

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



С326

3-908

P4 - 8791

30/11-75

И.Н.Зряков, В.К.Федянин

2354/2-75

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

1975

P4 - 8791

И.Н.Зряков, В.К.Федянин

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Известно, что из всех существующих методов статистической теории жидкого состояния лишь численные методы предсказывают существование фазового перехода жидкость-твердое тело. Однако и в методе Монте-Карло (МК) в том виде, как он был предложен в работе /1/, и в методе молекулярной динамики четкой картины отвердевания не получено /2/. Установлено только, что в области высокой плотности в конфигурационном пространстве образуются изолированные "карманы". Трудно одновременно учесть "кристаллические" и "жидкостные" состояния в течение даже длительного счёта ввиду того, что переходы между "карманами" маловероятны. Такие эргодические трудности метода обуславливают неоднозначность давления при плотностях, соответствующих отвердеванию. Естественно поэтому, что указанные методы не могут служить инструментом изучения процесса отвердевания.

В связи с этим особый интерес представляет новый вариант метода МК /3/. Используемая в /3/ несмещённая выборка конфигураций позволяет учитывать относительный вклад существенно различных областей конфигурационного пространства. Важнейшим результатом нового метода является доказательство существования ярко выраженного плоского участка на изотерме, соответствующего двухфазной области. На p - v -диаграмме теперь можно четко выделить линии плавления и отвердевания, нет необходимости вводить дополнительные построения. Не касаясь деталей машинного эксперимента, подробно описанного в /3/, мы остановимся на некоторых результатах и их обсуждении.

§ I. Уравнение состояния твердого тела.

Для расчёта средних в рамках канонического ансамбля Гиббса в новом методе используется следующая запись известного соотношения:

$$\langle F \rangle = \frac{\int_M F(A, B) \exp \left\{ \frac{N}{\theta} \left[\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2} \right] \right\} \Omega(A, B) dA dB}{\int_M \exp \left\{ -\frac{N}{\theta} \left[\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2} \right] \right\} \Omega(A, B) dA dB}, \quad (1)$$

где A , B - значения энергии отталкивания и притяжения, приходящиеся на одну частицу. Потенциал взаимодействия частиц предполагается леннард-джонсовским (ϵ , σ), $\theta = kT/\epsilon$, $\tau = V/N\sigma^3$. $\Omega(A, B)$ пропорционально числу состояний с заданными A и B , M характеризует размер области интегрирования. Произведение функций

$$\exp \left\{ -\frac{N}{\theta} \left(\frac{A}{\tau^4} - \frac{B}{\tau^2} \right) \right\} \Omega(A, B) = \Psi(A, B)$$
 образует

функцию типа гауссовской. Форма и координаты максимума Ψ зависят от τ и θ . Те значения A и B , где Ψ немала, являются характерными для системы с определенными термодинамическими параметрами. Поскольку вычисления производятся в энергетическом пространстве, а не в координатном, анализ конфигураций проводится не на языке радиальных функций, а с помощью функции Ψ , являющейся неким аналогом

радиальной функции в энергетическом пространстве. В зависимости от интересующих нас τ и θ выбирается область изменения A и B так, что максимум Ψ будет заведомо внутри неё. При вариации термодинамических параметров можно изучать поведение давления, энергии на изохорах или изотермах. Метод особенно эффективен при изучении фазовых переходов. В однофазной же области, когда термодинамические величины изменяются плавно, предпочтителен классический метод, т.к. тогда допускается интерполяция между расчетными точками.

Область, исследованная в ^{/3/}, охватывает "кристаллическое" и близкие к нему (в указанном смысле) состояния. Естественно, что на основании этих расчётов можно описывать систему с высокой плотностью. В то же время для газа упорядоченная структура нехарактерна.

Представляет интерес термическое уравнение состояния твердого тела для случая 32 частиц в ячейке, особенно в связи с тем, что "кристаллографический" анализ в данном методе не проводится. На основании такого уравнения можно установить, какому агрегатному состоянию соответствуют значения высокой плотности.

