

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 658.26:621.1

О ПРИМЕНЕНИИ КРИТЕРИЯ МАННА–УИТНИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОДИСПЕРСНЫХ СРЕД

© 2024 г. Н. И. Сидняев^{a,*}, Л. С. Скляринский^a

^aМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
2-я Бауманская, д. 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: sidnyaev@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Статья посвящена изложению статистической механики применительно к наноматериалам, основанному на многомерных статистических исследованиях. Излагаются основы статистической наномеханики и их применение к теории самоорганизации нанодисперсных сред.

Ключевые слова: гипотеза, принятие решения, наноматериалы, распределение, статистика, вычислительный эксперимент

DOI: 10.31857/S0044185624020088, **EDN:** NQWPRY

ВВЕДЕНИЕ

Анализ текущего состояния позволяет выделить в нанотехнологии ряд важнейших направлений. Одно из них — это наноматериаловедение, т.е. создание высокопрочных материалов с требуемыми свойствами [1]. Современные возможности вычислительного эксперимента по наблюдению и изучению явлений в нанометровой шкале пространственных размеров и заманчивые перспективы создания уникальных материалов и наноустройств порождают новые теоретические проблемы [2–4]. Так, например, как организовать самосборку наноустройств и уникальных “бездефектных” материалов. Необходимость конструктивного решения этих проблем приводит к интенсивным исследованиям, формирующим новые разделы в вычислительной и статистической физике и вычислительной математике [5–7]. Затрагивает такие разделы, как наномеханика, теория самоорганизации наноконструкций [8–10]. В области гетерогенного катализа перспективными представляются моделирование в нанометровой шкале размеров реакций с учетом массопереноса атомов твердого тела и окисления-восстановления катализатора, процессов химического превращения на модифицированных каталитических поверхностях [10]. Под модификацией поверхности понимается создание на ней наноструктур. Опыт пока-

зывает, что наиболее интересные неравновесные состояния систем и наиболее интересные эволюционные переходы между этими состояниями, например, многовариантное поведение, существуют на подмножествах значений управляющих параметров достаточно малой меры. Не имея априорной информации о расположении этих подмножеств на множестве допустимых значений управляющих параметров, трудно обнаружить нетривиальные явления в расчетах эволюции системы при случайно выбранных параметрах [11]. Представляет интерес разработка алгоритмов предварительного математического анализа наноматериалов с целью определения их потенциальных возможностей (качественно различные состояния и возможные эволюционные переходы между этими состояниями) [12–16]. Для конструктивной постановки таких задач следует определить понятие качественного различия и эволюционного перехода при построении соответствующих гипотез. В самом общем случае можно считать, что качественные различия состояний материалов либо связаны с понятием симметрии, либо определяются системами неравенств. Симметрия системы — это ее свойство совпадать по признакам после изменений, а симметрия состояния — это его свойство совпадать по признакам после изменений. В случае моделей, основанных на дифференциальных

уравнениях в частных производных, идея симметрии приводит к качественно различным инвариантным решениям (стационарные решения, пространственно-однородные автоколебания и т.п.), которые описывают качественно различные установившиеся состояния. В случае решеточных моделей инвариантные решения определяют пространственный порядок в так называемых сверхструктурах. Вот почему в проблемах, связанных с формированием структуры наноматериалов и наносистем, следует привлекать методы теории групп (групповая классификация и групповой анализ моделей). Эволюционный переход – изменение симметрии состояния наноматериалов (знака неравенства) при непрерывном изменении во времени ее управляющего параметра [14, 15]. К таким переходам относятся, в частности, фазовые переходы типа порядок–беспорядок и фазовые переходы типа расслоения на фазы в микрометровых материалах. В нанометровой шкале размеров классическое понятие фазы не работает. Тем не менее, существуют изменения симметрии кластеров, их фрактальной размерности и состояний наноустройств. Сочетание методов группового анализа и методов теории ветвления решений нелинейных уравнений позволяет создать базу данных о качественно различных состояниях, присущих системе, и эволюционных переходах между этими состояниями.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ НАНОМЕХАНИКА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

Следует подробнее остановиться на статистической наномеханике, с помощью которой можно изучить системы, состоящие из большого числа (микроскопических) частиц, заключенных внутри большой (сравнительно с характерными размерами частиц) области V пространства R^3 . Статистическую наномеханику в зависимости от способа описания системы можно разделить на классическую и квантовую. Следует подробно остановиться на описании классической системы нанодисперсной среды, заключенной в области V , которая включает указание пространства X возможных состояний каждой отдельной наночастицы (одночастичное пространство), а также совокупности $\Omega_V \cup_{N \geq 0} X^N$ допустимых конфигураций наночастиц $\omega = \{x_1, \dots, x_N\}$; $x \in X^N$; $i = 1, \dots, N$; $N = 1, 2, \dots$, конечного числа наночастиц внутри V , задание энергии $H = H_V(\omega)$ для каждой наноконфигурации

$\omega \in \Omega_V$ и закона эволюции системы наночастиц во времени (динамика), т.е. полугруппы (чаще всего группы) преобразований U_t^V , $t \geq 0$, пространства Ω_V в себя, сохраняющих энергию H_V : $H_V(U_t^V \omega) = H_V(\omega)$ для любой $\omega \in \Omega_V$ и любого t . Во многих случаях пространство Ω_V бывает естественно наделено симплектической структурой, и преобразования U_t^V строятся с помощью решений так, например, гамильтоновых уравнений движения, порождаемых функцией Гамильтона $H = H_V$ [7]. Кроме того, обычно в пространстве X существует некоторая естественная мера dx такая, что мера $d^N x = \bigoplus_N d^N x$ в Ω_V ($d^N x = dx \times \dots \times dx$ – мера в X^N) инвариантна относительно эволюции U_t^V .

