3-908

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

17 - 9464

ЗРЯКОВ
Игорь Николаевич

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Специальность 01.04.02 - теоретическая и математическая физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Дубна 1976

Работа выполнена в Объединенном институте ядерных исследований и Термодинамическом центре "Нефтехим" (Киев).

Научные руководители:

доктор физико-математических наук — В.К.Федянин,
кандидат технических наук — Н.К.Болотин.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор — Ф.М.Куни,
кандидат физико-математических наук — В.Б.Приезжев.

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Киевский государственный университет.

Автореферат разослан "   "   1976 г.

Защита диссертации состоится "   "   1976 г. на заседании специализированного Ученого совета Лаборатории теоретической физики ОИЯИ (Дубна, Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь Совета

В.И.Журавлев

Одной из важнейших и интереснейших проблем статистической физики является теория жидкого состояния. Существенный прогресс в статистической теории жидкости в последнее время связан с применением интегральных уравнений для радиальной функции распределения (РФР) и численных методов: Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Уравнение Боголюбова-Борна-Грина-Ивона-Кирквуда (ББГКИ) и более поздние: гиперцепное (ГЦ) и уравнение Перкуса-Йевика (ПЙ) не только качественно верно отражают свойства реальных жидкостей, но и дают вполне удовлетворительное количественное согласие с экспериментальными данными.[1-3] В частности, с высокой степенью точности определяются критические параметры благородных газов, давление и энергия при достаточно высоких температурах.

В то же время ни один из указанных методов не смог дать удовлетворительного описания фазового перехода жидкость-твердое тело. Даже для простейшего случая: системы твердых сфер, считающиеся наиболее точными уравнения ПЙ и ГЦ, не содержат намека на такой переход. Не может считаться строгим доказательством начала отвердевания и расходимость решения ББГКИ. Для более реалистических потенциалов, в качестве которых, как правило, фигурирует потенциал Леннард-Джонса, исследование области высокой плотности существенно усложняется из-за медленной сходимости решения интегральных уравнений.

Наиболее ярко различие между твердой и жидкой фазами проявляется в расчетах методами МК и МД. Здесь изотермы на p-v диаграмме расщепляются на две изолированные ветви. Одна из них соответствует кристаллическому состоянию, другая - жидкостному.[4] Однако четкой картины отвердевания в машинных

Объединенный институт ядерных исследований БИБЛИОТЕКА

экспериментах все же не получено.[5] Неоднозначность давления в этом случае обязана эргодическим трудностям метода, невозможности одновременного учета вкладов различных состояний. Все же результаты численных методов наиболее обнадеживающи. Если учесть, что быстродействие компьютеров возрастает, то можно надеяться, что именно на этом пути удастся выяснить механизм отвердевания. Не исчерпаны возможности и модернизации самого метода. Разработанный в диссертации новый вариант МК позволил точно определить координаты фазового перехода жидкость-твердое тело, доказать, что такой переход вполне наблюдаем в рамках статистики Гиббса.

Настоящая диссертация посвящена применению метода Монте-Карло для исследования фазовых переходов: жидкость-твердое тело и пар-жидкость. Диссертация состоит из четырех глав, Введения и Заключения.

Во Введении дан краткий обзор современного состояния изучаемых вопросов.

В первой главе излагаются результаты, полученные в рамках "классического" метода МК.[6] В первых двух параграфах изложены теоретические основы метода, некоторые рекомендации по его применению. В § 3 разработана процедура, позволяющая на основе расчетов термодинамических величин системы частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннард-Джонса (ЛД флюида) определять свойства систем с более сложным законом взаимодействия. Получен эффективный потенциал для метана, учитывающий многочастичные взаимодействия, глубина ямы которого зависит от плотности [7,8]. Хорошее совпадение с экспериментом убеждает в перспективности такого подхода, тогда как использование

многочастичных потенциалов существенно увеличивает затраты машинного времени. В заключение главы рассмотрены трудности метода МК при изучении фазовых переходов.

