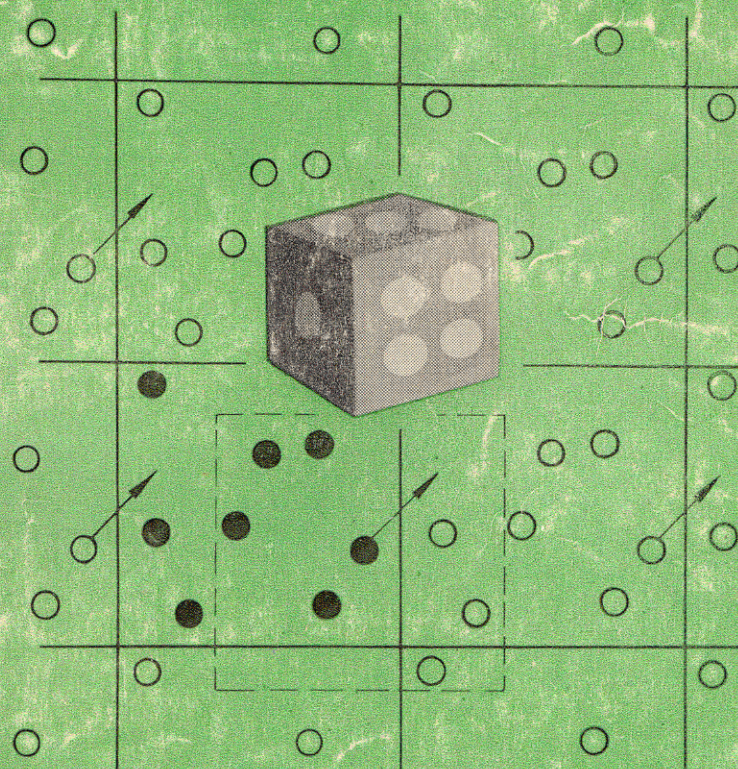


В.М. ЗАМАЛИН, Г.Э. НОРМАН, В.С. ФИЛИНОВ

Метод Монте-Карло в статистической термодинамике



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

В. М. ЗАМАЛИН, Г. Э. НОРМАН,
В. С. ФИЛИНОВ

Метод
Монте-Карло
в статистической
термодинамике



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1977

Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов. М., «Наука», 1977 г.

В книге впервые систематически рассмотрена статистическая теория неидеальных систем, основанная на изучении систем многих частиц методом Монте-Карло. Изложена общая формальная схема метода Монте-Карло в статистической физике и особенности ее реализации для различных ансамблей в классической статистике. Рассмотрены варианты метода, использующиеся в квантовой статистике. Метод Монте-Карло позволяет исследовать системы многих частиц, сильно взаимодействующих друг с другом, т. е. когда энергия взаимодействия частиц того же порядка или превышает их кинетическую энергию. Дается обзор и анализ результатов, полученных методом Монте-Карло для различных физических систем: жидкостей, плотных газов, твердых тел и неидеальной плазмы. Приводятся сводка имеющихся численных данных. Рассмотрены уравнения состояния, теплоемкости и другие термодинамические величины, а также корреляционные функции. Обсуждаются исследования однородных фаз, малых систем и фазовых переходов первого и второго рода. Анализируются погрешности метода и его реализаций. Книга рассчитана на широкий круг научных работников, аспирантов и студентов, занимающихся или интересующихся термодинамикой, статистической физикой, теорией многих тел, методами машинного эксперимента и прикладной математикой.

Табл. 36, рис. 110, список лит. — 359 назв.

Ответственный редактор

доктор физико-математических наук
Л. С. ПОЛАК

ВВЕДЕНИЕ

За последние 20 лет при исследовании различных вопросов получили широкое распространение методы, объединенные общим названием методов Монте-Карло [1—10]. Эти методы оказались весьма эффективными в вычислительной математике, в теориях переноса нейтронов, электронов и фотонов и передачи информации, при исследовании самообучаемых систем, надежности сложных радиоэлектронных комплексов и процессов массового обслуживания, в физике элементарных частиц, физической и химической кинетике, статистической физике и в ряде других отраслей науки и техники.

В основе всех этих методов лежит использование случайных процессов для моделирования статистического или физического эксперимента на вычислительных машинах и регистрация и обработка получаемых числовых характеристик. Первому этапу можно поставить в соответствие методы получения исследуемого объекта в реальном эксперименте, а второму — измерения и методы диагностики. Поэтому методы Монте-Карло относят к методам машинного эксперимента. В алгоритме (и программах) этих методов также можно выделить моделирующие и измерительные части.

Машинный эксперимент позволяет непосредственно исследовать роль различных факторов в моделируемом объекте, поскольку при моделировании можно создавать искусственные ситуации, по очереди выключая действие отдельных факторов. Возможности машинного эксперимента при этом даже шире, чем у реального.