Рассмотрим конфигурацию с фиксированной точкой $A(x, y, z)$ элементарный объем конфигурации $dV = dx dy dz$. Этот объем мал по сравнению с размерами пространства, вдоль которого происходит заметное изменение свойств нанодисперсной среды. В то же время этот объем содержит достаточно большое количество частиц, необходимое для статистического анализа. Это означает, что внутри этого элементарного объема параметры среды в среднем одинаковые по объему. Пусть в нем в момент t содержится N частиц, тогда $N = n dx dy dz$, где $n = \text{const}$ – концентрация частиц вблизи точки A , причем $n \in \omega$. В общем случае $n = n(x, y, z)$. Скорости частиц в dV различны и образуют непрерывный спектр случайных величин. В dV всегда можно найти несколько частиц с практически одинаковыми скоростями, например:

$$\begin{aligned} &\text{от } \xi_x \text{ до } \xi_x + d\xi_x, \\ &\text{от } \xi_y \text{ до } \xi_y + d\xi_y, \text{ от } \xi_z \text{ до } \xi_z + d\xi_z, \end{aligned} \quad (1)$$

где ξ_x, ξ_y, ξ_z – составляющие скорости этих частиц. Пусть число таких частиц dN . Воспользуемся положениями теории вероятности, рассматривая число частиц N , как общее число испытаний, а dN – благоприятное событие. Тогда

$$dP = \frac{dN}{N} = \frac{dN}{ndV}. \quad (2)$$

Это выражение определяет вероятность того, что выбранная наугад частица из этого объема будет иметь скорость, составляющие которой удовлетворяют условию (1). Величина $dP = dP(\xi_x, \xi_y, \xi_z)$ зависит от скорости, около которой выбран интервал $d\xi$. Например, рассматривая равновесное состояние нанодисперсной среды при нормальных условиях, вряд ли можно найти большое число частиц с очень малыми или очень большими скоростями по сравнению

со средней скоростью частиц. С другой стороны, dP , прямо пропорционально интервалам $d\xi_x$, $d\xi_y$, $d\xi_z$. Тогда:

$$dP = F d\xi_x d\xi_y d\xi_z = F d\bar{\xi}, \quad (3)$$

где F — функция, зависящая от выбранных значений ξ_x , ξ_y , ξ_z ; $d\bar{\xi} = d\xi_x d\xi_y d\xi_z$. Сопоставляя (2) и (3), получим, что ожидаемое число частиц, выделенных в объеме V , равно

$$dN = n F d\xi_x d\xi_y d\xi_z dx dy dz.$$

Здесь $F = F(\xi_x, \xi_y, \xi_z, x, y, z, t)$ — функция распределения скоростей частиц, представляющая собой плотность вероятности обнаружения в момент t в элементе пространства нанодисперсной среды dV (построенного около точки x, y, z) частиц со скоростями от $\bar{\xi}$ до $\bar{\xi} + d\bar{\xi}$. Отметим важное свойство:

$$\sum dP = \frac{dN_1}{N} + \frac{dN_2}{N} + \dots = \frac{\sum dN}{N} = 1.$$

Учитывая, что

$$\sum dN = \sum n F d\bar{\xi} dV = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n F d\xi_x d\xi_y d\xi_z dx dy dz,$$

получим:

$$\begin{aligned} \frac{\sum dN}{N} &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n F d\xi_x d\xi_y d\xi_z dV}{n dV} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F d\bar{\xi} = 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Условие (4) есть условие нормировки. Вместо функции F часто используется функция $f = nF$. Тогда:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} n F d\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f d\bar{\xi}. \quad (5)$$

Однако для макроскопических нанодисперсных систем, состоящих из большого числа частиц, столь детальное описание их состояний и динамики этих состояний (т.е. описание траекторий каждой отдельной наночастицы) оказывается малообозримым, да и бесполезным с точки зрения изучения макроскопических свойств всей системы [2–4]. Эти свойства определяются лишь некоторыми средними характеристиками конфигурации ω , а также ее эволюцией $\omega(t)$, $t > 0$, во времени: например, долей $\rho_1(S; t)$, $S \subset X$ частиц в конфигурации $\omega(t)$, состояния которых принадлежат заданному мно-

жеству V одночастичного пространства X , или долей $\rho_2(S_1, S_2; t_1 t_2)$ частиц, состояния которых в момент времени t_1 принадлежат множеству $S_1 \subset X$, а в момент t_2 — множеству $S_2 \subset X$ и т.д.

Эти соображения привели к следующему утверждению: состояние макроскопической нанодисперсной системы следует задавать каким-либо вероятностным распределением P на фазовом пространстве Ω_V , причем эволюция p_t , $t > 0$, этого распределения во времени порождается исходной эволюцией самой системы:

$$p_t(A) = P\{(U_t^V)^{-1} A\}, A \subset \Omega_V, \quad (6)$$

где $(U_t^V)^{-1} A$ — полный прообраз множеств $A \subset \Omega_V$ при отображении U_t^V . Это утверждение дополняется следующим постулатом: для всякого “хорошего” распределения вероятностей P на фазовом пространстве Ω_V и подходящей физической величины f (т.е. действительной функции на Ω_V) принимаемые ею значения с вероятностью, близкой к единице (вычисленной с помощью распределения P), близки к ее среднему значению $\langle f \rangle_P$. Одна из проблем, относящаяся к обоснованию статистической наномеханики нанодисперсных сред, состоит в том, чтобы придать этому утверждению точную форму [11]. Один из возможных результатов такого рода: пусть распределение P на Ω_V обладает свойством быстрого убывания зависимости (т.е. порождаемые им распределения вероятностей конфигураций для двух далеко отстоящих друг от друга подсистем почти независимы), а физическая величина сумматорна, т.е.:

$$f(\omega) = \sum \phi(\omega|_S) S \subset \{1, \dots, N\}, |S| = n, \quad (7)$$

где $n \leq \infty$ произвольно, $\phi(x_1, \dots, x_n)$ — некоторая симметрическая “хорошо локализованная” функция на пространстве X^n (т.е. ϕ быстро стремится к нулю при взаимном удалении наночастиц $x_1, \dots, x_n$ друг от друга), а $\omega|_S = \{x_i, i \in S\}$, если конфигурация $\omega = \{x_i, i = 1, \dots, N\}$. В этом случае $\langle f \rangle_P \sim |V|$, а флуктуации $\Delta f = f - \langle f \rangle_P \sim |V|^{1/2}$ (с вероятностью, близкой к единице при больших $|V|$), причем распределение величины $\Delta f / |V|^{1/2}$ близко к нормальному (по-прежнему при $|V| \rightarrow \infty$, [2]). Распределение вероятностей P на фазовом пространстве будет равновесным, если оно инвариантно относительно динамики U_t^V . Пусть, кроме энергии $H_V = H_V^0$, существует еще несколько так называемых интегралов движения $H_V^1, \dots, H_V^k$, т.е. функций на Ω_V , инвариантных относительно динамики U_t^V (например, число частиц в