Во второй главе излагается новый вариант метода МК, позволяющий их устранить.[9]

Эргодические трудности "классического" метода непосредственно связаны с использованием смещенной выборки состояний, т.е. такого процесса, который благоприятствует появлению наиболее характерных конфигураций, вносящих наибольший вклад в средние типа:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{Q_N} \int_{V^N} \exp\left\{-\frac{U(q^N)}{\theta}\right\} F(q^N)\, dq^N .$$

Проявляется это в том, что вероятность появления какой-либо конфигурации пропорциональна больцмановскому множителю $\exp\{-U(q^N)/\theta\}$. В том случае, когда класс важных состояний невелик /однофазная область/, такая процедура вполне уместна. Однако в окрестности фазового перехода жидкость-твердое тело конфигурационное пространство, доступное системе, разбивается на "гнезда", переходы между которыми затруднительны.[10] И, естественно, что, выбрав начальное состояние в каком-либо из них, мы не сможем оценить вклад остальных. Такое явление и обусловливает тот факт, что при высоких плотностях, задавая в качестве начального состояния гранецентрированную кубическую решетку (г.ц.к.), мы получаем давление, резко отличное от того, которое получается при выборе неупорядоченного начального распределения.

Сущность нового метода заключается в том, что он, в принципе, является методом равновероятных выборок. Заранее задавшись определенной областью состояний, мы рассчитываем статистический вес каждого из них. В тех интервалах температур и плотностей, для которых эти состояния наиболее характерны, мы можем исследовать поведение термодинамических величин при изменяющихся V и θ. Конечно, метод наиболее эффективен при изучении фазовых переходов, где изменения плотности невелики.

В новом методе состояния идентифицируются заданием двух координат: величины энергии отталкивания и притяжения.

$$A = \frac{4\varepsilon}{N}\sum_{i<j}^{N}\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12}; \qquad B = \frac{4\varepsilon}{N}\sum_{i<j}^{N}\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}.$$

Выражение для среднего в каноническом ансамбле

$$\langle F\rangle = \frac{\int\limits_V d\vec r^N F(\vec r^N)\exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[A(\vec r^N) - B(\vec r^N)\right]\right\}}{\int\limits_V d\vec r^N \exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[A(\vec r^N) - B(\vec r^N)\right]\right\}} \tag{1}$$

после замены $\vec r^N \to \vec r_0^N = \frac{\vec r^N V_0^N}{V^N}$ преобразуется следующим образом

$$\langle F\rangle = \frac{\int\limits_{V_0} d\vec r_0^N F(\vec r_0^N)\exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A(\vec r_0^N)}{\tau^4} - \frac{B(\vec r_0^N)}{\tau^2}\right]\right\}}{\int\limits_{V_0} d\vec r_0 \exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A(\vec r_0^N)}{\tau^4} - \frac{B(\vec r_0^N)}{\tau^2}\right]\right\}}, \tag{2}$$

а после перехода к интегрированию по A и B получаем

$$\langle F\rangle = \frac{\int\limits_{A_0} dA \int\limits_{B_0} dB\, F(A,B)\exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2}\right]\right\}\Omega(A,B)}{\int\limits_{A_0} dA \int\limits_{B_0} dB \exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2}\right]\right\}\Omega(A,B)}. \tag{3}$$

Если область изменения A и B ограничить со стороны больших значений и разбить на достаточно малые ячейки, то в определенных пределах изменения θ и τ интегралы в (3) могут быть заменены суммами.

$$\langle F\rangle = \frac{\sum\limits_{i,k} F(A_i,B_k)\exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A_i}{\tau^4} - \frac{B_k}{\tau^2}\right]\right\}\Omega_{ik}}{\sum\limits_{i,k} \exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left[\frac{A_i}{\tau^4} - \frac{B_k}{\tau^2}\right]\right\}\Omega_{ik}} \tag{4}$$

В (4) Ω_{ik} пропорциональны числу состояний, при которых

$$A_i \le A(\vec r_0^N) \le A_i + \Delta A; \quad B_k \le B(\vec r_0^N) \le B_k + \Delta B.$$

Такой выбор переменных имеет преимущество, так как позволяет четко указать на изменения, происходящие вблизи линии потери устойчивости жидкости, поскольку незначительное уменьшение расстояния между ближайшими соседями влечет значительное увеличение A и B.

Однако расчет Ω в области высокой плотности невозможно провести в результате одной, пусть даже очень продолжительной, генерации цепи состояний, поскольку вероятность выпадения конфигураций, близких к кристаллической, очень мала. В наших исследованиях /9/ при $\tau \approx 1$, $V_0 = N\sigma^3$ она в 10^{50} меньше, чем вероятность выпадения конфигурации вблизи верхней границы области.