Как и в физическом эксперименте, ошибка метода Монте-Карло не может быть достаточно хорошо оценена заранее и, как правило, находится путем определения средних квадратичных отклонений для последовательности результатов испытаний, моделирующих исследуемую величину.

Конкретные реализации методов Монте-Карло, используемые при решении различных задач, могут весьма сильно отличаться друг от друга. Принципиальное сходство этих методов заключается лишь в том, что в их основе лежит закон больших чисел, а в алгоритме решения обязательно используются датчики случайных чисел. Методы Монте-Карло в различных областях могут развиваться достаточно независимо друг от друга [3—10].

Весьма значительные достижения получены с помощью метода Монте-Карло в статистической физике. Метод Монте-Карло оказался особенно эффективен при исследовании сильно взаимодействующих систем многих частиц; типичный пример — классическая жидкость. Именно для таких систем традиционные методы теоретической физики, в частности виртуальные разложения, являются мало пригодными, и метод Монте-Карло и упоминаемый ниже метод молекулярной динамики оказываются, по-видимому, наилучшими, располагающими весьма широкими возможностями.

Первый вариант метода Монте-Карло в статистической физике был разработан в работах [11—15]. С тех пор интерес к этому методу постоянно возрастал. Ему посвящены обзоры [16—18]. Первый обзор И. З. Фишера [16] сыграл (и продолжает играть) важную роль в распространении метода Монте-Карло для решения задач статистической физики. Весьма детальный обзор Вуда [18] охватывает работы до 1967—1968 гг., посвященные в основном методическим вопросам и простейшим системам.

За период с 1968 г. вышло значительное число новых работ. Основной интерес при этом переместился с методических вопросов на физические. Резко расширился круг исследуемых реальных систем с различными типами межчастичного взаимодействия. Наряду с классическими рассматриваются и квантовые системы. Изучаются сложные физические явления, например, фазовые переходы первого и второго рода, вырождение в неидеальных системах и др. Если раньше исследователи ограничивались сравнением с экспериментальными данными, имеющимися для простых жидкостей, и удовлетворялись получением согласия между данными реального и машинного экспериментов, то теперь метод Монте-Карло применяется и для изучения таких условий, для которых экспериментальные данные еще отсутствуют. С помощью метода Монте-Карло уже сделан ряд интересных предсказаний. Отметим также, что машинный эксперимент может оказаться значительно дешевле реального эксперимента, в особенности при исследовании веществ в экстремальных условиях.

Работы советских авторов играют важную роль в применении метода Монте-Карло к исследованиям новых физических объектов и в превращении этого метода в инструмент физических исследований в статистической термодинамике. Советскими авторами были развиты и новые варианты метода Монте-Карло. Первые работы по методу Монте-Карло в статистической физике были выполнены в СССР А. М. Ельяшевичем [19] и П. Н. Воронцовым-Вельяминовым [20]. Циклы исследований были проведены в Ленинградском университете, институте высокомолекулярных соединений АН СССР и Физико-техническом институте АН Тадж. ССР, в Объединенном Институте ядерных исследований и ВНИИПНефтехим, в Институтах биофизики, элементоорганических соединений и химии природных соединений АН СССР,

в Уральском научном центре АН СССР, в Институте высоких температур АН СССР и других организациях.

Несмотря на обилие статей по методу Монте-Карло в статистической физике, в советской и зарубежной литературе отсутствовала пока монография, обобщающая эти работы. Настоящее издание, как мы надеемся, позволит хотя бы частично восполнить этот пробел. Большое внимание уделяется в книге обсуждению физических результатов, получаемых методом Монте-Карло.

Для исследования сильно неидеальных систем многих частиц широко применяется и другой метод машинного эксперимента — метод молекулярной динамики. Методы Монте-Карло и молекулярной динамики достаточно трудоемки, поэтому их применение целесообразно лишь для ограниченного числа систем частиц со стандартными потенциалами межмолекулярного взаимодействия. Все же разнообразие потенциалов межмолекулярного взаимодействия можно охватить с помощью методов теории возмущений, в которой результаты для стандартных потенциалов используются как базовые (reference system.)

Методы Монте-Карло, молекулярной динамики и теории возмущений позволяют получать надежные результаты для неидеальных систем, если известны потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Точность результатов зависит главным образом от того, насколько хорошо известно взаимодействие частиц в исследуемой системе. Определение потенциалов взаимодействия, т. е. построение моделей неидеальных систем, превратилось в важный раздел статистической термодинамики и кинетической теории. Методы машинного эксперимента дали сильный толчок для развития этого раздела.