системе, суммарный импульс частиц и т.д.). Всякое распределение на Ω_V вида:

$$dP = f(H_V^0, H_V^1, \dots, H_V^k) d^V x,$$

где $d^V x$ — инвариантная мера на Ω_V , а $f > 0$ — некоторая функция (возможно и обобщенная), является равновесным распределением. Равновесное распределение, задаваемое плотностью вида:

$$f(\xi^0, \dots, \xi^k) = Q^{-1} \prod_{i=0, \dots, k} \delta(\xi^i - \bar{\xi}^i), \quad \bar{\xi}^i \in \mathbb{R}, \quad (8)$$

(Q^{-1} — нормировочный множитель), будет микроканоническим распределением (или микроканоническим ансамблем), сосредоточенным на поверхности:

$$S_{\bar{\xi}^0, \dots, \bar{\xi}^k} = \{\omega \in \Omega_V : H^i(\omega) = \bar{\xi}^i, i = 0, \dots, k\} \quad (9)$$

постоянства первых интегралов.

Для наномеханики можно постулировать, что микроканоническое распределение (8) является равновесным распределением (т.е. вычисляемые с его помощью средние значения физических величин наночастиц с большой точностью совпадают с экспериментально измеряемыми значениями) [14]. Долгое время полагали, что для обоснования этого постулата нужно доказать известную эргодическую гипотезу: в случае, когда $H_V^0, H_V^1, \dots, H_V^k$ — полный набор (гладких) интегралов движения, единственным (гладким) равновесным распределением на любой поверхности $S_{\bar{\xi}^0, \dots, \bar{\xi}^k}$ является микроканоническое распределение. Попытки доказательства этой гипотезы породили современную эргодическую теорию [7]. Необходимо отметить, что эргодичность конечных нанодисперсных систем является излишне жестким предположением: для обоснования постулата о микроканоническом распределении достаточно установить эргодичность системы в термодинамическом пределе $V \rightarrow \mathbb{R}^3$. Кроме микроканонического распределения можно рассматривать гиббсовское равновесное распределение (большой канонический ансамбль), определяемое плотностью:

$$f = Z^{-1} \exp\{-\beta(H_V^0 + \mu_1 H_V^1 + \dots + \mu_k H_V^k)\}, \quad (10)$$

где Z^{-1} — нормирующий множитель, $\beta > 0$, $\mu_1, \dots, \mu_k$ — произвольные действительные параметры (параметр $\beta = 1/KT$, где T — абсолютная температура, K — абсолютная константа). Можно использовать и промежуточные рас-

пределения (малые канонические ансамбли) с плотностью вида:

$$f = \tilde{Z}^{-1} \exp\{-\beta(H_V^0 + \mu_{i_1} H_V^{i_1} + \dots + \mu_{i_s} H_V^{i_s})\} \times \prod_{p=1}^{k-s} \delta(H_{i_p} - \bar{\xi}_{i_p}), \quad (11)$$

где $i_1, \dots, i_s$ и $j_1, \dots, j_p$ — два дополняющих друг друга подмножества индексов $(1, 2, \dots, k)$. Гиббсовское распределение (10), а также распределение (11) во многом удобнее микроканонического распределения (8), а их использование можно оправдать следующей гипотезой — так называемым принципом эквивалентности ансамблей: для “подходящей” наночастицы на Ω_V (например, для сумматорной величины вида (7)) при значениях параметров $\beta, \mu_1, \dots, \mu_k$, при которых существует только одна равновесная фаза, среднее $\langle f \rangle_{\beta, \mu_1, \dots, \mu_k}$, вычисленное по гиббсовскому распределению (10) при больших V , близко к среднему $\langle f \rangle_{\bar{\xi}^0, \dots, \bar{\xi}^k}$, вычисленному по микроканоническому ансамблю на поверхности $S_{\bar{\xi}^0, \dots, \bar{\xi}^k}$, где $\langle \bar{\xi}^i \rangle = \langle H_V^i \rangle_{\beta, \mu_1, \dots, \mu_k}$. Доказательство этой эквивалентности также составляет одну из общих математических проблем статистической механики и термодинамики нанодисперсных сред [5, 7]. Принятый в статистической наномеханике способ описания наносистем оправдан при достаточно большом объеме области V , иначе говоря, наномеханика изучает асимптотические свойства наносистем в предельном переходе $V \rightarrow \mathbb{R}^3$ (т.е. рассматривается некоторая последовательность систем из одних и тех же наночастиц, заключенных соответственно в объемах $V_1 \subset V_2 \subset \dots$, причем $U_n V_n = \mathbb{R}^3$). Этот предельный переход есть термодинамический предельный переход. Одна из первых задач, связанных с термодинамическим пределом состоит в том, чтобы, исходя из равновесных ансамблей, определить так называемые термодинамические потенциалы и соотношения термодинамики. Оказывается, все термодинамические потенциалы могут быть найдены из асимптотики при $V \rightarrow \mathbb{R}^3$ нормировочных множителей Q^{-1} , Z^{-1} , $\tilde{Z}^{-1}$ и т.д. в ансамблях (8), (10), (11), так, например, термодинамический потенциал Гиббса равен:

$$p(\beta, \mu_1, \dots, \mu_k) = \lim_{V \rightarrow \mathbb{R}^3} \frac{\ln Z}{|V|}, \quad (12)$$

где Z^{-1} — нормирующий множитель в гиббсовском ансамбле (10). Аналогично можно ввести и другие термодинамические функции, устанавливаются связывающие их соотношения.

Большинство возникающих здесь математических задач (существование предела, свойства термодинамических потенциалов и т.д.) исследовано довольно полно, хотя и имеется ряд нерешенных вопросов [2–6].