В связи с этим в § 2 была использована процедура, аналогичная предложенной в работе./11/ Область изменения

$$6{,}046875\,\varepsilon \le A \le 14\,\varepsilon \quad \text{и} \quad 12{,}75\,\varepsilon \le B \le 16\,\varepsilon$$

(наименьшие значения соответствуют г.ц.к.) была разбита на 192 x 32 ячеек. Всего было прогенерировано 28 цепей, для каждой из которых выбиралась своя верхняя граница. Для первой цепи $\Omega_{ik} = n_{ik}/\lambda_1$, здесь n_{ik} - число состояний в ячейке с координатами (i,k), λ_1 - полное число конфигураций в цепи. Для второй цепи область допустимых состояний задается меньшей, тогда $\Omega_{ik} = \frac{n_{ik}}{\lambda_2}\left(1-\frac{\lambda_{10}}{\lambda_1}\right)$, где λ_{10} - число конфигураций в первой цепи, попавших выше верхней границы для второй.

Для третьей цепи:

$$\Omega_{ik} = \frac{n_{ik}}{\lambda_3}\left(1-\frac{\lambda_{10}}{\lambda_1}\right)\left(1-\frac{\lambda_{20}}{\lambda_2}\right) \quad \text{и т.д.}$$

Таким образом, удалось исследовать поведение Ω во всей области.

В § 2.3 проведена оценка погрешностей при определении внутренней энергии и давления.

В § 2.4 на основе рассчитанных Ω_{ik} получено уравнение состояния твердого тела. Набор значений $\pi = p\frac{\delta^3}{\varepsilon}$ как функция τ аппроксимируется следующей зависимостью:

$$\pi = \frac{\theta^*}{\tau} + \frac{14{,}8+8{,}35/\theta^*}{\tau^5} - \frac{33{,}13/\theta^* - 2{,}3}{\tau^3}\ ; \quad \theta^* = \frac{\theta}{\varepsilon}\ ,$$

по форме, совпадающей с приведенной в /I3/.

Третья глава посвящена исследованию перехода жидкость-твердое тело. Изотермы при $\tau = 0{,}9 \div 1{,}1$ и температурах $\theta^* = 2{,}14 \div 2{,}84$ имеют плоский участок, соответствующий двухфазной области, т.е. ведут себя согласно строгой статистической теории. (На рис. 1 изображена изотерма, для которой $\theta^* = 2{,}74$, а $\diamond$ - из работы /I0/).

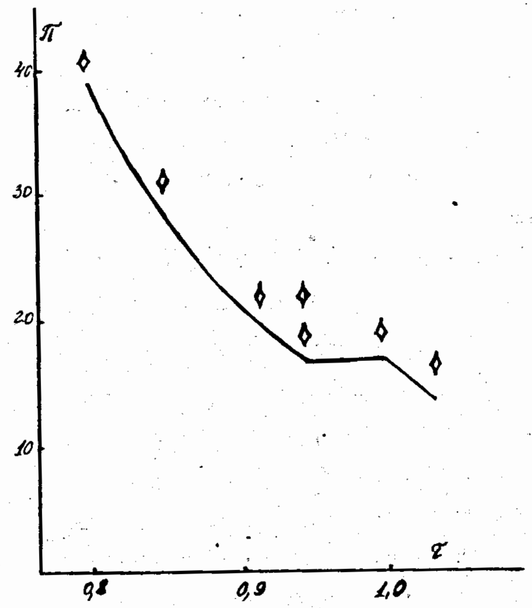

Рис. I.

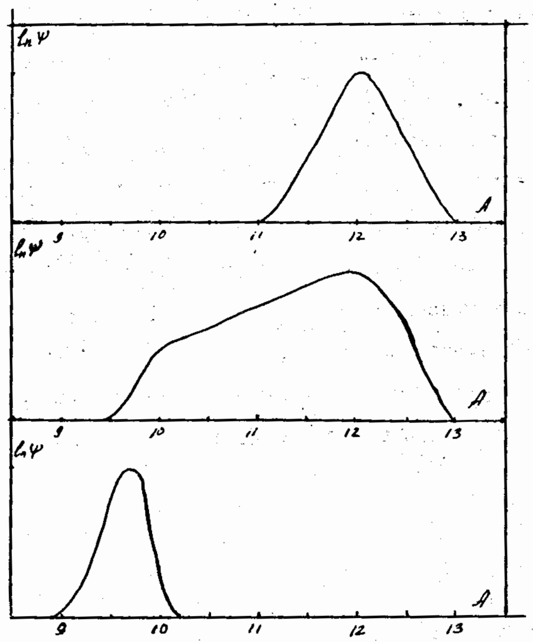

Рис. 2.