Известно, что ячейчатая теория ^{/4/} и метод среднего поля ^{/5/} дают для давления следующее выражение:

$$p\tau = \frac{\theta}{\tau} + \frac{W_1(\theta)}{\tau^5} - \frac{W_2(\theta)}{\tau^3}. \quad (2)$$

В свете вышесказанного можно утверждать, что (2) соответствует подобному сжатию, причём тип конфигураций один для раз-

личных τ . В численных методах уравнение состояния может быть получено путём аппроксимации множества точек. Новым методом была исследована область изменения $\tau = 0,7 + 0,86$ и $\Theta = 2,04 + 2,84$. Плавление происходит при $\tau \approx 1$, поэтому изотермы соответствуют однофазной области. Наибольшая точность, достигнутая при аппроксимации, составила 1 - 2%. При выборе функции учитывалась также ее "физичность", в частности, правильная асимптотика при $\tau \rightarrow 0$. В результате получено следующее уравнение состояния:

$$p = \frac{\Theta}{\tau} + \frac{14,8 + \frac{8,35}{\Theta}}{\tau^5} - \frac{\frac{33,1}{\Theta} - 2,3}{\tau^3} \quad (3)$$

Совпадение функций (2) и (3) позволяет утверждать, что указанный интервал τ и Θ относится к области твёрдого тела. При плотностях, соответствующих жидкому состоянию, вдали от линии отвердевания существенна конфигурация, при которых отношение радиуса первой координационной сферы к $\sqrt{\tau}$ меньше, чем для правильной решётки. Это значит, что необходимо исследовать область для больших A и B .

Здесь нужно отметить, что выбирать для сравнения с экспериментом низкотемпературные данные метода не следует. При малых Θ максимум Ψ охватывает малое число ячеек области A и B . Тогда становятся особенно чувствительны флуктуации Ω , характерные для метода МК.

§ 2. Процесс отвердевания.

При изучении фазовых переходов методом МК особый инте-

рес представляет возможность определения радиальной функции распределения (РФР). Знание РФР в различных фазах и в области перехода позволило бы вскрыть механизм перехода, установить критерий неустойчивости фазы. Но как уже указывалось, в классическом методе не удастся четко выделить область перехода, а новый метод не использует РФР. Легко видеть, однако, что введенная в § I функция Ψ позволяет определить наиболее вероятные значения энергии отталкивания для фиксированных τ и Θ . Из соотношения (4) можно установить связь между этим значением и некоторыми характеристиками РФР:

$$\epsilon \cdot A = \frac{1}{N} \sum_{i,j} 4\epsilon \left(\frac{z}{r_{ij}}\right)^{12} \approx \frac{1}{2} n \cdot 4\epsilon \left(\frac{z}{R}\right)^{12} \quad (4)$$

В (4) n - число ближайших соседей, R - радиус первой координационной сферы. Равенство выполняется достаточно точно, т.к. вклад следующих сфер мал. Если n считать постоянным для плотной жидкости и твердого тела, то зная, какие значения A характерны для каждой конфигурации, можно судить о положении первого пика РФР. В частности, была исследована изотерма для $\Theta = 2,14$. На рис. I указаны точки, в которых был проведен "кристаллографический" анализ. Анализ проводился с помощью специальной программы и заключается в следующем. Для полученной гистограммы $\Omega^{1/3}$ при указанных значениях τ определялись значения A и B , для которых Ψ имеет максимум. Затем находились значения A и B , для которых $\ln \Psi$ меньше на 0,1; 0,2 и т.д. до уменьшения $\ln \Psi$ на единицу. Таким образом определялось наиболее вероятное состояние и его окрестность, включая и те состояния, для

