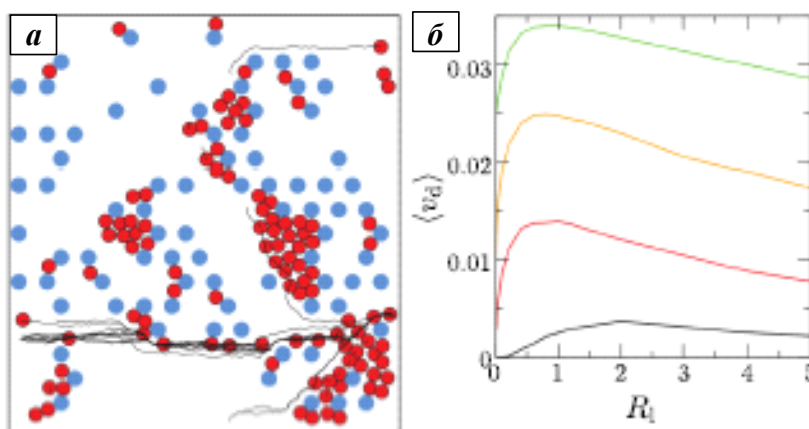


Рисунок 1.8 – Вплив невпорядкованої поверхні на швидкість руху активних частинок [89]

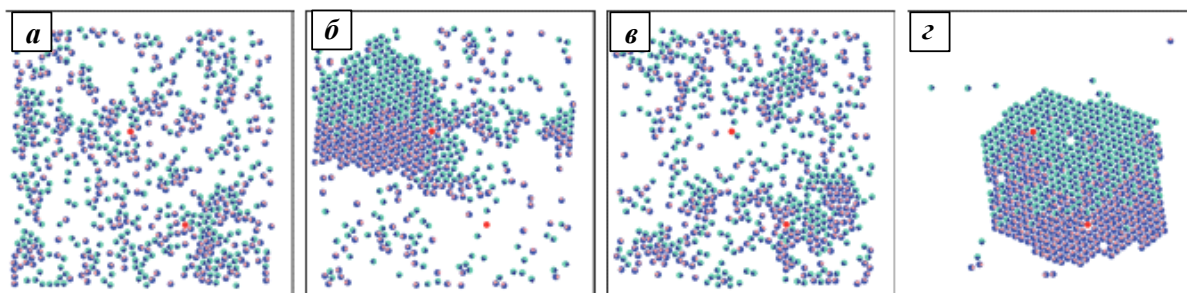


Рисунок 1.9 – Кластерне формування викликане перешкодами [90]

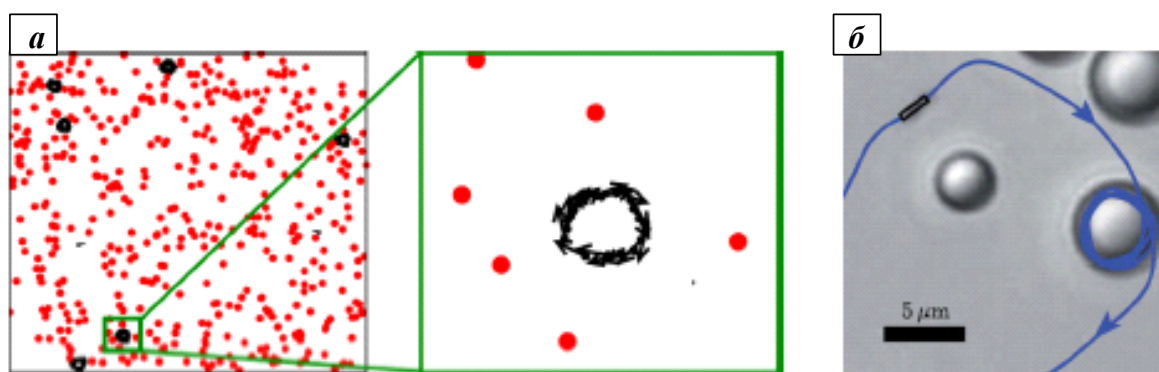


Рисунок 1.10 – Захоплення активних частинок.

На рисунку 1.10 показано: (а) у системі, де орієнтація на частинки впливає на наявність перешкод, при великих значеннях швидкості обертання та щільності перешкод відбувається затримання спонтанних частинок. Перешкоди позначаються сірими (червоними) точками, а чорні стрілки відповідають активним частинкам [91]; (б) Зразок траєкторії саморушійного стрижня, що рухається навколо пасивної сфери. Сфера має діаметр 6 мкм, довжина стрижня 2 мкм, а його швидкість становить близько 20 мкм/с [92].

Висновки до розділу 1

1. Теоретичні моделі поведінки наносистем недостатньо повно описують рух наночастинок та їх самоорганізацію у наноструктури. Їх дослідження може бути використано при прогнозуванні каталітичних реакцій.

2. Дослідження неадитивних властивостей наносистем, які застосовуються у нанотехнологіях, є актуальною задачею у наш час.

3. Магнітні фазові переходи у нанокластерних системах, що відбуваються за механізмом фазового переходу першого роду недостатньо, досліджені теоретично. Модель такого переходу з урахуванням властивості неадитивності відсутня взагалі на даний момент.

РОЗДІЛ 2

МОДЕЛІ ФОРМУВАННЯ АНСАМБЛЕЙ ТА РУХУ НАНОЧАСТИНОК [27, 29, 32, 33, 34, 35, 36, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 48]

2.1. Типи руху наночастинок

Починаючи з відомої лекції Річарда Феймана "Там, унизу, багато місця", представленої на початку 1960-го року на щорічній зустрічі Американського фізичного товариства, інтерес до наномасштабних об'єктів, їх фізичних властивостей, технічного застосування все більше зростає [96].

Особливо, останнім часом актуальним є дослідження металевих наночастинок, які при нагріванні лазером виконують активний броунівський рух [97 – 99]. У даному випадку це означає, що частинки можуть здійснювати не тільки випадкові блукання, але також перетворювати внутрішню енергію в енергію руху, в результаті чого виникає активний броунівський рух [100 – 103].

Попри те, що теоретичні основи броунівського руху описані понад століття назад А. Ейнштейном, деякі спостережувані розбіжності із запропонованою ним теорією вдалося пояснити лише зараз. У роботах [104 – 113] фізики-теоретики із Лейпцигського університету дослідили неврівноважений броунівський рух нагрітих наночастинок, так званий «гарячий броунівський рух». Коли Ейнштейн розробляв теорію броунівського руху, він виходив із того, що температура броунівської частинки однакова з температурою розчинника, але не розглядав те, як нагріті частинки впливають на оточуючий їх розчинник. Зрозуміло, що досліджуючи можливість керування наночастинками або спостерігаючи за ними за допомогою пучків світла, опис броунівського руху слід провести на новому рівні.

Враховуючи запас внутрішньої енергії після нагрівання лазерним випроміненням, поведінка металевих наночастинок нагадує рух деяких біологічних об'єктів (бактерій, клітин, макромолекул), які добре вивчені експериментально [114]. У вищезгаданій лекції увага Феймана була звернена

на незвичайні властивості таких наносистем, які з одного боку мають величезну кількість інформації, а з іншого боку, можуть виконувати різні дії: переробляти деякі речовини в енергію, здійснювати різні типи руху і т.д. [115]. Відомо [116], що при визначених умовах хаотичного руху, наночастинки можуть утворювати різноманітні постійні, а також змінні у часі структури [117]. Таким чином, проблема моделювання процесів, що відбуваються у нелінійних наносистемах (зокрема рух наночастинок) залишається популярною темою в останні роки [118], але потрібно враховувати не тільки нелінійні ефекти навколишнього середовища, але й зміну параметрів навколишнього середовища.

Також слід зазначити, що активні броунівські колоїдні частинки й так звані саморушійні частинки не завжди еквівалентні. У статті [119] обговорювалося співвідношення цих двох понять, де отримано критерій еквівалентності $\alpha \leftrightarrow (d-1)D_r$ (α – обертальна швидкість, D_r – коефіцієнт дифузії, d – розмірність), за значенням якого визначають тип частинки.

Очевидно також [120], що вказані системи можуть підтримувати свій порядок тільки тоді, коли процеси, які визначають їх поведінку є нелінійними.

З термодинаміки незворотних процесів відомо, що системи можуть мати різноманітну складну поведінку за умови надлишку вільної енергії [114, 115]. Серед відомих прикладів, які можна спостерігати в нелінійних системах, виділяють процеси структуроутворення, морфогенез, а також різні типи колективного руху, такі, як утворення різних скупчень [116]. Слід зазначити, що проблемні види активного броунівського руху часто зводяться до трьох типів: поступального (рисунок 2.1 а), обертального (рисунок 2.1 б) і змішаного (рисунок 2.1 в). Час поступального руху становить 1-4 сек, а змішаного становить приблизно 0,1 сек. [116]. Проте, останній може бути подавлений, якщо середовище неоднорідне, а містить так звані атрактанти. Це явище називається хемотаксис, в результаті чого частинки рухаються у напрямку збільшення концентрації атрактантів. При моделюванні різних приладів можна використовувати явища магнетотаксису, фототаксису та гіротаксису. В

останньому випадку направлений рух частинок викликано компенсацією обертового моменту. Описаний підхід від випадкових коливань у впорядкованому русі та просторових структур не є унікальним для біологічних систем, а зустрічаються у багатьох фізичних [116].

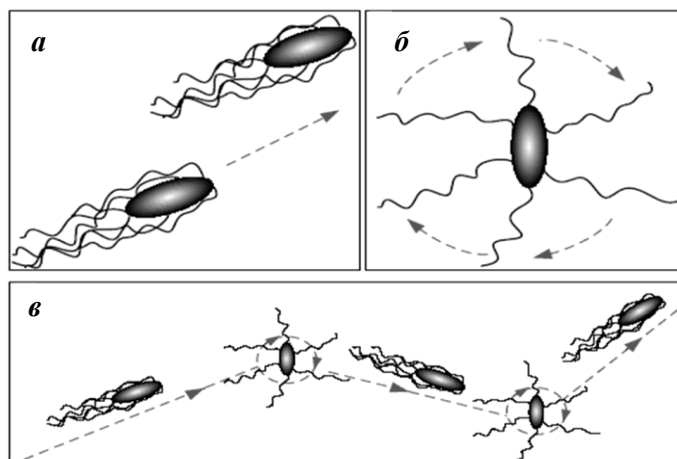


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення руху наночастинок на прикладі руху бактерій: а) поступальний рух; б) обертальний; в) чергування двох попередніх рухів (змішаний)

У той самий час, описання колективного руху часто зводиться до проблеми опису руху однієї частинки. Виявляється, що методи аналізу динамічної поведінки системи не обмежуються рівнянням Ланжевена [116], але також ґрунтуються на системі Гамільтона, чисельному методі Монте-Карло і т.д.

2.2. Аналітична модель формування ансамблів наночастинок

2.2.1. Рівняння руху наночастинок з урахуванням внутрішньої енергії

При вивченні властивостей динамічних систем зручно використовувати поняття фазового простору [120]. У цьому випадку, стан частинки задається точкою у фазовому просторі (\mathbf{q}, \mathbf{p}) n – мірними векторами $\mathbf{q} = q_1, q_2, \dots, q_n$ та $\mathbf{p} = p_1, p_2, \dots, p_n$. Зміна стану системи з часом приводить до зміщення точки

(\mathbf{q}, \mathbf{p}) у фазовому просторі, в результаті утворюється так звана фазова траєкторія. Відповідний оператор зв'язку \widehat{F} :

$$(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) = \widehat{F}(\mathbf{q}(0), \mathbf{p}(0)) \quad (2.1)$$

називається фазовим потоком.

Зазвичай фазовий потік визначається диференціальними рівняннями руху:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= Q(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t), \\ \dot{\mathbf{p}} &= P(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t), \end{aligned} \quad (2.2)$$

розв'язками яких є траєкторії частинок у фазовому просторі¹.

Важливою особливістю фізичних систем є існування такої властивості як симетрія руху, що відображає відповідні закони збереження. Умова збереження фазового об'єму визначає клас гамільтонових систем, для яких рівняння руху:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

можуть бути отримані з так званого гамільтоніана, або функції Гамільтона:

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \mathcal{K}(\mathbf{p}, t) + \mathcal{P}(\mathbf{q}, t). \quad (2.4)$$

Останній являє собою повну механічну енергію системи, тобто суму кінетичної \mathcal{K} й потенційної \mathcal{P} енергії. Відомо, що відповідно до теореми Ліувілля для Гамільтонових систем асимптотично стійкі рівноважні стани та

¹ Точка означає диференціювання по часом t .

граничні цикли не існують. Але, спостерігаючи поведінку об'єктів наномасштабу, що перетворюють запас внутрішньої енергії в різні типи рухів, можна отримати велику різноманітність станів (включаючи асимптотично стійкі). У роботах [118 – 121] розвинена загальна теорія канонічних дисипативних систем, де розглядається взаємозв'язок внутрішньої енергії системи з кінетичною і повною механічною енергіями.

Розвинемо цей підхід до розгляду руху колоїдних наночастинок. При цьому будемо вважати, що активний броунівський рух відбувається у середовищі з рідким тертям. Для цього у другому рівнянні (2.3) необхідно врахувати додатковий зв'язок:

$$\dot{\mathbf{p}} \propto -\gamma \mathbf{p}, \quad (2.5)$$

який являє собою формулу Стокса, що визначає силу тертя твердих сфер у рідкому/газоподібному середовищі з малими числами Рейнольдса [118]. Коефіцієнт рідинного тертя:

$$\gamma = 6\pi R\eta_m/m \quad (2.5)$$

визначається масою m ; розміром частинок R ; а також в'язкістю середовища η_m .

Крім того, для опису активного броунівського руху колоїдних наночастинок в основних рівняннях треба врахувати внутрішню енергію системи та її перетворення до кінетичної або повної механічної енергії. Під внутрішньою енергією ми будемо мати на увазі ту, яка не залежить від обраної системи відліку та, яка у межах проблеми, що вирішується, може змінюватися. Тобто, у системі відліку, відносно якої центр мас дослідженого макроскопічного об'єкта є у спокої, зміна повної та внутрішньої енергії завжди співпадають. Перелік складових частин повної енергії, які входять у внутрішню енергію, непостійний та залежить від задачі, яка вирішується. Тобто, внутрішня енергія – це не специфічний вид енергії, а сукупність тих

змінних складових частинок повної енергії системи, які слід враховувати у конкретній ситуації. Тому вважаємо, що внутрішня енергія не містить кінетичну енергію руху тіла як цілого і її потенціальну енергію у зовнішньому полі сил. Таким чином, внутрішня енергія складається з кінетичної енергії руху молекул, що складають тіло, кінетичної енергії атомів всередині молекул, потенціальної енергії взаємодії між молекулами, потенціальної енергії між атомами в молекулі, а також внутрішньоатомної та внутрішньоядерної енергії. (Останні дві частини внутрішньої енергії не розглядаються).

В результаті на основі канонічної системи рівнянь (2.3) для опису руху наночастинок одержимо [122 – 124]:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}}, \quad (2.7)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} - \gamma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} + \beta \varepsilon f_1(\mathcal{H}), \quad (2.8)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu\varepsilon \cdot f_2(\mathcal{H}). \quad (2.9)$$

У додатковому рівнянні (2.9) швидкість зміни внутрішньої енергії частинки задається двома складовими. Релаксаційна складова описує зменшення внутрішньої енергії в автономному режимі до значення ε_e , яке визначається зовнішніми умовами (τ – відповідний час релаксації). Дисипативна складова описує зменшення внутрішньої енергії після її перетворення до кінетичної або повної механічної енергії. У той самий час відповідне перетворення енергій приносить позитивний внесок до другого рівняння системи (2.8). Функції f_1 та f_2 визначають перетворення до конкретного виду енергії, коефіцієнти β та 2μ є позитивними константами зв'язку.

2.2.2. Гармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до кінетичної

Системи з одним ступенем свободи є найпростішими, але, на їх прикладі можуть бути розвинені моделі та вивчені властивості загальних систем.

Далі розглянемо спрощений випадок руху ізольованої частинки².

У разі гармонічного руху частинки, гамільтоніан може бути записаний у вигляді [121]:

$$H = K(p) + P(q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}, \quad (2.10)$$

де m – маса частинки; ω – власна частота. Крім цього, розглянемо окремий випадок, коли внутрішня енергія перетворюється тільки в кінетичну. Тоді система (2.7) – (2.9) набуває вигляду:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.11)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + \beta \varepsilon \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.12)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu\varepsilon K(p). \quad (2.13)$$

Підставляючи гамільтоніан (2.10) до рівнянь (2.11) – (2.13), отримуємо систему:

$$\dot{q} = \frac{p}{m}, \quad (2.14)$$

$$\dot{p} = -m\omega^2 q - \gamma \frac{p}{m} + \beta \varepsilon \frac{p}{m}, \quad (2.15)$$

² Для однієї частинки врахуємо такі перетворення: $\mathbf{q} \rightarrow q$, $\mathbf{p} \rightarrow p$, $\mathcal{H} \rightarrow H$, $\mathcal{K} \rightarrow K$, $\mathcal{P} \rightarrow P$, $\boldsymbol{\varepsilon} \rightarrow \varepsilon$.

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - \mu\varepsilon \frac{p^2}{m}. \quad (2.16)$$

Для аналізу даної системи зручно позбутися великої кількості констант, вводячи безрозмірні змінні. З міркувань розмірності обрані наступні масштаби для часу, координати, імпульсу та внутрішньої енергії:

$$t_s \equiv \frac{m}{\gamma}, \quad q_s \equiv \left(\frac{m}{\mu\tau\gamma^2} \right)^{1/2}, \quad p_s \equiv \left(\frac{m}{\mu\tau} \right)^{1/2}, \quad \varepsilon \equiv \frac{\gamma}{\beta}. \quad (2.17)$$

Тоді система (2.14) – (2.16) набуває спрощеного вигляду:

$$\dot{q} = p, \quad (2.18)$$

$$\dot{p} = -\chi q - p + \varepsilon p, \quad (2.19)$$

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_e - \varepsilon - \varepsilon p^2, \quad (2.20)$$

де також введені безрозмірні константи:

$$\chi \equiv t_s^2 \omega^2, \quad \delta \equiv \tau/t_s. \quad (2.21)$$

Оскільки ми вважаємо, що внутрішня енергія системи змінюється достатньо швидко, буде доцільно розглянути адіабатичне наближення:

$$\tau \ll t_s, \quad \delta \ll 1, \quad (2.22)$$

коли час релаксації внутрішньої енергії набагато менше, ніж шкала часу.

В результаті правою частиною рівняння (2.20) можна знехтувати, а залежність внутрішньої енергії від імпульсу набуває вигляду:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_e}{1 + p^2}. \quad (2.23)$$

Як видно з рівняння (2.23), в стаціонарному режимі внутрішня енергія зменшується від значення ε_e , що задається зовнішніми умовами до значення $\varepsilon_e/2$, при максимальному імпульсі $p_m = \sqrt{m/(\mu\tau)}$.

Підставляючи цей вираз до рівняння (2.19), отримуємо систему двох диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= p, \\ \dot{p} &= -\chi q - p + \frac{\varepsilon_e p}{1+p^2}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

аналіз яких в рамках методу фазової площини дозволяє описати кінетику досліджуваного процесу.

Перш за все, визначимо особливі точки відповідних стійких станів системи. Для рівняння (2.24) є тільки одна особлива точка O з координатами $q_0 = 0$, $p_0 = 0$. Для аналізу типу стійкості точки, використовуємо підстановку Ляпунова:

$$\begin{aligned} q &= q_0 + ae^{\lambda t}, \\ p &= p_0 + be^{\lambda t}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

де $a, b \ll 1$ являють собою амплітуди відхилень від особливої точки. В результаті отримаємо наступну залежність показників Ляпунова від параметрів системи:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\varepsilon_e - 1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_e - 1}{2}\right)^2 - \chi}. \quad (2.26)$$

Аналіз даного рівняння показує, що особлива точка O стабільна при $\varepsilon_e < 1$, і нестійка при $\varepsilon_e > 1$. У критичному випадку $\varepsilon_e = 1$ точка O стає еліптичною (центром).

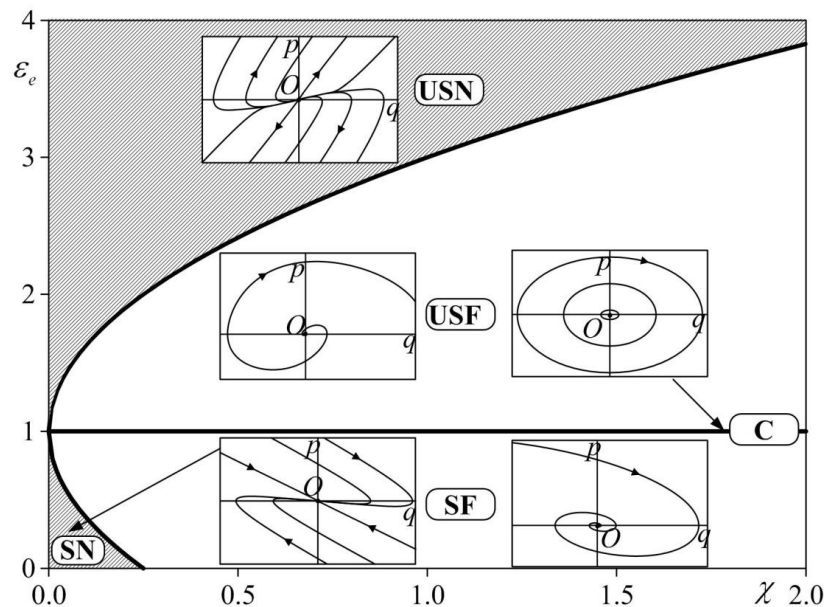


Рисунок 2.2 – Фазові діаграми системи: USN – реалізується область нестійкого вузла, побудований відповідний фазовий портрет для $\chi = 1$, $\varepsilon_e = 4$; USF – область нестійкого вузла (фазовий портрет при $\chi = 1$, $\varepsilon_e = 2$); SN – область стійкого вузла ($\chi = 0.1$, $\varepsilon_e = 0.1$); SF – область стійкого фокуса, побудований фазовий портрет при $\chi = 1$, $\varepsilon_e = 0.5$; центр C реалізується на лінії $\varepsilon_e = 1$, відповідний портрет при $\chi = 1$

У певному сенсі, рух поблизу даної точки буде стійким, а траєкторія, що проходить в малій околиці цієї точки завжди виконує кінцевий рух. Повертаючись до некритичних випадків, слід зазначити, що згасаючий коливальний режим, коли точка O відповідає фокусу, реалізується при $\varepsilon_e \in (1 - 2\sqrt{\chi}; 1 + 2\sqrt{\chi})$.

Фазова діаграма та відповідні фазові портрети системи показані на рисунку 2.2. Лінія $\varepsilon_e = 1$ ділить діаграму на стійку (нижче лінії) і нестійку (вище лінії) області. У заштрихованих областях реалізується вузол, в білих

областях реалізуються фокуси, що відповідають різним режимам формування ансамблю наночастинок. Слід зазначити, що нестійкі випадки не реалізуються в експерименті.

2.2.3. Ангармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до кінетичної

Повернемося до аналізу рівнянь (2.11) – (2.13) для випадку, коли гамільтоніан описує рух ангармонічного осцилятора:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} + \alpha_1 q^3 + \beta_1 q^4, \quad (2.27)$$

де α_1 та β_1 є коефіцієнтами поправки третьої та четвертої ступені до гамільтоніана.

В результаті замість (2.14) – (2.16) одержимо:

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -m\omega^2 q - 3\alpha_1 q^2 - 4\beta_1 q^3 - \gamma \frac{p}{m} + \beta \varepsilon \frac{p}{m}, \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu \varepsilon \frac{p^2}{m}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Використовуючи масштаби (2.17) для часу, координати, імпульсу і внутрішньої енергії, а також додаткові безрозмірні параметри:

$$\kappa \equiv \frac{3\alpha_1}{\gamma} t_s q_s, \quad \eta \equiv \frac{4\beta_1}{\gamma} t_s q_s^2, \quad (2.29)$$

одержимо систему рівнянь:

$$\begin{aligned}\dot{q} &= p, \\ \dot{p} &= -\chi q - \kappa q^2 - \eta q^3 - p + \varepsilon p, \\ \delta \dot{\varepsilon} &= \varepsilon_e - \varepsilon - \varepsilon p^2.\end{aligned}\quad (2.30)$$

Наближення (2.22) приводить до залежності внутрішньої енергії від імпульсу у вигляді (2.23), підстановка якої до (2.28) дає систему рівнянь:

$$\begin{aligned}\dot{q} &= p, \\ \dot{p} &= -\chi q - \kappa q^2 - \eta q^3 - p + \frac{\varepsilon_e p}{1 + p^2}.\end{aligned}\quad (2.31)$$

На відміну від попереднього випадку, система диференціальних рівнянь (2.31) крім точки $O(0,0)$ також має дві додаткові особливі точки A, B з координатами:

$$q_{A,B} = -\frac{\kappa}{2\eta} \mp \sqrt{\left(\frac{\kappa}{2\eta}\right)^2 - \frac{\chi}{\eta}}, \quad p_{A,B} = 0.$$

Останні дві особливі точки існують тільки при певному співвідношенні параметрів системи, а саме, коли $\kappa^2/(2\chi\eta) > 1$. Діаграма, яка дозволяє визначити області існування даних точок в залежності від параметрів системи, показана на рисунку 2.3 (відповідні області розташовані вище зазначеної кривої).

Із рисунка 2.3 випливає, що зі зростанням параметра χ , тобто із зменшенням коефіцієнта рідкого тертя, область існування особливих точок A, B зменшується.

Тип стійкості трьох особливих точок, можна визначити з використанням підстановки (2.25), в результаті:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\varepsilon_e - 1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_e - 1}{2}\right)^2 - \chi - 2\kappa q_i - 3\eta q_i}, \quad (2.32)$$

де q_i це координата особливої точки.

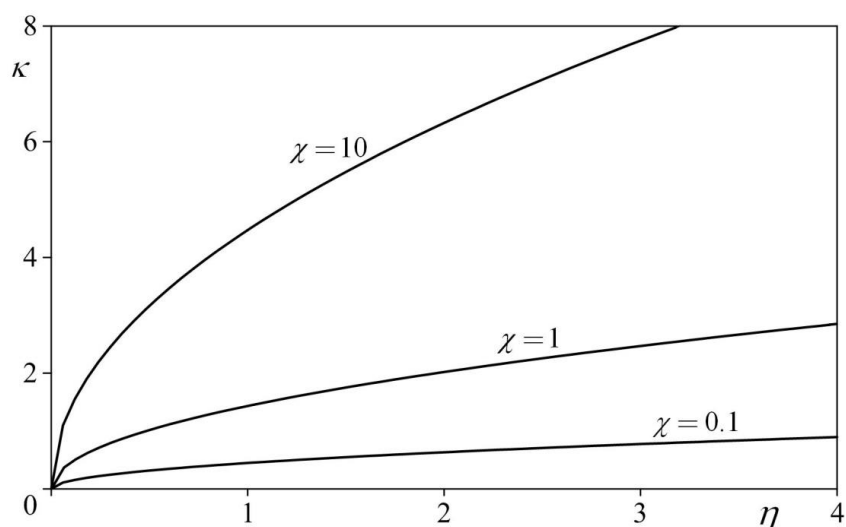


Рисунок 2.3 – Области існування особливих точок A , B при різних значень параметра χ

Очевидно, що для точки $O(0,0)$ вираз (2.32) переходить до (2.26), отже, його аналіз на тип стійкості аналогічний попередньому випадку. Тип стійкості точок A та B легше аналізувати на прикладі фазових портретів показаних на рисунку 2.4. Як видно з фазових портретів особлива точка B є гіперболічною точкою, або сідлом. Легко помітити, що рух у безпосередній близькості від сідла нестійкий.

Залежно від параметрів системи у вузлі / фокусі A може реалізовуватися як стійка, так і нестійка поведінка наночастинок. При цьому із рисунка 2.4 а, б слідує, що можливо утворення одразу двох ансамблів наночастинок з координатами, що задаються абсцисами особливих точок O та A . При перевищенні внутрішньої енергії, що задається зовнішніми умовами, критичного значення наночастинкам не вигідно утворювати ансамбль – про це свідчать фазові портрети на рисунку 2.4 в, г. Рисунок 2.4 в, г описують ситуацію, яка не реалізується в експерименті.