Методы машинного эксперимента в статистической механике, в частности метод Монте-Карло, являются хорошим примером раздела формирующейся в настоящее время вычислительной физики. Можно ожидать, что результаты и предсказания вычислительной физики, которые будут получены в ближайшие годы, позволят вычислительной физике занять достойное место рядом с физикой теоретической и физикой экспериментальной.

В главе 1 изложена основная формальная схема метода Монте-Карло, используемая в статистической физике. В главе 2 рассмотрены различные реализации этой схемы в классической статистике. Групповое свойство матриц плотности позволяет применить формальную схему метода Монте-Карло для исследования квантовых систем. Эти вопросы, а также связь такого подхода с фейнмановской формулировкой квантовой статистики рассмотрены в главах 9 и 10. Весьма важным для успеха метода Монте-Карло является введение периодических граничных условий. Эта физическая идея, сама по себе вполне независимая от метода Монте-Карло, рассматривается в главах 2, 4, 9 и 10. Ввиду того что особые сложности возникают при исследовании методом Монте-Карло фазовых переходов, этот вопрос выделен в само-

ОСНОВНАЯ ИДЕЯ МЕТОДА

стоятельные главы 4—6. Отдельно рассматриваются также исследования малых систем (глава 7) и химического равновесия (глава 8). В главах 3, 5, 6, 11—13 рассмотрены результаты, полученные методом Монте-Карло для различных конкретных физических систем. Обсуждение систематических и статистических погрешностей метода Монте-Карло объединено в главе 14. Исползованные при изложении всех этих вопросов оригинальные результаты авторов монографии получены в основном на ЭЦВМ БЭСМ-6 Вычислительного центра АН СССР, сотрудникам которого авторы искренне признательны.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Зеленеру, А. А. Валуеву, в сотрудничестве с которыми были выполнены некоторые работы, использованные при написании книги, П. Н. Воронцову-Вельяминову, А. М. Ельяшевичу, С. Я. Бронину — за интересные обсуждения вопросов, которым посвящена эта книга.

Введение, главы 1, 3, 6 и 7 написаны Г. Э. Норманом, главы 2, 4, и 8 — Г. Э. Норманом и В. С. Филиновым, главы 5 и 10 — В. С. Филиновым, главы 9, 11, 12, 14 и заключение — В. М. Замалиным, Г. Э. Норманом и В. С. Филиновым, глава 13 — В. М. Замалиным.

Задачи статистической термодинамики классических систем сводятся к вычислению конфигурационного интеграла

$$Q(N, V, T) = \int \dots \int_V \exp[-\beta U_N(q)] d^N q \quad (1.1)$$

N -частиц, находящихся в объеме V при температуре T , $\beta = 1/kT$; $U_N(q)$ — энергия взаимодействия частиц; q — их координаты. Вместо вычисления (1.1) можно находить непосредственно термодинамические величины как средние по распределению (1.1). Например, энергия определяется выражением

$$\bar{U} = Q^{-1}(N, V, T) \int \dots \int_V U_N(q) \exp[-\beta U_N(q)] d^N q. \quad (1.2)$$

Аналогичные выражения можно записать для давления и других величин. В статистической термодинамике квантовых систем можно записать формулы, являющиеся обобщением (1.1) и (1.2).

Вычисления по формулам типа (1.1) и (1.2) в общем случае возможны только численными методами. Поэтому от интегралов следует перейти к интегральным суммам. Две причины приводят к тому, что число слагаемых в таких регулярных интегральных суммах оказывается настолько велико, что прямые вычисления невыполнимы даже на лучших ЭВМ. Во-первых, это малость элементарного объема Δq , во-вторых, это требуемое, согласно широко распространенному мнению, колоссальное значение величины N . Первая из этих трудностей может быть преодолена с помощью метода марковских цепей, а вторая фактически не существует. Ниже мы рассмотрим подробно оба эти вопроса. Предварительно поясним кратко основные идеи.

Эффективность метода Монте-Карло, использующего цепи Маркова, обусловлена тем, что он позволяет не учитывать всех слагаемых в интегральной сумме. Выбираются лишь основные, наиболее типичные слагаемые, определяющие значение интегральной суммы. Как говорят, проводится существенная выборка. Здесь допустима аналогия с опросами общественного мнения: выясняя взгляды $\sim 10^3$ типичных американских избирателей, Институт Гэллага в США в некоторых случаях предсказывает результаты всеобщих выборов, в которых принимает участие 10^8 избирателей.