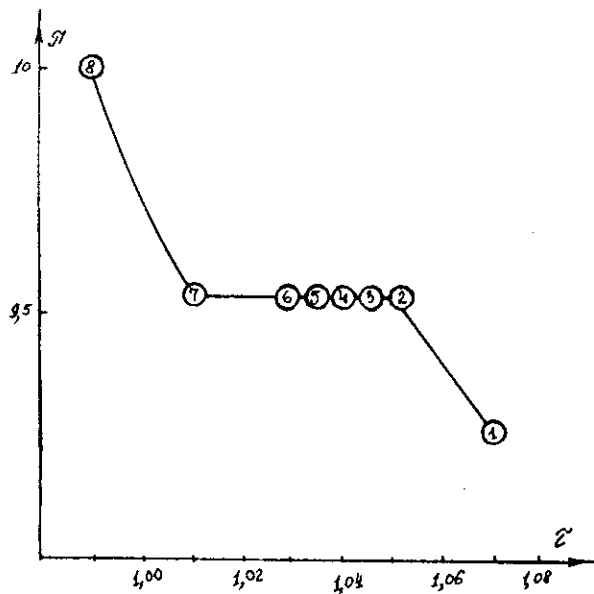


Рис. 1.

которых Ψ в ϵ раз меньше. Проекция $\epsilon_n \Psi$ на плоскость

$B = 0$ представлены на рис. 2 - 5. На рисунках указаны значения ζ в каждом случае. При $\zeta = 1,07$ существует только жидкое состояние, $\zeta = 1,01 + 1,05$ соответствует двухфазной области, $\zeta = 0,99$ - твердому телу. На рисунках отчетливо видно, что и в жидкой, и в кристаллической фазах существенна только узкая область изменения A , что соответствует острому пику РФР. При приближении к линии потери устойчивости в жидкости происходит резкое уширение первого пика РФР, включаются состояния с меньшими A , т.е. состояния, близкие к упорядоченному ("кристаллические"). И в момент отвердевания, и в двухфазной области необходимо учитывать достаточно широкий класс конфигураций. Сейчас легко определить, какой длины должна быть для этого цепь конфигураций в классическом методе. Если при $\zeta = 1,045$ величина Ψ при $A = 10$ и $A = 13$ одинакова, то это означает, что

$$\Omega(10) \cdot \exp\left\{\frac{32 \times 10}{2,14}\right\} = \Omega(13) \cdot \exp\left\{\frac{32 \times 13}{2,14}\right\} \quad (5)$$

Отсюда следует, что вероятность выпадения конфигурации с $A = 13$ примерно в 10^{20} раз меньше, чем с $A = 10$. И именно такой должна быть минимальная длина цепи в классическом методе.

На основе поведения Ψ легко объясняется известный экспериментальный факт: увеличение флуктуаций на линии отвердевания и их малость в жидкой и твердой фазах ^{16/}. Если в (1) Ψ δ - образная функция, то $\Delta = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 \approx 0$. При уширении максимума Ψ значение Δ возрастает.

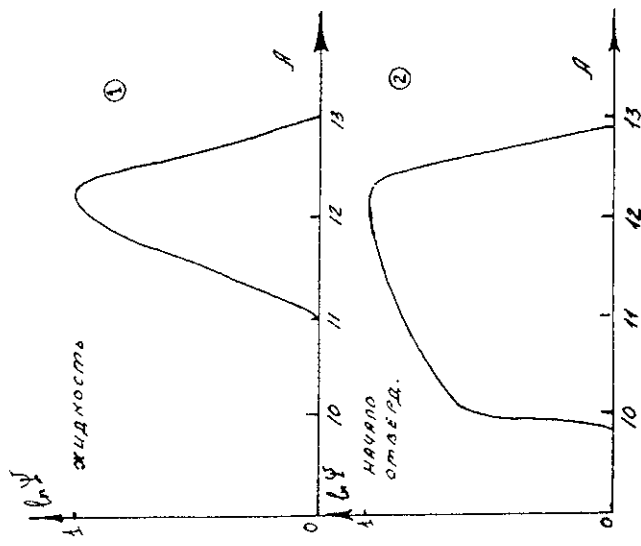


Рис. 2.