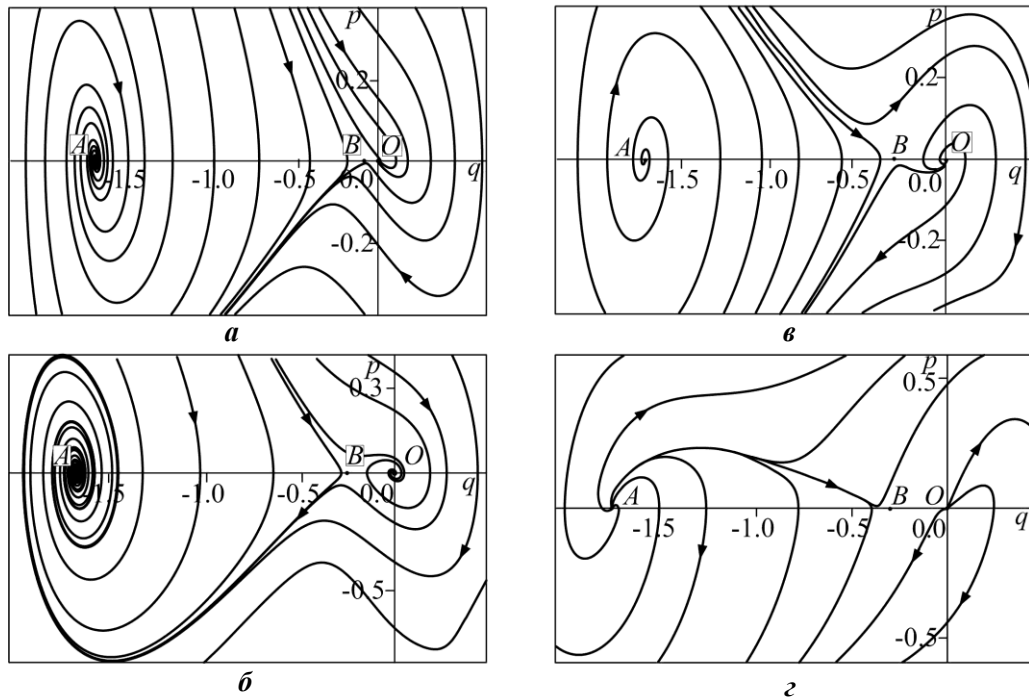


Рисунок 2.4 – Фазові портрети системи: а) $\varepsilon_e = 0.1, \chi = 0.1, \kappa = 4, \eta = 3$;
 б) $\varepsilon_e = 0.5, \chi = 1, \kappa = 3, \eta = 1$; в) $\varepsilon_e = 2, \chi = 1, \kappa = 4, \eta = 2$; г) $\varepsilon_e = 2, \chi = 1,$
 $\kappa = 4, \eta = 2$

2.2.4. Гармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до повної механічної

Розглянемо випадок, коли внутрішня енергія перетворюється не тільки до кінетичної, а і до повної механічної енергії. Таким чином, замість (2.11) – (2.13) запишемо:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad (2.33)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} - \gamma \frac{\partial H}{\partial p} + \beta \varepsilon \frac{\partial H}{\partial p} + \alpha \varepsilon \frac{\partial H}{\partial q}, \quad (2.34)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - 2\mu\varepsilon K(p) - 2\sigma\varepsilon P(q), \quad (2.35)$$

де α та σ відповідні позитивні константи зв'язку, що задаються компонентами потенційної енергії системи. Підставляючи до системи (2.33) – (2.35) гамільтоніан (2.10) для гармонічного осцилятора, отримуємо:

$$\dot{q} = \frac{p}{m}, \quad (2.36)$$

$$\dot{p} = -m\omega^2 q - \gamma \frac{p}{m} + \beta \varepsilon \frac{p}{m} + \alpha \varepsilon \omega^2 q, \quad (2.37)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - \mu \varepsilon \frac{p^2}{m} - \sigma \varepsilon m \omega^2 q^2. \quad (2.38)$$

Як і в попередніх випадках, з урахуванням великої кількості констант буде доречно використовувати безрозмірні змінні (2.17) для часу, координати, імпульсу і внутрішньої енергії, а також константи (2.21). Крім того, введемо позначення для співвідношення коефіцієнтів зв'язку сил, що діють на систему, і констант зв'язку внутрішньої енергії з кінетичною / потенційною енергією:

$$\varphi \equiv \frac{\alpha \gamma}{\beta}, \quad \psi \equiv \frac{\sigma}{\mu}. \quad (2.39)$$

Тоді система диференціальних рівнянь, що описують поведінку системи набуває остаточного вигляду:

$$\dot{q} = p, \quad (2.40)$$

$$\dot{p} = -\chi q - p + \varepsilon p + \varphi \chi \varepsilon q, \quad (2.41)$$

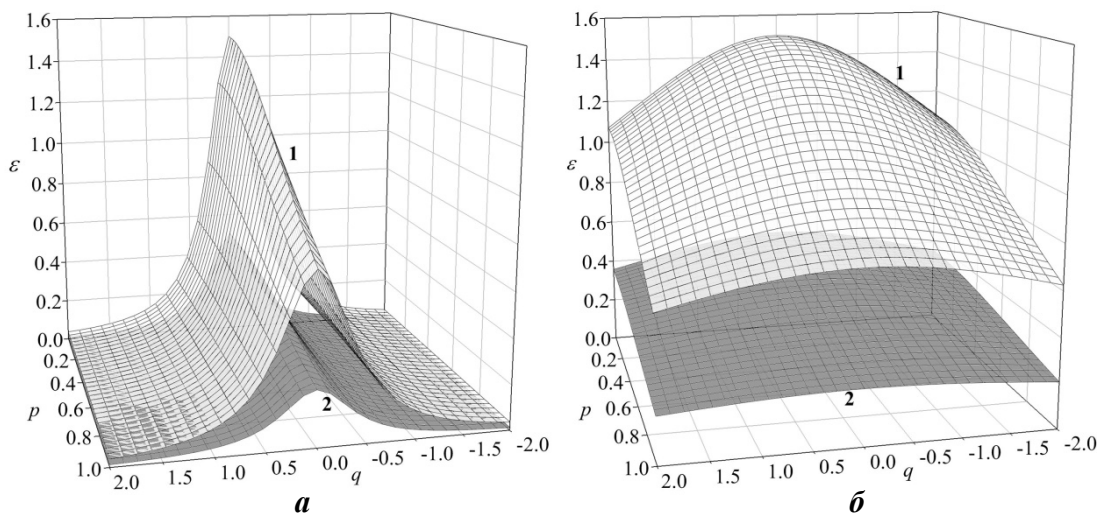
$$\delta \dot{\varepsilon} = \varepsilon_e - \varepsilon - \varepsilon p^2 - \psi \chi \varepsilon q^2. \quad (2.42)$$

На відміну від попереднього випадку, використовуючи наближення (2.22) приходимо до залежності внутрішньої енергії від імпульсу:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_e}{1 + p^2 + \psi\chi q^2}, \quad (2.43)$$

яка відмінна від (2.23).

На рисунку 2.5 показана залежність внутрішньої енергії системи, що задається рівнянням (2.43).



Рисунк 2.5 – Залежність внутрішньої енергії для $\chi=1$ при а) $\psi=10$; б) $\psi=0.1$. Поверхня **1** відповідає $\varepsilon_e = 0,5$, поверхня **2** - $\varepsilon_e = 1,5$

Як видно із рисунка 2.5, чим більша частина внутрішньої енергії перетворюється до потенційної енергії, тим гостріший пік (швидше змінюється енергія від координати) з'являється на залежності внутрішньої енергії. В результаті, у даному випадку поведінка системи описується двома диференціальними рівняннями:

$$\dot{q} = p, \quad (2.44)$$

$$\dot{p} = -\chi q - p + \varepsilon_e \frac{p + \varphi\chi q}{1 + p^2 + \psi\chi q^2}, \quad (2.45)$$

які характеризуються трьома особливими точками:

$$O(0;0), \quad C\left(-\sqrt{\frac{\varepsilon_e \varphi - 1}{\psi \chi}}; 0\right), \quad D\left(\sqrt{\frac{\varepsilon_e \varphi - 1}{\psi \chi}}; 0\right).$$

Дві останні точки реалізуються за умови $\varepsilon_e > \varphi^{-1}$.

Індивідуально досліджуючи тип стійкості точки O , отримуємо такий вираз для показників Ляпунова:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\varepsilon_e - 1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_e - 1}{2}\right)^2 - \chi(1 - \varepsilon_e \varphi)}. \quad (2.46)$$

Якщо параметр $\varepsilon_e \in \left(1 - 2\chi\varphi \pm 2\sqrt{\chi(1 - \varphi) + \chi^2\varphi^2}\right)$, то реалізується коливальний режим руху (іншими словами особлива точка O є фокусом). У той самий час дана точка за умови $\varepsilon_e < 1$ може бути стійкою.

Для особливих точок C , D показники Ляпунова мають такий вигляд:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1 - \varphi}{2\varphi} \pm \sqrt{\left(\frac{1 - \varphi}{2\varphi}\right)^2 - 2\chi\left(\frac{\varepsilon_e \varphi - 1}{\varepsilon_e \varphi}\right)}. \quad (2.47)$$

Для даних точок коливальний режим руху частинок реалізується, коли:

$$\varepsilon_e < \frac{8\varphi\chi}{8\varphi^2\chi - (1 - \varphi)^2},$$

і в цьому випадку їх стійкість визначається умовою $\varphi > 1$.

Як впливає з рівнянь (2.46) – (2.47) для кожної особливої точки тип стійкості не залежить від ψ (параметра, який показує, як внутрішня енергія розподіляється між кінетичною та потенційною енергіями системи) і визначається характерним значенням внутрішньої енергії ε_e , що задається зовнішніми умовами, та відношенням $\alpha\gamma/\beta$ коефіцієнтів зв'язку сил у

рівнянні (2.34). Виходячи з цього, для фазових портретів системи, які представлені на рисунку 2.6 для простоти було обрано значення $\psi = 1$.

Судячи з фазових портретів системи стійки точки O (рисунок 2.6 а) та C , D (рисунок 2.6 в) відповідають різним режимам утворення ансамблю наночастинок. Рисунок 2.6 б не реалізується на практиці.

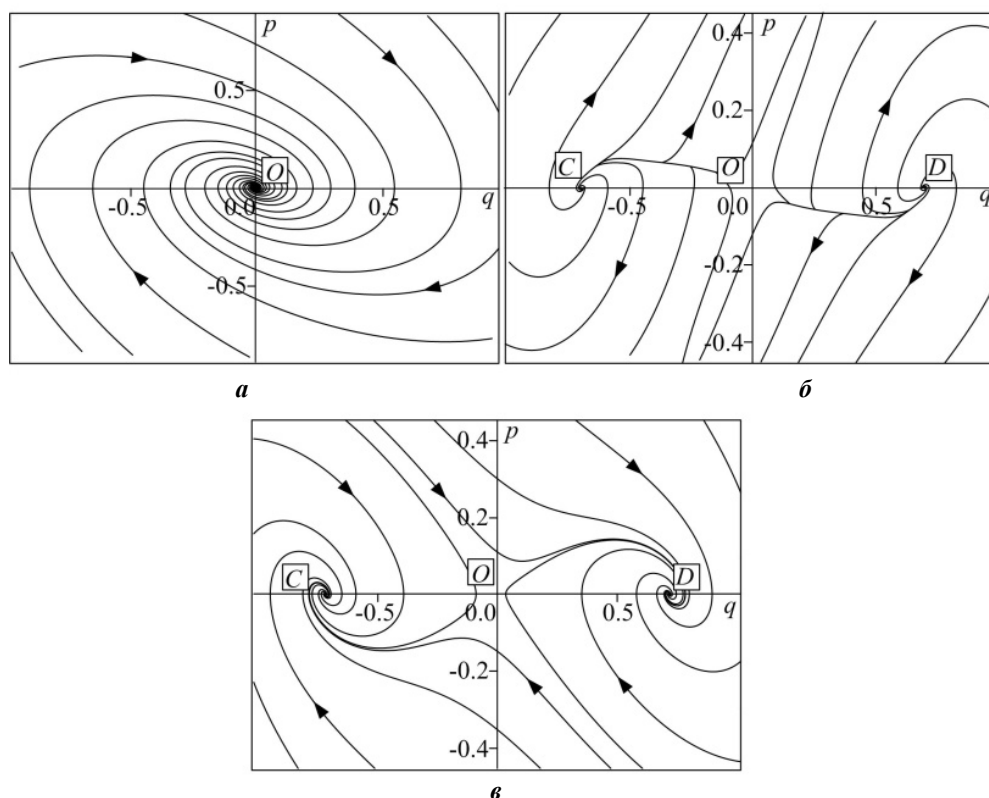


Рисунок 2.6 – Фазові портрети системи (2.44) – (2.45) при $\chi = 1$, $\psi = 1$; а) $\varepsilon_e = 0.5$, $\varphi = 0.5$; б) $\varepsilon_e = 3$, $\varphi = 0.5$; в) $\varepsilon_e = 0.5$, $\varphi = 3$

2.2.5. Ангармонічний випадок. Перетворення внутрішньої енергії до повної механічної

Розглянемо, нарешті, найскладніший випадок, коли внутрішня енергія перетворюється в повну механічну енергію для ангармонічного осцилятора, гамільтоніан якого задається рівнянням (2.27).

Підставляючи гамільтоніан (2.27) в систему (2.33) – (2.35), отримуємо:

$$\begin{aligned}\dot{q} &= \frac{p}{m}, \\ \dot{p} &= -m\omega^2 q - 3\alpha_1 q^2 - 4\beta_1 q^3 - \gamma \frac{p}{m} + \beta \varepsilon \frac{p}{m} + \alpha \varepsilon [m\omega^2 q + 3\alpha_1 q^2 + 4\beta_1 q^3], \\ \dot{\varepsilon} &= \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{\tau} - \mu \varepsilon \frac{p^2}{m} - 2\lambda \varepsilon \left[\frac{1}{2} m\omega^2 q^2 + 3\alpha_1 q^3 + 4\beta_1 q^4 \right].\end{aligned}\quad (2.48)$$

Для аналізу (2.48) використовуємо безрозмірні змінні (2.17) і позначення (2.21), (2.29), (2.39). У результаті замість (2.48) ми одержуємо:

$$\begin{aligned}\dot{q} &= p, \\ \dot{p} &= -\chi q - \kappa q^2 - \eta q^3 - p + \varepsilon p + \varphi \chi \varepsilon q + \varphi \varepsilon (\kappa q^2 + \eta q^3), \\ \delta \dot{\varepsilon} &= \varepsilon_e - \varepsilon - \varepsilon p^2 - \psi \chi \varepsilon q^2 + \psi \varepsilon q^3 \left(\frac{2}{3} \kappa + \frac{1}{2} \eta q \right).\end{aligned}\quad (2.49)$$

Використовуючи наближення (2.22), одержуємо залежність для внутрішньої енергії:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_e}{1 + p^2 + \psi \left(\chi q^2 + \frac{2}{3} \kappa q^3 + \frac{1}{2} \eta q^4 \right)},\quad (2.50)$$

яка показана на рисунку 2.7.

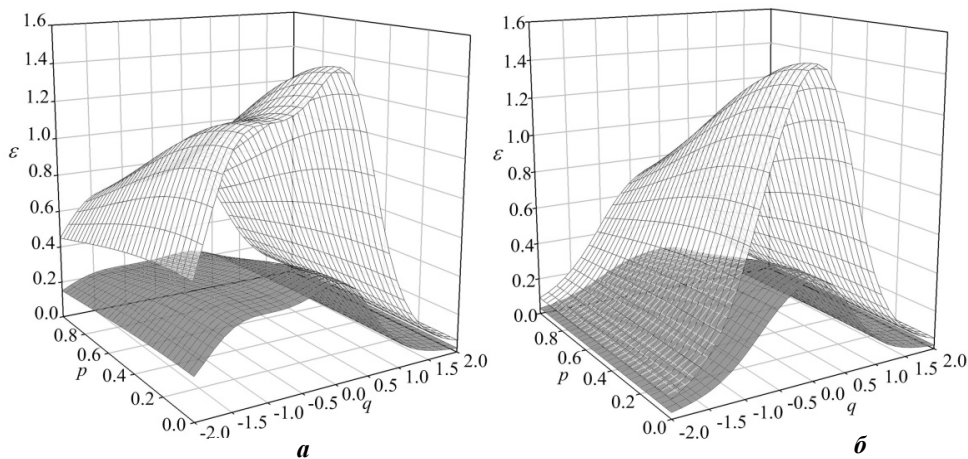


Рисунок 2.7 – Залежність внутрішньої енергії для $\chi = 1, \psi = 1$ при а)
 $\kappa = 2, \eta = 1$;

б) $\kappa = 1, \eta = 2$. Поверхня 1 відповідає $\varepsilon_e = 0,5$, поверхня 2 – $\varepsilon_e = 1,5$

Потім аналогічно попередньому випадку одержимо систему двох диференціальних рівнянь:

$$\dot{q} = p, \quad (2.51)$$

$$\dot{p} = -\chi q - \kappa q^2 - \eta q^3 - p + \frac{\varepsilon_e (p + \varphi \chi q + \varphi \kappa q^2 + \varphi \eta q^3)}{1 + p^2 + \psi \left(\chi q^2 + \frac{2}{3} \kappa q^3 + \frac{1}{2} \eta q^4 \right)}. \quad (2.52)$$

Серед особливих точок системи (2.51) – (2.52) можна виділити точки

$$O(0;0), H\left(-\frac{\kappa - \sqrt{\kappa^2 - 4\chi\eta}}{2\eta}; 0\right) \text{ та } G\left(-\frac{\kappa + \sqrt{\kappa^2 - 4\chi\eta}}{2\eta}; 0\right), \text{ дві останні існують}$$

за умови:

$$\chi < \frac{\kappa^2}{4\eta}.$$

Решта особливих точок визначається рішенням рівняння четвертого ступеня:

$$q^4 + \frac{4\kappa}{3\eta} q^3 + \frac{2\chi}{\eta} q^2 + \frac{2(1 - \varepsilon_e \varphi)}{\psi \eta} = 0. \quad (2.53)$$

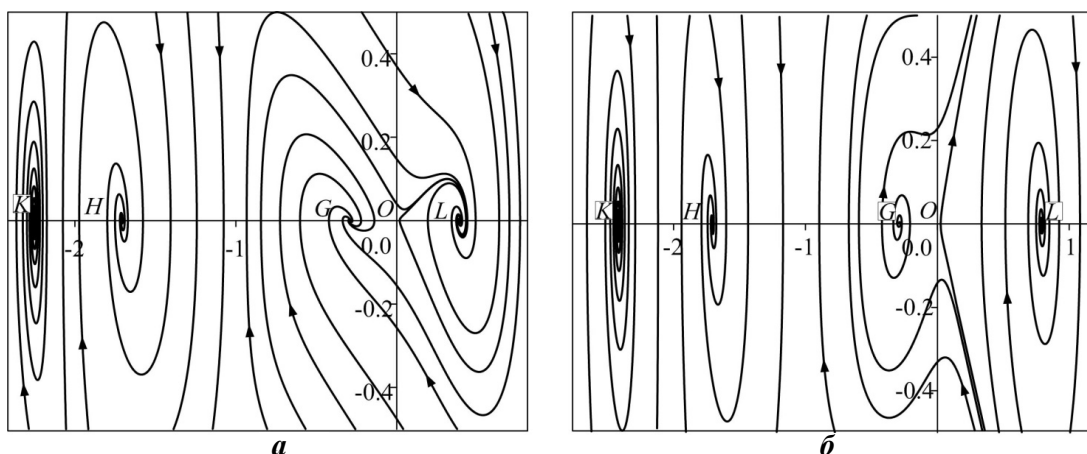


Рисунок 2.8 – Фазові портрети системи (2.51) – (2.52) при $\chi = 0.5, \varphi = 3, \psi = 3, \kappa = 2, \eta = 1$ а) $\varepsilon_e = 0.5$; б) $\varepsilon_e = 1.5$

Оскільки подальші аналітичні вирази досить громіздкі, обмежимося числовим розв'язком системи (2.51) – (2.52). Кілька прикладів відповідних фазових портретів наведені на рисунку 2.8.

Звичайно, даний розгляд враховує тільки пасивні (теплові) коливання колоїдних частинок. Але, навіть в результаті такого підходу можна зробити висновок про вплив параметрів середовища, або характер перерозподілу внутрішньої енергії на активний броунівський рух частинки. Відомо, що контроль наносистем пов'язаний з особливою чутливістю до початкових умов. Крім того, деякі частинки здатні перетворювати різні види енергії: механічну, магнітну, світлову, хімічну. Таким чином, розуміння законів, що керують активним броунівським рухом частинок, може мати велике практичне застосування в розрахунках роботи нанороторів, замикаючих систем молекулярних моторів, каталітичних реакцій і т.і. Але при описі режимів руху ансамблю наночастинок можна використати іншу систему трьох диференціальних рівнянь на основі системи Лоренца.

2.3. Синергетична модель переходу між режимами руху наночастинок

2.3.1. Колективний рух активних наночастинок

При описі об'єктів неживої природи колективна поведінка (наприклад, атомів конденсованого середовища) зводиться до теорії фазових переходів - феноменологічної, коли цей опис ґрунтується на термодинамічному підході (теорія Ландау), або мікроскопічної, якщо ставиться завдання уявлення колективних ефектів виходячи з поведінки окремих об'єктів (далі будемо називати їх частками). Принципово важливою особливістю теорії фазових переходів є та обставина, що колективна поведінка системи представлена єдиною степеню свободи – гідродинамічною модою, амплітуда якої зводиться до параметра порядку. Це означає, що у великій системі (термостаті) виділяється настільки мала підсистема (її стан визначається параметром порядку), що вона не впливає на стан термостата, який задається термічним

параметром (температурою) і механічним (зовнішнім полем). Таким чином, термодинамічна теорія фазових переходів ґрунтується на ієрархії зазначених величин – температура і поле визначають величину параметра порядку, проте його зміна (наприклад, в процесі релаксації) не впливає на стан термостата.

Зовсім інша ситуація складається в самоорганізованих системах: так, перехід лазера в режим спонтанного випромінювання не може бути представлений єдиним параметром порядку (напруженістю індукованого поля), і для повного розуміння картини випромінювання слід рівноправним чином враховувати електричну поляризацію середовища і різницю заселеності електронних рівнів. З того факту, що перша із зазначених величин відіграє роль спонтанного поля, а друга – температури, слідує важливий висновок про рівноправну роль характеристик підсистеми та навколишнього середовища в процесі самоорганізації (з цієї причини такі системи відносять до відкритих). Більш того, теорема Рюеля – Таккенса стверджує, що мінімальне число параметрів, що дозволяє нетривіальним чином представити картину самоорганізації (наприклад, перехід в режим дивного атрактора) дорівнює трьом.

У роботі [125, 126] була зроблена спроба подання зазначених типів руху, проте розвинена там схема не є самоузгодженою. Це пов'язано з тим, що один з параметрів, що визначають поведінку системи, задається штучним чином (наприклад, внутрішньому параметру надається значення $\theta = \pm 1$). Нами ж досліджується феноменологічна схема, у рамках якої самоорганізація ансамблю активних частинок представлена самоузгодженим чином. Наш підхід ґрунтується на трьохпараметричній системі Лоренца, що відповідає найпростішому польовому поданню самоорганізованого середовища.

Як показує приклад конденсованого середовища, представлення самоорганізованої системи зводиться до самоузгодженого опису часових залежностей параметра порядку, сполученого йому полю та керуючого параметра. Під групою активних частинок будемо мати на увазі систему, центр якої може або бути статичним, або здійснювати поступальний рух. Тоді

параметр порядку, що розрізняє ці стани, зводиться до середньої швидкості v руху системи. Відповідно, сполучене поле представляє собою далекодіючу силу $f \equiv \nabla h(\mathbf{r}, t)$, а керуючий параметр θ характеризує внутрішній стан, що визначає реакцію частинок на цю силу. В результаті задача зводиться до вираження швидкості зміни $\dot{v}, \dot{f}, \dot{\theta}$ зазначених величин через їх значення v, f, θ (далі для простоти розглядається одновимірний випадок).

З огляду на те, що параметр порядку підпорядковує поведінку сили й внутрішнього параметра, запишемо вираз для середнього прискорення в лінійній формі:

$$\tau_v \dot{v} = -v + A_v f. \quad (2.54)$$

Тут перший доданок у правій частині враховує релаксацію швидкості до нульового значення за час τ_v , другий доданок описує лінійну реакцію прискорення \dot{v} на зростання поля f ($A_v > 0$ – константа зв'язку).

Запишемо рівняння для сполученого поля у вигляді:

$$\tau_f \dot{f} = -f + A_f v \theta, \quad (2.55)$$

де перший доданок знову має релаксаційну природу з характерним часом τ_f , другий являє позитивний зворотний зв'язок середньої швидкості руху і параметра внутрішнього стану зі швидкістю зміни сполученого поля ($A_f > 0$ – константа зв'язку). Саме цей зв'язок обумовлює наростання сполученого поля, що є причиною самоорганізації.

Останнє рівняння еволюції системи описує релаксацію параметра внутрішнього стану θ , що грає роль керуючого параметра:

$$\tau_\theta \dot{\theta} = (\theta_e - \theta) - A_\theta v f. \quad (2.56)$$

На відміну від (2.54) – (2.55) перший доданок в (2.56) описує релаксацію параметра не до нуля, а до кінцевого значення θ_e , яке задається зовнішнім впливом (τ_θ – відповідний час релаксації, $A_\theta > 0$ – константа зв'язку). Згідно (2.56) негативний зворотний зв'язок сполученого поля і швидкості руху зі швидкістю зміни параметра внутрішнього стану приводить, відповідно, до принципу Ле – Шательє, до зменшення цього параметра. Згідно [127] система синергетичних рівнянь (2.54) – (2.56) представляє найпростішу польову схему, що представляє ефект самоорганізації. Для аналізу цієї системи зручно скористатися безрозмірними змінними, відносячи час t , швидкість руху v , спряжене поле f і параметр внутрішнього стану θ до масштабів:

$$t_v, v_c \equiv (A_f A_\theta)^{-1/2}, f_c \equiv (A_v^2 A_f A_\theta)^{-1/2}, \theta_c \equiv (A_v A_f)^{-1}. \quad (2.57)$$

Тоді поведінка групи активних частинок представляється безрозмірною системою рівнянь:

$$\dot{v} = -v + f, \quad (2.58)$$

$$\sigma \dot{f} = -f + v\theta, \quad (2.59)$$

$$\delta \dot{\theta} = (\theta_e - \theta) - v f, \quad (2.60)$$

де введені відношення характерних часів:

$$\sigma \equiv \frac{\tau_f}{\tau_v}, \delta \equiv \frac{\tau_\theta}{\tau_v}. \quad (2.61)$$

Монотонний режим самоорганізації реалізується, коли час релаксації швидкості τ_v набагато перевершує масштаби зміни сполученого поля τ_f та керуючого параметра τ_θ [127]:

$$\sigma, \delta \ll 1. \quad (2.62)$$

Оскільки безрозмірні швидкості \dot{v} , \dot{f} , $\dot{\theta}$ мають однаковий порядок, то умови (2.62) дозволяють знехтувати лівими частинами рівнянь (2.59) – (2.60), які приводять до співвідношень:

$$f = \theta_e \frac{v}{1+v^2}, \quad \theta = \frac{\theta_e}{1+v^2}. \quad (2.63)$$

Таким чином, спонтанне зростання середньої швидкості в інтервалі, обмеженому максимальним значенням v_c , приводить до наростання сполученого поля f і спадання параметра внутрішнього стану θ до значення $\theta_e/2$, що фіксується зовнішнім впливом.

Підстановка першого з рівностей (2.63) у (2.58) дає рівняння Ландау–Халатнікова:

$$v = -\frac{\partial E}{\partial v}, \quad (2.64)$$

вид якого визначається кінетичною енергією руху:

$$E = -\frac{v^2}{2} + \frac{\theta_e}{2} \ln(1+v^2), \quad (2.65)$$

вимірної в одиницях v_c^2 . При малих значеннях параметра внутрішнього стану θ_e залежність $E(v)$ має монотонно зростаючий вигляд з мінімумом $v = 0$, який відповідає спокою центру мас групи. Зі зростанням θ_e до значень, що перевищують критичний рівень θ_c , з'являється мінімум:

$$v_0 = \sqrt{\theta_e - 1}, \quad (2.66)$$

який відповідає поступальному руху, що відповідає впорядкованому стану. При цьому сполучене поле набуває кінцевого значення $f_0 = v_0$, а параметр внутрішнього стану зменшується до критичного значення $\theta_0 = 1$. Проведене дослідження показує, що використання системи (3.9) – (3.11) дозволяє уявити самоузгоджену картину спонтанного переходу групи активних частинок у режим поступального руху.

2.3.2. Опис переривчастого руху

Істотна особливість картини самоорганізації, викладеної в попередньому підрозділі, полягає в тому, що всі величини, що входять у рівняння (2.58) – (2.60), характеризують поведінку групи частинок у цілому. Це означає, що вони представляють значення, усереднені за обсягом системи, для детального опису якої слід врахувати флуктуації швидкості, сполученого поля і параметра внутрішнього стану. З цією метою додамо в праві частини системи (2.58) – (2.60) стохастичні джерела $\sqrt{I_v}\eta(t), \sqrt{I_f}\eta(t), \sqrt{I_\theta}\eta(t)$, визначені інтенсивностями I_v, I_f, I_θ , вимірними в одиницях $(A_f A_\theta)^{-1}, (A_v^2 A_f A_\theta)^{-1}, (A_v A_f)^{-2}$, відповідно; множник $\eta(t)$ представляє білий шум, який визначається рівністю:

$$\langle \eta(t) \rangle = 0, \quad \langle \eta(t), \eta(t') \rangle = \delta(t - t'),$$

де кутові дужки означають усереднення. Тоді в рамках адіабатичного наближення (2.62) спряжене поле $f(t)$ і параметр внутрішнього стану $\theta(t)$ приймають стохастичний вид:

$$f(t) = \bar{f} + \tilde{f}\eta(t), \quad \theta(t) = \bar{\theta} + \tilde{\theta}\eta(t), \quad (2.67)$$

де детерміністичні та випадкові складові мають вигляд:

$$\bar{f} \equiv \theta_e \nu d(\nu), \quad \tilde{f} \equiv \sqrt{I_f + I_\theta \nu^2} d(\nu); \quad (2.68)$$

$$\bar{\theta} \equiv \theta_e d(\nu), \quad \tilde{\theta} \equiv \sqrt{I_\theta + I_f \nu^2} d(\nu); \quad d(\nu) \equiv (1 + \nu^2)^{-1}. \quad (2.69)$$

Перші з цих виразів зводяться до рівності (2.63), а другі слідують з відомої властивості адитивності дисперсій гаусовських випадкових величин [127]. Залежність інтенсивностей шумів \tilde{f} , $\tilde{\theta}$ від параметра порядку ν означає, що синергетичний принцип підпорядкування перетворює адитивні шуми сполученого поля f і параметра внутрішнього стану θ у мультиплікативні. В результаті вираз (2.58), доповнений стохастичною складовою (2.67), приводить до рівняння Ланжевена:

$$\dot{\nu} = F(\nu) + \sqrt{I(\nu)} \eta(t), \quad F(\nu) \equiv -\frac{\partial E}{\partial \nu} = -\nu + \frac{\nu \theta_e}{1 + \nu^2}, \quad (2.70)$$

де ефективна сила F задається енергією E , яка визначається виразом (2.65), а ефективна інтенсивність шуму виражається рівністю:

$$I(\nu) \equiv I_\nu + (I_f + I_\theta \nu^2) d^2(\nu), \quad (2.71)$$

яка слідує із зазначеної властивості адитивності інтенсивностей шумів. Щоб уникнути непорозумінь слід зазначити, що підстановка рівності (2.67) – (2.69) у (2.58) приводить до стохастичної добавки:

$$\left[I_\nu^{1/2} + (I_f^{1/2} + I_\theta^{1/2} \nu) d(\nu) \right] \eta(t), \quad (2.72)$$

квадрат амплітуди якої відрізняється від ефективної інтенсивності шуму (2.71). Більш того, безпосереднє використання адіабатичного наближення в рівняннях (2.59), (2.60) дає флуктуаційні добавки залежностей (2.67) у вигляді

$\tilde{f} \equiv (I_f^{1/2} + I_\theta^{1/2}v)d(v)$, $\tilde{\theta} \equiv (I_\theta^{1/2} - I_f^{1/2}v)d(v)$, який відрізняється від виразів (2.68), (2.69). Остання з цих добуток має явно нефізичну форму, оскільки дає повну компенсацію флуктуацій параметра внутрішнього стану θ при швидкості $v = \sqrt{I_\theta / I_f}$. Формальною причиною зазначеного протиріччя є непридатність звичайних методів аналізу до рівняння Ланжевена (див. [127]). Рівняння Ланжевена (2.70) має набір випадкових рішень, розподіл за якими задається рівнянням Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial P(v,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v} \left\{ -F(v)P(v,t) + \frac{\partial}{\partial v} [I(v)P(v,t)] \right\}. \quad (2.73)$$

У стаціонарному стані ймовірність розподілу за значеннями швидкості $P(v,t)$ не залежить від часу, і вираз, що стоїть у фігурних дужках правої частини (2.73), зводиться до нуля. В результаті приходимо до стаціонарного розподілу:

$$P(v) = \frac{Z^{-1}}{I(v)} \exp\{-U(v)\}, \quad (2.74)$$

де Z – нормована константа. Ефективна енергія:

$$U(v) = -\int_0^v \frac{F(v')}{I(v')} dv', \quad F \equiv -\frac{\partial E}{\partial v}, \quad (2.75)$$

визначається значеннями (2.70), (2.71) сили й інтенсивності шуму.