Относительно значения N следует сказать, что эта величина отнюдь не должна быть порядка числа Авогадро. Свойства макросистем вполне проявляются уже в микрообъемах. Фактически, как показывают прямые расчеты, достаточно рассматривать столько частиц, чтобы занимаемый ими объем лишь в несколько раз превышал объем, в котором проявляются корреляции между частицами. Таким образом, за исключением окрестностей критических точек и некоторых других специальных случаев можно ограничиться несколькими сотнями частиц. Для устранения влияния флуктуаций искомые величины находятся путем усреднения по большому числу наблюдений над системой. Отметим, что эти наблюдения осуществляются с помощью упомянутой выше цепи Маркова. Погрешность, обусловленная поверхностными эффектами, может быть снижена путем расчетов для нескольких значений N и экстраполяцией $N \rightarrow \infty$. Роль поверхностных эффектов резко уменьшается при наложении периодических граничных условий.

Конечность существенной выборки приводит к появлению статистической погрешности, а рассмотрение относительно малого числа N дает систематическую погрешность.

1.1. Метод марковских цепей

Большинство вариантов метода Монте-Карло в статистической термодинамике, используемых как в классической, так и в квантовой физике, построено по одной и той же формальной схеме. Это связано с тем, что искомые термодинамические величины \bar{F} могут быть представлены в одном и том же общем виде

$$\bar{F} = \sum_{A_i} F(A_i) u_i, \quad (1.3)$$

при этом

$$u_i \geq 0, \quad \sum_i u_i = 1. \quad (1.4)$$

Например, в случае (1.1), (1.2) F — это U , состояние A_i — это определенная конфигурация N частиц в объеме V (точнее, это определенное распределение N частиц по элементарным ячейкам Δq , которые появляются при переходе от интегралов к регулярным суммам); $F(A_i) \equiv U_N(q)$, $u_i = \exp[-\beta U_N(A_i)] / \sum_{A_j} \exp[-\beta U_N(A_j)]$.

Пример (1.1), (1.2) был нам нужен в этой главе лишь для того, чтобы пояснить, как могут возникнуть выражения (1.3), (1.4). Подробное рассмотрение метода Монте-Карло для канонического ансамбля проводится в разделе 2.1.

И в других ансамблях, а также в квантовой статистике выражения для термодинамических величин сводятся к виду (1.3), (1.4). Действительно, хотя исходные выражения для \bar{F} отличаются

друг от друга в различных ансамблях, а также в классической и квантовой статистике, однако все они включают в себя интегрирование по конфигурационному пространству и, возможно, по другим переменным (например, по объему в изотермически-изобарическом ансамбле), а также суммирования по дискретным переменным, например по числу частиц в большом каноническом ансамбле или перестановкам частиц в квантовой статистике. Заменяя интегралы суммами, можно свести любое из этих выражений к виду (1.3), где суммирование проводится по всем возможным состояниям A_i .

Под состоянием A_i понимается набор значений микроскопических (координаты и др.) и макроскопических (V , N и др.) переменных, характеризующих систему. В зависимости от того, каким было исходное выражение, отличаются друг от друга и наборы переменных, входящих в A_i . $F(A_i)$ — известная функция состояния A_i , вид $F(A_i)$ различен для различных термодинамических величин \bar{F} . $u_i \equiv u(A_i)$ — множитель, порождаемый гиббсовским распределением; явный вид u_i также известен и является одинаковым для всех вычисляемых величин \bar{F} для одной и той же системы. Поскольку выражения (1.3), (1.4) являются весьма общими, можно развить формальную схему для вычисления \bar{F} , не конкретизируя при этом, что именно понимается под A_i .

Совокупность всех возможных A_i рассматривается как набор значений случайной дискретной величины, распределенной с вероятностью u_i . Производя достаточно большое количество испытаний этой случайной величины, можно образовать последовательность

$$A_{i_1}, A_{i_2}, \dots, A_{i_M} \quad (1.5)$$

и вычислить $F(A_{i_1}), \dots, F(A_{i_M})$. Из закона больших чисел получим [21]

$$M^{-1} \sum_{k=1}^M F(A_{i_k}) = \bar{F}, \quad (1.6)$$

если M велико*. Получение последовательности (1.5), отвечающей заданному распределению вероятности u_i , достигается с помощью аппарата цепей Маркова.

Будем считать, что совокупность всех возможных состояний A_i образует цепь Маркова с постоянными вероятностями переходов $A_i \rightarrow A_j$, равными $p_{ij} \geq 0$ и удовлетворяющими условию нормировки

$$\sum_j p_{ij} = 1 \quad \text{для всех } i. \quad (1.7)$$

* Таким образом, алгоритм можно разделить на две части: моделирующую — генерирующую последовательность (1.5) — и измерительную — вычисляющую средние (1.6).