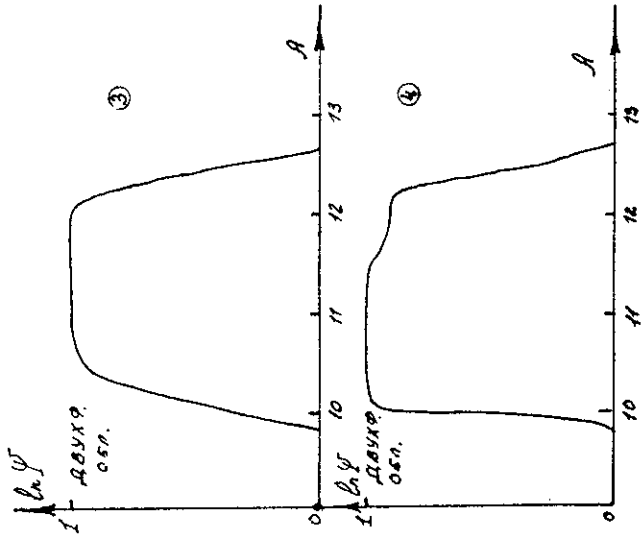


Рис. 3.

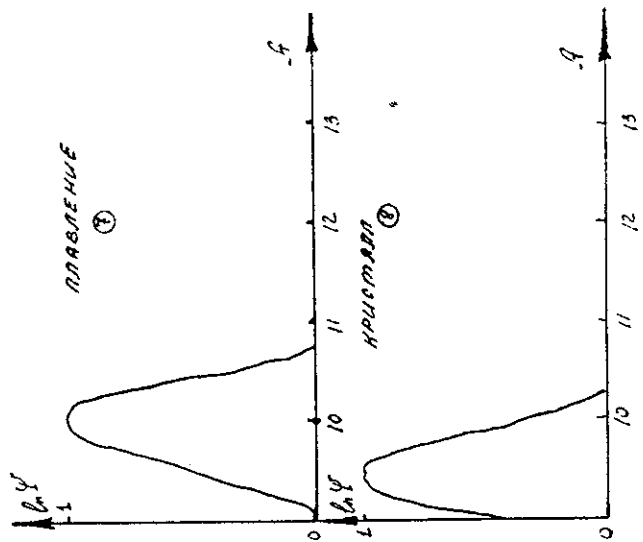


Рис. 5.

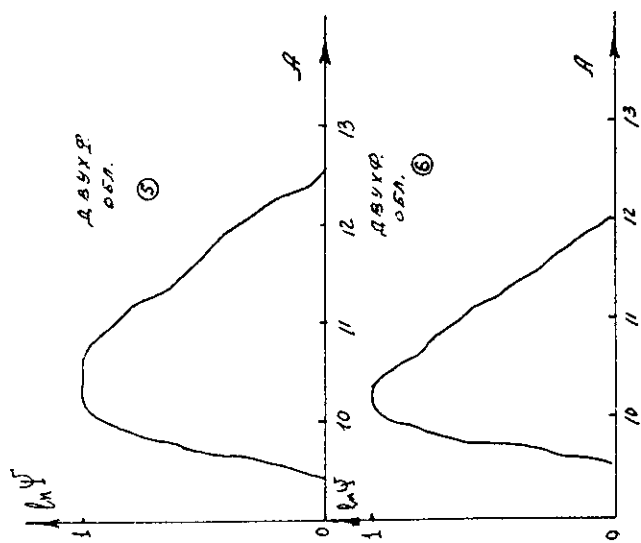


Рис. 4.