Рівняння, що визначає положення екстремумів розподілу $P(v)$, має вигляд:

$$x^3 - \theta_e x^2 - 2I_\theta x + 4(I_\theta - I_f) = 0, \quad x \equiv 1 + v^2. \quad (2.76)$$

Звідси випливає, що вид розподілу $P(v)$ не залежить від інтенсивності I_v флуктуацій швидкості, але істотно залежить від параметра внутрішнього стану θ_e , певного зовнішнім впливом, та інтенсивностей шумів I_f, I_θ сполученого поля і параметра внутрішнього стану. Тому далі можна покласти $I_v = 0$. Розподіл (2.74) має максимум в точці $v = 0$, якщо параметр внутрішнього стану θ_e , що задається зовнішнім впливом, не перевищує критичне значення:

$$\theta_c^0 = 1 + 2I_\theta - 4I_f, \quad (2.77)$$

яке зростає зі збільшенням інтенсивності флуктуацій параметра внутрішнього стану і зменшується з ростом інтенсивності флуктуацій сполученого поля. Така ситуація відповідає оберտальному режиму руху системи, при якому її центр ваги спочиває.

Умови поступального руху легко знайти при $I_f = 0$, коли швидкість руху приймає значення:

$$v_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\theta_e - 3 + \sqrt{(3 - \theta_e)^2 + 4(2\theta_e - 3 + 2I_\theta)} \right], \quad (2.78)$$

які слудують з (2.76) після виключення кореня $v^2 = 0$. Мінімальна величина цієї швидкості:

$$v_c^2 = \frac{1}{2} \left[(\theta_e - 3) - \sqrt{(\theta_e + 7)(\theta_e - 1)} \right] \quad (2.79)$$

досягається на прямій (2.77), де $I_f = 0$. При $\theta_e < 4/3$ корені v_c є комплексними, а при $\theta_e > 4/3$ – дійсними, причому $v_+ = -v_-$. Таким чином, у трикритичній точці:

$$\theta_e = 4/3, I_\theta = 1/6 \quad (2.80)$$

виникає поступальний рух, при якому розподіл швидкостей має максимуми у симетричних точках v_\pm .

Знайдемо умови існування коренів v_\pm . Вважаючи дискримінант рівняння (2.76) рівним нулю, одержимо вирази:

$$I_\theta = 0, I_\theta^2 - I_\theta \left[\frac{27}{2} \left(1 - \frac{\theta_e}{3} \right) - \frac{\theta_e^2}{8} \right] + \frac{\theta_e^3}{2} = 0, \quad (2.81)$$

останнє з яких дає залежність:

$$2I_\theta = \left[\frac{27}{2} \left(1 - \frac{\theta_e}{3} \right) - \frac{\theta_e^2}{8} \right] \pm \left\{ \left[\frac{27}{2} \left(1 - \frac{\theta_e}{3} \right) - \frac{\theta_e^2}{8} \right]^2 - 2\theta_e^3 \right\}^{1/2}. \quad (2.82)$$

Вона відповідає $\theta_e(I_p)$ колоколообразній кривій, яка перетинає горизонтальну вісь в точках $I_\theta = 0$ і $I_\theta = 27/2$ та має максимум у точці:

$$\theta_e = 2, I_\theta = 2. \quad (2.83)$$

При $I_f = 0$ ця крива дотикається до прямої (2.77) у точці (2.80).

На рисунку 2.9 а показана фазова діаграма можливих режимів поведінки групи активних частинок при різних значеннях параметра внутрішнього стану θ_e та I_θ інтенсивності його флуктуацій (флуктуації сполученого поля $I_f = 0$). З діаграми видно, що при значеннях θ_e , що перевищують границю (2.77), найбільш ймовірна величина швидкості $v \neq 0$, і група активних частинок робить поступальний рух. При зниженні θ_e , з'являється максимум в точці $v = 0$, що відповідає обертальному руху. Під кривою (2.82) цей максимум стає

єдиним. При наявності флуктуацій сполученого поля $I_f \neq 0$ координати (2.80) трикритичній точці приймають вид:

$$\theta_e = \frac{4}{3}(1 - I_f), \quad I_\theta = \frac{1}{6}(1 + 8I_f), \quad (2.84)$$

а положення критичної точки (2.84) змінюється більш складним чином.

Порівняння рисунків 2.9 а, 2.9 б, 2.9 в показує, що флуктуації сполученого поля пригнічують обертальний рух: з їх зростанням до значення $I_f = 0$ трикритичної точки (2.84) потрапляє на вісь $\theta_e = 0$, а при $I_f = 2$ область обертального руху зникає зовсім. З іншого боку, фазова діаграма показує, що флуктуації I_θ параметра внутрішнього стану приводять до появи двофазного стану, в якому система здійснює переривчастий рух – її центр мас по чергово здійснює поступальний рух або покоїться.

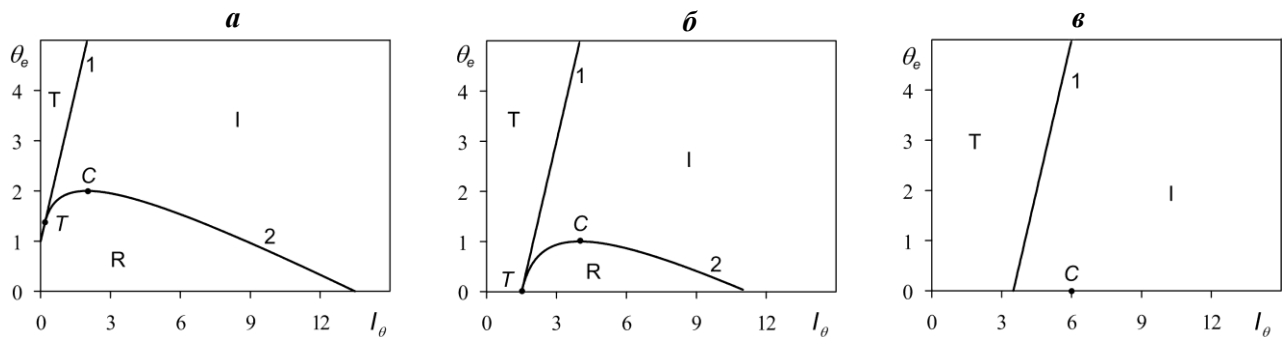


Рисунок 2.9 – Діаграма можливих режимів поведінки групи активних частинок при різних значеннях параметра внутрішнього стану θ_e , його флуктуацій I_θ і флуктуацій сполученого поля I_f (діаграми а, б, в відповідають значенням $I_f = 0, 1, 2$). Криві 1, 2 вказують границю областей поступального Т і обертального R руху; 1 – область переривчастого руху

Згідно рисунку 2.9 а такий режим може досягатися навіть під час відсутності зовнішнього впливу ($\theta_e = 0$), коли інтенсивність флуктуацій I_θ

перевищує критичне значення $I_0^c = 27/2$, що спадає до $I_0^c = 2(I_f - 1/4)$ при $I_f > 2$. В результаті система переходить в режим само організованої критичності [127, 128], в якому розподіл швидкості (2.74), яке визначається ефективною енергією (2.75) у межах $I_\theta \gg I_\nu, I_f$, набирає вигляду:

$$P(v) \simeq I_\theta^{-1} \left(\frac{1+v^2}{v} \right)^2 \exp \left\{ I_\theta^{-1} \int \frac{F(v)(1+v^2)^2}{v^2} dv \right\} \sim \frac{I_\theta^{-1}}{v^2}. \quad (2.85)$$

Таким чином, наростання флуктуацій параметра внутрішнього стану приводить до самоподібного режиму, що характеризується однорідною функцією з показником 2.

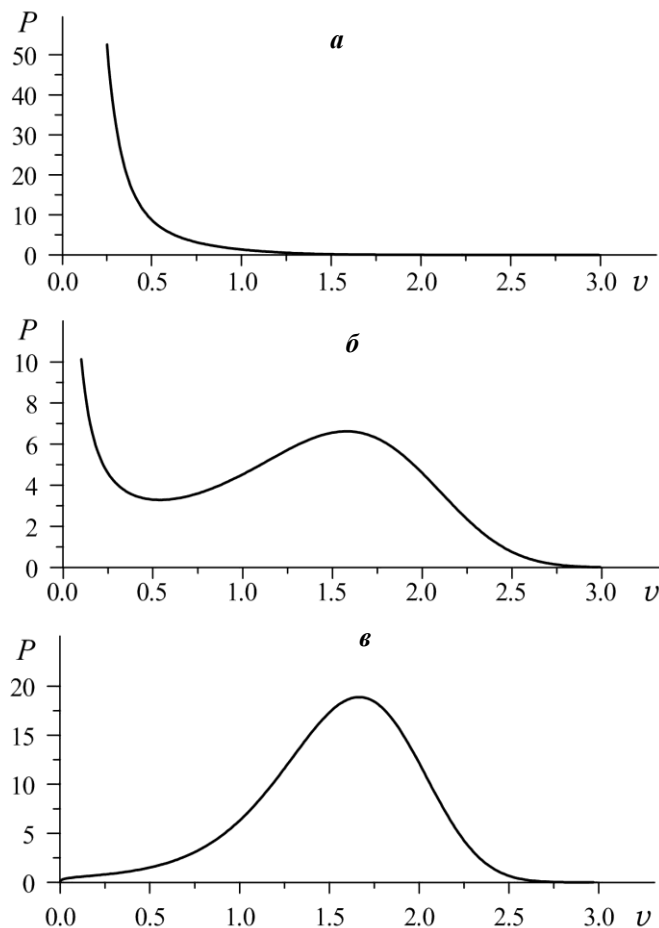


Рисунок 2.10 – Функція розподілу швидкості активних частинок: а – обертальний рух ($\theta_e = 0.1, I_\theta = 1.1$); б – переривчастий рух ($\theta_e = 3, I_\theta = 2$); в – поступальний рух ($\theta_e = 3.5, I_\theta = 1.1$)

Згідно рисунку 2.10, в залежності від значень параметра зовнішнього впливу θ_e і рівня флуктуацій I_θ, I_f , функція розподілу швидкості $P(v)$ може приймати різний вигляд. При попаданні системи в область обертального руху, позначену на рисунку 2.9 буквою R, найбільш ймовірними будуть малі швидкості, розподілені відповідно до рисунку 2.9. Бімодальний режим, показаний на рисунку 2.10 б, являє переривчастий рух, що відповідає області I на рисунку 2.9. І нарешті, одномодовий режим (рисунку 2.10 в), в якому найбільш вірогідні кінцеві значення швидкості, характерний для поступального руху в області T.

Таким чином, проведені дослідження показує, що введення стохастичних джерел у систему Лоренца (2.58) – (2.60) дозволяють представити основні особливості переривчастого руху групи активних частинок.

Висновки до розділу 2

1. На основі канонічної системи Гамільтона, доповненої рівнянням швидкості зміни внутрішньої енергії, була побудована теоретична модель, що дозволяє описати різні режими формування ансамблів наночастинок.

2. Розглянута кінетика активного броунівського руху наночастинок на основі фазових портретів системи при різних значеннях зовнішніх параметрів. Побудована фазова діаграма, що розрізняє режими поведінки наночастинок в залежності від рівня накачки системи.

3. Досліджені різні випадки перетворення внутрішньої енергії частинок до кінетичної та повної механічної енергії для гармонічного та ангармонічного випадків. Знайдено залежність внутрішньої енергії системи від координати та імпульсу.

4. На основі синергетичної системи рівнянь Лоренца побудована модель переходів між прямим та оберненими режимами руху наночастинок. Показано, що за умови врахування флуктуацій внутрішньої енергії можливо описати перехід до переривчастого режиму руху.

РОЗДІЛ 3

СТАТИСТИЧНА ПОЛЬОВА МОДЕЛЬ НЕАДИТИВНОЇ СИСТЕМИ [28, 30,37, 38, 39, 40]

Як відомо, між будь-якими двома нейтральними атомами або молекулами, які знаходяться на більших (у порівнянні з їх власними розмірами), відстанях, діють Ван дер Ваальсові сили [129]. Ці сили мають далекодіючий характер: вони зменшуються з відстанню за степеневим (а не експоненціальним) законом. За своїм походженням Ван дер Ваальсові сили мають електромагнітний характер. Вони отримуються, як було вперше продемонстровано Ф. Лондоном, у другому наближенні теорії збурення [130].

У конденсованих тілах сусідство атомів істотно змінює властивості їх електронних оболонок, а наявність між взаємодіючими атомами деякого середовища впливає на електромагнітне поле, через яке відбувається взаємодія.

Основна ідея побудови польової моделі полягає у тому, що взаємодія між наночастинками розглядається як така, що здійснюється через флуктуаційне електромагнітне поле. Поряд з силами тяжіння між наближеними частинками, з цієї ж точки зору можуть бути розглянуті й інші ефекти по аналогії з конденсованими тілами. В усіх цих ефектах у термодинамічному відношенні проявляється одна загальна риса – усі вони пов'язані з неадитивністю вільної енергії системи. Вказану неадитивність можна легко зрозуміти, звернувшись до згаданого зв'язку між Ван дер Ваальсовими силами та флуктуаціями електромагнітного поля. Тому пов'язана з флуктуаціями частина вільної енергії не визначається властивостями речовини тільки у цій точці, тобто неадитивна.

3.1. Неадитивні системи

Статистична фізика ґрунтується, як відомо, на припущенні про перемішування фазового простору [131]. Згідно з цим припущенням в ході

еволюції виділений об'єм швидко стискається за одними напрямками й розширюється за іншими, набуваючи з часом настільки розгалужену форму, що його точки можна знайти в будь-якій кінцевій частині фазового простору. Додаючи припущення про нескінченне число степенів свободи гіпотези перемішування, приходимо до розподілу Гіббса, з якого слідує властивість адитивності термодинамічних потенціалів. При цьому виконуються наступні умови [132]:

- кінетична – перемішування відбувається експоненційно швидко (це забезпечує добре розвинену хаотичну структуру і вимагає позитивності найбільшого з показників Ляпунова);
- динамічна – всі сили, включаючи ті, що забезпечують мікроскопічну пам'ять, є короткодійними (в результаті стохастичний процес має марківський характер);
- геометрична – фазовий простір має незвичайні властивості безперервності, гладкості, евклідової й т. і.

Останнім часом виявлено безліч фізичних систем, які демонструють неадитивну поведінку. До них відносяться феромагнетики, спінові стекла, двовимірні електронна плазма в турбулентному режимі, системи з аномальною дифузією Леві, гранульовані системи, тверді тіла, що піддаються іонному бомбардуванню, гравітаційні системи, елементарні частинки, що зіштовхуються з високою енергією, квантові системи, що проявляють ефекти заплутування, та багато інших. У таких системах експоненційно швидке перемішування набуває степеневого характеру, в результаті чого відбувається тільки слабка хаотизація фазового простору. Крім того, цим системам властиві ефекти далекодії, мультифрактальні граничні або патологічні початкові умови, деякі спеціальні механізми дисипації й т. д.

З формальної точки теорія неадитивних систем ґрунтується на деформації логарифмічної та експоненційної функцій, яка модифікує ентропію Больцмана-Гіббса таким чином, що функція розподілу набуває або далекодійні степеневі асимптотики [133 – 140], або одрізається на кінцевих

значеннях енергії [141, 142]. Характерною особливістю неадитивних систем є самоподібність їх фазового простору, об'єм якого залишається незмінним при деформації, що комбінує зменшення / збільшення координати та збільшення / зменшення імпульсу.

З іншого боку, деформація основних співвідношень квантової теорії дозволяє описати нетривіальні фізичні об'єкти [143]. Цей опис заснований на формалізмі квантових груп, який зводиться до так званого q -обчислення [144 – 146], що було вперше введено Хейне і Джексоном [147, 148] при вивченні базово-деформованих гіпергеометричних рядів [149, 150]. З математичної точки зору q -обчислення представляє найбільш зручний формалізм для опису мультифрактальних множин, які утворюються в результаті багаторазові дії оператора дилатації, що визначає похідну Джексона. Більш того, виявляється [135, 150], що для q -деформованих бозонів і ферміонів, природне узагальнення термостатистики засноване на q -обчисленні, а стаціонарне рішення деформованого рівняння Фоккера-Планка являє q -аналог експоненційної функції в уявленні базово-деформованих гіпергеометричних рядів [141, 142]. Такого роду системи виявляють дискретну масштабну інваріантність [152], опис якої [153] можливий при використанні похідної та інтеграла Джексона. Наприклад, вільна енергія спінових систем, визначених на ієрархічній решітці, зводиться до однорідної функції, що являє собою q -інтеграл [154].

Але найбільш актуальний приклад застосування статистичної теорії неадитивних систем – це опис об'єктів кінцевого розміру, важливість дослідження яких зростає з розвитком нанотехнологій. Дійсно, при кінцевому числі частинок N параметр неадитивності приймає значення [155]:

$$q = \left(1 - \frac{\alpha}{d} N^{-1} \right), \quad (3.1)$$

де α – показник подібності координатної залежності гамільтоніана (наприклад, для гармонічного осцилятора $\alpha = 2$); d – розмірність системи. Короткодійчі потенціали ($\alpha > 0$) характеризуються значеннями $q \geq 1$, а далекодійчі ($-d \leq \alpha \leq 0$) відповідає величина $q \leq 1$ (при $\alpha < -d$ застосовується статистика Больцмана-Гіббса) [154–156]. Для термодинамічної межі $N \rightarrow \infty$ отримуємо значення $q = 1$, яке відповідає звичайній статистиці, а зі зменшенням числа частинок N різниця $|q - 1|$ зростає, досягаючи максимальної величини $\alpha/(d - \alpha)$ при $\alpha > 0$ й $\alpha/(d + |\alpha|)$ при $\alpha < 0$.

Розглянуті неадитивні стаціонарні системи в рамках польового формалізму, який, ґрунтуючись на використанні методів теорії поля, являє собою один з найбільш потужних інструментів дослідження [157, 158]. Формальною основою стандартної польової схеми є, як відомо, генеруючий функціонал, який представляє узагальнене перетворення Фур'є-Лапласа, що дає перехід від розподілу флуктуаційного параметра порядку (амплітуди гідродинамічної моди, що задає різні стани ансамблю наночастинок) до допоміжного поля [159]. Завдяки експонентному характеру цього перетворення визначення кореляторів параметра порядку досягається диференціюванням генеруючого функціоналу за вказаним полем.

Представлена схема стає неспроможною при переході до неадитивних статистичних систем, оскільки експонента Больцмана-Гіббса набуває біноміальної форми Цалліса. В результаті побудова генеруючого функціоналу вимагає деформації перетворення Фур'є-Лапласа, а замість звичайного диференціювання слід використовувати оператор, щодо якого інваріантно ядро деформованого перетворення [160]. Так, наприклад, при побудові статистичної теорії самоподібно розподілених полів роль базисної функції відіграє степенева залежність, для якої генеруючий функціонал зводиться до перетворення Мелліна статистичного функціонала, а оператор диференціювання являє собою похідну Джексона [161–169].

3.2. Основні співвідношення польової схеми

Представимо поведінку стохастичної системи (ансамблю наночастинок) просторово-часовою залежністю $x(\mathbf{r}, t)$ амплітуди гідродинамічної моди, середнє значення якої зводиться до параметра порядку, що характеризує стан системи (наприклад, концентрацію наночастинок). Для опису цієї залежності будемо виходити з рівняння Ланжевена [162]:

$$\dot{x}(\mathbf{r}, t) - D\nabla^2 x = -\gamma \frac{\partial F}{\partial x} + \zeta(\mathbf{r}, t). \quad (3.2)$$

Тут точка означає похідну за часом, оператор $\nabla \equiv \partial/\partial \mathbf{r}$; D – параметр неоднорідності; γ – кінетичний коефіцієнт; $F(x)$ – вільна енергія; $\zeta(\mathbf{r}, t)$ – стохастична добавка, яка визначається умовами білого шуму:

$$\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{0}, 0) \rangle = \gamma T \delta(\mathbf{r}) \delta(t), \quad (3.3)$$

де кутові дужки означають усереднення за розподілом Гауса величини ζ , T – температура, яка задає інтенсивність шуму.

Далі зручно ввести одиниці виміру $(\gamma T)^2/D^3$, $\gamma T/D$, $D^3/\gamma^3 T^2$, $D^3/(\gamma T)^2$ для часу t , координати \mathbf{r} , густини термодинамічного потенціалу F і стохастичної змінної ζ (при цьому мається на увазі, що амплітуда гідродинамічної моди x з самого початку прийнята безрозмірною).

В результаті рівняння руху (3.3) набуває вигляду:

$$\dot{x}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} + \zeta(\mathbf{r}, t), \quad (3.4)$$

де використана скорочена форма запису варіаційної похідної:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} \equiv \frac{\delta \mathcal{F}\{x(\mathbf{r}, t)\}}{\delta x(\mathbf{r}, t)} = \frac{\delta \mathcal{F}(x)}{\delta x} - \nabla^2 x, \quad \mathcal{F}(x) \equiv \int \left[F(x) + \frac{1}{2} (\nabla x)^2 \right] d\mathbf{r}. \quad (3.5)$$

Крім того, у (3.3) зникає коефіцієнт γT , а розподіл змінної ζ набуває стандартну гаусову форму:

$$P_0\{\zeta\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \int \zeta^2(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt\right). \quad (3.6)$$

Статистична теорія поля ґрунтується на методі генеруючого функціонала:

$$Z\{u(\mathbf{r}, t)\} = \int Z\{x\} \exp\left(\int u x d\mathbf{r} dt\right) \{\delta x\}, \quad \{\delta x\} \equiv \prod_{\mathbf{r}, t} \delta x(\mathbf{r}, t), \quad (3.7)$$

який представляє функціональне перетворення Лапласа узагальненої статистичної суми:

$$Z\{x(\mathbf{r}, t)\} \equiv \left\langle \prod_{(\mathbf{r}, t)} \delta \left\{ \dot{x} + \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} - \zeta \right\} \det \left| \frac{\delta \zeta}{\delta x} \right| \right\rangle. \quad (3.8)$$

У її визначенні δ -функціонал враховує рівняння Ланжевена (3.4), а детермінант визначає перехід від континуального інтегрування по ζ до x .

Варіювання генеруючого функціоналу (3.7) за пробним полем $u(\mathbf{r}, t)$, дозволяє знайти корелятори спостережуваної величини $x(\mathbf{r}, t)$:

$$\langle x(\mathbf{r}_1, t_1) \dots x(\mathbf{r}_n, t_n) \rangle = \frac{1}{Z\{u=0\}} \left[\mathcal{D}_{u(\mathbf{r}_1, t_1)} \dots \mathcal{D}_{u(\mathbf{r}_n, t_n)} \right] Z\{u(\mathbf{r}, t)\} \Big|_{u(\mathbf{r}, t)=0}, \quad (3.9)$$

де $Z\{0\} \equiv Z\{u(\mathbf{r},t)=0\}$, $\mathcal{D}_{u(\mathbf{r},t)} \equiv \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r},t)}$.

З урахуванням тотожності N частинок, що складають систему, статистична сума визначається виразом:

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z\{0\} = \frac{1}{N!} \int Z\{x(\mathbf{r},t)\}(\delta x). \quad (3.10)$$

Крім кореляторів спостережуваних величини, використання генеруючого функціоналу (3.7) дозволяє простежити за еволюцією найбільш ймовірних значень стохастичної змінної x та її дисперсії. З цією метою представимо δ -функціонал в (3.8) функціональним розкладанням Лапласа:

$$\delta\{x(\mathbf{r},t)\} = \int_{-i\infty}^{i\infty} \exp\left(-\int p x d\mathbf{r} dt\right) \{\delta p\}, \quad (3.11)$$

за полем $p(\mathbf{r},t)$, фізичний зміст якого буде встановлено нижче.

Тоді після усереднення за розподілом (3.6) статистичний функціонал (3.8) набуває стандартного вигляду:

$$Z\{x(\mathbf{r},t)\} = \int \exp\left[-S\{x(\mathbf{r},t), p(\mathbf{r},t)\}\right] \{\delta p\}, \quad (3.12)$$

де ефективна дія $S = \int \mathcal{L} dt$ визначається лагранжіаном:

$$\mathcal{L} = p \left(\dot{x} + \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} \right) - \frac{p^2}{2}, \quad \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} \equiv -f - \nabla^2 x, \quad f \equiv -\frac{\delta F}{\delta x}. \quad (3.13)$$

Далі використовується рівняння Ейлера:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}} - \nabla \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla x} + \nabla^2 \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla^2 x} = \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial \dot{x}}, \quad x \equiv \{x, p\}, \quad (3.14)$$

з дисипативною функцією $\mathcal{R} = \frac{1}{2} \dot{x}^2$ [169]. У результаті одержимо рівняння для найбільш ймовірних значень статистичних полів $x(\mathbf{r}, t)$, $p(\mathbf{r}, t)$:

$$\dot{x} - \nabla^2 x = f + p, \quad (3.15)$$

$$\dot{p} + \dot{x} + \nabla^2 p = -fp, \quad (3.16)$$

де штрих означає диференціювання за x . Порівняння рівняння (3.15), записаного у вигляді $\dot{x} = -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta x} + p$, з виразом (3.4) показує, що поле $p(\mathbf{r}, t)$ представляє найбільш імовірні значення амплітуди флуктуацій $\zeta(\mathbf{r}, t)$ сполученої сили f .

3.3. Еволюція неадитивної системи

Порівняння деформованої δ -функції зі стандартним функціональним поданням (див. [A.10]) (3.11) показує, що з точністю до заміни числа k на комплексне поле $ip(\mathbf{r}, t)$ ці вирази мають однакову форму.

Функціонал:

$$Z_q \{x(\mathbf{r}, t)\} = \frac{2\pi}{2-q} \int \exp[-S_q \{x(\mathbf{r}, t), p(\mathbf{r}, t)\}] \{\delta p\} \quad (3.17)$$

відрізняється від стандартного подання (3.12) несуттєвим множником і заміною звичайної експоненти на деформовану [A.2]. В результаті деформація статистичної системи не впливає на форму лагранжіана (3.13). Тому варіювання функціонала (3.17) приводить до тих же рівнянь еволюції (3.15), (3.16), що і для адитивної системи.

Таким чином, деформація фазового простору не змінює форму траєкторій, за якими протікає еволюція неадитивної системи.

Визначимо густину вільної енергії розкладу Ландау:

$$F = \frac{\varepsilon}{2}x^2 + \frac{1}{4}x^4, \quad (3.18)$$

з безрозмірною температурою ε , що відрхована від точки перетворення; крім того, градієнтні складові $\nabla^2 x$ й $\nabla^2 p$ апроксимуються лінійними функціями x/ξ^2 та p/λ^2 з масштабами ξ та λ . В результаті система (3.15) – (3.16) набуває вигляду:

$$\dot{x} = -\left[(\varepsilon - \xi^{-2}) + x^2\right]x + p, \quad (3.19)$$

$$\dot{p} + \dot{x} = \left[(\varepsilon - \lambda^{-2}) + 3x^2\right]p. \quad (3.20)$$

Оскільки рівняння (3.19) – (3.20) симетричні щодо одночасного обернення знаків змінних x та p , то відповідні їм фазові портрети (рисунок 3.1) мають центрально симетричну форму.

З рисунку 3.1 а видно, що при сильній неоднорідності флуктуацій сполученої сили вище точки переходу, коли виконуються умови $0 < \varepsilon < \lambda^{-2}$, реалізується стійкий вузол O , розташований на початку координат $x_0 = 0$, $p_0 = 0$, і два центрально симетричних сідла $S_{1,2}$. Очевидно, така картина відповідає однорідному невпорядкованому стану фізичної системи. З ослабленням неоднорідності в розподілі флуктуацій до такої степені, що порушується нерівність $\varepsilon < \lambda^{-2}$, і з посиленням неоднорідності розподілу параметра порядку, що забезпечує умову $\varepsilon < \xi^{-2}$, сідла S_{\pm} (рисунок 3.1 б) симетрично зміщуються на вісь абсцис, а вузол O трансформується у фокус. Доречно припустити, що така ситуація являє собою еволюцію невпорядкованої фізичної системи через стадію гетерофазних флуктуацій. І

нарешті, з розмиттям просторових розподілів амплітуди флуктуацій і параметра порядку, коли одночасно виконуються нерівності $\varepsilon < \lambda^{-2}$, $\varepsilon < \xi^{-2}$, відбувається зворотна біфуркація двох сідел S_{\pm} та вузла O в сідло S , розташоване на початку координат. Згідно рисунку 3.1 в, такий випадок не відповідає якомусь стаціонарному стану.