В наномеханике можно утвердить следующее предположение: вместо изучения асимптотических свойств конечных систем в термодинамическом предельном переходе следует рассматривать определенным образом построенные идеализированные бесконечные системы, характеристики которых совпадают с исследуемой асимптотикой (неявно такая точка зрения встречалась и в более ранних работах) [8]. Рассмотрение бесконечных систем придает наглядный смысл несколько формальной процедуре термодинамического предельного перехода и позволяет вообще обойтись без нее. Фазовое пространство Ω_∞ бесконечной системы состоит из бесконечных конфигураций наночастиц $\omega = \{x_1, x_2, \dots\}$, $x_i \in X^V$, $i = 1, 2, \dots$, располагающихся во всем пространстве $\mathbb{R}^3$, а их динамика $U_t^\infty : \Omega_\infty \rightarrow \Omega_\infty$, $t \in \mathbb{R}$, строится как предел динамик U_t^V конечных систем при $V \rightarrow \mathbb{R}^3$. Макроскопические состояния бесконечной системы задаются по-прежнему вероятностными распределениями на пространстве Ω_∞ , которые эволюционируют в соответствии с динамикой U_t^∞ в Ω_∞ (6). На пространстве Ω_∞ можно ввести предельные гиббсовские распределения $p_{\beta, \mu_1, \dots, \mu_k}^\infty$, которые строятся определенным образом с помощью гиббсовских распределений (10) $p_{\beta, \mu_1, \dots, \mu_k}^V$ в конечных системах [4, 7]. Хотя введение бесконечных систем является общепринятым приемом, оно приводит к сложным и во многом нерешенным еще математическим задачам. Сложным, например, оказывается построение динамики U_t^∞ , построение предельных гиббсовских распределений, исследование их свойств и т.д. Одна из главных проблем механики наноматериалов состоит в изучении так называемых фазовых переходов, т.е. резкого изменения состояния макроскопической системы, находящейся в состоянии равновесия, при небольшом изменении описывающих это равновесие параметров — температуры, плотности наночастиц, давления и т.д. При современном математическом подходе в терминах предельных гиббсовских распределений задачу о фазовых переходах можно описать следующим образом: при некоторых значениях параметров $\beta, \mu_1, \dots, \mu_k$ можно построить, вообще говоря, несколько гиббсовских распределений на Ω_∞ , инвариантных относительно действия группы T^3 сдвигов в

пространстве $\mathbb{R}^3$ (или некоторой ее подгруппы $G \subset T^3$ такой, что факторгруппа T^3/G компактна) и эргодичных относительно этой группы (так называемые чистые фазы). Точка $(\beta, \mu_1, \dots, \mu_k)$ пространства параметров будет регулярной, если существует достаточно малая ее окрестность, внутри которой структура множества чистых фаз, а также основные их качественные свойства (например, характер убывания корреляций) остаются неизменными. При этом предполагается, что все числовые характеристики этих распределений (корреляционные функции, инварианты и т.д.) в окрестности регулярных точек зависят от параметров $\beta, \mu_1, \dots, \mu_k$ аналитически. Все остальные (не регулярные) точки в пространстве параметров $\beta, \mu_1, \dots, \mu_k$ и являются точками фазового перехода. Таким образом, в точках фазового перехода происходит резкое изменение либо в структуре гиббсовских распределений (скажем, исчезает или возникает новая фаза), либо в их свойствах (например, убывание корреляций из экспоненциального становится степенным). При этом считается, что какие-нибудь из характеристик распределения, как функции параметров $\beta, \mu_1, \dots, \mu_k$, имеют в точке фазового перехода особенность. Описать для каждой конкретной наносистемы структуру фаз, их свойства, определить точки фазового перехода, характер особенностей в этих точках и т.д. — этот круг вопросов и составляет проблему фазовых переходов. Хотя существует большой класс модельных систем, для которых (при малых значениях температуры) разработаны некоторые общие методы решения этой задачи [3], теория фазовых переходов еще далека от окончательного завершения. Особенно сложным является изучение так называемых критических точек, в которых происходит слияние разных фаз [4], поскольку в этих точках гиббсовское распределение имеет очень медленное убывание корреляций.

Большой круг проблем статистической механики наноматериалов связан с изучением эволюций распределений на фазовом пространстве, в частности с проблемой релаксации, т.е. приближения к равновесию. Считается, что по прошествии большого времени всякое распределение на фазовом пространстве приближается к равновесному (гиббсовскому) распределению. Несмотря на то, что выработано много общих представлений о механизме этого процесса, а также исследован ряд упрощенных его моделей, законченной теории пока не существует [14–16].

Основные представления о процессе релаксации можно свести к тому, что этот процесс проходит три стадии. На первой из них (за время столкновения нескольких частиц) распределение ρ_t приходит к такому режиму эволюции, который целиком определяется изменением первой корреляционной функции (т.е. распределением в одномерном пространстве X). Затем, во второй – кинетической стадии, протекающей за промежуток времени порядка продолжительности “свободного пробега” наночастицы, изменение первой корреляционной функции переходит в такой режим эволюции, при котором все зависит лишь от средних значений плотности частиц, их скорости, плотности, энергии и т.д. Наконец, наступает последняя (гидродинамическая) стадия, во время которой (сравнимое с макроскопическим временем) эти средние значения плотности, скорости и т.д. приближаются к равновесным значениям [8–10]. Обоснование этой картины в целом или в отдельных ее частях представляет сложную математическую проблему для наноматериалов. Основным средством исследования являются различные наносистемы так называемых кинетических уравнений. Сами эти уравнения и их соотношение с истинной картиной эволюции также являются предметом пристального математического изучения.