В этом их основное отличие от рассчитанных классическим методом /14/.

Обсуждаются особенности перехода в малых системах. Основным результатом использования нового метода явилось доказательство возможности описания отвердевания в статистике Гиббса и, в частности, - в численных методах.

В § 2 исследуется поведение функций $\Psi(A,B) = \Omega(A,B) \times \exp\left\{-\frac{N}{\theta}\left(\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2}\right)\right\}$ - аналога РФР в энергетическом пространстве, поскольку максимумы $\Psi(A,B)$ определяют наиболее характерные А и В для заданных θ и τ. Был проведен анализ положения и формы этих максимумов в областях, соответствующих жидкой, твердой фазам, двухфазному состоянию. Если в однофазной области действительно важен только узкий класс состояний, то уже на линии, соответствующей отвердеванию, максимум функции Ψ резко расширяется. Это соответствует включению состояний, близких к кристаллическому. Таким образом становится ясно, что не могут претендовать на успех теории, где координаты фазового перехода определяются из условий равенства термодинамических потенциалов разных фаз, так как учитываются изолированные области конфигурационного пространства, соответствующие этим фазам. Таким же недостатком обладает и "классический" метод МК. На рис. 2 приведен профиль функции Ψ для жидкой ($\tau = 1,07$) и твердой фаз ($\tau = 1,0$) и для точки, соответствующей началу отвердевания ($\tau = 1,05$) для $\theta^* = 2,14$.

Обсуждается возможность наблюдения такого явления в методе интегральных уравнений. Проведено сравнение с данными по аргону. /15/

В § 3 оценивается зависимость средних от числа частиц. Оказывается, что она определяется флуктуациями в системе.

Четвертая глава посвящена исследованию критической области ЛД флюида. Известно, что здесь "классический" метод неприменим. /10/ Рассчитанные новым методом изотермы имеют ван-дер-ваальсовские петли, исчезающие при $\theta^* = 1,54$. Критические $\tau_{кр}$ и $\pi_{кр}$ соответственно равны 3,41 и 0,08 ./12/ Рассчитан также индекс δ критической изотермы.

$$|\pi - \pi_{кр}| \sim |\tau - \tau_{кр}|^{\delta}$$

Таким образом, ЛД флюид в машинном эксперименте обнаруживает классическое поведение. По-видимому это связано с малым числом в ячейке. Проводится сравнение с экспериментом и другими теориями.

В Заключении сформулированы результаты, полученные в работе.

Основные результаты диссертации опубликованы в /7, 9,12/, докладывались на У Всесоюзной теплофизической конференции (г.Киев, 1974), на семинаре по статистической физике Лаборатории теоретической физики ОИЯИ, на У Рабочем совещании по статистической физике (г.Львов, 1975).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фишер И.З. УФН 1972, 108, 209.
2. Роулинсон Дж. В кн.: Физика простых жидкостей. т. 1, М., "Мир", 1971.
3. Рашбрук Дж. в кн.: Физика простых жидкостей. т. 1, М., "Мир", 1971.
4. Wood W.W., Parker J.D. "J.Chem.Phys." 1957, 27, 720.

5. Стишов С.М. УФН 1974, 114, 3.
6. Metropolis N.A., et al.-"J.Chem.Phys." 1953,21,1087.
7. Болотин Н.К., Зряков И.Н. и др. В кн.: Тезисы докладов V конференции по теплофизическим свойствам веществ. Киев, 1974.
8. Болотин Н.К., Зряков И.Н. и др. В кн.: Теплофизические свойства углеводородов, их смесей, нефтей и нефтяных фракций. Вып. 2, М., изд-во стандартов, 1975.
9. Болотин Н.К., Зряков И.Н. УФЖ 1975, 20, № 6, 1003.
10. Вуд В.В. В кн.: Физика простых жидкостей. т. 2, М., "Мир", 1973.
11. McDonald I., Singer K. "J.Chem.Phys." 1967,47,4766.
12. Зряков И.Н., Федянин В.К. Сообщение ОИЯИ. Р4 - 8791, Дубна, 1975.
13. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., изд-во МГУ, 1972.
14. Street W.B., et al.-"J.Chem.Phys."1974,61,1960.
15. Зряков И.Н., Болотин Н.К. "ТВТ" 1976, 14, № 1.

Рукопись поступила в издательский отдел
23 февраля 1976 года.