Перехід до впорядкованої фази $\varepsilon < 0$ (рисунок 3.1 г – е) забезпечує виконання умов $\varepsilon < \lambda^{-2}$, $\varepsilon < \xi^{-2}$, за яких можливі конфігурації фазових портретів визначаються наявністю п'яти особливих точок – сідла S , розташованого на початку координат, центрально симетричних стійких вузлів/фокусів $N_{1,2}/F_{1,2}$ та пари сідел S_{\pm} , симетрично розташованих на осі абсцис.

Згідно з рисунком 3.1 г, розмиття неоднорідності параметра порядку внаслідок зростання масштабу ξ приводить до ослаблення коливального режиму поблизу стаціонарних станів $N_{1,2}/F_{1,2}$, а розмиття неоднорідності розподілу флуктуацій внаслідок збільшення масштабу λ (рисунок 3.1 д) підсилює його. У явному вигляді вплив масштабів ξ , λ визначається показниками Ляпунова:

$$\lambda_{1,2} = -(\alpha + \beta) \pm \sqrt{\beta^2 - \alpha - 6x_0p_0},$$

$$\alpha \equiv (\varepsilon - \xi^{-2}) + 3x_0^2, \quad \beta \equiv \frac{1}{2}(1 + \xi^{-2} + \lambda^{-2}),$$

де x_0 , p_0 - координати особливих точок.

Перехід до впорядкованої фази $\varepsilon < 0$ (рисунок 3.1 г – е) забезпечує виконання умов $\varepsilon < \lambda^{-2}$, $\varepsilon < \xi^{-2}$, за яких можливі конфігурації фазових портретів визначаються наявністю п'яти особливих точок – сідла S , розташованого на початку координат, центрально симетричних стійких вузлів / фокусів $N_{1,2}/F_{1,2}$ та пари сідел S_{\pm} , симетрично розташованих на осі абсцис.

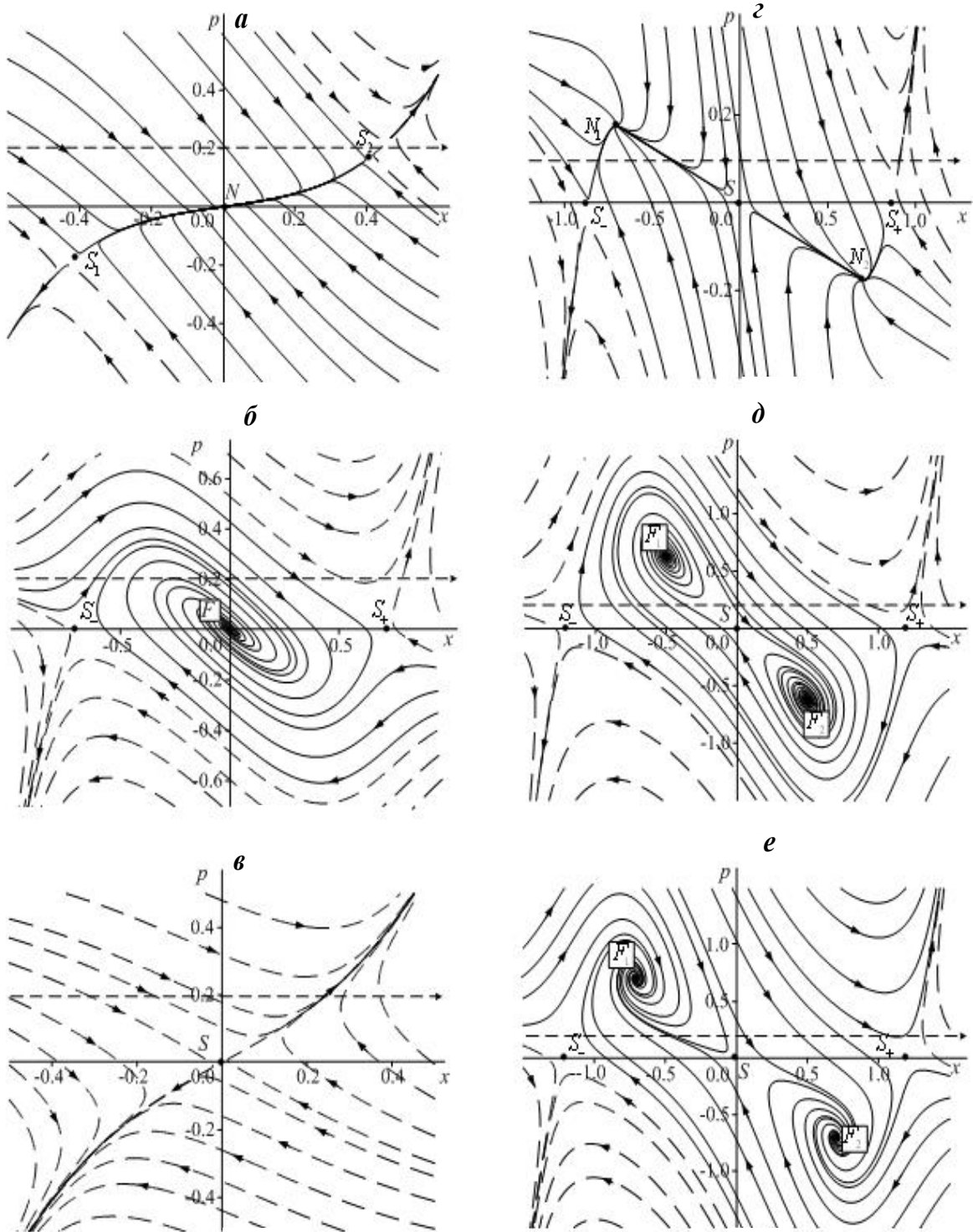


Рисунок 3.1 – Фазові портрети: ліворуч вище точки переходу ($\varepsilon = 0.5$) при $\xi = 2$ та $\lambda = 1$ (а), $\xi = 1$ та $\lambda = 2$ (б), $\xi = 10$ та $\lambda = 10$ (в); праворуч нижче точки переходу ($\varepsilon = -0.5$) при $\xi = 2$ та $\lambda = 1$ (г), $\xi = 1$ та $\lambda = 2$ (д), $\xi = 1$ та $\lambda = 1$ (е). Штриховими лініями вказані траєкторії, що реалізуються з малою імовірністю, пунктирні промені відповідають постійній амплітуді флуктуацій $p = 0.2$

Згідно з рисунком 3.1 г, розмиття неоднорідності параметра порядку внаслідок зростання масштабу ξ приводить до ослаблення коливального режиму поблизу стаціонарних станів $N_{1,2}/F_{1,2}$. Розмиття неоднорідності розподілу флуктуацій внаслідок збільшення масштабу λ (рисунок 3.1 е) підсилює його. У явному вигляді вплив масштабів ξ , λ визначається показниками Ляпунова:

$$\begin{aligned} \lambda_{1,2} &= -(\alpha + \beta) \pm \sqrt{\beta^2 - \alpha - 6x_0 p_0}, \\ \alpha &\equiv (\varepsilon - \xi^{-2}) + 3x_0^2, \quad \beta \equiv \frac{1}{2}(1 + \xi^{-2} + \lambda^{-2}), \end{aligned} \quad (3.21)$$

де x_0, p_0 - координати особових точок.

Як уже зазначалося, деформація неадитивної статистичної системи не змінює вигляд фазових портретів.

Доведемо, що вона істотно позначається на ймовірності реалізації фазових траєкторій:

$$P_q \{p(x)\} = Z_q^{-1} \exp_q \left[-S \{p(x)\} \right]. \quad (3.22)$$

Тут ефективна дія $S \{p(x)\} = S_{\min} \{x(\mathbf{r}, t), p(\mathbf{r}, t)\}$ приймає мінімальні значення, що відповідають оптимальним фазовим траєкторіям еволюції системи, а статистична сума визначається умовою нормування:

$$Z_q = \int \exp_q \left[-S \{p(x)\} \right] \{ \delta p \}, \quad \{ \delta p \} \equiv \prod_x \delta p(x). \quad (3.23)$$

Для подання функціональної залежності (3.22) в графічному вигляді далі проведемо перебір фазових траєкторій вздовж променів, показаних на рисунку 3.1 а – е при постійній амплітуді флуктуацій $p = 0.2$. В результаті отримуємо розподіли імовірностей реалізації цих траєкторій, що показані на рисунку 3.2.

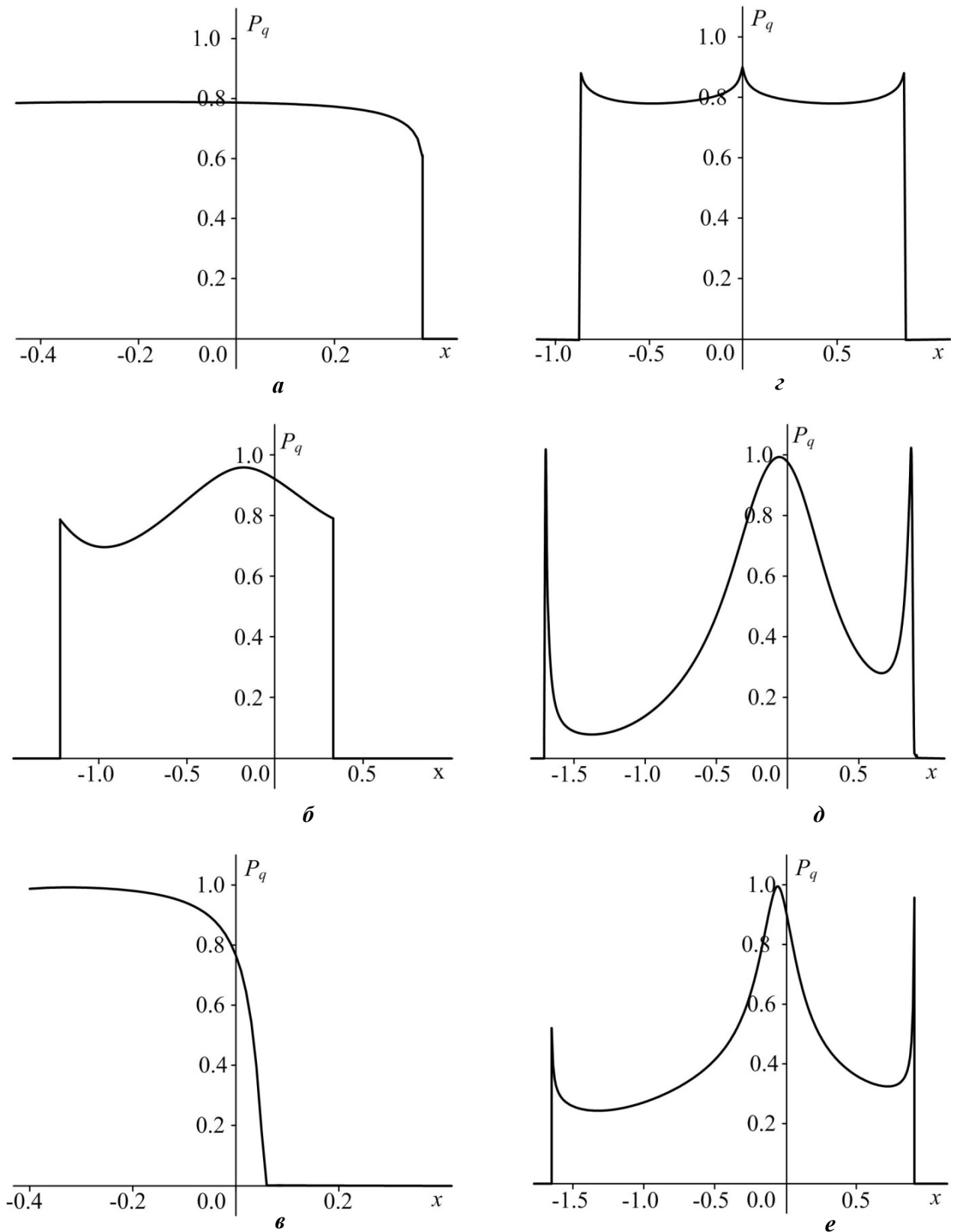


Рисунок 3.2 – Розподіл імовірностей реалізації різних траєкторій, що відповідають змінам параметра порядку x для постійної амплітуди флуктуацій $p = 0.2$ при параметрі неадитивності $q = 0.4$

З них видно, що зазначені ймовірності визначаються положеннями сепаратриси на фазових портретах (на рисунку 3.1 траєкторії, що відповідають кінцевим ймовірностям, виділені суцільними лініями).

Звертає на себе увагу той факт, що в однорідному неупорядкованому стані (рисунок 3.1 а) з кінцевою ймовірністю реалізуються траєкторії, обмежені тільки великими значеннями параметра порядку. З іншого боку, гетерофазні флуктуації неупорядкованого стану (рисунок 3.1 б) і зміни параметра порядку в усіх режимах впорядкованого стану (рисунок 3.1 г – е) обмежені як згори, так і знизу. Порівняння рисунку 3.1 г з рисунком 3.1 д, е показує, що трансформація стійких вузлів до фокусів приводить до більш рельєфної зміни ймовірності реалізації різних траєкторій. З іншого боку, з рисунка 3.3 видно, що при значному зростанні параметра неадитивності всі дозволені траєкторії стають практично рівно ймовірними.

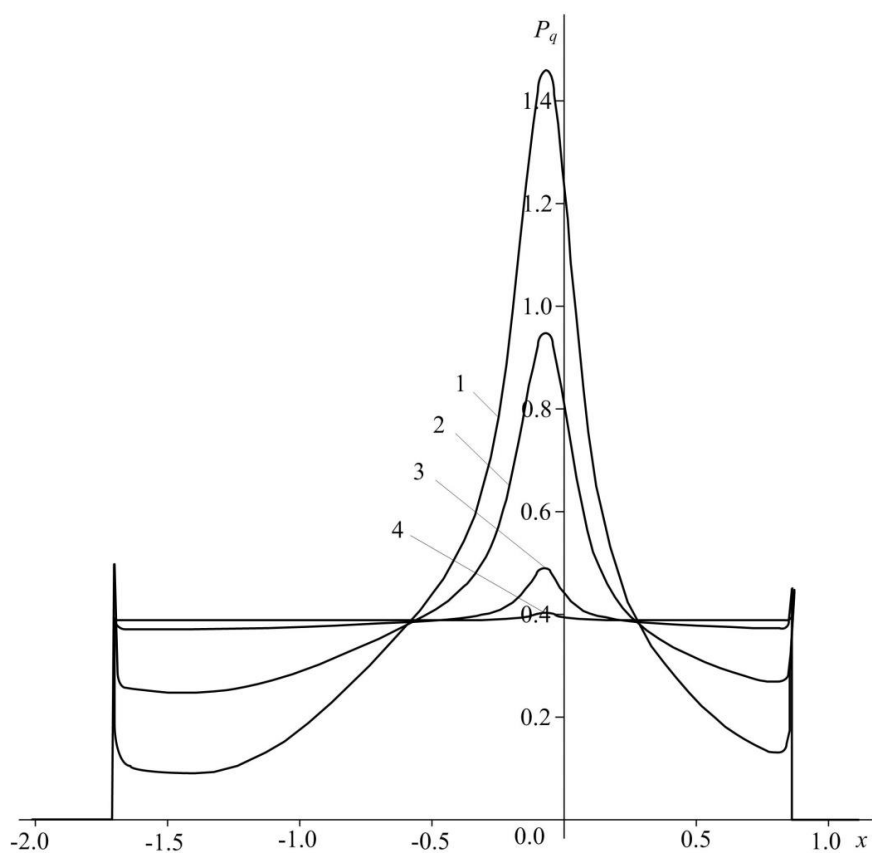


Рисунок 3.3 – Розподіл ймовірностей реалізації фазових траєкторій на рис. 3.1e при параметрах неадитивності $q = 0.4, 1.0, 10, 100$ (криві 1–4 відповідно)

Розглянемо неадитивний статистичний ансамбль, що складається з частинок, розподілених за станами $\mathbf{q} = \{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ у фазовому просторі з координатами \mathbf{r}_i та імпульсами \mathbf{p}_i , що визначаються гамільтоніаном $H = H(\mathbf{q})$. Для просторово-часової залежності параметра порядку $x = x(\mathbf{r}, t)$ статистичний функціонал:

$$Z_q \{x\} = \int e_q^{-\beta H(\mathbf{q})} \delta[x - x(\mathbf{q})] d\mathbf{q}, \quad (3.24)$$

залежить від зворотної температури $\beta \equiv T^{-1}$, та пов'язаний з ефективною дією $S_q \{x\}$ рівнянням:

$$Z_q \{x\} := e_q^{-S_q \{x\}}. \quad (3.25)$$

Згідно з деформованим перетворенням Фур'є [A.8] генеруючий функціонал представляється узагальненим перетворенням Лапласа:

$$Z_q \{u(\mathbf{r}, t)\} := \int Z_q \{x\} \otimes_q e_q^{u \cdot x} \{\delta x\} = \int e_q^{u \cdot x - S_q \{x\}} \{\delta x\}, \quad (3.26)$$

де позначено $u \cdot x \equiv \int u x d\mathbf{r} dt$.

Оскільки експонента Цалліса e_q^x зберігає свою форму під дією оператора $[1 + (1 - q)x]_+ d/dx$, то далі зручно ввести q -варіаційну похідну $\mathcal{D}_{x(\mathbf{r}, t)}^q$, дія якої на довільний функціонал $f = f\{x(\mathbf{r}, t)\}$ задається рівністю:

$$\mathcal{D}_{x(\mathbf{r},t)}^q f := \left[e_q^f \right]^{1-q} \frac{\delta f}{\delta x(\mathbf{r},t)}. \quad (3.27)$$

Тоді n – кратне варіювання генеруючого функціоналу (3.26) дає n – точковий корелятор:

$$\langle x(\mathbf{r}_1, t_1) \dots x(\mathbf{r}_n, t_n) \rangle = \frac{1}{Z_q \{u\} \Big|_{u=0}} \left[\mathcal{D}_{u(\mathbf{r}_1, t_1)}^q \dots \mathcal{D}_{u(\mathbf{r}_n, t_n)}^q \right] Z_q \{u(\mathbf{r}, t)\} \Big|_{u(\mathbf{r}_1, t_1), \dots, u(\mathbf{r}_n, t_n)=0}, \quad (3.28)$$

який має ту саму структуру, що і в стандартній теорії поля. З урахуванням тотожності N частинок, що складають фізичну систему, її статистична сума визначається виразами:

$$Z_{N_q} := \frac{1}{N!} Z_q \{u=0\} = \frac{1}{N!} \int e_q^{-S_q \{x\}} \{\delta x\}. \quad (3.29)$$

Як і в звичайній польовій схемі, незручність генеруючого функціоналу (3.26) полягає в його неадитивності [165]. Для усунення цього недоліку введемо функціонал:

$$\mathcal{G}_q \{u\} := \ln_q (Z_q \{u\}), \quad (3.30)$$

що являє собою деформований логарифм [А.3] виразу (3.26). Якщо у функціональній залежності (3.30) зручно перейти від допоміжного поля $u(\mathbf{r}, t)$ до параметра порядку $x(\mathbf{r}, t)$, то слід провести перетворення Лежандра:

$$\Gamma_q \{x\} := u \cdot x - \mathcal{G}_q \{u\}, \quad (3.31)$$

яке приводить до $\Gamma_q = \Gamma_q \{x\}$. Пара функціоналів $\mathcal{G}_q \{u\}$, $\Gamma_q \{x\}$ відіграють роль спряжених потенціалів, варіація яких дає рівняння станів:

$$x(\mathbf{r}, t) = \mathcal{D}_u^q \mathcal{G}_q \{u\} \Leftrightarrow u(\mathbf{r}, t) = \mathcal{D}_x^q \Gamma_q \{x\}. \quad (3.32)$$

Перше з них являє узагальнення термодинамічного визначення параметра порядку, друге впливає з перетворення Лежандра (3.31) після його варіації за параметром порядку. Як аналітичні функціонали, потенціали $\mathcal{G}_q \{u\}$, $\Gamma_q \{x\}$ задаються такими рядами:

$$\mathcal{G}_q \{u\} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{[n]_q!} \sum_{1, \dots, n} \mathcal{G}_{1, \dots, n}^{(n)} u_1 \dots u_n, \quad (3.33)$$

$$\Gamma_q \{x\} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{[n]_q!} \sum_{1, \dots, n} \Gamma_{1, \dots, n}^{(n)} \eta_1 \dots \eta_n, \quad \eta_i \equiv x_i - \mathcal{G}_i^{(1)}. \quad (3.34)$$

Де $[n]_q!$ – факторіали q -деформованих чисел $[n]_q = [1 + (1-q)(n-1)]_+^{-1} n = (e_q^n)^{-(1-q)}$, індекси $i = 1, \dots, n$ означають координати \mathbf{r}_i , t_i простору-часу, ядра $\mathcal{G}_{1, \dots, n}^{(n)}$, $\Gamma_{1, \dots, n}^{(n)}$ зводяться до n -часткових функцій Гріна.

Подібно до стандартної польової схеми генеруючий функціонал (3.26) задовольняє деякі формальні співвідношення. Перше з них відображає симетрію системи по відношенню до варіації $\delta x_i = \epsilon f_i \{x\}$, заданої аналітичним функціоналом $f_i = f_i \{x\}$ на межі $\epsilon \rightarrow 0$. При варіюванні останній підінтегральний вираз у функціоналі (3.26) перетворюється наступним чином:

$$\begin{aligned}
e_q^{-S\{x+\delta x\}+u\{x+\delta x\}} &\simeq \\
&\simeq \left[\left(1+(1-q)(-S\{x\}+u \cdot x)\right) + (1-q) \left(-\frac{\partial S}{\partial x_i} + u_i\right) \delta x_i \right]_+^{1/(1-q)} = \\
&= e_q^{-S\{x\}+u \cdot x} \left[1 + \frac{(1-q)(-\partial S/\partial x_i + u_i)}{1+(1-q)(-S\{x\}+u \cdot x)} \delta x_i \right]_+^{1/(1-q)} \simeq \\
&\simeq e_q^{-S\{x\}+u \cdot x} \left[1 + \left(-\frac{\partial S}{\partial x_i} + u_i\right) \delta_q x_i \right]_+,
\end{aligned} \tag{3.35}$$

де мається на увазі підсумовування за повторюваними індексами і введений q -віріал (порівнянно з (3.27)):

$$\delta_q x_i := \left[e_q^{-S\{x\}+u \cdot x} \right]^{q-1} \delta x_i. \tag{3.36}$$

З іншого боку, якобіан переходу від x до $x + \delta_q x$ дає множник $1 + (\partial f_i / \partial_q x_i) \epsilon$, що визначається оператором q -диференціювання $(\partial f / \partial_q x) = (e_q^f)^{1-q} (\partial f / \partial x)$ типу (3.27). Збираючи складові, пропорційні нескінченно малій величині ϵ , з властивості інваріантності генеруючого функціоналу (3.26) отримаємо:

$$\left[f_i \{ \mathcal{D}_u^q \} \left(\frac{\partial S}{\partial x_i} \{ \mathcal{D}_u^q \} - u_i \right) - \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \{ \mathcal{D}_u^q \} \right] Z_q \{ u \} = 0. \tag{3.37}$$

Тут використано перше рівняння станів (3.32) для операційного представлення:

$$f_i \{ x \} e_q^{-S\{x\}+u \cdot x} = f_i \{ \mathcal{D}_u^q \} e_q^{-S\{x\}+u \cdot x}.$$

При $f_i\{x\} = \text{const}$ вираз (3.37) приймає спрощений вигляд, що впливає безпосередньо з генеруючого функціоналу (3.26) після його варіювання за полем x .

Друге зі згаданих співвідношень дозволяє врахувати наявність довільних зв'язків $F_j\{x\} = 0, j = 1, 2, \dots$, для потрібного набору значень поля $x = x(\mathbf{r}, t)$. Врахування цих зв'язків досягається підстановкою δ -функціонала $\delta_q\{F\}$ до підінтегрального виразу (3.26), що приводить до подовженого генеруючого функціоналу:

$$Z_q^{(F)}\{u, v\} := \int e_q^{-S\{x\} + u \cdot x + v \cdot F} \{\delta x\} \{\delta v\}. \quad (3.38)$$

Його варіювання за допоміжним полем $v = v(\mathbf{r}, t)$ дає шуканий результат:

$$F_i\{\mathcal{D}_v^q\} Z_q^{(F)}\{u, v\} = 0. \quad (3.39)$$

У порівнянні зі стандартною польовою схемою головна особливість виразів (3.37), (3.39) полягає у тому, що вони містять q -варіаційну похідну (3.27).

Розглянемо спочатку гармонічне наближення, в рамках якого ефективна дія $S_q^{(0)}\{x\} = \int \mathcal{L}_q^{(0)}(x(t)) dt$ визначається сумою:

$$\mathcal{L}_q^{(0)} = \sum_{i=1}^N \lambda_q^{(0)}(x_i), \quad \lambda_q^{(0)}(x) = \frac{x^2}{[2]_q \Delta^2}, \quad [2]_q \equiv \frac{2}{|2-q|}. \quad (3.40)$$

Тут кожний доданок задається зворотною кривизною Δ^2 і параметром неадитивності q (порівн. з роботою [166]). З урахуванням правил [A.4], [A.5] генеруючий функціонал (3.26) представляється деформованим добутком:

$$Z_q^{(0)}\{u\} = Z_q^{(0)}(u_1) \otimes_q \dots \otimes_q Z_q^{(0)}(u_N) \quad (3.41)$$

одночасткових складових:

$$Z_q^{(0)}(u) = \int \exp_q \left[\int \left(ux - \frac{x^2}{[2]_q \Delta^2} \right) d\mathbf{r} dt \right] \delta x. \quad (3.42)$$

При знаходженні статистичної суми $Z_{qN}^{(0)}$ слід врахувати тотожність частинок, число перестановок яких дорівнює q -факторіалу [А.6] при $n = N$. В результаті приходимо до визначення:

$$Z_{qN}^{(0)} := Z_q^{(0)}\{u=0\} \oslash_q N!_q, \quad (3.43)$$

де q -деформований факторіал $N!_q$ числа $N \gg 1$ визначається формулою Стірлінга [А.7], якій зручно надати вигляду³:

$$N!_q \simeq \exp_q \left[\frac{N}{|2-q|} \ln_q (N \div_q e_q) \right], \quad q \neq 2. \quad (3.44)$$

Тут $e_q \equiv |2-q|^{1/(1-q)}$ - q -деформована основа натурального логарифма, що приймає звичайне значення $e_1 \equiv e \simeq 2.718$ при $q=1$. З [А.7] (3.44) з використанням генеруючого функціоналу (3.41) знаходимо:

³ Відмітимо, що при визначенні деформованого добутку не врахована умова позитивності виразу, що стоїть в квадратних дужках [А.4]. Тому для великих чисел $n \gg 1$ q -логарифм $\ln_q(n!_q)$ в [А.7] може приймати негативні значення при $q > 2$. Щоб уникнути цього слід брати різницю $2-q$ за абсолютним значенням.

$$Z_{qN}^{(0)} = \underbrace{z_q^{(0)}(0) \otimes_q \dots \otimes_q z_q^{(0)}(0)}_N \div_q \exp_q \left[\frac{N}{|2-q|} \ln_q (N \div_q e_q) \right], \quad (3.45)$$

де позначено $z_q^{(0)}(0) \equiv z_q^{(0)}(u_i = 0)$. Використовуючи q -логарифмування, можна привести рівність (3.45) до адитивної форми $\ln_q (Z_{qN}^{(0)}) = N \ln_q (z_q^{(0)})$, де одночасткова статистична сума визначається виразом:

$$z_q^{(0)} := \exp_q \left\{ \ln_q [z_q^{(0)}(0)] - \frac{1}{|2-q|} \ln_q (N \div_q e_q) \right\}, \quad (3.46)$$

в якому величина $z_q^{(0)}(0)$ задається рівністю (3.42).

Для обчислення питомої статистичної суми зручно ввести змінну:

$$y = \frac{|(1-q)(2-q)|}{2\Delta^2} x^2, \quad (3.47)$$

перехід до якої приводить до подвоєння інтеграла в (3.42). В результаті отримуємо вираз:

$$z_q^{(0)} = \exp_q \left\{ \ln_q \left[Q\Delta B \left(Q_0, \frac{1}{2} \right) \right] - \frac{1}{|2-q|} \ln_q (N \div_q e_q) \right\}, \quad (3.48)$$

де бета-функція визначена стандартним чином [165], а функції параметра неадитивності $Q = Q(q)$ та $Q_0 = Q_0(q)$ задані нерівностями:

$$Q = \sqrt{\frac{2}{|(1-q)(2-q)|}}, \quad Q_0 = \begin{cases} \frac{1}{1-q} + 1, & q \notin (1,2); \\ \frac{1}{1-q} - \frac{1}{2}, & q \in (1,2). \end{cases} \quad (3.49)$$

У явному вигляді q -логарифм статистичної суми (3.48) записується у такий спосіб:

$$\ln_q(z_q^{(0)}) = \frac{|2-q| [z_q^{(0)}(0)]^{1-q} - N^{1-q}}{(1-q)|2-q|}, \quad z_q^{(0)}(0) = Q\Delta B\left(Q_0, \frac{1}{2}\right). \quad (3.50)$$

Цей вираз набуває скейлінгової форми $\ln_q(z_q^{(0)}) \propto N^{1-q}$ за умови $\Delta = \Delta_1 N$, де параметр Δ_1 не залежить від числа частинок. Ця умова підтверджується прикладом адитивних систем, де для d -мірного газу параметр $\Delta_1 = (mT/2\pi\hbar^2)^{d/2} n^{-1}$ визначається густиною $n = N/V$; V – об'єм [163].