Напомним простейшие сведения из теории однородных цепей Маркова (см., например, [21, 22]). Переход из A_i в A_j за n шагов может быть осуществлен по различным промежуточным состояниям. Обозначим через $p_{ij}^{(n)}$ суммарную вероятность реализации перехода $A_i \rightarrow A_j$ за n шагов по всевозможным путям; очевидно, $p_{ij}^{(1)} \equiv p_{ij}$. Если все A_i образуют один эргодический класс, т. е. из любого A_i достижимо любое A_j при некотором конечном числе переходов, то существуют предельные вероятности

$$\varphi_j = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{ij}^{(n)} \quad (1.8)$$

для всех i и j , не зависящие от i . Причем $\varphi_j \geq 0$, $\sum_j \varphi_j = 1$ (ср. (1.4)), так что φ_j реализует некоторое распределение вероятностей для A_j . Равенства (1.8) выражают переход системы к стационарному распределению состояний независимо от выбора начального состояния. В теории цепей Маркова доказывается, что величины φ_j связаны с p_{ij} системой линейных уравнений $\varphi_j = \sum_i \varphi_i p_{ij}$, для всех j .

В нашей задаче, наоборот, распределение φ_j является известным $\varphi_j \equiv u_j$, искомыми же являются вероятности p_{ij} . Уравнения

$$\overline{u_j} = \sum_i u_i p_{ij} \quad \text{для всех } j \quad (1.9)$$

и (1.7) можно рассматривать как систему уравнений относительно неизвестных p_{ij} . В этой системе число неизвестных превышает число уравнений, поэтому выбрать p_{ij} можно различными способами. В пространстве состояний A_i существует большое число марковских цепей, реализующих искомое распределение u_i . Конкретный выбор p_{ij} производится по соображениям простоты, а также по тому, какая из реализуемых с их помощью последовательностей (1.5) позволяет определить F при меньшем числе шагов M , какая последовательность быстрее выходит на стационарный участок и т. п. Соотношения

$$u_i p_{ij} = u_j p_{ji} \quad \text{для всех } i \text{ и } j, \quad (1.10)$$

выражающие собой принцип микроскопической обратимости в системе или детальное равновесие, обращают (1.9) с учетом (1.7) в тождества. Поэтому при практическом построении марковских цепей можно исходить из системы уравнений (1.7) и (1.10). Отметим, что как (1.9), так и (1.10) являются однородными относительно u_i . Поэтому для определения p_{ij} достаточно знать распределение u_i с точностью до постоянного множителя. Явный вид p_{ij} , как и явный вид величин, входящих в (1.3), естественно, зависит от того, что понимается под состояниями A_i . Нахождение p_{ij} рассматривается в главах 2, 9, 10 и 13.

С помощью известных p_{ij} соответствующая последовательность (1.5) реализуется на ЭВМ следующим образом. В качестве началь-

ного состояния A_{i_1} в последовательности (1.5) выбирается некоторое произвольное состояние A_i ; затем случайным образом выбирается состояние A_j из состояний, связанных с A_i вероятностью $p_{ij} \neq 0$, и вычисляется вероятность p_{ij} . Зная значение p_{ij} , можно произвести испытание, осуществится ли переход $A_i \rightarrow A_j$.

Фактически испытание проводится следующим образом. Датчик случайных чисел выдает случайное число ξ , равномерно распределенное на интервале $0 < \xi < 1$. Если оказывается, что $\xi \leq p_{ij}$, то переход $A_i \rightarrow A_j$ считается осуществившимся и в качестве A_{i_2} в (1.5) выбирается A_j ; если же оказывается, что $\xi > p_{ij}$, то в качестве A_{i_2} в (1.5) выбирается снова A_i . Начиная с выбранного A_{i_2} вся процедура повторяется сначала. После проведения большого числа M таких последовательных испытаний, мы определяем требующуюся нам последовательность (1.5) и, выполняя вычисления (1.6) для различных F , находим искомые термодинамические величины. Построенная таким образом последовательность (1.5) называется траекторией цепи Маркова.

Поясним построение последовательности (1.5) на элементарном примере, когда мы имеем только два состояния A и B , связанных вероятностями перехода $p_{AA} = 2/3$, $p_{AB} = 1/3$, $p_{BA} = 1/2$, $p_{BB} = 1/2$. Если бы вероятности p_{ij} реализовывались строго детерминировано, т. е. переход $A \rightarrow B$ осуществлялся бы только после трех испытаний, а переход $B \rightarrow A$ — после двух, то, начав, например, с A , мы получили бы последовательность

$$AAABVBAABVBAABV... \quad (1.11)$$

Поскольку же реализация переходов является случайной, то мы могли бы получить, например,

$$AAAABAABVBAABV... \quad (1.12)$$

Очевидно, что в достаточно длинной последовательности (1.12), как и в (1.11), реализуются требуемые частоты u_A и u_B появления состояний A и B . Из (1.9), (1.4) следует, что $u_A = 3/5$, $u_B = 2/5$.