Необходимо отметить, что описание системы частиц, находящихся внутри области V , включает указание гильбертова пространства $\hbar_V$ -пространства состояний системы и самосопряженного оператора H_V , действующего в $\hbar_V$ оператора энергии системы [3]. При этом динамику систем можно задать группой $U_t^V = \exp\{iH_V t\}$, $t \in \mathbb{R}$, унитарных операторов, действующих в $\hbar_V$, причем динамика $\{U_t^V, t \in \mathbb{R}\}$, порождает группу автоморфизмов в W_t^V алгебры $\Psi(\hbar_V)$ ограниченных операторов, действующих в $\hbar_V$ (наблюдаемых):

$$W_t^V A = U_t^V A (U_t^V)^{-1}.$$

В таком варианте переход к статистическому описанию состоит в задании некоторого “среднего” $\langle A \rangle$ на алгебре $\Psi(\hbar_V)$, т.е. линейного положительного функционала $\rho(A) = \langle A \rangle$ на этой алгебре, называют обычно состоянием. Всякое состояние на $\Psi(\hbar_V)$ может быть записано в виде:

$$\rho(A) = \text{Sp} A \tilde{\rho},$$

где ρ – положительный оператор из $\Psi(\hbar_V)$, причем $\text{Sp} \tilde{\rho} = 1$. Оператор $\tilde{\rho}$ есть матрица плотности состояний ρ . Эволюцию состояния ρ во времени можно задать эволюцией W_t^V самой

алгебры: $\rho + (A) = \rho((W_t^V)^{-1} A)$. Состояния, инвариантные относительно этой эволюции, будут равновесными. Для системы, в которой кроме энергии $H_V = H_V^0$ имеется еще несколько попарно коммутирующих интегралов движения $H_V^1, \dots, H_V^k$, равновесное состояние с матрицей плотности

$$\tilde{\rho} = Z^{-1} \exp\{-\beta(H_V^0 + \mu_1 H_V^1 + \dots + \mu_k H_V^k)\}$$

есть гиббсовское состоянием ($\beta > 0, \mu_1, \dots, \mu_k$ – параметры, Z^{-1} – нормирующий множитель). Аналогично классическому случаю при переходе к термодинамическому пределу $V \rightarrow \mathbb{R}^3$ можно ввести бесконечную систему [4–7]. Для описания этой системы можно использовать C^* -алгебра $\Psi_\infty = \overline{U\Psi(\hbar_V)}$ (черта означает замыкание в равномерной топологии) – так называемую алгебру квазилокальных наблюдаемых, а эволюция W_t^∞ в Ψ_∞ задается как предел эволюции W_t^V в конечных алгебрах $\Psi(\hbar_V)$. На алгебре Ψ_∞ можно ввести предельные гиббсовские состояния подобно тому, как это делается для классических систем [3]. При этом задача о фазовых переходах в наносистемах в терминах предельных гиббсовских состояний формулируется аналогично классическому случаю. Необходимо отметить, что в наномеханике также существует весь круг кинетических проблем, хотя, конечно, механизмы процесса релаксации сложнее классических и изучены еще меньше.

Существует специфическая для статистического случая задача о так называемом основном состоянии системы (соответствующему нулевой температуре) и о возбуждениях этого основного состояния, имеющих конечную энергию. С этой проблемой связано изучение ряда интересных явлений (сверхтекучесть, сверхпроводимость), происходящих при очень низких температурах [6–8]. Проблема построения и изучения наноматериалов может быть исследована с помощью развитых в наномеханике методов теории гиббсовских полей [6]. Так, например, коллективное движение частиц кластера требует детального теоретического описания и математического моделирования (см. рис. 1). Результаты такого анализа представляют значительный интерес при вычислении предэкспонент и эффективных энергий активации миграции для динамического метода Монте-Карло и для кинетических уравнений неидеального слоя.

Более сложными примерами являются модельные реакции гетерогенного катализа на

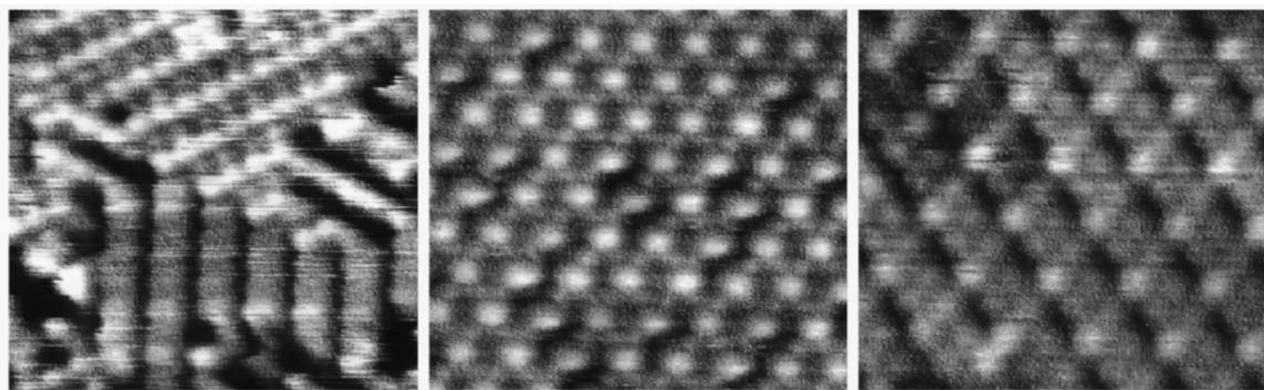
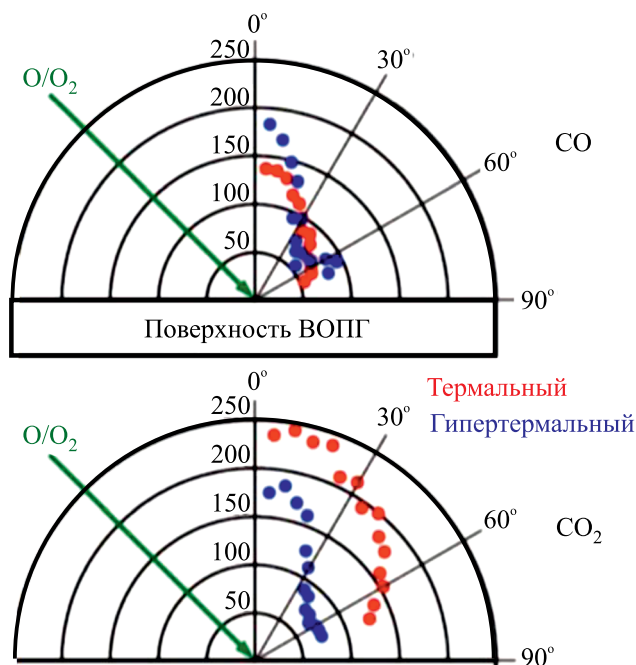


Рис. 1. Примеры самоорганизации наноструктур.