К сожалению, не удалось пока установить, имеет ли место описанное явление в методе интегральных уравнений. Все имеющиеся расчёты для уравнений Перкуса-Иевики и др. выполняются масштабом 0,1 или 0,05, тогда как уширение пика Ψ на 20% соответствует изменению радиуса первой сферы \approx на 0,01. Решение интегрального уравнения с таким разбиением потребовало бы огромных затрат машинного времени.

§ 3. Зависимость средних от числа частиц.

Как уже указывалось, классический метод МК позволяет определять координаты фазового перехода только приближённо. Например в 71 , при $\Theta = 2,74$ отвердевание происходит при $\xi \approx 0,95$, тогда как точное значение $\xi_{отв.} = 0,97$. Давления перехода в 71 и 13 различаются примерно на 20%. Поэтому на основании расчётов классическим методом можно достаточно определённо судить о зависимости координат от числа частиц. Экспериментальное значение давления, при котором происходит отвердевание в аргоне, при температуре $\Theta = 2,74$ составляет 15830 бар. В расчётах 18 для 864 частиц - 13360 бар, в 19 для 256 частиц - 10900 бар, тогда как в 13 для 32 частиц оно составляет 7000 бар. Такую же тенденцию обнаруживает и плотность на линии отвердевания. Таким образом, можно утверждать, что некоторое расхождение теоретических и экспериментальных данных обязано малому числу частиц в ячейке. Качественно картина точна уже для 32 частиц.

Строгие зависимости термодинамических величин от числа частиц получены в случае справедливости вариальных разложений. Можно, однако, привести некоторые оценки. Легко видеть, что

вероятность системы иметь значение Λ больше заданного Λ_0 примерно равна $\Omega^N(\Lambda_0)/V^N$. В этом приближении получим

$$\langle \Lambda \rangle = \frac{\int \Lambda \exp\left(-\frac{N\Lambda}{\Theta}\right) \Omega^N(\Lambda) d\Lambda}{\int \exp\left(-\frac{N\Lambda}{\Theta}\right) \Omega^N(\Lambda) d\Lambda} \quad (6)$$

Дифференцирование по N даёт

$$\frac{\partial \langle \Lambda \rangle}{\partial N} = \frac{1}{\Theta} \left(\langle \Lambda \rangle^2 - \langle \Lambda^2 \rangle \right) + \langle \Lambda \ln \Omega \rangle - \langle \Lambda \rangle \langle \ln \Omega \rangle \quad (7)$$

Соотношение (7) указывает, что изменение среднего в зависимости от N пропорционально флуктуациям самой величины. Флуктуации термодинамических величин велики как раз в области фазовых переходов. Особенно существенны они в критической точке. Можно показать, что малость числа частиц там носит принципиальный характер, т.е. несмотря на хорошее согласие с экспериментом критических параметров:

$$(\Theta_{кр.} = 1,26; \xi_{кр.} = 3,16; \beta_{кр.} = 0,117) \text{ экс.}$$

$$(\Theta_{кр.} = 1,54; \xi_{кр.} = 3,41; \beta_{кр.} = 0,08 \pm 0,04) \text{ теор.}$$

система обнаруживает классическое поведение. В частности, индекс критической изотермы $\delta = 2,8 \pm 0,2$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. N.A.Metropolis et al. Journ. Chem. Phys., 21,1087, 1953.
2. С.М.Стишов. УФН, 114, 3, 1974.
3. Н.К.Болотин, И.Н.Зряков. УФЖ, 20, № 6, 1975.
4. Т.Хилл. Статистическая механика. М., ИЛ, 1960.
5. И.П.Базаров. Статистическая теория кристаллического состояния. М., Изд. МГУ, 1972.
6. Р.Браут. Фазовые переходы. М., Мир, 1967.
7. В.Вуд. В кн.: Физика простых жидкостей. М., Мир, 1973.
8. J.Hansen, L.Verlet. Phys.Rev., 184, 1960, 1974.
9. W.Street et al. Journ.Chem.Phys., 61, 1960,1974.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 апреля 1975 г.