В последовательности (1.12) каждое состояние встречается много раз. В последовательностях (1.5), реализуемых при решении конкретных задач статистической физики, некоторые состояния также могут повторяться (в основном за счет неосуществившихся переходов). Вместе с тем подавляющее большинство состояний A_i из всей их возможной совокупности вообще не встречается в последовательности (1.5). Однако эта последовательность оказывается достаточно представительной, чтобы вычисления по (1.6) давали результаты с точностью порядка 1% или даже лучше. Именно малость требуемой величины числа M , по сравнению с общим числом возможных состояний A_i , и объясняет эффективность существенной выборки метода Монте-Карло, по сравнению с другими численными методами, при вычислении

многократных интегралов и сумм, встречающихся в выражениях для термодинамических величин F . Вместе с тем M достаточно велико, обычно $M \cong 10^5 \div 10^6$.

Начальное состояние A_i выбирается в (1.5) произвольно и может сильно отличаться от состояний A_i , дающих основной вклад в сумму (1.6), поэтому некоторый начальный участок в (1.5) может оказаться нестационарным в следующем смысле. Разобьем траекторию цепи Маркова (1.5) на последовательные относительно короткие участки, обозначим их длину через ΔM . Для каждого такого участка можно вычислить частичное среднее значение

$$F_{\Delta M} = \frac{1}{\Delta M} \sum_{k=1}^{\Delta M} F(A_{i_k}).$$

На начальных участках траектории цепи Маркова значения $F_{\Delta M}$ могут систематически увеличиваться или уменьшаться, назовем всю эту начальную часть траектории нестационарным участком. При дальнейшей генерации траектории значения $F_{\Delta M}$ прекращают систематически смещаться и флуктуируют около одного и того же среднего уровня. Эту часть траектории назовем стационарным участком.

Вычисление частичных средних иногда называют методом «контрольной карты». Такой метод позволяет определить выход траектории цепи Маркова на стационарный режим. Нестационарный участок следует исключать из (1.5) при окончательном определении среднего F . Отметим, что для различных величин F длина нестационарного участка может оказаться различной.

Длину ΔM следует выбирать такой, чтобы частичные средние $F_{\Delta M}$ были статистически независимыми. Тогда по значениям $F_{\Delta M}$ для стационарного участка можно определить дисперсию σ распределения $F_{\Delta M}$. Величина $\sigma/m^{1/2}$ окажется статистической погрешностью вычисления величины $\bar{F} = m^{-1} \sum F_{\Delta M}$, где m — число частичных средних, $M = m\Delta M$. Чем выше требуемая точность, тем большие последовательности (1.5) следует генерировать. Мы вернемся к обсуждению погрешностей в главе 14.

Стационарный участок, как правило, отвечает равновесному распределению системы по состояниям. В некоторых случаях, например при исследовании фазовых переходов первого рода, стационарный участок может оказаться неравновесным. При этом стационарный уровень \bar{F} зависит от того, в какой части конфигурационного пространства было выбрано начальное состояние A_i в (1.5). Эти вопросы подробно обсуждаются в главе 4.

В настоящем параграфе была рассмотрена наиболее распространенная формальная схема. Имеются также и другие подходы (см., в частности, разделы 2.5 и 7.2).

Возможности современных ЭВМ позволяют применить изложенный выше метод вычисления термодинамических величин лишь к системам, состоящим из нескольких сотен или тысяч частиц. Часто приходится ограничиваться еще меньшими числами частиц. Однако необходимость работы с таким малым числом частиц сама по себе еще не препятствует исследованию термодинамических величин.

Если выбрать малый объем в реальной большой системе, то, наблюдая за этим объемом через некоторые промежутки времени, можно набрать последовательность (1.5). Погрешность величин, определяемых по однократному наблюдению, как известно, порядка $N^{-1/2}$. Но, усредняя по всей последовательности наблюдений, можно определить среднюю плотность частиц в этом объеме, среднюю энергию взаимодействия, приходящуюся на одну частицу, и т. п. Существенно, что результат получится точным и не будет зависеть от размера выбранного объема. Важно лишь, что для достижения малой статистической погрешности при меньшем объеме нужно усреднять по более длинной последовательности (1.5); относительная погрешность определяется величиной $(Nm)^{-1/2}$, где m — число статистически независимых испытаний. Таким образом, наблюдение за объемом с малым числом частиц N в принципе не препятствует точному определению термодинамических величин.