Рис. 2. Относительный поток рассеянного CO и CO₂ (красные при нагреве, синие холодные).

определенных гранях монокристаллов благородных металлов при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Это реакции окисления монооксида углерода CO кислородом O₂, а также редукция монооксида азота NO водородом H₂, аммиаком NH₃ и монооксидом углерода (см. рис. 2). Обнаружены фазовые переходы типа порядок–беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров,

тесно связаны с явлениями пространственно-временной самоорганизации, наблюдающимися с помощью эмиссионной фотоэлектронной микроскопии в микрометровом диапазоне. На рис. 2 в качестве примера представлены результаты исследования пространственно-временной самоорганизации в реакции окисления монооксида углерода на грани монокристалла методом эмиссионной фотоэлектронной микроскопии.

Аналогичные вопросы возникают и в гетеросистемах, когда на поверхности одного металла выращивают пленку другого металла. Так, в случае выращивания пленки серебра на платине можно наблюдать острова фрактальной структуры,

дендритной структуры, острова в виде трех лучевой звезды. В случае роста пленки кобальта на однородной грани монокристалла образуются поверхностные сплавы с различной стехиометрией и соответственно пространственной структурой, и нетривиальной поверхностной структурой. Более сложными примерами являются модельные реакции гетерогенного катализа на определенных гранях монокристаллов благородных металлов при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Обнаружены фазовые переходы типа порядок–беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата, фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбатом реконструкция поверхности граней монокристаллов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРИТЕРИЯ МАННА–УИТНИ ПРИ ПРОВЕРКЕ ГИПОТЕЗ

В различных экспериментальных исследованиях, связанных с эффектом самоорганизации при реакции, для проверки гипотезы об однородности наноматериала применяют критерий Манна–Уитни, однако для использования критерия в обычной форме необходимо, чтобы данные эксперимента представляли собой реализации независимых одинаково распределенных случайных величин, а это условие может оказаться практически невыполнимым во многих случаях. Тем не менее, как будет показано, критерий Манна–Уитни может быть использован при проверке гипотез об однородности экспериментального наноматериала в данной конечной совокупности, если применяется рандомизированный план эксперимента, в котором m образцов наноматериалов, подвергаемых воздействию, выбираются из $N = m + n$ образцов с помощью простого случайного выбора без возвращения [7]. В некоторых экспериментах удобно не фиксировать заранее число N , а брать его настолько большим, насколько позволяют обстоятельства. В таких условиях целесообразно использовать несколько иную процедуру рандомизации (“биномиальный выбор”), санкционируя воздействие на каждый из образцов (независимо от остальных) с вероятностью p или отменяя с вероятностью $q = 1 - p$. В результате применения такого экспериментального плана воздействию подвергается случайное число N' образцов, а $N'' = N - N'$ образцов используются для контроля. В предлагаемой работе исследует-

ся аналог критерия Манна–Уитни, соответствующий и такому плану эксперимента.

Пусть каждому образцу с номером k ($k \in \{1, 2, \dots, N\}$) соответствуют две константы: a_k – величина исследуемой характеристики для образца наноматериала с номером k , определяемая природой этого образца, b_k – величина этой характеристики, определяемая природой этого образца и примененным воздействием.

В эксперименте может быть измерена либо a_k , либо b_k для данного образца. Рассмотрим матрицу с элементами θ_{ik} , $\theta_{ik} = 1$, если $b_i > a_k$ и $\theta_{ik} = 0$, если $b_i < a_k$. Величина $0 \leq \theta' \leq 1$, $\theta' = N^{-2} \sum_{i,k=1}^N \theta_{ik}$ будет характеризовать “стохастическое превосходство” величин b_k над величинами a_k . Однако в случае конечных совокупностей в качестве меры “стохастического превосходства” удобнее использовать значение $\theta = N^{-1} (N - 1) \sum_{i \neq k} \theta_{ik}$ ($0 \leq \theta \leq 1$), отличающееся от 0 на величину порядка $1/N$. Здесь и далее неравенство между индексами под знаком суммирования будет означать суммирование по всем индексам, встречающимся в этом неравенстве, каждый из которых не равен другому и может принимать значение от 1 до N . Процедура образования двух выборок образцов – опытной и контрольной удобно формализовать с помощью индикаторов ε_k : $\varepsilon_k = 1$, если k -ый образец предназначается к воздействию (при этом будет измерено b_k), $\varepsilon_k = 0$, если k -ый образец оставляется для контроля (при этом будет измерено a_k). При рандомизации с помощью биномиального выбора $\{\varepsilon_k\}$ – совокупность случайных величин, принимающих значения 1 с вероятностью p и 0 с вероятностью q и независимо от остальных. При рандомизации с помощью случайного выбора m образцов из величины n становятся зависимыми. Сначала рассмотрим рандомизацию случайным выбором без возвращения m образцов для воздействия из N образцов. Величина $\tilde{\theta} = (mn)^{-1} \sum_{i \neq k} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k) \theta_{ik}$, определяемая из опыта, будет при использовании равенства для математических ожиданий $M(\varepsilon_i) = m/N$, $M(\varepsilon_i \varepsilon_k) = [m(m-1)/N(N-1)] (i \neq k)$ оценивать несмещенную величину θ : $M(\tilde{\theta}) = \theta$. Дисперсия распределения оценки $\tilde{\theta}$ на множестве равновероятных планов эксперимента легко подсчитывается; нетрудно убедиться, что $\lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2(\tilde{\theta}) = 0$, если доля отбора образцов для воздействия m/N с ростом N остается фиксированной [11].

Предположим теперь, что величины a_k не равны между собой (например при большой

изменчивости экспериментального наноматериала и не очень грубых измерениях) и рассмотрим распределение $\hat{\theta}$ при гипотезе H_0 : $a_k = b_k$.

При этом $\theta = 0.5$, $\sigma^2(\hat{\theta}) = (N+1)(12mn)^{-1}$, и распределение θ совпадает с распределением величины $(mn)^{-1} \sum_{k < i} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k)$, для которого справедливы комбинаторные формулы, полученные Манном и Уитни [7], а также предельная теорема, утверждающая в нашем случае, что $[\hat{\theta} - M(\hat{\theta})] / \sigma(\hat{\theta})$ при гипотезе H_0 распределена асимптотически по стандартному нормальному закону, если одновременно $m \rightarrow \infty$, $n \rightarrow \infty$. Значительные отклонения $\hat{\theta}$ от 0.5 свидетельствуют в пользу гипотезы $\theta \neq 0.5$, против H_0 , т.е. в пользу предположения, что воздействие на образцы данной совокупности было в некотором смысле эффективно.