Моменти для вільного поля визначаються виразом:

$$\langle x^m \rangle_q^{(0)} := \frac{1}{z_q^{(0)}(0)} \int_{-\infty}^{\infty} x^m e_q^{-x^2/[2]_q \Delta^2} dx. \quad (3.51)$$

Для непарних порядків $m = 2n - 1, n = 1, 2, \dots$, маємо $\langle x^{2n-1} \rangle_q^{(0)} = 0$, а моменти парних порядків $m = 2n, n = 1, 2, \dots$, приймають вигляд:

$$\langle x^{2n} \rangle_q^{(0)} = \frac{(Q\Delta)^{2n+1}}{z_q^{(0)}(0)} B\left[Q_0(n), n + \frac{1}{2}\right], \quad Q_0(n) = \begin{cases} \frac{1}{1-q} + 1, & q \notin (1,2); \\ \frac{1}{1-q} - \left(n + \frac{1}{2}\right), & q \in (1,2). \end{cases} \quad (3.52)$$

Для врахування ангармонізму $V(x)$ генеруючий функціонал представляється деформованим добутком типу (3.41), де одностаткова складова має вигляд (порівн. з (3.42)):

$$z_q(u) = \int \exp_q \left\{ \int \left[ux - \left(\frac{x^2}{[2]_q \Delta^2} + V(x) \right) dx dt \right] \right\} \delta x. \quad (3.53)$$

Проводячи розкладання експоненти Цалліса [A.2], за степенями збурення $V(x)$, знаходимо $z_q(0) = z_q^{(0)}(0) + z'_q(0)$, де добавка до гармонічного наближення додається рядом теорії збурень:

$$z'_q(0) = Q\Delta \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n C(q,n) \int_0^{\infty} V^n(y) (1 \mp y)_{+}^{\frac{1}{1-q}-n} y^{-\frac{1}{2}} dy \quad (3.54)$$

з коефіцієнтами:

$$C(q,n) = (1-q)^n \prod_{m=1}^n \frac{(2-q)/(1-q) - m}{m}. \quad (3.55)$$

При $q \notin (1,2)$ у біномі підінтегрального виразу (3.54) слід взяти верхній знак, при якому обмеження, накладене нижнім індексом, зводить верхню межу інтегрування до одиниці; в інтервалі $q \in (1,2)$ береться нижній знак і вказане обмеження знімається.

У першому порядку поправка $z'_q(0)$ становить:

$$z_q^{(1)}(0) = -Q\Delta \int_0^{\infty} V(y) (1 \mp y)_{+}^{\frac{q}{1-q}} y^{-\frac{1}{2}} dy. \quad (3.56)$$

Відповідно для другого порядку маємо:

$$z_q^{(2)}(0) = \frac{Qq}{2} \Delta \int_0^\infty V^2(y) (1 \mp y)_+^{\frac{2q-1}{1-q}} y^{-\frac{1}{2}} dy. \quad (3.57)$$

Для стандартного збурення:

$$V = \frac{\lambda_1}{3} x^3 + \frac{\mu_1}{4} x^4, \quad (3.58)$$

заданого параметрами λ_1, μ_1 поправка першого порядку (3.56) не містить кубічного ангармонізму, оскільки він приводить до підінтегральної функції, антисиметричної щодо змінної x , від якої відбувається перехід до y згідно (3.47). В результаті отримуємо:

$$z_q^{(1)}(0) = -\frac{\mu(Q\Delta_1)^5}{4} B\left(Q_1, \frac{5}{2}\right) N, \quad \mu \equiv \mu_1 N^4, \quad Q_1 = \begin{cases} \frac{1}{1-q}, & q \notin (1,2), \\ \frac{1}{1-q} - \frac{3}{2}, & q \in (1,2). \end{cases} \quad (3.59)$$

Кубічний ангармонізм проявляється тільки у доданку (3.57) другого порядку, де він дає внесок:

$$z_q^{(2)}(0) = \frac{\lambda^2 q (Q\Delta_1)^7}{18} B\left(Q_2, \frac{7}{2}\right) N, \quad \lambda \equiv \lambda_1 N^3, \quad Q_2 = \begin{cases} \frac{1}{1-q} - 1, & q \notin (1,2), \\ \frac{1}{1-q} - \frac{3}{2}, & q \in (1,2). \end{cases} \quad (3.60)$$

Підстановка поправок (3.59), (3.60) в квадратні дужки виразу (3.50) приводить до зміни величини одночасткової статистичної суми Z_q .

З урахуванням збурення $V(x)$ момент порядку t визначається виразом (порівн. з (3.51)):

$$\langle x^m \rangle_q = \frac{(Q\Delta)^{m+1}}{z_q(0)} \int_0^\infty [(1 \mp y) - (1-q)V(y)]_+^{\frac{1}{1-q}} y^{\frac{m-1}{2}} dy. \quad (3.61)$$

Подібно (3.54) тут для $q \notin (1,2)$ слід взяти верхній знак, при якому верхня межа інтегрування зводиться до одиниці; в інтервалі $q \in (1,2)$ береться нижній знак. Далі в підінтегральному виразі (3.61) слід провести розкладання за $V(x)$ і врахувати подібну поправку (3.54) для функції $z_q(0) = z_q^{(0)}(0) + z_q'(0)$.

В результаті зміна моменту $\langle x^m \rangle'_q = \langle x^m \rangle_q - \langle x^m \rangle_q^{(0)}$ приймає вигляд:

$$\langle x^m \rangle'_q = -\frac{z'_q(0)}{z_q^{(0)}(0)} \langle x^m \rangle_q^{(0)} + \frac{(Q\Delta)^{m+1}}{z_q^{(0)}(0)} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n C(q,n) \int_0^\infty V^n(y) (1 \mp y)_+^{\frac{1}{1-q}-n} y^{\frac{m-1}{2}} dy, \quad (3.62)$$

де на відміну від (3.54) останній множник містить ступінь $(m-1)/2$ замість $-1/2$. Комбінуючи (3.62) з рівністю (3.48), (3.52) та (3.54), знаходимо:

$$\langle x^m \rangle'_q = \frac{(Q\Delta)^{m+1}}{z_q^{(0)}(0)} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n C(q,n) \int_0^\infty V^n(y) (1 \mp y)_+^{\frac{1}{1-q}-n} \left\{ y^{\frac{m}{2}} - \frac{Q\Delta}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0 \left(\frac{m}{2} \right), \frac{m+1}{2} \right] \right\} y^{\frac{1}{2}} dy. \quad (3.63)$$

Як показує приклад визначення поправок (3.59), (3.60), у силі зв'язку (3.47) доданки ряду (3.63) містять множник $y^{(m-1)/2}$ з непарним m , дають нульовий внесок. З урахуванням (3.58) поправка першого порядку набуває вигляду:

$$\langle x^m \rangle_q^{(1)} = -\frac{(Q\Delta)^{m+1}}{z_q^{(0)}(0)} \int_0^\infty (1 \mp y)_+^{\frac{q}{1-q}} \left(\frac{\lambda}{3} y^{\frac{3}{2}} + \frac{\mu}{4} y^2 \right) \left\{ y^{\frac{m}{2}} - \frac{Q\Delta}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0 \left(\frac{m}{2} \right), \frac{m+1}{2} \right] \right\} y^{\frac{1}{2}} dy. \quad (3.64)$$

Не враховуючи антисиметричні підінтегральні складові при непарних показниках $m = 2n - 1$ знаходимо:

$$\langle x^{2n-1} \rangle_q^{(1)} = -\frac{(Q\Delta)^{2n}}{z_q^{(0)}(0)} \int_0^\infty (1 \mp y)_+^{\frac{q}{1-q}} \left\{ \frac{\lambda}{3} y^{n+\frac{1}{2}} - \frac{\mu}{4} \frac{Q\Delta}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0 \left(n - \frac{1}{2} \right), n \right] y^{\frac{3}{2}} \right\} dy. \quad (3.65)$$

Звідси остаточно слідує:

$$\langle x^{2n-1} \rangle_q^{(1)} = \frac{(Q\Delta)^{2n}}{z_q^{(0)}(0)} \left\{ \frac{\mu}{4} \frac{Q\Delta B \left[Q_{\text{odd}} \left(1, \frac{5}{2} \right) \right]}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0 \left(n - \frac{1}{2} \right), n \right] - \frac{\lambda}{3} B \left[Q_{\text{odd}}(n), n + \frac{3}{2} \right] \right\}, \quad (3.66)$$

де позначено:

$$Q_{\text{odd}}(n) = \begin{cases} \frac{1}{1-q}, & q \notin (1, 2); \\ \frac{1}{q-1} - \left(n + \frac{1}{2} \right), & q \in (1, 2). \end{cases} \quad (3.67)$$

Відповідно моменти парного порядку $m = 2n$ записуються у формі:

$$\langle x^{2n} \rangle_q^{(1)} = -\frac{\mu (Q\Delta)^{2n+1}}{4 z_q^{(0)}(0)} \int_0^\infty (1 \mp y)_+^{\frac{q}{1-q}} \left\{ y^{n+\frac{3}{2}} - \frac{Q\Delta}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0(n), n + \frac{1}{2} \right] y^{\frac{3}{2}} \right\} dy. \quad (3.68)$$

В результаті ожержуємо:

$$\langle x^{2n} \rangle_q^{(1)} = \frac{\mu (Q\Delta)^{2n+1}}{4 z_q^{(0)}(0)} \left\{ \frac{Q\Delta B \left[Q_{\text{even}} \left(0, \frac{5}{2} \right) \right]}{z_q^{(0)}} B \left[Q_0(n), n + \frac{1}{2} \right] - B \left[Q_{\text{even}}(n), n + \frac{5}{2} \right] \right\}, \quad (3.69)$$

де:

$$Q_{\text{even}}(n) = \begin{cases} \frac{1}{1-q}, & q \notin (1,2); \\ \frac{1}{q-1} - \left(n + \frac{3}{2}\right), & q \in (1,2). \end{cases} \quad (3.70)$$

Як показують вирази (3.66), (3.69), поправки до статсуми (3.54) приводять до позитивних внесків у моменти (3.61). З іншого боку, в моменти непарного порядку (3.66) дають внески як кубічний, так і біквдратичний ангармонізм, тоді як при парному порядку позначається тільки останній.

Скрізь вище ми нехтували внеском градієнтних доданків і міжчастинковою взаємодією, завдяки чому найбільш зручним було використання одновузельного наближення. Для врахування зазначених ефектів слід перейти до хвильового подання, в рамках якого лагранжіан вільного неоднорідного поля набуває вигляду (порівн. з (3.40)):

$$\mathcal{L}_q^{(0)} := \frac{2}{[2]_q} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{1}{\Delta^2} + \alpha \mathbf{k}^2 \right) |x_{\mathbf{k}}|^2, \quad (3.71)$$

де $\alpha > 0$ – параметр неоднорідності. Відповідна багаточастинкова взаємодія визначається внеском

$$W_q := \frac{2}{[4]_q} N \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} \omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} x_{\mathbf{k}}^* x_{-\mathbf{k}'+\mathbf{k}''}^* x_{-\mathbf{k}+\mathbf{k}''} x_{\mathbf{k}}, \quad (3.72)$$

інтенсивність якого задається ядром $\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ при $x_{\mathbf{k}}^* = x_{-\mathbf{k}}$.

В рамках хвильового подання поведінка системи визначається N степенями свободи, інтенсивності яких задаються величинами $x_{\mathbf{k}}$. Статистична

сума кожної з цих мод задається тими самими формулами (3.50), (3.54), (3.56), (3.57), (3.59) та (3.60), в яких, як показує порівняння рівностей (3.71) та (3.40), слід замінити Δ на $\Delta/\sqrt{1+\alpha\Delta^2\mathbf{k}^2}$. Таку саму заміну слід провести і у рівностях (3.52), (3.61) – (3.66), (3.68) та (3.69), що визначають моменти спостережуваних величин. Що стосується міжчастинкової взаємодії, то найбільш простим чином її врахування досягається у наближенні середнього поля, в рамках якого у рівності (3.72) слід знехтувати сумою за хвильовим вектором \mathbf{k}'' , ядро $\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$ покласти рівним постійному значенню ω_0 , що відповідає $\mathbf{k}=\mathbf{k}'$, а добуток типу $x_{\mathbf{k}}^*x_{-\mathbf{k}}$ замінити середнім значенням $\rho \equiv N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \langle x_{\mathbf{k}}^*x_{-\mathbf{k}} \rangle$. В результаті вираз (3.72) приймає квадратичну форму:

$$W_q \simeq \frac{4\omega_0\rho}{[4]_q} \sum_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}}^*x_{-\mathbf{k}} \quad (3.73)$$

подібно (3.71).

Таким чином, врахування просторової неоднорідності (3.71) і міжчастинкової взаємодії (3.72) залишає незмінними форми рівностей (3.50), (3.52), (3.54), (3.56), (3.57), (3.59) – (3.66), (3.68) та (3.69), визначає статистичну суму і моменти спостережуваних величин для кожного зі степеней свободи, що відповідає хвильовому вектору \mathbf{k} . При цьому в заданих нерівностях під параметром Δ слід розуміти диспергуюче значення:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta}{\sqrt{\left(1 + \frac{2[2]_q}{[4]_q} \Delta^2 \omega_0 \rho\right) + \alpha \Delta^2 \mathbf{k}^2}}. \quad (3.74)$$

З урахуванням адитивності q -логарифмів статистичних сум Z_{qk} , що припадають на кожен ступінь свободи \mathbf{k} , повне значення Z_{qN} на N частинок визначається рівністю:

$$\ln_q(Z_{qN}) = \sum_k \ln_q(Z_{qk}). \quad (3.75)$$

3.4. Основні залежності від параметра неадитивності

Проведений розгляд показує, що деформація статистичного розподілу, яка приводить до неадитивності термодинамічних потенціалів, не вимагає принципових змін при використанні польові методи для опису складних фізичних систем. Зокрема виявляється, що еволюція найбільш ймовірних значень параметра порядку і амплітуди його флуктуацій взагалі не відчуває змін, тоді як ймовірності реалізації різних фазових траєкторій залежать від параметра неадитивності. При цьому польовий формалізм, заснований на методі генеруючого функціоналу, модифікується таким самим чином, як і статистика Цалліса.

Термодинамічні властивості неадитивної системи, що складається з N частинок, визначаються q -деформованою вільною енергією $F_{qN} := -T \ln_q(Z_{qN})$. Оскільки q -логарифм статистичної суми зберігає свою адитивність, визначений таким чином термодинамічний потенціал може бути представлений в стандартній формі $F_{qN} = Nf_q$, де питома вільна енергія $f_q := -T \ln_q(Z_q)$ задається статистичною сумою Z_q , що припадає на одну частинку. При $q \neq 1$ величина Z_q залежить від числа частинок N , завдяки чому порушується умова адитивності $F_{qN} \propto N$ повної вільної енергії.

Дотримуючись попереднього розгляду, представимо залежність питомої статистичної суми Z_q від параметра неадитивності q . З рисунка 3.4 видно, що в гармонічному наближенні з ростом q в інтервалі $q \in (0, 2)$ величина

$\ln_q(z_q^{(0)})$ монотонно зростає від кінцевого значення $\ln_0(z_0^{(0)}) = \left(\frac{4}{3}\Delta_1 - \frac{1}{2}N\right)$ до нескінченності (формули (3.43) – (3.44) показують, що розбіжність q -логарифма статистичної суми при $q=2$ обумовлено нескінченним зростанням q -факторіала $N!_q$, що враховує тотожність частинок). При цьому реалізуються асимптотики:

$$N^{q-1} \ln_q(z_q^{(0)}) \simeq \begin{cases} \left[\ln(\sqrt{2\pi}\Delta_1) + \frac{1}{|2-q|} \right] + \left[\frac{7}{8} - \frac{1}{2} \ln^2(\sqrt{2\pi}\Delta_1) \right] (q-1), & |q-1| \ll 1; \\ \frac{1}{|2-q|}, & |2-q| \ll 1. \end{cases} \quad (3.76)$$

Згідно із рисунка 3.4 б, ангармонізм дуже слабо впливає на статистичну суму вільного поля.

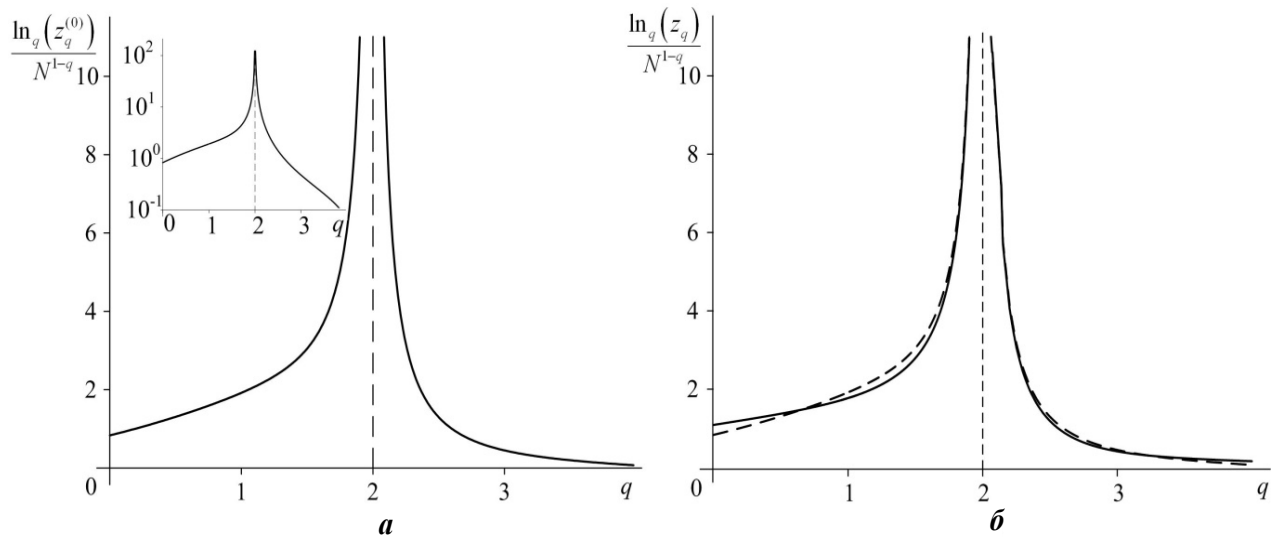


Рисунок 3.4 – Залежність q -логарифма а) для одночастинкової статистичної суми (3.50) від параметра неадитивності (на вставці використані напівлогарифмічні координати); б) для статистичної суми вільного поля (штрихова лінія) і з урахуванням ангармонізму при $\lambda = \mu = 12$ (суцільна)

Покажемо поведінку моментів спостережуваних величин в залежності від параметра неадитивності. Оскільки для вільного поля моменти непарних порядків дорівнюють нулю, то на рисунку 3.5 наведені дані для вищих значень параметрів ангармонізму $\lambda = \mu = 12$.

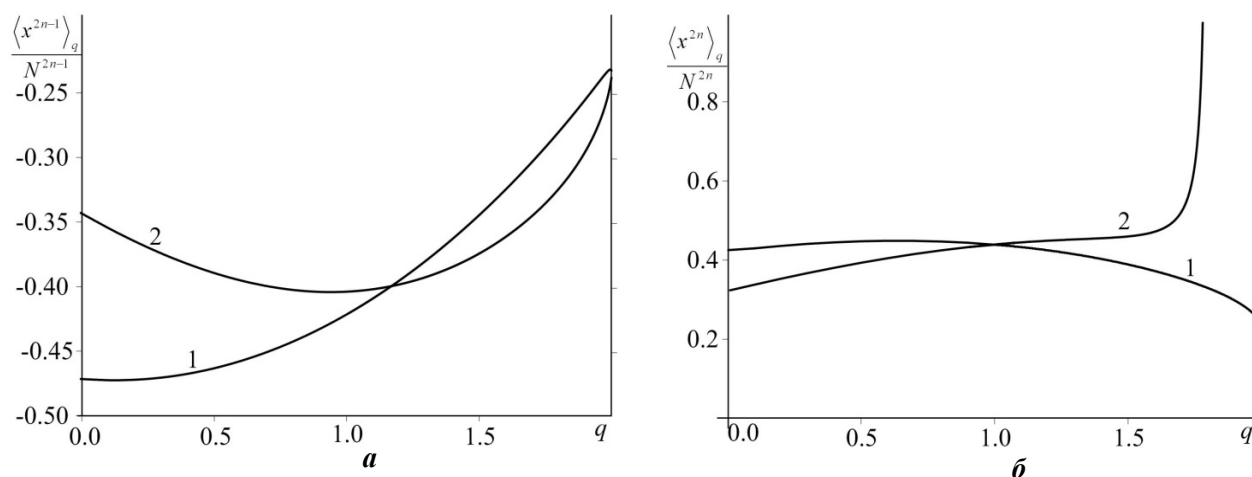


Рисунок 3.5 – Залежності моментів $\langle x^{2n-1} \rangle_q$ (а) та $\langle x^{2n} \rangle_q$ (б) від параметра неадитивності при $\lambda = \mu = 12$ (криві 1, 2 відповідають $n = 1, 2$)

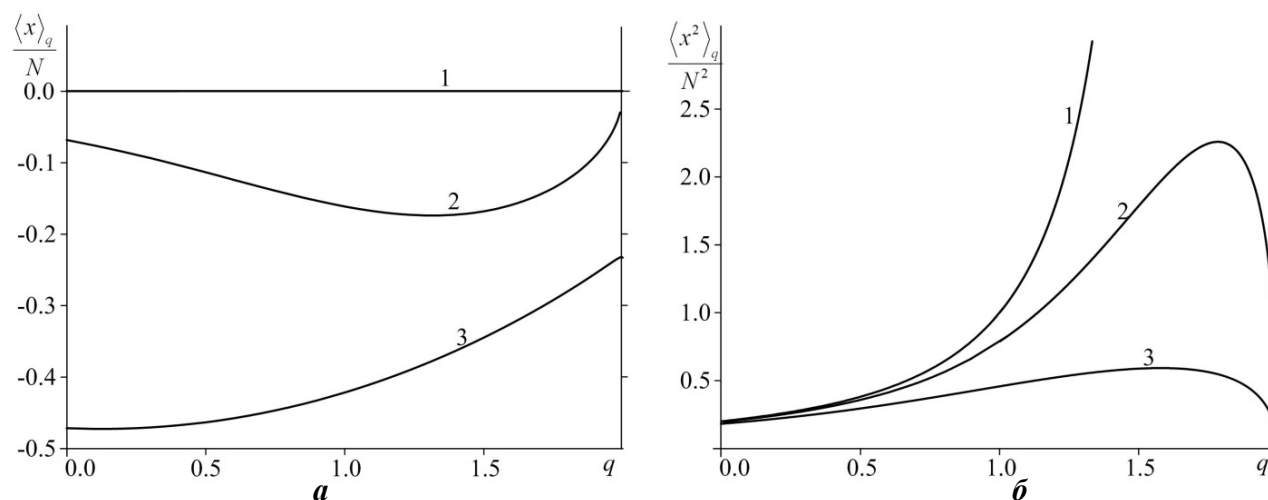


Рисунок 3.6 – Залежність середнього значення $\langle x \rangle_q$ а) від параметра неадитивності й ангармонізму (криві 1, 2, 3 відповідають $\lambda, \mu = 0, 1, 12$); б) аналогічно для дисперсії $\langle x^2 \rangle_q$ (криві 1, 2, 3 відповідають $\lambda, \mu = 0.0, 0.1, 1.0$), тоді як для парних ангармонізм розвиває особливість, що спостерігається для моментів $\langle x^{2n} \rangle_q^{(0)}$ вільного поля при $q = 2$

Звертає на себе увагу той факт, що при фіксованому порядку m момент $\langle x^m \rangle_q$ масштабується числом частинок N^m , узятим у тій же мірі. Крім того, виявляється, що моменти $\langle x^{2n-1} \rangle_q$ непарного порядку набувають від'ємних значень, а $\langle x^{2n} \rangle_q$ – позитивні. З порівняння кривих, які відповідають різним степеням ангармонізму на рисунку 3.6 видно, що його зростання приводить до збільшення абсолютних значень елементів непарного порядку.

Подібно до питомої статистичної суми (3.76) зі зростанням параметра неадитивності q в інтервалі $q \in (0, 2)$ парні моменти $\langle x^{2n} \rangle_q^{(0)}$ монотонно зростають від кінцевого значення $\langle x^{2n} \rangle_0^{(0)} = 3\Delta_1^{2n} N^{2n} / (2n+1)(2n+3)$ до нескінченності. При цьому поблизу значень $q=1$ та $q=2$ реалізуються асимптотики:

$$\frac{\langle x^{2n} \rangle_q^{(0)}}{N^{2n}} \simeq \begin{cases} \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{\Delta_1^2}{2}\right)^n \left[1 + \frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(n + \frac{3}{2}\right) (q-1) \right], & |q-1| \ll 1; \\ \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{\Delta_1^2}{2}\right)^n |2-q|^{-n}, & |2-q| \ll 1. \end{cases} \quad (3.77)$$

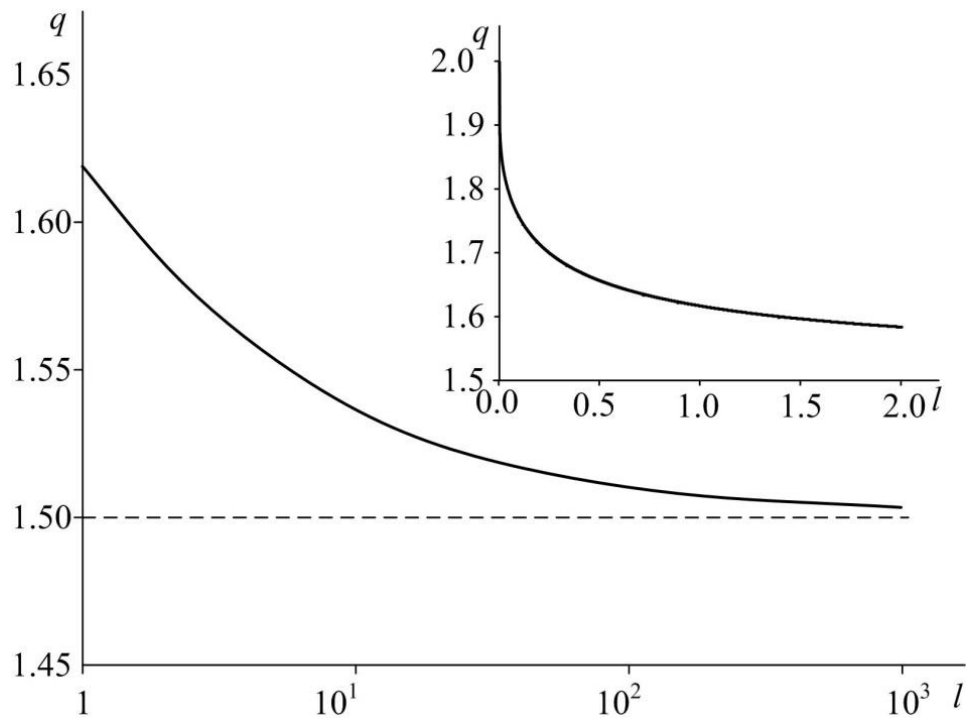


Рисунок 3.7 – Залежність параметра неадитивності q від деформації λ самоподібної системи

При інтерпретації знайдених залежностей статистичної суми і моментів спостережуваних величин від параметра неадитивності слід мати на увазі, що в самоподібних системах його значення q не є вільним. Це пов'язано з тим, що при деформації фазового простору, що розтягує одну з осей x , p в λ раз і зменшує іншу в тій самій мірі (в результаті фазовий об'єм не змінюється), повинна виконуватися умова самоподібності розподілу станів x , p . Це виражається у тому, що фізичні значення величин задаються не вихідною ймовірністю $p(x)$, а ескортною [A.1], що представляє степеневу функцію $p(x)$. Дослідження умов самоподібності показує, що їх виконання забезпечується рівнянням [166]:

$$(\lambda^q - 1)(\lambda^{q-1} - 1) = (\lambda - 1)^2, \quad (3.78)$$

що визначає зв'язок параметра неадитивності q та деформації λ . В результаті отримуємо залежність, наведену на рисунку 3.7. Цей рисунок показує, що зміна деформації λ від 0 до 1 приводить до спадання параметра неадитивності від $q=2$ до значення золотого перетину $q=1.618$, а при подальшому зростанні λ до ∞ параметр q повільно зменшується до $q=1.5$. Згідно з рисунком 3.4 – 3.6. при цьому питома статистична сума також спадає, а моменти спостережуваних величин можуть змінюватися немонотонним чином.

Висновки до розділу 3

1. На основі польових методів розвинена статистична модель, що описує поведінку ансамблю наночастинок на основі рівнянь для термодинамічних потенціалів, які не мають властивості адитивності. В рамках методу Мартіна-Сіггіа-Роуза знайдений ефективний лагранжіан системи, виходячи з якого, визначені рівняння еволюції найбільш ймовірних значень параметра порядку, що характеризує стан ансамблю наночастинок, і амплітуди флуктуацій сполученої далекодіючої сили.

2. Була узагальнена польова схема для опису неадитивної системи наночастинок. Показано, що деформація статистичного розподілу не змінює рівняння еволюції найбільш ймовірних значень параметра порядку, що характеризує стан ансамблю наночастинок, і амплітуди його флуктуацій, тоді як ймовірність реалізації різних фазових траєкторій істотно залежить від параметра неадитивності.

3. Описані термодинамічні властивості неадитивної системи за допомогою найпростішого гармонічного наближення, в рамках якого визначено явні вирази для одновузельної статистичної суми і моментів параметра порядку в залежності від параметра неадитивності. Розвинена теорія збурень, використання якої дозволяє знайти поправки довільного порядку до зазначених величин. Знайдено рівняння генеруючого функціонала для систем, що мають внутрішню симетрію і зв'язки.

4. Досліджені умови самоподібності системи, що визначають зв'язок параметра неадитивності q та параметра деформації фазового простору λ . Доведено, що зі зміною параметра деформації від 0 до ∞ параметр q зменшується від 2 до 1.5.

РОЗДІЛ 4

МАГНІТНІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В НАНОКЛАСТЕРНИХ СИСТЕМАХ

[26, 26, 42, 48]

4.1. Мікроскопічний підхід в рамках моделі Ізінга

4.1.1. Опис неадитивних властивостей

Існує багато різних магнітних моделей, у яких спіни, які закріплені у вузлах решітки, взаємодіють один з одним та зовнішнім полем. Наприклад, модель Гейзенберга розглядає взаємодію спінових операторів у повному розумінні квантової механіки. Х-У модель забороняє спінам мати проєкції на одну із координатних осей. Сферична або гаусова модель додає гаусову імовірність для проєкції класичних спінів. Модель Ізінга розглядає проєкцію квантових спінів тільки на вісь магнітного поля. Усі вище зазначені моделі є ілюстрацією поведінки систем при фазових переходах. Однак найбільше розповсюдження отримала модель Ізінга. Ця модель зберігає квантову дискретність явищ, однак обходить складності матричного обчислення, розглядаючи проєкції спінів лише на одну вісь. Тому вона є найбільш простою, й разом з тим, найбільш ілюстрованою моделлю магнітних систем [26, 167].