В приведенном выше рассмотрении отсутствовало влияние поверхностных эффектов, поскольку малый объем был частью большой системы. Однако моделирование такой ситуации невыполнимо, поскольку оно ничем не отличается от моделирования большой системы. Если же просто рассматривать малую систему из N частиц, то полученные при этом результаты будут отличаться от результатов для однородных систем. Исследования малых систем (см. главу 7) могут представить самостоятельный интерес, например, при изучении конденсации, макромолекул, кластеров и др. Вместе с тем, рассматривая малые системы, можно получить информацию и о макросистемах. Погрешность, вносимая поверхностными эффектами, имеет порядок $\sim N^{-1/2}$ (см. раздел 7.1). Поэтому, получив результаты для нескольких значений N , можно построить зависимость от $N^{-1/2}$ и, экстраполируя на $N = \infty$, найти энергию, рассчитанную на одну частицу, и другие термодинамические величины для однородных систем. Примеры таких экстраполяций приведены в разделах 7.1 и 14.2.

Погрешность величин, определяемых для однородных систем, резко уменьшается при наложении на границы рассматриваемого небольшого объема периодических граничных условий [11]. Конкретная реализация таких условий рассматривается в главах 2, 4, 9, 10. Здесь отметим, что погрешность величин, вычисляемых этим способом для макросистем, обусловлена тем, что при введе-

нии периодических граничных условий подавляется некоторая часть флуктуаций, возможных в реальной большой системе, и вносятся корреляции на больших расстояниях, отсутствующие в однородных системах.

Размер рассматриваемой системы должен превышать радиус корреляции в реальной системе. В этом случае основные корреляции и флуктуации в системе учитываются правильно и, как будет видно из результатов, обсуждаемых в главах 3, 11 и 14, погрешность, связанная с применением периодических граничных условий, как правило, оказывается порядка N^{-1} или даже меньше. Экстраполяция к $N = \infty$ оказывается значительно более надежной, а часто надобность в такой экстраполяции вообще отпадает.

Уместно отметить, что, хотя уменьшение N требует увеличения m , рассмотрение малой системы оказывается все же более эффективным. Действительно, общее количество машинного времени τ , требуемого для генерации последовательности (1.5), есть $\tau = \Delta t m \Delta M$, где Δt — время, затрачиваемое ЭВМ на один шаг, ΔM — число шагов, обеспечивающее статистическую независимость состояний. Поскольку $\Delta t \sim N$ и $\Delta M \sim N$, то для обеспечения равной точности, т. е. при равных значениях Nm , требуемое машинное время $\tau \sim N$.

При рассмотрении макроскопического объема результат оказался бы практически точным уже при однократном наблюдении, если состояние системы выбрать на стационарном участке последовательности (1.5). Практически это невозможно из-за того, что предварительно надо получить нестационарный участок.

Возможность исследования свойств макроскопической системы при рассмотрении практически микроскопической системы ($N \cong 10^2$) с наложенными на нее периодическими граничными условиями была доказана прямыми расчетами по методу Монте-Карло. Такая постановка задачи никак не связана с самим формализмом метода марковских цепей, но она сделала реальным широкое применение метода Монте-Карло в задачах статистической физики. Будучи проверенной идея о введении периодических граничных условий для неупорядоченных систем имеет также самостоятельное значение. Эта идея, обязанная своим появлением методу Монте-Карло, оказалась полезной в статистической физике. В частности, она была применена в методе молекулярной динамики.

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКЕ

Первый вариант метода Монте-Карло в статистической физике был разработан для канонического ансамбля [11—15] (см. также обзоры [16—18]). Этот вариант широко используется в литературе. В настоящее время метод Монте-Карло рассмотрен и для некоторых других, так называемых больших ансамблей: для большого канонического и для изотермически-изобарического*. Выяснилось, что расчет для больших ансамблей в некоторых случаях обладает преимуществами. Предложен также вариант метода Монте-Карло, в котором интегрирование проводится в пространстве энергий. Настоящая глава посвящена изложению основных модификаций метода Монте-Карло, используемых для изучения классических систем.

2.1. Канонический ансамбль

Рассмотрим систему N частиц, находящихся в объеме V при температуре T , т. е. описываемую каноническим (NVT) ансамблем. Определение различных термодинамических величин такой системы сводится к вычислению средних значений \bar{F} от известных функций координат $F_N(q_1, \dots, q_N) \equiv F_N(q)$ (см., например, [16, 23, 24]):

$$\bar{F} = Q^{-1}(N, V, T) \int_V \dots \int F_N(q) \exp[-\beta U_N(q)] d^N q, \quad (2.1)$$

где $Q(N, V, T)$ — нормирующий множитель (конфигурационный интеграл):

$$Q(N, V, T) = \int_V \dots \int \exp[-\beta U_N(q)] d^N q, \quad (2.2)$$

$q \equiv q_1, q_2, \dots, q_N$ — координаты частиц; $d^N q \equiv dq_1 dq_2 \dots dq_N$; $U_N(q)$ — энергия взаимодействия N частиц между собой. Величина $U_N(q)$ в методе Монте-Карло является известной заданной функцией координат.