В итоге можно утверждать, что в данном случае имеет место аналог критерия Манна–Уитни, первоначально разработанного для независимых одинаково распределенных величин.

При биномиальной процедуре образования двух выборок рассмотрим аналог статистики Манна–Уитни:

$$\hat{\theta} = \frac{\sum_{i \neq k} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k) \theta_{ik}}{N' N'' + I}, \quad N' = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i;$$

$$N'' = \sum_{i=1}^N (1 - \varepsilon_i);$$

I – индикатор события $N' N'' = 0$, т.е. $I = 1$, если $N' N'' = 0$; $I = 0$ в противоположном случае. Используя известные формулы для биномиально распределенных независимых случайных величин ε_i получаем

$$\sigma^2(\hat{\theta}) = \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq j \neq l} \theta_{ik} \theta_{jl}}{N(N-1)(N-2)(N-3)} - \theta^2 \right] I_1 +$$

$$+ \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq l} \theta_{ik} \theta_{il}}{N(N-1)(N-2)} - \theta^2 \right] I_2 +$$

$$+ \left[\frac{\sum_{i \neq k \neq j} \theta_{ik} \theta_{jk}}{N(N-1)(N-2)} - \theta^2 \right] I_3 + \theta(1-\theta) I_4 +$$

$$+ \theta^2 (1 - p^N - q^N) (p^N + q^N).$$

Здесь:

$$I_1 = 1 - \frac{N-1}{N^2} [T_N(p) + T_N(q)] -$$

$$- \frac{1-N+N^2}{N^2} (p^N + q^N);$$

$$I_2 = \frac{N-1}{N^2} [T_N(p) - p^N] - \frac{1}{N^2} [T_N(q) - q^N];$$

$$I_3 = \frac{N-1}{N^2} [T_N(q) - q^N] - \frac{1}{N^2} [T_N(p) - p^N];$$

$$I_4 = \frac{1}{N^2} [T_N(p) - p^N + T_N(q) - q^N];$$

$$T_N(p) = N \sum_{m=1}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} p^m q^{N-m} \times \frac{1}{m};$$

$$T_N(q) = N \sum_{m=1}^N \frac{N!}{m!(N-m)!} q^m p^{N-m} \times \frac{1}{m}.$$

Здесь $\lim_{N \rightarrow \infty} T_N(p) = p^{-1}$ (соответственно $\lim_{N \rightarrow \infty} T_N(q) = \frac{1}{q}$). Таблица значений $T_N\left(\frac{1}{2}\right)$ приведена в статье [4]. При $N \rightarrow \infty$ имеем $I_2 \rightarrow 0$, $I_3 \rightarrow 0$, $I_4 \rightarrow 0$, $I_1 \rightarrow 1$. Раскрывая выражение θ^2 , убеждаемся в том, что множитель перед I_1 в выражении $\sigma^2(\hat{\theta})$ при $N \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Отсюда следует, что $\lim_{N \rightarrow \infty} \sigma^2(\hat{\theta}) = 0$, т.е. $\hat{\theta}$ – самостоятельная оценка для θ .

При H_0 матрица θ_{ik} перестановкой пар (b_k, a_k) может быть приведена к треугольному виду:

$$\hat{\theta} = \frac{\sum_{k < i} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k)}{N' N'' + I}, \quad M(\hat{\theta}) = \frac{1}{2} (1 - p^N - q^N),$$

$$\sigma^2(\hat{\theta}) = \frac{1}{12} [T_N(p) + T_N(q)] \frac{N+1}{N^2} -$$

$$- \frac{1}{2} (p^N + q^N)^2 + \frac{1}{12} (p^N + q^N) \left(3 - \frac{1}{N} - \frac{1}{N^2} \right).$$

Рассмотрим при H_0 распределение величины:

$$\sqrt{12Npq} \left(\hat{\theta} - \frac{1}{2} \right) =$$

$$= \frac{\left(\sqrt{12} / \sqrt{N^3 pq} \right) \left[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i (i - N/2) - I/2 \right]}{\left[1 / \sqrt{N^2 pq} \right] [N' N'' + I]}.$$

При $N \rightarrow \infty$ знаменатель этого выражения стремится к единице, а числитель распределен асимптотически по стандартному нормальному закону, что нетрудно установить с помощью теоремы Ляпунова, учитывая что I при $N \rightarrow \infty$ стремится по вероятности к нулю. В результате с помощью теоремы о сходимости [5] получаем, что $\hat{\theta}$ по стандартному нормальному закону с центром 0.5 и дисперсией $Npq/12$.

При H_0 распределение $\hat{\theta}$ исследовалось и для конечных N с помощью рекуррентной формулы $\tau_{l,N(s)} = \tau_{l,N-1(s)} + \tau_{l-1,N-l(s-N-l)}$ для

$\tau_{l,N(s)}$ — числа реализаций плана объема N при биномиальном выборе таких, что:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = l, \text{ а } \sum_{k < l} \varepsilon_i (1 - \varepsilon_k) = s.$$

Вычисляя $\tau_{l,N(s)}$ по рекуррентной формуле, одновременно рассчитывая $\frac{s}{l(N-l)}$, суммируя $\tau_{l,N(s)}$, которым соответствуют одинаковые $\frac{s}{l(N-l)}$, и деля сумму на 2^N (общее число различных реализаций — биномиального плана),

получаем набор вероятностей $p_N \left\{ \hat{\theta} = \frac{s}{l(N-l)} \right\}$,

т.е. распределение $\hat{\theta}$. Результаты вычислений

распределений $\hat{\theta}$ выполнены при $N = 20$ (кружки), $N = 35$ (крестики), представлены на рис. 3 в виде гистограмм. Ординаты кривой в серединах интервалов дают соответствующие вероятности для стандартного нормального закона. Урав-

нение кривой $p = \frac{0.2}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}}$; крайние правые и

крайние левые значки на графике дают вероятности $p \left\{ \frac{\hat{\theta} - \theta}{\sigma(\hat{\theta})} < -2.9 \right\}$ и $p \left\{ \frac{\hat{\theta} - \theta}{\sigma(\hat{\theta})} \geq 2.9 \right\}$.