Модель Ізінга була розглянута Ленцом та вивчена його студентом Ізінгом. Початковим її призначенням було наближений опис явищ феромагнетизму. Пізніше модель отримала широку популярність із-за фазового переходу, який у ній відбувається. У наш час саме останнє є основною перевагою моделі. Тому вона подібно моделям ідеального газу, або газу Ван дер Ваальса, стала канонічною, у тому сенсі, що її властивості досліджуються без прив'язки їх до конкретних систем [26].

Для моделі, яка враховує взаємодію спінів, точний аналітичний розв'язок може бути отриманий у виключених випадках. У випадку довільної решітки для отримання рішення необхідне використовувати наближення ренормалізаційної групи. Також є інше наближення – наближення середнього

поля, яке існувало до відкриття методу ренормалізації. Воно є менш точним, працює лише на визначеній дистанції від критичної точки. Однак це наближення стало класичним завдяки своїй унікальній здатності, ілюструвати властивості фазових переходів. Для системи без взаємодії існує лише параметр дальнього порядку.

У цьому й полягає геніальність теорії Ландау, що вона за допомогою двох доданків розкладу ряду Тейлора наочно ілюструє теорію критичних явищ. Однак цим результати, які дає дана теорія, не вичерпуються. Окрім фазових переходів другого роду теорія Ландау також ілюструє фазові переходи першого роду (саме магнітні фазові переходи першого роду частіше за все спостерігаються в експериментах з ансамблем наночастинок) [26].

Статистична механіка Больцмана-Гіббса встановлює надзвичайно корисний міст між механічними мікроскопічними законами і класичною термодинамікою. Вона робить це шляхом просування конкретного з'єднання його дискретної версії ентропії з мікроскопічними станами системи. Однак ця теорія не є універсальною. Багато фізичних явищ, у тому числі й поведінка нанокластерів при магнітних переходах не можуть бути розглянуті цією спрощеною гіпотезою. Тому, на мікроскопічному рівні динамічний, сильний хаос, як правило, замінюється його слабкою версією, коли чутливість до початкових умов зростає не експоненціально, а скоріше степеневе. Багато теоретичних, експериментальних ознак в даний час вказують на можливість опису магнітних переходів у ансамблях наночастинок на основі неадитивної статистичної механіки [26].

4.1.2. Ентропія неадитивних систем

Ще у 1865 році Р. Клаузіусом була введена концепція (і сам термін) ентропії в контексті класичної термодинаміки та без урахування мікроскопічної взаємодії. Однією з властивостей, що природно виникли в рамках концепції Клаузіуса, є адитивність ентропії, яка в мікроскопічному розумінні пов'язана з числом елементів системи. Л. Больцман, а потім і

Д. Гіббс запропонували співвідношення $S_{BG} = -k \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i$, яке пов'язує ентропію Клаузіуса з мікростанами системи (W – число відповідних мікростанів, p_i – імовірність їх реалізації, k – стала Больцмана). Однак, виявилось, що теорія Больцмана-Гіббса не є універсальною і має обмежену сферу застосування [26, 166].

З одного боку дана теорія застосована на припущенні, що всі елементи системи незалежні, в результаті чого і реалізується властивість адитивності ентропії. Крім того, була використана гіпотеза молекулярного хаосу, в рамках якої частинки системи до зіткнення ніяк не корелюють одна з одною. Звичайно для більшості макроскопічних фізичних систем сили взаємодії між частинками є короткодійними і поширюються тільки на обмежене число найближчих сусідів, але як бути з тими складними системами, в яких виявлена далекодіюча взаємодія? Окрім цього, необхідно врахувати той факт, що на мікроскопічному рівні зазвичай реалізується більш слабкий хаос і чутливість до зовнішніх умов зростає не експоненціально, а згідно з степеневим законом.

З іншого боку дана теорія описує специфічний стаціонарний стан, що називається термодинамічною рівновагою, а, як відомо, останнім часом все більше уваги привертають складні фізичні, біологічні, соціальні та інші системи, для яких основними є не рівноважні стаціонарні стани [26].

В результаті виникає природне запитання: а чи можливо створити більш загальну теорію, яка в окремому випадку приводить до теорії Больцмана-Гіббса за умови термодинамічної рівноваги і незалежності елементів системи. Однозначної відповіді на це питання поки що не існує, але у 1988 р. бразильським вченим Константіно Цаллісом була зроблена спроба розширити сферу застосування статистичної механіки і термодинаміки, в результаті чого виник новий напрям – неадитивна статистична механіка та термодинаміка. Основою даного напрямку є узагальнений вираз для ентропії [26, 167].

$$S_q = -k \sum_{i=1}^w p_i^q \ln_q p_i = k \frac{1 - \sum_{i=1}^w p_i^q}{q-1},$$

що в межі $q \rightarrow 1$ приводить до звичайної ентропії Больцмана (q – параметр деформації).

На сьогодні сфери застосування неадитивної статистичної механіки досить широкі, про що свідчить безліч прикладів із різних галузей науки. При цьому кожен випадок заслуговує окремого аналізу, оскільки деякі з них доведені експериментально і/або теоретично, інші феноменологічними спостереженнями, коли параметр деформації q отримується прямою підстановкою (здебільшого через невизначеність, що має місце в мікроскопічному світі). Нарешті, опис деяких випадків може бути представлений тільки як імовірнісний через нестачу даних. Крім того, необхідно врахувати, що для одних прикладів q задає степінь розподілу, для інших – чутливість до зовнішніх умов, мультифрактальність і т.д.

В астрофізиці та космології зв'язок з q -деформованою теорією встановлений для самогравітуючих систем [170], для розподілу швидкостей спіральних галактик, проблеми сонячного нейтрино [171, 172], космічного фонового мікрохвильового випромінювання [170], енергії розподілу космічних променів [171]. У фізиці твердого тіла подібний зв'язок виявляється при вивченні високих температур надпровідності [172], бозе-ейнштейнівської конденсації і сильного зв'язку електронів; в нелінійній динаміці особлива увага приділяється застосуванню теорії Цалліса до тривимірної турбулентності [173]. Крім того, в рамках зазначеної теорії закон Арреніуса виконується й для аномальної дифузії [173]. Явище самоорганізованої критичності (зокрема, для моделі біологічної еволюції), представляється близьким до концепцій, що виникли в рамках існуючого неадитивного формалізму.

Слід зазначити ще один приклад застосування статистичної теорії неадитивних систем – опис об'єктів кінцевого розміру, важливість дослідження яких зростає з розвитком нанотехнологій. Наприклад, для задачі про розділення макросистеми на декілька частин було виявлено, що точність (з урахуванням різниці поверхневих енергій цілої та розділених частин системи), з якою зберігається адитивність, приблизно дорівнює розміру атома, поділеному на розмір системи. Таким чином, чим менше є розмір системи, тим більшими будуть ефекти неадитивності. Дійсно, для кінцевої кількості частинок N параметр деформації набуває значення, які представлені у параграфі 3.1 формулою (3.1). На відміну від звичайного статистичного ансамблю неадитивна система підпорядковується статистиці Цалліса. Формалізм неадитивної статистичної системи розглянутий у доданку до дисертації.

4.1.3. Гамільтоніан Ізінга з урахуванням властивості неадитивності

Модель Ізінга є основою мікроскопічної теорії фазових переходів [174]. На відміну від моделі Гейзенберга, де для кожного вузла регулярної решітки спін може набувати будь-яке значення (дивись рисунок 4.1), вона має тільки два значення спіна $s_i = \pm 1$.

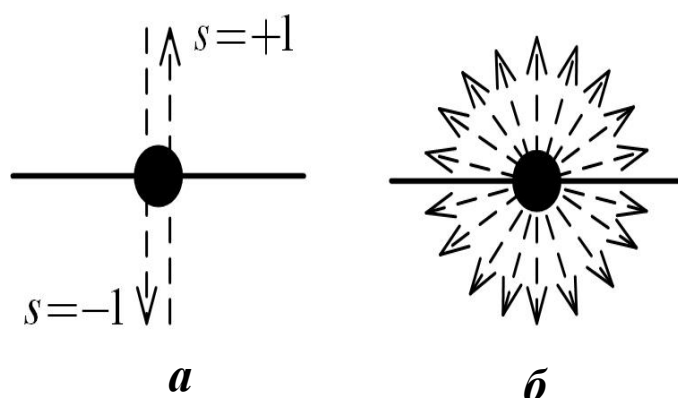


Рисунок 4.1 – Схематичне зображення можливих напрямків спінів вузлів регулярної решітки для а) моделі Ізінга, б) моделі Гейзенберга

Не дивлячись на це, точного аналітичного опису фазового переходу парамагнетик-ферромагнетик (PM–FM) в рамках моделі Ізінга для тривимірного випадку досі не існує. Проте дана модель дозволяє якісно представити основні властивості фазового переходу PM–FM у рамках наближення середнього поля. Але для опису об'єктів кінцевого розміру, як вже зазначалося, статистика Гіббса-Больцмана не підходить, тому необхідно звернутися до більш загального підходу Цалліса. Виникає питання, як вплине подібна «деформація» на картину фазового переходу? З формальної точки зору узагальнення статистики Гіббса-Больцмана відбувається завдяки заміні вихідної імовірності p_i на деформовану p_i^q . Спробуємо поширити дану процедуру на мікроскопічному рівні, тобто використаємо деформований гамільтоніан Ізінга внаслідок зміни спіна i -го вузла s_i на деформований варіант s_i^q .

У відповідності з поставленою задачею гамільтоніан набуває вигляду:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N J_{ij} s_i^q s_j^q - h \sum_i s_i^q. \quad (4.1)$$

Тут сума береться за всіма вузлами N решітки з індексами $i \neq j$; J_{ij} – потенціал ефективної взаємодії; h – зовнішнє поле; $s_i = \pm 1$ – значення деформації у кожному вузлі; q – параметр неадитивності (деформації); коефіцієнт $\frac{1}{2}$ враховує подвійний перебір індексів $i \neq j$.

В рамках наближення середнього поля врахуємо, що

- множник s_i^q замінюється середнім значенням $\langle s_i^q \rangle$;
- основний внесок до гамільтоніана надає тільки взаємодія найближчих сусідів, число яких дорівнює z ;
- потенціал ефективної взаємодії зводиться до позитивної константи $J > 0$, знак якої визначає тип матеріалу (FM).

В результаті ефективний гамільтоніан має вигляд:

$$H_{ef} = \sum_i \varepsilon_i, \quad (4.2)$$

де:

$$\varepsilon_i = -h_q s_i^q; \quad h_q = h + T_c \langle s^q \rangle. \quad (4.3)$$

В останньому виразі введена критична температура $T_c = zJ$, при цьому ε_i може бути розглянута, як енергія i - того вузла.

Оскільки модель Ізінга має дискретну симетрію, інваріантну до перетворення спіна $s_i \rightarrow -s_i$ та зовнішнього поля $h \rightarrow -h$, то наша теорія має сенс при виконанні умови $(-1)^q = -1$. Тоді, використовуючи комплексне подання для -1 , можна отримати додаткову умову на можливі значення q :

$$q = \frac{2m+1}{2n+1}, \quad (4.4)$$

де m, n - цілі числа ($m, n = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$).

Таблиця 4.1

Деякі можливі значення параметра q у вигляді звичайного та десятинного дробу для різних значень m та n

m	n	q	q
0	5	1/11	0.091
0	2	1/5	0.2
1	2	3/5	0.6
3	4	7/9	0.778

m	n	q	q
1	1	1	1
10	9	21/19	1.105
3	2	7/5	1.4
4	2	9/5	1.8
5	2	11/5	2.2
6	2	13/5	2.6

Для подальшого розгляду необхідно визначити середнє $\langle s^q \rangle$ з дробовим показником q . У роботі [175] було розглянуто аналогічну задачу. Наприклад, якщо для змінної s існує початковий розподіл $P_q(x)$ для стохастичної змінної, то $x=s^q$. Крім того, можна припустити, що ці два розподіли зв'язані між собою співвідношенням $s^q P(s) ds = x P_q(x) dx$. Якщо середнє за розподілом $P_q(x)$ позначити $\langle \dots \rangle_q$ та використати звичайні кутові дужки $\langle \dots \rangle$ для позначення середнього за початковим розподілом $P(s)$, то можна отримати співвідношення $\langle s^q \rangle = \langle x \rangle_q$. При цьому у [175] доведено, що така задача має сенс тільки у випадку самоподібних систем, де функція розподілу має степеневий вигляд, тобто $P(s) = N_p^{-1} s^{-\mu}$, де μ – показник степені, N_p – константа нормування:

$$N_p = \frac{1}{|1-\mu|} a^{\mu-1}, \quad a \rightarrow 0. \quad (4.5)$$

Звернемося до визначення показника μ . Із [175] відомо, що при $1 < \mu < 2$, коли фрактальна розмірність фазового простору $D = 2 - \mu$ буде менше за 1, система завжди буде неупорядкованою; у випадку, коли $0 < \mu < 1$ фрактальна розмірність $D > 1$ і система може бути впорядкованою. Тому

подальший розгляд всіх можливих залежностей рівноважного значення параметра порядку ми будемо розглядати лише в області $\mu \in (0,1)$.

У результаті дробове середнє можна представити у вигляді:

$$\langle s^q \rangle = \beta^{-1} (N_p (2 - \mu))^{\beta-1} \langle s \rangle^\beta, \quad (4.6)$$

де введено позначення:

$$\beta \equiv \frac{q+1-\mu}{2-\mu}. \quad (4.7)$$

Оскільки у початковій мікроскопічній теорії, побудованій на основі моделі Ізінга, параметр порядку, що відрізняє неупорядкований стан (PM) від впорядкованого (FM), являв собою середній спін $\langle s_i \rangle = \langle s \rangle = \eta$, то й у випадку неадитивних систем логічно буде скористатися цим співвідношенням. В результаті отримаємо ефективний гамільтоніан неадитивної системи у вигляді:

$$H_{ef} = -\sum_i (h + CT_c \eta^\beta) s_i, \quad (4.8)$$

де параметр:

$$C \equiv \beta^{-1} (N_p (2 - \mu))^{\beta-1}. \quad (4.9)$$

Оскільки гамільтоніан (4.8) від'ємний, то початок відліку можна обрати нульовим, в протилежному випадку система при впорядкуванні буде мати нескінченно велику від'ємну енергію. Щоб уникнути цього слід врахувати самодію, що відображає принцип Ле-Шательє. Вперше це зробив академік АН УРСР М.М. Боголюбов у 50-х роках минулого століття при поясненні на мікроскопічному рівні явища надтекучості. В його теорії складова гамільтоніана, що відображає самодію, задається квадратичним доданком:

$$H_0 = \frac{N}{2} T_c \eta^2. \quad (4.10)$$

В кінцевому вигляді ефективний гамільтоніан системи подається наступним чином:

$$H_{ef} = \frac{N}{2} T_c \eta^2 - h \sum_i s_i - C T_c \eta^\beta \sum_i s_i. \quad (4.11)$$

4.1.4. Отримання феноменологічної моделі з мікроскопічної

Відомо, що феноменологічна теорія фазових переходів Ландау дає співвідношення для рівноважного параметра порядку $\eta \equiv \langle s \rangle$. Для задач подібного типу середнє визначають згідно з розподілом Гіббса:

$$P\{s_i\} = Z^{-1} \exp\left(-\frac{H_{ef}}{T}\right), \quad (4.12)$$

де Z – статистична сума; H_{ef} – гамільтоніан (4.11); T – температура в енергетичних одиницях.

Спочатку знайдемо статистичну суму за всіма наборами можливих орієнтацій спінів для всіх вузлів:

$$Z = Z_0 \sum_{\{s_i\}} \exp\left(\alpha \sum_i s_i\right). \quad (4.13)$$

Тут:

$$Z_0 = \exp\left(-\frac{N}{2} \frac{T_c}{T} \eta^2\right), \quad (4.14)$$

$$\alpha \equiv \frac{h}{T} + C \frac{T_c}{T} \eta^\beta. \quad (4.15)$$

Оскільки під експонентою у формулі (4.13) стоїть сума за всіма вузлами, то дану експоненту можна представити у вигляді добутку вузельних експонент, який, в свою чергу, можна поміняти місцями із сумою за всіма наборами спінів. В результаті отримаємо вираз:

$$Z = Z_0 \prod_{i=1}^N \sum_{s_i} \exp(\alpha s_i), \quad (4.16)$$

де залишаються тільки ті доданки, котрі відносяться до даного вузла i , тобто $\{s_i\} \rightarrow s_i$. Оскільки $s_i = \pm 1$, то остання сума у (4.16) легко обчислюється:

$$Z = Z_0 (2\text{ch}\alpha)^N. \quad (4.17)$$

Підставляючи до (4.17) співвідношення (4.14), (4.15), маємо:

$$Z = \exp\left(-\frac{N T_c}{2 T} \eta^2\right) \left[2\text{ch}\left(\frac{h}{T} + C \frac{T_c}{T} \eta^\beta\right)\right]^N. \quad (4.18)$$

З термодинаміки відомо, що вільна енергія пов'язана зі статистичною сумою співвідношенням:

$$F = -T \ln Z. \quad (4.19)$$

Підставляючи статистичну суму неадитивної системи (4.18) до (4.19), отримаємо остаточний вираз для вільної енергії неадитивної системи:

$$F = \frac{N}{2} T_c \eta^2 - TN \ln 2 - TN \ln \text{ch}\left(\frac{h}{T} + C \frac{T_c}{T} \eta^\beta\right). \quad (4.20)$$

Тут перший доданок відповідає енергії самодії, другий доданок не залежить від параметра порядку, але відіграє важливу роль, оскільки визначає зменшення енергії внаслідок зростання безладу. Основну роль у рівнянні (4.20) відіграє останній доданок, який не зводиться до стандартної форми (наприклад, до форми Ландау). Але цього і не повинно бути, оскільки енергія (4.20) отримана із мікроскопічної теорії та вірна за будь-якої температури T , а феноменологічна теорія Ландау, по-перше, вірна поблизу критичної температури T_c , по-друге, не враховує властивість неадитивності.

Для отримання феноменологічної теорії слід провести розклад косинуса гіперболічного та логарифму в рівнянні (4.20). В результаті отримаємо формулу для вільної енергії у загальній формі:

$$F = \frac{N}{2} T_c \eta^2 - TN \ln 2 - \frac{TN}{2} \left[\left(\frac{h}{T} + C \frac{T_c}{T} \eta^\beta \right)^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{h}{T} + C \frac{T_c}{T} \eta^\beta \right)^4 \right]. \quad (4.21)$$

Далі введемо позначення густини вільної енергії, яка припадає на один вузол:

$$f = \frac{F}{N}. \quad (4.22)$$

У наближенні $h=0$ рівняння (4.21) можна переписати у вигляді:

$$f = -T \ln 2 + \frac{T_c}{2} \eta^2 - \frac{C^2 T_c^2}{2T} \eta^{2\beta} + \frac{C^4 T_c^4}{12T^3} \eta^{4\beta}. \quad (4.23)$$

Перший доданок у (4.23) виник у зв'язку зі зменшенням вільної енергії внаслідок переходу із неупорядкованого стану до впорядкованого та не залежить від параметра порядку, при цьому під змінною вільної енергії мається на увазі тільки різниця в початках відліку впорядкованої та неупорядкованої фаз. Цей доданок не характерний для феноменологічної

теорії, оскільки містить надлишкову інформацію, котру неможливо отримати наближеними методами. Таким чином виразом $-T \ln 2$ для феноменологічного випадку можна знехтувати. В результаті отримаємо:

$$f = \frac{T_c}{2} \eta^2 - \frac{C^2 T_c^2}{2T} \eta^{2\beta} + \frac{C^4 T_c^4}{12T^3} \eta^{4\beta}. \quad (4.24)$$

Враховуючи, що для $q \rightarrow 1$ всі співвідношення, використані в рамках неадитивної механіки, набувають «класичного» вигляду, розглянемо, який вигляд у цьому випадку матиме густина енергії (4.24):

$$f_{q \rightarrow 1} = \frac{T - T_c}{2} \eta^2 + \frac{1}{4} \frac{T_c}{3} \eta^4. \quad (4.25)$$

Тут враховано, що згідно (4.9) коефіцієнт $C \equiv 1$ при $q \rightarrow 1$.

Порівнюючи рівняння (4.25) з розкладом Ландау:

$$f_L = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{B}{4} \eta^4$$

можна записати, що в нашому випадку $B = T_c / 3$, $A = \alpha(T - T_c)$, де $\alpha \equiv 1$.

Не враховуючи доданок пропорційний $\ln 2$, розглянемо густину вільної енергії, отриману із (4.21), на границі $q \rightarrow 1$:

$$f_{q \rightarrow 1} = \frac{T - T_c}{2} \eta^2 + \frac{1}{4} \frac{T_c}{3} \eta^4 - \eta h + O(h, \eta). \quad (4.26)$$

Оскільки добавка $O(h, \eta)$ містить добутки h та η зі степенями, вищими за першу, то в наближенні слабких полів цими доданками можна знехтувати. В

результаті рівняння (4.26) зводиться до стандартної форми Ландау для вільної енергії з урахуванням зовнішнього поля:

$$f_L = \frac{A}{2}\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4 - \eta h. \quad (4.27)$$

Таким чином співвідношення (4.25) та (4.27) на границі $q \rightarrow 1$ приводять до стандартної феноменологічної теорії Ландау.

4.1.5. Рівноважне значення параметра порядку

Згідно з умовою рівноваги $\frac{\partial f}{\partial \eta} = 0$ для випадку нульового зовнішнього

поля із (3.32) ожержимо співвідношення:

$$\eta \frac{T_c}{T} \left[T - \beta C^2 T_c \eta^{2(\beta-1)} + \frac{\beta C^4 T_c^3}{3T^2} \eta^{2(2\beta-1)} \right] = 0. \quad (4.28)$$

Очевидно, що перше стаціонарне рішення $\eta_0 = 0$ відповідає невпорядкованому стану. Дорівнюючи нулю квадратну дужку, після поділу на критичну температуру T_c отримаємо неявний вигляд стаціонарного рішення, що відповідає впорядкованому стану:

$$\frac{T}{T_c} - \beta C^2 \eta_0^{2(\beta-1)} + \frac{\beta C^4 T_c^2}{3T^2} \eta_0^{2(2\beta-1)} = 0. \quad (4.29)$$

За аналогією з теорією Ландау розглянемо нашу систему поблизу критичної температури, тобто для випадку $|T - T_c| \ll T_c$. Крім того, введемо безрозмірну температуру:

$$\theta = \frac{T}{T_c}. \quad (4.30)$$

В результаті можна одержати залежність $\theta(\eta_0)$:

$$\theta = \beta C^2 \eta_0^{2(\beta-1)} \left(1 - \frac{C^2}{3} \eta_0^{2\beta} \right). \quad (4.31)$$

Враховуючи, що для температури у якості масштабу вимірювання ми обрали критичну температуру T_c , природно буде далі обрати масштаби і для інших змінних. Для параметра порядку можна скористатися загальновідомим співвідношенням теорії Ландау $\eta_{0L} = (-\varepsilon)^{1/2}$, що відображає залежність рівноважного значення параметра порядку від відносної температури $\varepsilon \equiv \frac{T - T_c}{T_c}$. Порівнюючи η_{0L} з η_0 із (4.31) для випадку $q \rightarrow 1$, отримаємо масштаб вимірювання параметра порядку $\eta_s \equiv \sqrt{3}$. Для густини вільної енергії обираємо масштаб $f_s \equiv \eta_s^2 T_c$, а для поля $h_s \equiv T_c$ відповідно.

В результаті у безрозмірному вигляді рівняння (4.24) і (4.31) набувають вигляду:

$$f = \frac{\theta}{2} \eta^2 - \frac{3^{\beta-1} C^2}{2} \eta^{2\beta} + \frac{3^{2(\beta-1)} C^4}{4} \eta^{4\beta}, \quad (4.32)$$

$$\theta = \beta C^2 \eta_0^{2(\beta-1)} \left(1 - \frac{C^2}{3} \eta_0^{2\beta} \right). \quad (4.33)$$

Відповідні залежності зображені на рисунках 4.2 та 4.3.

Як видно з рисунком 4.2, чим більше параметр неадитивності відрізняється від критичного значення $q = 1$, тим для менших значень параметра порядку реалізується впорядкований стан. Окрім цього, як свідчать крива 1 (дивись вкладку на рисунку 4.2 а) та криві 6 – 9 (дивись вкладку на рисунку 4.2 с), навіть для температур, менших за критичну, можлива реалізація впорядкованого стану.

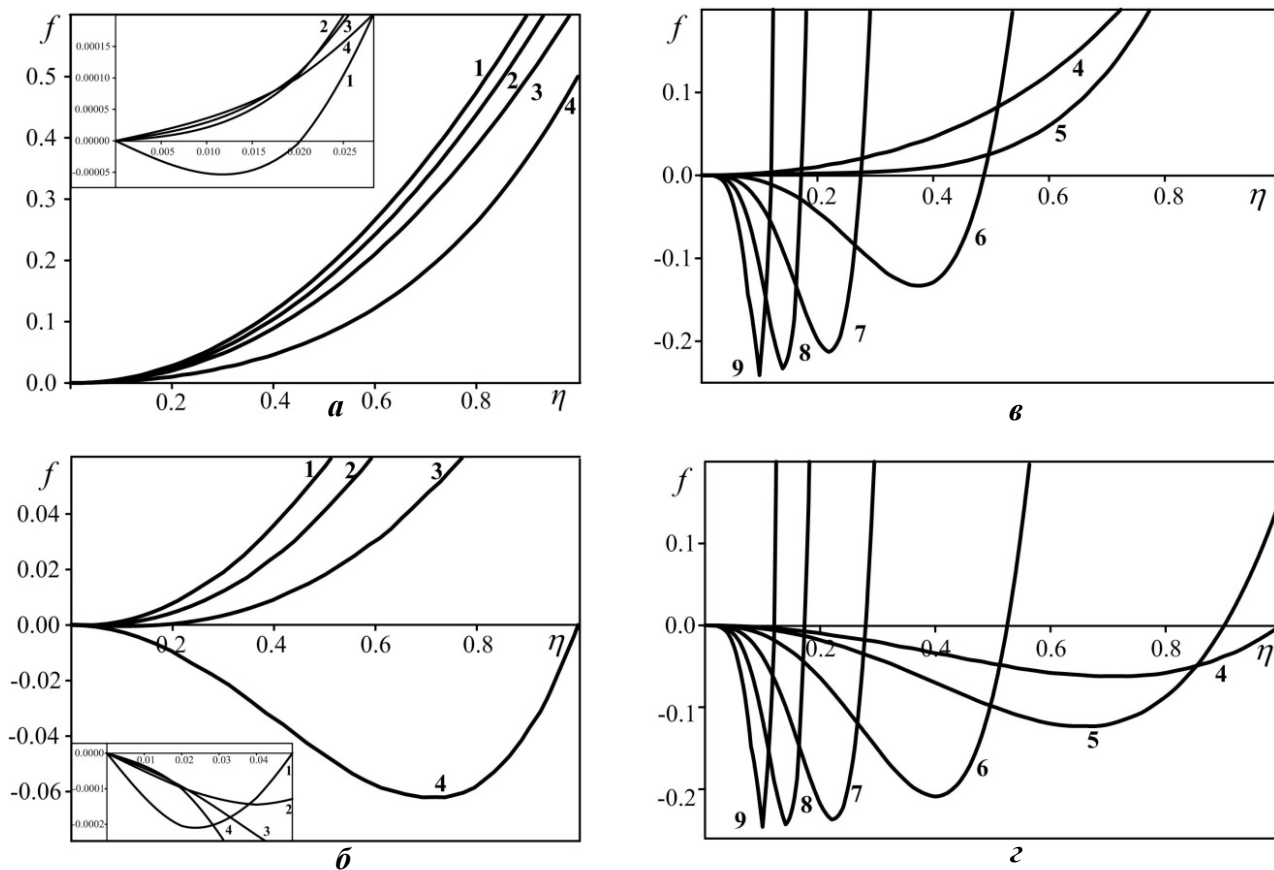


Рисунок 4.2 – Залежність безрозмірної вільної енергії (4.32) від параметра порядку η для $a = 0.001, \mu = 0.5$. Поля (а), (в) відповідають $\theta = 0.5$, поля (б), (г) $\theta = 1.5$; для кривої 1 – $q = 1/5$, кривої 2 – $q = 3/5$, 3 – $q = 7/9$, 4 – $q = 1$, 5 – $q = 21/19$, 6 – $q = 7/5$, 7 – $q = 9/5$, 8 – $q = 11/5$, 9 – $q = 13/5$

На рисунку 4.3 зображена температурна залежність рівноважного значення параметра порядку для різних значень параметра q . При цьому для $q < 1$ змінюється характер залежності (порівнюючи криві 1–3 з кривою 4 на рисунку 4.3). Слід зазначити також, що для кривих 2–3 максимально можливе значення параметра порядку реалізується при температурі порядку $(0,1 - 0,2)T_c$. Цей результат можна пояснити тим, що залежність (4.24) була отримана за умови наближення $|T - T_c| \ll T_c$. Аналізуючи криві 5–7 на рисунку 4.3, можна зробити висновок, що рівноважне значення параметра

порядку зазнає стрибка, тобто фазовий перехід для неадитивних систем може реалізуватися за механізмом фазового переходу першого роду (останнє може бути перевірено лише експериментально), або значення параметра $q > 1$ для такого випадку не реалізуються.

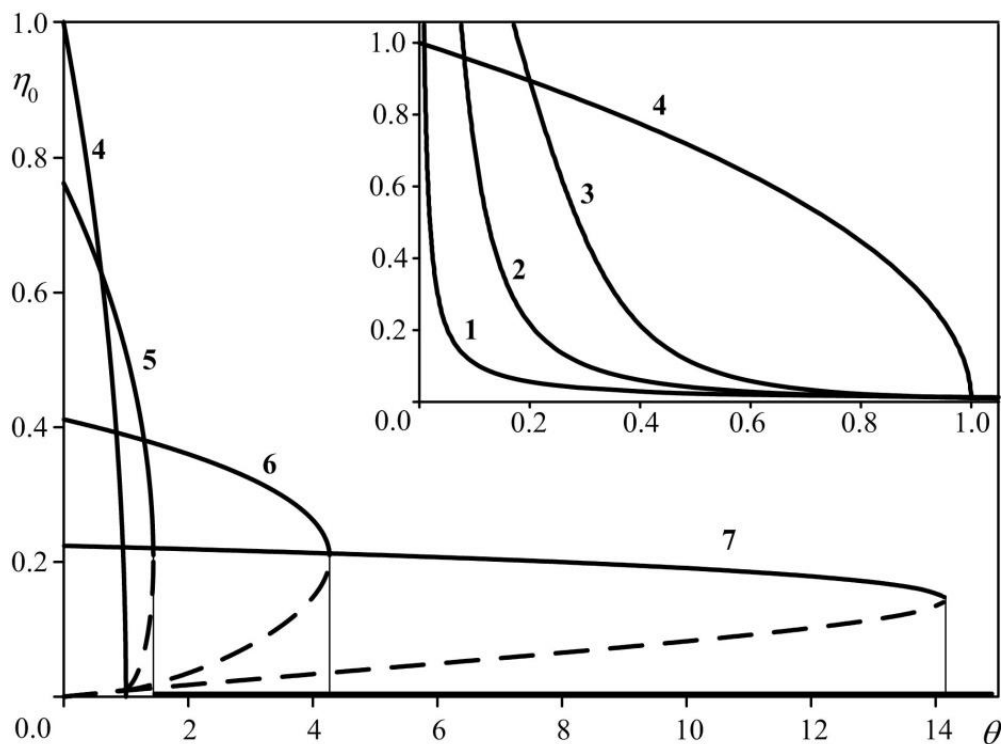


Рисунок 4.3 – Залежність рівноважного значення параметра порядку η_0 від безрозмірної температури θ для $a = 0.001, \mu = 0.5$. Крива 1 відповідає $q = 1/5$, $2 - q = 3/5$, $3 - q = 7/9$, $4 - q = 1$, $5 - q = 21/19$, $6 - q = 7/5$, $7 - q = 9/5$

4.2. Термодинамічний підхід в рамках наближення Ландау

У ізольованих нанокластерах і наносистемах спостерігаються магнітні фазові переходи, які зазвичай мають характер фазових переходів другого роду⁴. Магнітні фазові переходи характеризуються ланжевенівськими залежностями намагніченості [49], зникненням магнітного порядку й спонтанної намагніченості при температурах Кюрі (T_c) і Нееля (T_N) відповідно,

⁴ Ці переходи подібні тим, які спостерігаються у масивних магнетиках.

і плавними кривими змінами намагніченості з температурою.

Для ряду кластерів оксидів металів крім магнітних фазових переходів другого роду спостерігалися магнітні фазові переходи першого роду, коли наносистема втрачала спонтанну намагніченість стрибком при деякій температурі T_c або при деякому критичному розмірі кластера, менше якого кластер переходив у парамагнітний стан [49]. Магнітні фазові переходи першого роду в кластерах важко спостерігати за допомогою вимірювань намагніченості через розкид кластерів за розмірами (цей розкид неминуче веде до плавних змін намагніченості у наносистемі, і його важко відрізнити від суперпарамагнітної поведінки). Однак за допомогою месбауеровської спектроскопії можна розділити парамагнітний і магнітовпорядкований стани, тому вона широко використовується при вивченні магнітних фазових переходів.

Стрибкоподібні магнітні фазові переходи спостерігалися у нанокластерах і наносистемах на основі оксидів заліза [176, 177]. Відзначимо, що магнітні фазові переходи першого роду відбуваються також у деяких масивних оксидах і сплавах перехідних і рідкоземельних металів [49]. Для їх інтерпретації використовують термодинамічну модель [49]. Магнітні переходи першого і другого роду спостерігали, наприклад, для кластерів феррігідрита $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, що утворилися в порах полісбора [26, 178].

Матричний метод дозволяє отримувати дві системи кластерів: систему з ізольованими одна від одної кластерами і з взаємодіючими один з одним кластерами (при знаходженні в порі декількох кластерів). Результати дозволяють припустити, що в кластерах феррігідрита відбувається стрибкоподібний магнітний фазовий перехід першого роду в області температур 3.2–6 К.

Ефекти, подібні магнітному фазовому переходу першого роду, спостерігалися також в нанокластерах $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в системі $\alpha\text{-FeOOH} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а також у білках - ферритині і гемосидерині, що включають магнітне ядро $(\text{FeOOH})_8 \cdot (\text{FeOPO}_3\text{H})$ [49].

Магнітні фазові переходи першого роду, стимульовані межкластерними напруженнями і дефектами, виникають і в наносистемах, що містять нанокластери розміром 20–50 нм. Такі системи утворюються в твердотільних хімічних реакціях [49], наприклад при спіканні кластерів, і характеризуються значними міжкластерними взаємодіями. Переходи, які в них спостерігаються, подібні переходам в кластерах феррігідрита (1-3нм) в полімерній матриці. Мессбауеровські спектри наносистем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ свідчать про наявність в цій системі стрибкоподібних магнітних переходів з магнітовпорядкованого стану в парамагнітний. Ці магнітні переходи відбуваються при розподілених критичних температурах $T_{c0}=120\text{-}300\text{K}$, знижених в порівнянні з температурами T_{c0} для масивних зразків α - та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (856 та 965 К відповідно).

4.2.1. Вивчення густини вільної енергії

Модель магнітних фазових переходів у нанокластерах була розглянута в огляді [49] на основі термодинамічного підходу, що був запропонований в роботі [178].

На основі експериментів відомо [178], що при таких переходах матеріал виявляє сильні магнітострикційні ефекти (тобто змінює свій об'єм при переході з магнітовпорядкованого до парамагнітного стану). При цьому вільна система (яка може змінювати свій об'єм) втрачає намагніченість повільніше ніж незмінна (з фіксованим об'ємом), а стрибкоподібна зміна намагніченості відбувається при температурі $T_c > T_0$. В результаті основним припущенням для попередніх моделей є співвідношення між температурами Кюрі для вільної (T_c) та незмінної (T_0) системи:

$$T_c = T_0 \left(1 + \beta \frac{V - V_0}{V_0} \right). \quad (4.34)$$

Тут β – константа зв'язку, яка може бути як позитивною, так і негативною;

$(V-V_0)/V_0$ – відносна зміна об'єму.

Далі розглянемо випадок частинок, що мають спіні 1/2. Згідно [178] для фазових переходів із магнітовпорядкованого стану до парамагнітного вільна енергія одиниці об'єму речовини може бути представлена декількома складовими:

$$F = -HM_s\sigma - Nk_B T_c \frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2K} \left(\frac{V-V_0}{V_0} \right)^2 + P \frac{V-V_0}{V_0} - Nk_B T \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \ln(1-\sigma^2) - \sigma \tanh^{-1} \sigma \right). \quad (4.35)$$

Тут перший доданок в правій частині описує польовий внесок до зміни вільної енергії (M_s – намагніченість насичення; H – напруженість зовнішнього магнітного поля; $\sigma \equiv M / M_s$ – відносна намагніченість). Другий доданок описує явища, пов'язані з обмінною взаємодією (де N – число атомів зі спіном 1/2; k_B – стала Больцмана) яка в даному випадку залежить лише від абсолютної величини намагніченості. Третя складова задає зміну вільної енергії внаслідок дисторсії, де K – коефіцієнт стискування. Четвертий доданок враховує дію тиску $P = 2\alpha / R$, який у випадку нанокластерів визначається поверхневим натягом α та розміром кластера R [49].

Остання складова визначає ентропійний внесок, який задає температурну залежність намагніченості [26]. Але математична форма цієї складової не дає можливості отримати повний аналітичний опис магнітного переходу, тому для спрощення такого опису розглянемо вільну енергію (4.35) в рамках наближення Ландау.

Згідно з теорією Ландау [163] магнітний фазовий перехід описувався розкладом зміни вільної енергії за степенями параметра порядку:

$$\Delta F = \frac{A}{2}(T - T_c)\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4, \quad (4.36)$$

де $A, B > 0$ – константи зв'язку; η – параметр порядку, що відрізняє стани системи: у неупорядкованому стані $\eta = 0$, у упорядкованому – $0 < |\eta| \leq 1$. Неважко зрозуміти, що у випадку досліджуваного магнітного фазового переходу роль параметра порядку відіграє відносна намагніченість σ . Тоді парамагнітному стану відповідає ситуація $\sigma = 0$, а магнітупорядкованому – $\sigma \leq 1$ (максимальне значення визначається співвідношенням $\sigma_{\max} \equiv M_S/M_S = 1$).

При цьому, теорія Ландау у багатьох випадках добре узгоджується з експериментом [163] за умови:

$$|T - T_c| \ll T_c, \quad (4.37)$$

що відповідає вузькій області поблизу точки переходу.

Використовуючи основні принципи розкладу (4.36) та умову (4.37), представимо вільну енергію (4.35) у більш зручному для аналізу вигляді.

Спочатку слід пригадати [26, 163], що при отриманні для магнітних переходів феноменологічної схеми Ландау із мікроскопічної моделі Ізінга в рамках наближення середнього поля також була отримана математична конструкція (4.36) з визначенням фізичного змісту коефіцієнтів зв'язку A, B . Але при цьому доданок $\propto T \ln 2$ не враховувався, оскільки він визначає зміну вільної енергії внаслідок зростання безладу та пов'язаний з різними початками відліку енергій упорядкованого та неупорядкованого станів. Тому надалі, щоб не втрачати інформацію, ми будемо розглядати не саму вільну енергію, а її зміну ΔF без врахування доданку $\propto T \ln 2$.

Для подальшого аналізу рівняння (4.35) зручно позбавитися великої кількості констант. Для цього спершу розділимо ліву та праву частину рівняння на енергію $E_0 = Nk_B T_0$ та введемо безрозмірні величини

$$\Delta f \equiv \frac{\Delta F}{E_0}, \quad \theta \equiv \frac{T}{T_0}, \quad \nu \equiv \frac{V}{V_0}, \quad p \equiv \frac{P}{Nk_B T_0},$$

$$\kappa \equiv K \cdot Nk_B T_0, \quad h \equiv \frac{H}{(Nk_B T_0 / M_S)}$$
(4.38)

для зміни внутрішньої енергії одиниці об'єму речовини, температури, об'єму, тиску, коефіцієнту стискання та напруженості зовнішнього магнітного поля.

В результаті зміна внутрішньої енергії при впорядкуванні магнітної системи набуває безрозмірного вигляду:

$$\Delta f = -h\sigma - \left[1 + \beta(\nu - 1)\right] \frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2\kappa}(\nu - 1)^2 + p(\nu - 1) + \frac{1}{2}\theta \left(\ln(1 - \sigma^2) + \sigma \ln \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \right).$$
(4.39)

У рівнянні (4.39) було використано перетворення для зворотних гіперболічних функцій, а саме $\tan h^{-1}\sigma = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \sigma}{1 - \sigma}$.

Аналогічно розкладу Ландау (4.36) проведемо розкладання в ряд за степенями параметра порядку (відносної намагніченості) останніх логарифмічних доданків залежності (4.39), також обмежуючись при цьому доданками четвертої степені.

При дослідженні мікроскопічної моделі [26] було виявлено, що за умови наближення Ландау (4.37) коефіцієнт при 4-й степені параметра порядку буде пропорційним критичній температурі T_c . Тому використаємо вказане наближення при перетворенні формули (4.39), а саме температурний коефіцієнт для доданка $\propto \sigma^4$ замінимо на граничне значення:

$$\theta_c \equiv \frac{T_c}{T_0} = 1 + \beta(\nu - 1).$$
(4.40)

В результаті рівняння, що задає зміну густини вільної енергії для магнітних

переходів у нанокластерних системах в рамках наближення Ландау набуває кінцевого вигляду:

$$\Delta f = -h\sigma + [\theta - 1 - \beta(\nu - 1)]\frac{\sigma^2}{2} + \frac{1}{2\kappa}(\nu - 1)^2 + p(\nu - 1) + \frac{5}{24}[1 + \beta(\nu - 1)]\sigma^4. \quad (4.41)$$

Слід зазначити, що початково взятий нами за основу розклад Ландау (4.36) описував магнітні переходи лише за механізмом фазового переходу 2-го роду [163]. Але у наступному розділі ми доведемо, що навіть такий спрощений підхід з урахуванням обмінних та деформаційних ефектів дозволяє описати фазові переходи першого роду в нанокластерних системах.

4.2.2. Стаціонарне значення намагніченості

Для знаходження рівноважних станів системи знайдемо мінімуми вільної енергії за умови відсутності зовнішнього поля ($h=0$). Для цього необхідно розв'язати систему рівнянь:

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial \nu} = 0, \quad \frac{\partial \Delta f}{\partial \sigma} = 0. \quad (4.42)$$

Розв'язуючи перше рівняння отримаємо відносну зміну об'єму, що характерна для впорядкованого стану:

$$(\nu - 1)_{st} = \frac{\beta\kappa}{2}\sigma^2 - \frac{5\beta\kappa}{24}\sigma^4 - \kappa p. \quad (4.43)$$

У неупорядкованому (парамагнітному) стані відносна зміна об'єму $(\nu - 1)_{c_0} = -\kappa p$ задається тиском та коефіцієнтом стискання речовини, а відповідна температура визначається співвідношенням:

$$\theta_{c_0} = 1 - \beta\kappa p \quad (4.44)$$

та відповідає температурі переходу тільки внаслідок стискання.

Підставляючи відносну зміну об'єму (4.43) до розв'язку другого рівняння (4.42) отримаємо температурну залежність стаціонарного значення відносної намагніченості (дивись рисунок 4.4):

$$\frac{\theta}{\theta_{c0}} = 1 - \frac{5}{6}\sigma^2 + \delta\sigma^2 \left(1 - \frac{15}{12}\sigma^2 \right) \quad (4.45)$$

де введено позначення $\delta = \beta^2 \kappa / (2\theta_{c0})$.

Як видно з рисунка 4.4 характер фазового переходу визначається параметром δ , що задається коефіцієнтом стискання нанокластерної системи.

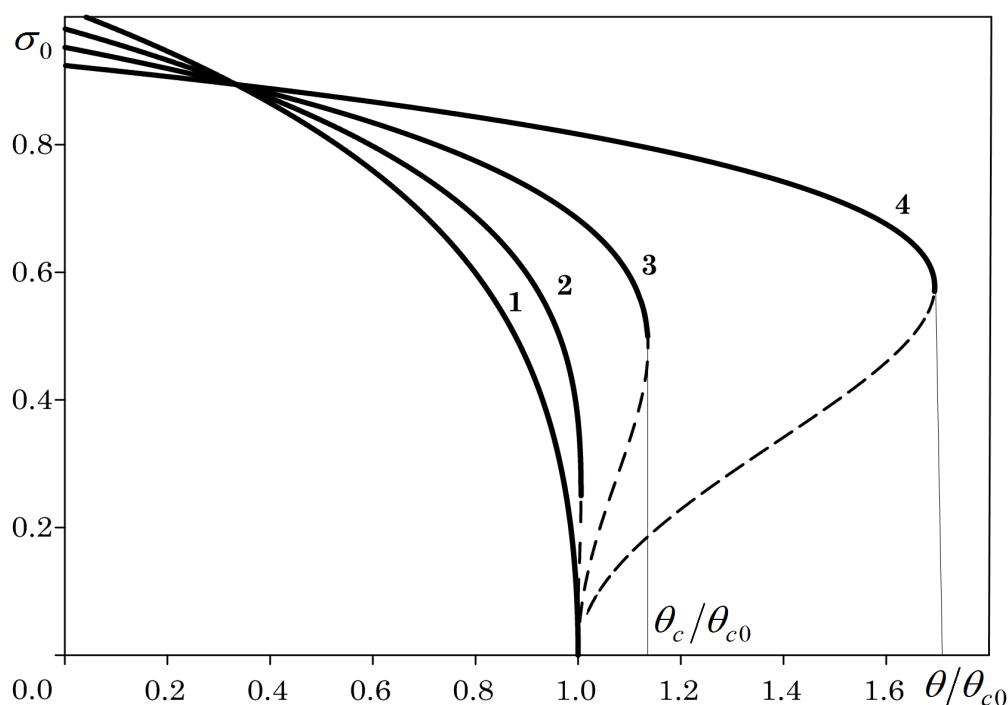


Рисунок 4.4 – Температурна залежність стаціонарного значення відносної намагніченості для різних значень коефіцієнта стискання δ , **1** $\rightarrow \delta = 0.5$, **2** $\rightarrow \delta = 1$, **3** $\rightarrow \delta = 2$, **4** $\rightarrow \delta = 5$

Для значень $\delta > 2/3$ перехід між магнітними станами нанокластерної системи відбувається за механізмом фазового переходу першого роду (криві

2, 3, 4 на рисунку 4.4). При $0 < \delta \leq 2/3$ – магнітному переходу другого роду.

Залежність критичної температури θ_c від параметра δ задається рівнянням:

$$\frac{\theta_c}{\theta_{c0}} = \frac{2}{3} + \frac{\delta}{5} + \frac{5}{36\delta} \quad (4.46)$$

та зображена на рисунку 4.5.

Таким чином ще одним параметром (окрім температури), що визначає характер магнітного переходу є зовнішній надлишковий тиск. Як видно із рисунку 4.5, критична температура фазового переходу зменшується при збільшенні тиску (зменшенні параметра δ) за рахунок зміни поверхневого натягу.

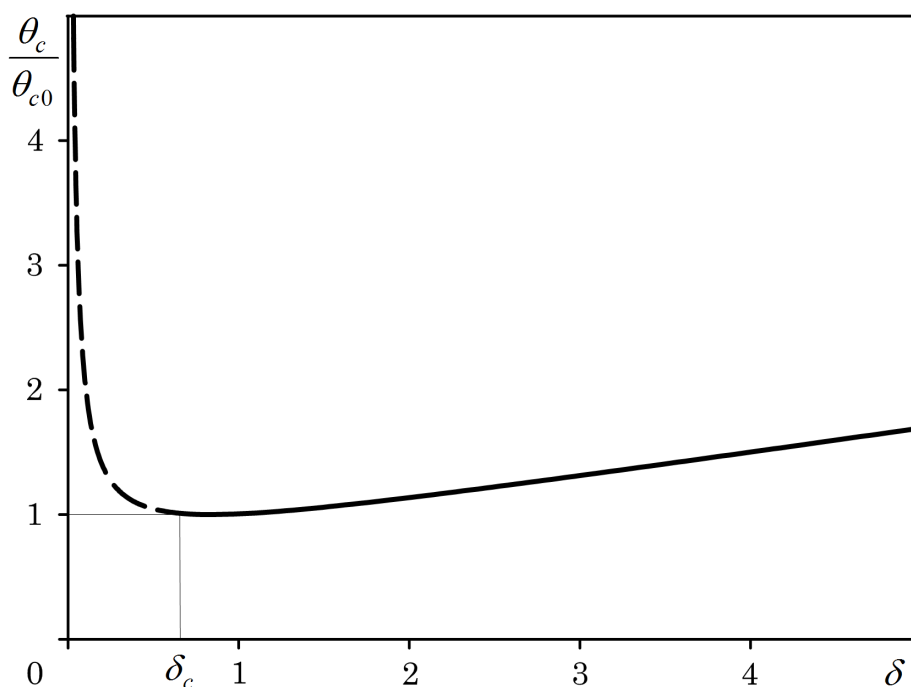


Рисунок 4.5 – Залежність критичної температури θ_c від параметра δ . Суцільна лінія відповідає параметрам, що характеризує перехід першого роду

При цьому зміна тиску на ΔP приводить до зміни температури магнітного переходу на величину:

$$\frac{\Delta T_{c0}}{T_0} = -\beta K \Delta P \quad (4.47)$$

В результаті фазовий перехід першого роду реалізується для тиску, що перевищує критичне значення:

$$P_c = \frac{1}{\beta K} - \frac{3}{4} \beta N k_B T_0. \quad (4.48)$$

При $P < P_c$ перехід буде реалізовуватися за механізмом другого роду, тобто намагніченість буде змінюватися повільно, як на кривій 1 (рис. 4.4).

Висновки до розділу 4

1. У рамках теорії середнього поля на основі моделі Ізінга було описано перехід між різними магнітними станами ансамблю наночастинок. Для опису неадитивних властивостей системи наночастинок був запропонований деформований гамільтоніан Ізінга шляхом заміни псевдоспінової змінної на її q - деформований аналог.

2. Доведено, що врахування властивостей неадитивності дозволяє описати магнітний перехід за режимом фазового переходу першого роду, що на відміну від масивних зразків спостерігається у багатьох експериментах з ансамблями наночастинок.

3. Було представлено феноменологічну модель переходу між парамагнітним та магнітовпорядкованим станами нанокластерної системи за механізмом фазового переходу першого роду. Крім основних термодинамічних складових в залежності вільної енергії було враховано міжкластерну взаємодію та дію зовнішнього тиску. Знайдена температурна залежність стаціонарного значення відносної намагніченості та критичне значення тиску, за якого можливий перехід.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведені дослідження формування та режимів руху ансамблів наночастинок в рамках статистичної теорії, що дозволяє сформулювати такі висновки:

1. На основі канонічної системи, доповненої рівнянням швидкості зміни внутрішньої енергії, була побудована теоретична модель, що дозволяє описати різні режими формування ансамблів наночастинок. Розглянута кінетика руху наночастинок на основі фазових портретів системи за різних значень зовнішніх параметрів, що дозволяють установити умови формування ансамблю наночастинок. Досліджені різні випадки перетворення внутрішньої енергії частинок до кінетичної та повної механічної енергії для гармонічного та ангармонічного типів руху.
2. На основі синергетичної системи рівнянь побудована модель переходів між направленим, обертальним та переривчастим режимами руху наночастинок. Показано, що за умови врахування флуктуацій внутрішньої енергії можна описати перехід до переривчастого режиму руху. Побудовані діаграми можливих режимів поведінки ансамблю наночастинок за різних значень параметра внутрішнього стану.
3. Розвинена статистична модель, що описує поведінку ансамблю наночастинок на основі рівнянь для термодинамічних потенціалів, які не мають властивості адитивності. Одержано ефективний лагранжіан системи, виходячи з якого, визначені рівняння еволюції найбільш імовірних значень параметра порядку, що характеризує стан ансамблю наночастинок. Вперше у ході аналізу польової схеми для опису неадитивної системи наночастинок показано, що деформація статистичного розподілу не змінює рівняння еволюції найбільш імовірних значень концентрації наночастинок та амплітуди її флуктуацій, тоді як ймовірність реалізації різних фазових траєкторій істотно залежить від параметра неадитивності.

4. Розвинута теорія збурень, використання якої дозволяє знайти поправки довільного порядку до зазначених величин. Одержані рівняння генеруючого функціонала для систем, що мають внутрішню симетрію та зв'язки. Вперше під час дослідження умови самоподібності системи, що визначає зв'язок параметра неадитивності q та параметра деформації фазового простору λ , знайдено, що зі зміною параметра деформації від 0 до ∞ параметр q зменшується від 2 до 1.5.

5. У рамках теорії середнього поля на основі деформованого гамільтоніана Ізінга досліджений перехід між різними магнітними станами ансамблю наночастинок. Показано, що врахування властивостей неадитивності дозволяє описати перехід між парамагнітним та феромагнітним станами нанокластерних систем за режимом фазового переходу першого роду, який на відміну від масивних зразків спостерігається у багатьох експериментах з ансамблями наночастинок.

6. Досліджена феноменологічна модель переходу між парамагнітним та магнітовпорядкованим станами нанокластерної системи з урахуванням міжкластерної взаємодії та дії зовнішнього тиску. Обчислені температурна залежність стаціонарного значення відносної намагніченості та критичне значення тиску, за якого можливий перехід.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Directed self-assembly of Janus nanorods in binary polymer mixture: towards precise control of nanorod orientation relative to interface / K. Xu, R. Guo, B. Dong, L.-T. Yan // *Soft Matter*. - 2012. - V 37, № 8. - P. 9581(8).
2. Janus Nanorods in Shearing-to-Relaxing Polymer Blends / W. Li, B. Dong, L.-T. Yan // *Macromolecules*. – 2013. – V. 46. – P. 7465 (12).
3. Kinetics modeling of nanoparticle growth on and evaporation off nanotubes / V. Privman, V. Gorshkov, Y. E. Yaish // *J. Appl. Phys.* - 2017. – V. 121. – P. 014301 (8).
4. Stable Chimeras and Independently Synchronizable Clusters / Y. S. Cho, T. Nishikawa, A.E. Motter, *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119. – P. 084101 (8).
5. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles / M. Lattuada, T. A. Hatton // *Nano Today*. – 2011. – V. 6. – P. 286 (13).
6. Nanoscale forces and their uses in self-assembly / K. J. M. Bishop, E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski // *Small*. – 2009. – V. 5. – P. 1600 (30).
7. Self-assembled metallic nanoparticle template — a new approach of surface nanostructuring at nanometer scale / A. Taleb, V. Ivanova // *Condens. Matter Phys.* – 2017. – V. 20. – P. 33804 (6).
8. Mapping Bright and Dark Modes in Gold Nanoparticle Chains using Electron Energy Loss Spectroscopy / S. J. Barrow, D. Rossouw, A. M. Funston, G. A. Botton, P. Mulvaney // *Nano Lett.* – 2014. – V.14. – P. 3799 (8).
9. Creating arbitrary quantum vibrational states in a carbon nanotube / A. Brandstetter-Kunc, G. Weick, C. A. Downing, D. Weinmann, R. A. Jalabert // *Phys. Rev. B*. – 2016. – V. 94. – P. 205432.
10. Magnetic properties of nanoparticle compacts with controlled broadening of the particle size distribution / M. S. Andersson, R. Mathieu, P. S. Normile, S. S. Lee, G. Singh, P. Nordblad, J. A. D. Toro // *Phys. Rev. B*. – 2017. – V. 95. – P. 184431.

11. Modelling the evaporation of nanoparticle suspensions from heterogeneous surfaces / C. Chalmers, R. Smith, A. J. Archer // *Condens. Matter Phys.* – 2017. – V. 29. – P. 295102.
12. Supramolecular self-assemblies as functional nanomaterials / E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – P. 7098 (42).
13. Divalent metal nanoparticles / G. DeVries // *Science.* - 2007. – V. 315. – P. 358 (3).
14. Electrical transport through self-assembled colloidal nanomaterials and their perspectives / C. Klinke // *EPL* – 2017. – V. 119. – P. 36002 (6).
15. Metal nanoparticle field-effect transistor / Y. Cai, J. Michels, J. Bachmann, C. Klinke // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – P. 034311.
16. Self-assembly of metal–polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers / C. Klinke // *Nature Mater.* – 2007. – V. 6. – P. 609 (5).
17. Chains of Superparamagnetic Nanoparticles / K. Nakata, Y. Hu, O. Uzun, O. Bakr, F. Stellacci // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 4294 (6).
18. Properties and emerging applications of self-assembled structures made from inorganic nanoparticles / N. Zhihong, A. Petukhova, E. Kumacheva // *Nature Nanotechnology.* – 2010. – V. 5. – P. 15 (10).
19. Laser-driven direct quantum control of nuclear excitations / R. Souza, W. J. M. Kort-Kamp, C. Sigaud, and C. Farina // *Physical Review A.* – 2011. – V. 84. – P. 052513.
20. One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise / Z. Y. Tang, N. A. Kotov // *Adv. Mater.* - 2005. – V. 17. – P.951 (12).
21. Engineering shape: the novel geometries of colloidal self-assembly / S. Sacanna, D. J. Pine, G.-R. Yi // *Soft Matter.* – 2013. – V. 9. – P. 8096 (11).
22. Using DNA to program the self-assembly of colloidal nanoparticles and microparticles // W. B. Rogers, W. M. Shih, V. N. Manoharan // *Nature Reviews Materials.* – 2016. – V. 1. – P. 16008.
23. Collective motion // T. Vicsek, A. Zafeiris // *Physics Reports.* – 2012. – V. 517. – P. 71 (70).

24. Collective motion of groups of self-propelled particles following interacting leaders / B. Ferdinandy, K. Ozogány, T. Vicsek, A. Zafeiris // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2017. – V. 479. – P. 467 (11).
25. Магнітні фазові переходи першого роду в нанокластерних системах в рамках наближення Ландау / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 04022 (5сc).
26. Мікроскопічний опис неекстенсивних систем у рамках моделі Ізінга / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // *Український фізичний журнал*. – 2013. – Т. 58, № 5. – С.497 (7).
27. On Canonical representation of the active nanoparticles kinetics / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // *Universal Journal of Materials Science*. – 2014. – Volume 2, No. 2. – P. 42 (6).
28. Statistical field theory of a non-additive system motion / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // *Theoretical and Mathematical Physics*. – 2013. – Vol. 174, No. 3. – P. 386 (29).
29. Исследование коллективного поведения наночастиц с учетом флуктуаций управляющего параметра / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // *Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 12–16 сентября 2011 г.)*. – Севастополь, 2011. – С. 771–772.
30. Теория поля неаддитивных систем / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // *Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 11–15 сентября 2012 г.)*. – Севастополь, 2012. – С. 735–736.
31. The investigation of the external influence on the motion regimes of nanoparticles / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // *Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 17–22 September 2012)*. – Sumy, 2012. – V. 1, № 2. – 02NNBM19 (3pp).
32. Кинетика движения активных броуновских наночастиц / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // *II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие*

технологии в современной науке и технике» (Томск, 27–29 март 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 106–108.

33. Transformation of the Internal Energy of the Active Nanoparticles under Canonical Representation / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 16–21 September 2013). – Sumy, 2013. – V. 2, № 2. – 04NABM29 (4pp).

34. Исследование режимов движения наночастиц в рамках стохастической системы / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Журнал нано - та електронної фізики. – 2012. – Т. 4, № 3. – С.03009(1–6).

35. The description of the active nanoparticles kinetics within the bounds of canonical representation / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 8–14 сентября 2013 г.). – Севастополь, 2013. – С. 883-884.

36. Kinetics of the Active Nanoparticles / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 21–27 September 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 2. –02NNPT04(3pp).

37. Kinematics of nonextensive statistical systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2011» (Суми, 18-22 квітня 2011 р.). – Суми, 2011. – С. 63.

38. Statistical field theory of nonextensive systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, 5–7 april 2011 y.). – Lviv, 2011. – P. 131.

39. Theoretical description of collective motion of active nanoparticles / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // III Young Scientists Conference «Modern Problems of Theoretical Physics» (Kiev, 21–23 december 2011 y.). – Kiev, 2011. – P. 62.