Горизонтальные черточки над крайними абсциссами графика — соответствующие вероятности для стандартного нормального закона. Видно, что уже при $N = 20$ распределение $\hat{\theta}$ удовлетворительно аппроксимируется нормальным распределением с центром $M(\hat{\theta})$ и дисперсией $\sigma^2(\hat{\theta})$.

Переходя к статистическим выводам, можно утверждать, что обнаружение в опыте значения $\hat{\theta}$, значительно отклоняющегося от 0.5, можно рассматривать как свидетельство в пользу гипотезы $\hat{\theta} \neq 0.5$ против H_0 . Значимость такого вывода нетрудно вычислить с помощью нормальной аппроксимации распределения $\hat{\theta}$ при $N \geq 20$. Следует отметить, что выводы для конечных совокупностей, содержащих менее 20 образцов в условиях большой неоднородности экспериментального образца, вряд ли целесообразно делать [11].

Необходимо отметить, что применение статистики Манна–Уитни к обработке данных эксперимента по воздействию на конечную совокупность образцов, проводимому согласно биномиальному плану, рассмотрено в работе [11–16]. В ней без доказательства дано утверждение о том, что распределение $\hat{\theta}$ при H_0 удов-

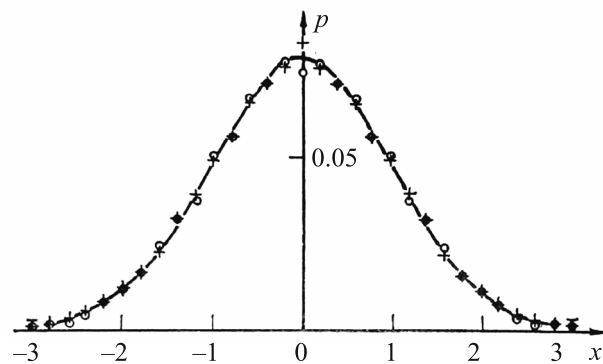


Рис. 3. Распределение $\hat{\theta}$ и $N(0.1)$ при $p = 0.5$.

летворительно аппроксимируется при $N' \geq 10$,

$N'' \geq 10$ нормальным законом с центром 0.5 и дисперсией $\frac{N+1}{12N'N''}$. Отсюда следует, что утверждение справедливо лишь тогда, когда N' и N'' незначительно отклоняются от своих математических ожиданий, равных N_p и N_q соответственно.

Отметим, что разрушающие испытания на надежность, рассмотренные, например, в работе [11], являются естественной сферой применения полученных здесь результатов. Если испытываемый образец может быть реализован только в одном из двух вариантов, то b_i можно обозначить время надежной работы того образца в первом варианте, a_i — во втором. Величина θ при этом будет характеризовать превосходство первого варианта изготовления образцов перед вторым, а величина $\hat{\theta}$, определяемая по результатам испытаний, указывать на наличие или отсутствие такого превосходства.

ВЫВОДЫ

В статье подробно изложены статистические закономерности, обусловленные наличием большого числа составляющих нанодисперсную среду с частицами, которые не могут быть сведены к чисто механическим закономерностям. Показано, что их специфичность проявляется в том, что они теряют всякое содержание при переходе к механическим системам с небольшим числом степеней свободы, хотя движение систем с большим числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение систем из небольшого числа частиц. Показано, что наномеханика существенным образом зависит от взаимодополняющего использования прецизионных методов теории систем “образец—прибор”,

теории атомов и молекул, многоуровневых иерархических систем математических моделей, конструктивных методов математического анализа. В работе показана связь с обнаружением эффекта воздействия на некоторые образцы для проверки гипотезы об однородности экспериментального материала с использованием критерия Манна–Уитни, однако для использования критерия в обычной форме необходимо, чтобы данные эксперимента представляли собой реализации независимых одинаково распределенных случайных величин, что трудно поддается выполнению. Показано, что критерий Манна–Уитни может быть использован при проверке гипотез об однородности образцов экспериментального наноматериала в данной конечной совокупности, если применяется рандомизированный план эксперимента, в котором m объектов, подвергаемых воздействию, выбираются из $N = m + n$ объектов с помощью простого случайного выбора без возвращения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидняев Н.И. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 1. С. 93–107.
2. Ланфорд III О.Э. Гиббсовские состояния в статистической физике. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. С. 159–218.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1–2. Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 420 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Уч. пособ.: Для вузов: В 10 т. Т. V. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. 616 с.
5. Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике. М.: Мир, 1982. 400 с.
6. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
7. Сидняев Н.И. Логико-статистический анализ проблем планирования эксперимента. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2022. 352 с.
8. Сидняев Н.И. Обтекание гиперзвуковых летательных аппаратов в условиях поверхностного разрушения. М.: Физматлит, 2017. 302 с.
9. Сидняев Н.И. // Теоретическая и математическая физика. Т. 213. № 3. С. 555–578.
DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf10322>
10. Горский В.В., Запривода А.В. // ТВТ. 2014. Т. 52. № 2. С. 240.
11. Сидняев Н.И. Статистический анализ и теория планирования эксперимента: учебное пособие / Н.И. Сидняев. М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 195 с.
12. Sidnyaev N.I. // Technical physics letters. 2005. V. 31. № 1. P. 17–24.
13. Гофман А.Г., Гришин А.М. // ПМТФ. 1984. № 4. С. 107.
14. Сидняев Н.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 350–360.
DOI: [10.31857/S0044185622040210.10.31857](https://doi.org/10.31857/S0044185622040210.10.31857)
15. Gubta R.N., Yoss J.M., Thompson R.A., Lee K.P. A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11-species air model for chemical and thermal non-equilibrium calculations to 30 000 K. NASA-RP-1232, 1990.
16. Anna A., Boyd I.D., Colombo V. et al. Computational Modeling of Surface Catalysis for Graphite Exposed to High-Enthalpy Nitrogen Flow // NATOAVT-199/RSM-0029, 2012.