40. Статистичний опис колективного руху наночастинок / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012 (Львів, 19–22 квітня 2012 р.). – Львів, 2012. – С. А28.
41. Кинетическое описание движения наночастиц / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 26–28 ноябрь 2012 г.). – Москва, 2012. – С.335.
42. Microscopic representation of non-extensive systems within the Ising model / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // 4th Conference «Statistical Physics: Modern Trends and Applications» (Lviv, 3–6 July 2012 y.). – Lviv, 2012. – P. 139.
43. Аналіз кінетики руху наночастинок / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2013» (Суми, 22–27 квітня 2013 р.). – Суми, 2013. – С. 64.
44. Исследование стохастической динамики движения наночастиц / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2012» (Суми, 16–21 квітня 2012 р.). – Суми, 2012. – С. 79.
45. Влияние стохастического источника на режимы движения наночастиц / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 29 мая–1 июня 2012 г.). – Москва, 2012. – С. 653-654.
46. Active Brownian motion of Self-propelled Particles / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // International Conference of young scientists and post-graduates IEP–2013 (Uzhhorod, 20–23 May 2013 y.). – Uzhhorod, 2013. – P. 165-166.
- 47 A self-assembly of nanoparticles / О. В. Ющенко, А. Ю. Бадалян // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2014» (Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 90.

48. Magnetic Transitions in Nanocluster Systems Taking into Account the External Field / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Zatoka, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – V. 3, №3 - 03NNSA1629(5pp).
49. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздалев, П.И. Суздалев // Усп. Хим. – 2001. – Т. 70. - С 3 (43).
50. I. Prigogine, S. Rice, Evolution of Size Effect in Chemical Dynamics. Part 2 (Wiley, New York, 1988).
51. Н. Haberland, Clusters of Atoms and Molecules (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
52. А.Д. Помагайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд, Наночастицы металлов в кластерах (Химия, Москва, 2000).
53. О.И. Олѐмской, О.В. Ющенко, Т.И. Жиленко, Металлофиз. и нов. технолог. 32, 1555 (2010).
54. Investigation of nanoporous material under quasi-equilibrium conditions / O.V. Yushchenko, T.I. Zhylenko // Condens. Matter Phys. – 2013. – V. 16. – P. 13605.
55. Size-induced superantiferromagnetism with reentrant spin-glass behavior in metallic nanoparticles of TbCu₂ / C. Echevarria-Bonet, D.P. Rojas, J.I. Espeso, J. Rodríguez Fernández, L. Rodríguez Fernández, P. Gorria, J.A. Blanco, M.L. Fdez-Gubieda, E. Bauer, G. André, L. Fernández Barquín // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 87. – P. 180407.
56. Structural and magnetic characteristics of MnAs nanoclusters embedded in Be-doped GaAs / D.W. Rench, P. Schiffer, N. Samarth // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 094434 (2011).
57. L.H. Schwartz, Application of Mossbauer Spectroscopy of Atoms and Molecules (Academic Press, New York, 1976).
58. Active particles in complex and crowded environments / C. Bechinger, R. D. Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe // Reviews of Modern Physics. – 2016. – V. 88. – P. 045006.

59. Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate / K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose // *J. Am Ceram. Soc.* – 1989. - V. 72. - P. 1555 (4).
60. Size-induced diffuse phase transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO₃ / S. Chettopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar, M. Multani // *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* – 1995. – V. 52. – P. 13177.
61. Superparamagnetism in submicroscopic α -FeOOH particles observed by the Mössbauer effect / A.M. van der Kraan, L.I. van Loef // *Phys. Lett.* – 1966. – V. 20. – P. 614 (3).
62. Mössbauer Effect Study of V₂O₃ / T. Shinjo // *Phys. Soc. Jpn.* – 1966. – V. 21. – P. 917 (5).
63. Mössbauer spectroscopic studies of human haemosiderin and ferritin / S.H. Bell, H.P. Meir, D.P.E. Dicson, J.P. Gibson, G.A. Sharp, T.V. Peters // *Biochem. Biophys. Acta.* – 1984. – V. 787. – P. 227 (10).
64. Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles / Y. Volokitin, J. Sinzig, L.J. de Jough, G. Shemid, M. N. Vargafluk, I. I. Moiseev // *Nature.* – 1996. – V. 384. – P. 621.
65. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model / W. Ekardt // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – P. 1558.
66. Designing phoretic micro- and nano-swimmers / R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari // *New J. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 126.
67. Janus Particles: Synthesis, Self-Assembly, Physical Properties, and Applications / A. Walther, A. H. E. Müller // *Chem. Rev.* - 2013. – V. 113. – P. 5194 (68).
68. Synthesis, properties and applications of Janus Nanoparticles / M. Lattuada, T. A. Hatton // *Nano Today.* – 2011. – V. 6. – P. 286 (22).
69. Colloidal Heterostructured Nanocrystals: Synthesis and Growth Mechanisms / L. Carbone, P. D. Cozzoli // *Nano Today.* – 2010. – V. 5. – P. 449 (44).
70. Study of cumene oxidation over zirconia-, titania- and alumina-based complex oxides obtained by sol-gel methods: activity-structure relationships / Yu. Maksimov,

- L. Suzdalev, M. Tsodikov, V. Kugel, O. Bbukhtenko, E. Slivinskii, J. Navio // *J. Mol. Catal. A. Chem.* – V. 105. – P. 167 (6).
71. Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes / L. Motte, F. Billoudet, M. Pileni // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 16425 (5).
72. Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles / A. Tateb, C. Petit, M. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 2214 (6).
73. Hydrodynamic synchronization at low Reynolds number / R. Golestanian, J. M. Yeomans, N. Uchida // *Soft Matter.* – V. 7. – P. 3074 (9).
74. Hydrodynamics of soft active matter / M. C. Marchetti, J. F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, M. Rao, R. A. Simha // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. - V. 85. – P. 1143.
75. Physics of microswimmers-single particle motion and collective behavior: a review / J. Elgeti, R. G. Winkler, G. Gompper // *Rep. Prog. Phys.* – 2015. – V. 78. – P. 056601.
76. Self-Organization into 2D and 3D Superlattices of Nanosized Particles Differing by Their Size / L. Motte, F. Billoudet, E. Lacare, J. Douin, M. Pileni // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. - P. 138 (7).
77. R. S. Berry, In *Clusters of Atoms and Molecules* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994).
78. С. В. Вонсовский, *МАГНЕТИЗМ* (Наука, Москва, 1971).
79. I. Suzdalev, V. Buravtsev, V. Imshennik, Yu. Maksimov, V. Matveev, S. Novichikhin, A. Trautwein, H. Weinkler // *J. Phys. D. At. Mol. Clusters.* – 1996. – V. 37. – P.55.
80. Statistical Mechanics of Interacting Run-and-Tumble Bacteria / J. Tailleur, M. E. Cates // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 218103.
81. Athermal Phase Separation of Self-Propelled Particles with No Alignment / Y. Fily, M. C. Marchetti // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108. – P. 235702.
82. Reentrant phase behavior in active colloids with attraction / G. S. Redner, A. Baskaran, M. F. Hagan // *Phys. Rev. E.* – 2013. – V. 88. - P. 012305.

83. Structure and Dynamics of a Phase-Separating Active Colloidal Fluid / G. S. Redner, M. F. Hagan, A. Baskaran // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 055701.
84. Dynamical Clustering and Phase Separation in Suspensions of Self-Propelled Colloidal Particles / I. Buttinoni, J. Bialké, F. Kümmel, H. Löwen, C. Bechinger, T. Speck // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 238301.
85. Living crystals of light-activated colloidal surfers / J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, P. M. Chaikin // *Science* – 2013. – V. 339. – P. 936 (5).
86. Active microrheology in active matter systems: Mobility, intermittency, and avalanches / C. Reichhardt, C. J. Olson-Reichhardt // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 91. – P. 032313.
87. Active matter transport and jamming on disordered landscapes / C. Reichhardt, C. J. Olson-Reichhardt // *Phys. Rev. E.* - 2014. - V 90. – P. 012701.
88. Diffusion, Subdiffusion, and Trapping of Active Particles in Heterogeneous Media / O. Chepizhko, F. Peruani // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. - V. 111. – P. 160604.
89. Hydrodynamic capture of microswimmers into sphere-bound orbits / D. Takagi, J. Palacci, A. B. Braunschweig, M. J. Shelley, J. Zhang // *Soft Matter.* – 2014. – V. 10. – P. 1784 (6).
90. Chemotaxis in bacteria / J. Adler // *Science.* – 1966. – V. 153. – P. 708 (8).
91. Spatio-temporal structure of migrating chemotactic band of *Escherichia coli*. I. Traveling band profile / M. Holz, S. Chen // *Biophys. J.* – 1979. – V. 26. – P. 243 (19).
92. Quasi-elastic light scattering from migrating chemotactic bands of *Escherichia coli*. III. Studies of band formation propagation and motility in oxygen and serine substrates / P. Wang, S. Chen // *Biophys. J.* – 1986. – V. 49. – P. 1205 (10).
93. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects / A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2012. – V. 170. – P. 2 (26).
94. Hot Brownian Motion / D. Rings, R. Schacho, M. Selmke, F. Cichos, K. Kroy // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – P. 090604.

95. Brownian motion of a self-propelled particle / B. Hagen, S. Teeffelen, H. L  owen // *J. Phys.: Condens.Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 194119.
96. Active Brownian motion tunable by light / I. Buttinoni, G. Volpe, F. K  ummel, G. Volpe, C. Bechinger // *J. Phys.: Condens.Matter.* – 2012. – V. 24. – P. 284129.
97. Active Brownian Particles with Internal Energy Depot in: *Traffic and Granular Flow '99: Social, Traffic, and Granular Dynamics* Eds. D. Helbing, H.
98. J. Herrmann, M. Schreckenberg, D. E. Wolf, *Traffic and granular flow'99* (Springer, Berlin, 2000).
99. Uphill motion of active brownian particles in piecewise linear potentials / F. Schweitzer, B. Tilch, W. Ebeling // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 14. – P. 157.
100. Self-Organization, Active Brownian Dynamics, and Biological Applications / W. Ebeling, F. Schweitzer // *Nova Acta Leopoldina NF.* – 2003. – V. 88. – P. 169 (22).
101. Active Brownian Particles — From Individual to Collective Stochastic Dynamics / P. Romanczuk, M. Bar, W. Ebeling, B. Linder, L. Schimansky – Geier // *Eur. Phys. J. ST.* – 2012. – V. 202. – P. 1 (161).
102. B. Kerner, V. Krinskii, V. Osipov, *Thermodynamics and Pattern Formation in Biology* (de Gruyter, Berlin, 1988).
103. W. Alt, G. Hoffmann, *Biological motion* (Springer, Berlin, 1990).
104. Formation of stationary demarcation zones between population autowaves propagating towards each other / G. Ivanitskii, A. Medvinskii, M. Tsyganov, V. Shakhbazian, I. Kreteva // *Physica D.* – 1993. – V. 64. - P 267.
105. From the dynamics of population autowaves generated by living cells to neuroinformatics / G. Ivanitskii, A. Medvinskii, M. Tsyganov // *Physics Uspekhi.* – 1994. – V. 37. – P. 961 (28).
106. Statistical Mechanics of Interacting Run-and-Tumble Bacteria / J. Tailleur, M. Cates // *Phys.Rev.Lett.* – 2008. – V. 100. – P. 218103.
107. Collective motion and density fluctuations in bacterial colonies / H.P. Zhang, A. Be'er, E.-L. Florin, H.L. Swinney // *PNAS.* – 2010. – V. 107. – P. 13626 (5).

108. Force-extension curves of bacterial flagella / R. Vogel, H. Stark // *Eur. Phys. J. E.* – 2010. - V 33. – P. 259 (13).
109. Structure formation by active Brownian particles / L. Schimansky-Geier, M. Mieth, H. Rose, H. Malchow // *Phys.Lett. A.* – 1995. – V. 207. – P. 140 (7).
110. Diffusion in different models of active Brownian motion / B. Lindner, E.M. Nicola // *Eur. Phys. J. ST.* – 2008. – V. 157. – P. 43 (10).
111. Brownian dynamics of a microswimmer / V. Lobaskin, D. Lobaskin, I.M. Kulic // *Eur. Phys. J. ST.* – 2008. – V. 157. - P. 149 (8).
112. When are active Brownian particles and run-and-tumble particles equivalent? Consequences for motility-induced phase separation / M.E. Cates, J. Tailleur // *EPL.* – 2013. – V. 101. – P. 20010.
113. Self-Organization in Collective Behaviour of Active Nanoparticles / O.V. Yushchenko, A.Sh. Baranova // *J. Nano-Electron. Phys.* – 2010. – V. 2. – P. 7 (25).
114. Active brownian motion of pairs and swarms of particles / w. Ebeling // *acta physica polonica b.* – 2007. – V. 38. – P. 1657 (15).
115. Swarm dynamics, attractors and bifurcations of active Brownian motion / W. Ebeling, L. Schimansky-Geier // *Eur. Phys. J. ST.* – 2008. – V. 157. – P. 17 (15).
116. Modelling collective opinion formation by means of active Brownian particles / F. Schweitzer, J.A. Holyst // *Eur. Phys. J. B.* – 2000. – V. 15. – P. 723 (10).
117. Brownian dynamics of a self-propelled particle in shear flow / B. Hagen, R. Wittkowski, H. L owen // *Phys.Rev. E.* – 2011. – V. 84. – P. 031105.
118. Swarms with canonical active Brownian motion / A. Gl uck, H. H uffel, S. Ilijic // *Phys. Rev. E.* – 2011. – V. 83. – P. 051105.
119. Berg H.C., *Random Walks in Biology* (University Press, Princeton, 1993).
120. V.I. Arnold, *Mathematical Methods of Classical Mechanics*, (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
121. Canonical active Brownian motion / A. Gluck, H. Huffel, S. Ilijic // *Phys. Rev. E.* – 2009. – V. 79. – P. 021120.
122. Complex motion of Brownian particles with energy depots / F. Schweitzer, W. Ebeling, B. Tilch // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V.80/ – P. 5044-5047.

123. Brownian particles far from equilibrium / U. Erdmann, W. Ebeling, L. Schimansky-Geier, F. Schweitzer // *Eur. Phys. J. B.* – 2000 – V. 15. – P. 105–113 (2000).
124. Directed motion of Brownian particles with internal energy depot / B. Tilcha, F. Schweitzer, W. Ebeling // *Physica A.* – 1999. – V. 273. – P. 294–314.
125. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics. Nonrelativistic theory*, (Elsevier Science Ltd., Oxford, 1991).
126. Self-organization, active brownian dynamics, and biological applications / W. Ebeling, F. Schweitzer // *cond-mat/0211606 v1*.
127. Axiomatic theory of self-organizing system / Olemskoi A.I. // *Physica A.* — 2002. — V. 310. — P. 223(10).
128. Collective motion of active particles / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko // *Russian Physics Journal.* – 2004. – Vol.47, № 4. – P. 453(8).
129. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method / K. Berland, V. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, B. Lundqvist // *Rep. Prog. Phys.* – 2015. – V. 78. – P. 066501.
130. A New Conception of Supraconductivity / F. London // *Nature.* – 1937. – V. 140. – P. 793 (4).
131. Р. Балеску, *Равновесная и неравновесная статистическая механика*, (Мир, Москва, 1978).
132. C. Tsallis, *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics. Approaching a Complex World*, (Springer, New York, 2009).
133. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics / C. Tsallis // *J. Stat. Phys.* – 1988. – V. 52. – P. 479 (9).
134. Generalized statistical mechanics: connection with thermodynamics / E. M. Curado, C. Tsallis // *J. Phys. A.* – 1991. – V. 24. – P. L69.
135. A note on the q-deformation-theoretic aspect of the generalized entropies in nonextensive physics / S. Abe // *Phys. Lett. A.* – 1997. – V. 224. – P. 326 (5).
136. Correlation function studies on the Domany–Kinzel cellular automaton / C. Tsallis, R. S. Mendes, A. R. Plastino // *Physica A.* – 1998. – V. 261. – P. 534 (10).

137. Statistical mechanics in the context of special relativity / G. Kaniadakis // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 66. – P. 056125.
138. Stabilities of generalized entropies / G. Kaniadakis, M. Lissia, A. M. Scarfone // *Phys. A.* – 2004. – V. 37. – P. 10513.
139. Boltzmann entropy and the microcanonical ensemble / J. Naudts // *EPL.* – 2005. – V. 69. – P. 719.
140. Thermodynamic equilibrium and its stability for microcanonical systems described by the Sharma-Taneja-Mittal entropy / A. M. Scarfone, T. Wada // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 72. – P. 026123.
141. Classical q-deformed dynamics / A. Lavagno, A. M. Scarfone, N.P. Swamy // *Eur. Phys. J. B.* – 2006. – V. 50. – P. 351 (4).
142. Basic-deformed thermostatics / A. Lavagno, A.M. Scarfone, N.P. Swamy // *Phys. A.* – 2007. – V. 40. – P. 8635.
143. F. Wilczek, Fractional statistics and anyon superconductivity, (World Sci., Singapore, 1990).
144. The quantum groupe SU (2) and the q –analogue of boson operators / L. C. Biedenharn // *Phys. A.* – 1989. – V. 22. – P. 873 (6).
145. A. J. Macfarlane // *J. Phys. A.* – 1989. – V. 22. – P. 4581.
146. Squeezing and quantum groups / E. Celeghini, M. Rasetti, G. Vitiello // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 66. – P. 2056.
147. Uber die Reihe / E. Heine // *J. reine angew. Math.* – 1846. – V. 32. – P. 285.
148. Transformations of q-series / H. Jackson // *Mess. Math.* – 1910. – V. 39. – P. 145 (9).
149. H. Exton, q-Hypergeometric Functions and Applications, (Ellis Horwood, New York, 1983).
150. C. Kassel, Quantum Groups, Graduate Texts in Mathematics, (Springer, New York, 1995).
151. Thermostatistics of a q-deformed boson gas / A. Lavagno, N.P. Swamy // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 61. – P. 1218.

152. D. Sornette, *Critical Phenomena in Natural Sciences. Chaos, Fractals, Selforganization and Disorder: Concepts and Tools*, (Springer, Berlin, 2006).
153. q -analysis of Fractal Sets / A. Erzan, J.-P. Eckmann // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 3245.
154. Finite q -differences and the discrete renormalization group / A. Erzan // *Phys. Lett. A.* – 1997. – V. 225. – P. 235.
155. Tsallis thermostatics for finite systems: a Hamiltonian approach / A. B. Adiba, A. A. Moreirab, J. S. Andrade Jr., M.P. Almeida // *Phys. A.* – 2003. - V 322. - P 276.
156. S. Abe, Y. Okamoto (eds.), *Nonextensive Statistical Mechanics and its Applications, Papers from the IMS Winter School on Statistical Mechanics: Nonextensive Generalization of Boltzmann–Gibbs Statistical Mechanics and its Applications* (Springer, Berlin, 2001).
157. А. А. Абрикосов, А. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, (ГИФМЛ, Москва, 1962).
158. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Статистическая физика. Ч. 2. Теория конденсиро-ванного состояния*, (Физматлит, Москва, 2002).
159. J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena*, (Clarendon Press, Oxford, 1993).
160. Statistical field theories deformed within different calculi / A. I. Olemskoi, S. S. Borysov, I. A. Shuda // *Eur. Phys. J. B.* – 2010. – V. 77. – P. 219.
161. Statistical theory of self-similarly distributed fields / A. I. Olemskoi, I. A. Shuda // *Phys. Lett. A.* – 2009. – V. 373. – P. 4012 (4).
162. H. Risken, *The Fokker-Planck Equation. Methods of Solution and Applications*, (Springer, Berlin, 1984).
163. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, (Физматлит, Москва, 2002).
164. Обобщенная информационная энтропия и неканоническое распределение в равновесной статистической механике / Ю.Г. Рудой // *ТМФ.* – 2003. – V. 135. – P. 3 (54).

165. М. Абрамовиц, И. Стиган, Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами, (Наука, Москва, 1979).
166. Self-similarity degree of deformed statistical ensembles / A. I. Olemskoi, A. S. Vaylenko, I. A. Shuda // *Phys. A.* – 2009. – V. 388. – P. 1929 (10).
167. Gravo-thermal catastrophe and Tsallis' generalized entropy of self-gravitating systems / A. Taruya, M. Sakagami // *Physica A.* – 2002. – V. 307. – P. 185.
168. Non-extensive statistics, fluctuations and correlations in high-energy nuclear collisions / A. Lavagno, W. Alberico, P. Quarati // *Eur. Phys. J. C.* – 2000. – V. 12. – P. 499 (8).
169. Nonextensive thermostistical investigation of the blackbody radiation / I. Sokmen, F. Buyukkili, D. Demirhan // *Chaos, Solitons and Fractals.* – 2002. – V. 13. – P. 749 (11).
170. q-Thermostatistics and the black-body radiation problem / S. Martinez, F. Pennini, A. Plastino, C. Tessone // *Physica A.* – 2002. – V. 309. – P. 85.
171. Fluxes of cosmic rays: a delicately balanced stationary state / C. Tsallis, J.C. Anjos, E.P. Borges // *Phys. Lett. A.* – 2003. – V. 310. – P. 372 (5).
172. Generalized statistics and high-T_c superconductivity / H. Uys, H.G. Miller, F.C. Khanna // *Phys. Lett. A.* – 2001. – V. 289. – P. 264 (9).
173. Analysis of velocity derivatives in turbulence based on generalized statistics / N. Arimitsu, T. Arimitsu // *Europhys. Lett.* – 2002. – V. 60. – P. 60.
174. R. Brout, New York-Amsterdam: University, 413 (1965).
175. Evolution of the system with multiplicative noise / D. Kharchenko, A. Olemskoi // *Physica A.* – 2001. – V. 293. – P. 178 (12).
176. Формирование и свойства системы нанокластеров оксида железа / И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, В.Н. Буравцев, В.К. Имшенник, А.Г. Казакевич, С.В. Новичихин // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62. – С. 257 (10).
177. И.П. Суздалев, В.Н. Буравцев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник, В.В. Матвеев, С.В. Новичихин // *Хим. физ.* – 2000. – Т. 19. – С. 105.
178. Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation / C.V. Bean, D.S. Rodbell // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 126. – P. 104.

ДОДАТОК А

Формалізм неадитивної статистичної системи

На відміну від звичайного статистичного ансамблю неадитивна система підпорядковується статистиці Цалліса (3), (38), в рамках якої стани розподілені не за Гіббсом, а згідно ескортної імовірності (7):

$$P_q(x) = \frac{p^q(x)}{\int p^q(x) dx}, \quad p(x) = Z_q^{-1} e_q^x, \quad [\text{A.1}]$$

де статистична сума Z_q визначається умовою нормування вихідної імовірності $p(x)$. Яка задається деформованою експонентою Цалліса:

$$e_q^x := [1 + (1 - q)x]_+^{1/(1-q)}, \quad [y]_+ \equiv \max(y, 0), \quad [\text{A.2}]$$

яка на межі $q \rightarrow 1$ зводиться до звичайної експоненти $e_x = e_1^x$. Відповідно логарифм Цалліса, який грає роль функції, оберненої експоненті [A.2], визначається рівністю:

$$\ln_q(x) \equiv \frac{x^{1-q} - 1}{1 - q}. \quad [\text{A.3}]$$

Крім того, сума, різниця, добуток та ділення додатних величин x, y приймають вигляд:

$$\begin{aligned} x \oplus_q y &:= x + y + (1 - q)xy, \\ x \otimes_q y &:= [x^{1-q} + y^{1-q} - 1]_+^{1/(1-q)}. \end{aligned} \quad [\text{A.4}]$$

При цьому функції [A.2], [A.3] задовольняють правилам:

$$\begin{aligned}
\ln_q(x \otimes_q y) &:= \ln_q x + \ln_q y, \\
e_q^x \otimes_q e_q^y &= e_q^{x+y}, \\
\ln_q(xy) &:= \ln_q x \oplus_q \ln_q y, \\
e_q^x e_q^y &= e_q^{x \oplus_q y}.
\end{aligned}
\tag{A.5}$$

а q - факторіал:

$$n!_q := 1 \otimes_q 2 \otimes_q \dots \otimes_q n \tag{A.6}$$

натурального числа $n \gg 1$ позначається формулою Стирлінга (39):

$$\ln(n!_q) \simeq \begin{cases} \left(\frac{n}{2-q} + \frac{1}{2} \right) \ln_q n - \frac{n-1}{2-q}, & 0 < q \neq 2, \\ \left[n - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{n} \right) \right] - \ln n, & q = 2. \end{cases}
\tag{A.7}$$

Фур'є-образ функції $f(x)$ визначається рівністю:

$$F_q[f](k) := \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \otimes_q e^{ikx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx + \ln_q(f(x))} dx, \tag{A.8}$$

у першому з яких використане деформований добуток, а у другому – правила [A.5]. Враховуючи [A.2], [A.4] підінтегральний вираз у першому з рівнянь [A.8] записується наступним чином:

$$\begin{aligned}
e^{ikx} \otimes_q f(x) &= \left\{ [1 + (1-q)ikx] + [f(x)]^{1-q} - 1 \right\}_+^{1/(1-q)} = \\
&= f(x) \left\{ 1 + (1-q)ikx [f(x)]^{1-q} \right\}_+^{1/(1-q)} = f(x) e^{ikx [f(x)]^{1-q}}.
\end{aligned}$$

В результаті приходимо до виразу (42):

$$F_q[f](k) := \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e_q^{ikx[f(x)]^{1-q}} dx, \quad [\text{A.9}]$$

де перехід від деформованого добутку до звичайного досягається за рахунок введення степені вихідної функції $f(x)$ у показник експоненти. При цьому δ -функція представлена рівністю (43):

$$\delta_q(x) = \frac{2\pi}{2-q} \int_{-\infty}^{\infty} e_q^{ikx[f(x)]^{1-q}} dk, \quad q \in [1, 2]. \quad [\text{A.10}]$$

ДОДАТОК Б

Список опублікованих робіт за темою дисертації

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Исследование режимов движения наночастиц в рамках стохастической системы / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2012. – Т. 4, № 3. – С. 03009(1–6).
2. Statistical field theory of a non-additive system motion / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Theoretical and Mathematical Physics*. – 2013. – V. 174, No. 3. – P. 386–405.
3. Мікроскопічний опис неекстенсивних систем у рамках моделі Ізінга / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Український фізичний журнал*. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 497–504.
4. Canonical representation of the active nanoparticles kinetics / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // *Universal Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 2, No. 2. – P. 42–48.
5. Магнітні фазові переходи першого роду в нанокластерних системах в рамках наближення Ландау / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // *Журнал нано- та електронної фізики*. – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 04022(5сс).

2. Наукові праці апробаційного характеру

6. The investigation of the external influence on the motion regimes of nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 17–22 September 2012). – Sumy, 2012. – V. 1, № 2. – 02NNBM19 (3pp).
7. Transformation of the Internal Energy of the Active Nanoparticles under Canonical Representation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 16–21 September 2013). – Sumy, 2013. – V. 2, № 2. – 04NABM29 (4pp).

8. Kinetics of the Active Nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Alushta, Crimea, 21–27 September 2014). – Sumy, 2014. – V. 3, № 2. –02NNPT04(3pp).
9. Magnetic Transitions in Nanocluster Systems Taking into Account the External Field / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Proceedings of the International Conference «Nanomaterials: Applications And Properties» (Zatoka, 10–15 September 2017). – Sumy, 2017. – V. 3, №3 - 03NNSA1629(5pp).
10. Исследование коллективного поведения наночастиц с учетом флуктуаций управляющего параметра / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 12–16 сентября 2011 г.). – Севастополь, 2011. – С. 771–772.
11. Теория поля неаддитивных систем / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 11–15 сентября 2012 г.). – Севастополь, 2012. – С. 735–736.
12. The description of the active nanoparticles kinetics within the bounds of canonical representation / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 23-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 8–14 сентября 2013 г.). – Севастополь, 2013. – С. 883-884.
13. Kinematics of nonextensive statistical systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2011» (Суми, 18-22 квітня 2011 р.). – Суми, 2011. – С. 63.
14. Statistical field theory of nonextensive systems / A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 36-th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, 5–7 april 2011 y.). – Lviv, 2011. – P. 131.
15. Theoretical description of collective motion of active nanoparticles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // III Young Scientists Conference «Modern

Problems of Theoretical Physics» (Kiev, 21–23 december 2011 y.). – Kiev, 2011. – P. 62.

16. Исследование стохастической динамики движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2012» (Суми, 16–21 квітня 2012 р.). – Суми, 2012. – С. 79.

17. Статистичний опис колективного руху наночастинок / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2012 (Львів, 19–22 квітня 2012 р.). – Львів, 2012. – С. А28.

18. Microscopic representation of non-extensive systems within the Ising model / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // 4th Conference «Statistical Physics: Modern Trends and Applications» (Lviv, 3–6 july 2012 y.). – Lviv, 2012. – P. 139.

19. Аналіз кінетики руху наночастинок / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2013» (Суми, 22–27 квітня 2013 р.). – Суми, 2013. – С. 64.

20. Active Brownian motion of Self-propelled Particles / O. V. Yushchenko, **A. Yu. Badalyan** // International Conference of young scientists and post-graduates IEP–2013 (Uzhhorod, 20–23 may 2013 y.). – Uzhhorod, 2013. – P. 165-166.

21. A self-assembly of nanoparticles / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка – 2014» (Суми, 21–26 квітня 2014 р.). – Суми, 2014. – С. 90.

3. Праці, які додатково відображають наукові результати

22. Statistical description of the collective motion of nanoparticles / O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan // *Physical Review E*. – 2012. V. 85. – P. 051127 (6).

23. Кинетика движения активных броуновских наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // II Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие

технологии в современной науке и технике» (Томск, 27–29 март 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 106–108.

24. Влияние стохастического источника на режимы движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 29 мая–1 июня 2012 г.). – Москва, 2012. – С. 653-654.

25. Микроскопическая теория неэкстенсивных систем в рамках модели Изинга / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Международная научная школа «Теоретическая физика», Воронеж: ИПЦ «Научная книга» (Воронеж, 26–27 июня 2012 г.). – Воронеж, 2012. – С. 64-65.

26. Кинетическое описание движения наночастиц / О. В. Ющенко, **А. Ю. Бадалян** // Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (Москва, 26–28 ноябрь 2012 г.). – Москва, 2012. – С.335.