Зная явный вид $U_N(q)$, по общим формулам термодинамики можно определить и вид функции $F_N(q)$, соответствующей лю-

* Общее изложение термодинамики и статистической теории для различных ансамблей дано в [23].

бой термодинамической величине. Так, например, для энергии $F_N(q) \equiv U_N(q)$, для давления $F_N(q) = - \sum_{i < j} r_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij})$, если энергия парно-аддитивна, $U_N(q) = \sum_{i < j} \Phi_{ij}(r_{ij})$; для определения теплоемкости надо вычислить две величины — энергию и ее квадрат; $F_N(q) = U_N^2(q)$, а теплоемкость найти по разности $\overline{U^2} - \overline{U}^2$ и т. п.

Для проведения вычислений в выражениях (2.1) и (2.2) заменим интегралы интегральными суммами, разбив объем V на большое число B равных между собой элементарных ячеек. При этом мы разбиваем $3N$ -мерное конфигурационное пространство рассматриваемой системы на $s = B^N$ элементарных ячеек. Пусть все s ячеек в каком-либо порядке занумерованы. Будем говорить, что система находится в состоянии A_i , если изображающая ее точка находится в i -й ячейке. В каждом состоянии мы можем приписать системе определенное численное значение $F(A_i)$ любой функции $F_N(q)$, взяв значения q_1, \dots, q_N , соответствующие, например, центрам ячеек. Энергия взаимодействия $U_N(q)$ и любая функция $F_N^*(q)$ изображается набором возможных значений $F(A_i)$, $i = 1, 2, \dots, s$. Значения B и s очень велики: они определяются числом знаков, которым можно задать значение координаты частицы на данной ЭВМ. Поэтому замена непрерывного конфигурационного пространства дискретным практически не отражается на точности вычисления средних значений \overline{F} . Вместо (2.1) и (2.2) имеем

$$\overline{F} = Q^{-1}(N, V, T) \sum_{i=1}^s F(A_i) \exp[-\beta U(A_i)], \quad (2.3)$$

$$Q'(N, V, T) = \sum_{i=1}^s \exp[-\beta U(A_i)]. \quad (2.4)$$

Выражение для \overline{F} сведено к виду (1.3), причем

$$u_i = Q'^{-1}(N, V, T) \exp[-\beta U(A_i)] \quad (2.5)$$

(справедливость (1.4) очевидна). Уравнения (1.10) сводятся к

$$p_{ij} \exp[-\beta U(A_i)] = p_{ji} \exp[-\beta U(A_j)]. \quad (2.6)$$

Рассмотрим некоторые из вероятностей p_{ij} , удовлетворяющих уравнениям (1.7), (2.6). Единичный шаг в цепи Маркова выбирается обычно в виде изменения координат только одной частицы, так что

$$p_{ij} = 0, \quad (2.7)$$

если конфигурации A_i и A_j различаются положениями двух или более частиц. Вводится произвольная фиксированная длина δ , ограничивающая величину изменения координат частиц за единичный шаг. Пусть $q_r^\alpha(i)$, где $\alpha = 1, 2, 3$; $r = 1, 2, \dots, N$; $i = 1, 2, \dots, s$, означает α -ю декартову координату r -й частицы

в i -м состоянии. Равенство (2.7) также имеет место, если $|q_r^\alpha(i) - q_r^\alpha(j)| > \delta$. Таким образом, возможные переходы частицы происходят в пределах куба объемом $(2\delta)^3$. Если $|q_r^\alpha(i) - q_r^\alpha(j)| \leq \delta$, $q_i^\alpha(i) - q_i^\alpha(j) = 0$, $i \neq r$, то вероятности p_{ij} таких переходов могут быть выбраны в виде

$$p_{ij} = \begin{cases} c, & \text{если } U(A_j) \leq U(A_i), \\ cg_{ij}, & \text{если } U(A_j) > U(A_i), \end{cases} \quad (2.8a)$$

$$g_{ij} = \exp\{-\beta[U(A_j) - U(A_i)]\}, \quad p_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i} p_{ij}, \quad (2.9)$$

где $c = N^{-1}B^{-1}V(2\delta)^{-3}$. Практическое построение последовательности (1.5) осуществляется следующим образом. Пусть i_1 -е состояние системы фиксировано. Далее производится выбор четырех независимых случайных величин: ξ^α ($\alpha = 1, 2, 3$) и r ; $-1 \leq \xi^\alpha \leq 1$, $r = 1, 2, \dots, N^*$. Результату этого выбора сопоставляется возможное изменение координат r -й частицы

$$q_r^\alpha(i_1) \rightarrow q_r^\alpha(j) = q_r^\alpha(i_1) + \xi^\alpha \delta. \quad (2.10)$$

При выборе r реализуется вероятность N^{-1} , при выборе $q_r^\alpha(j)$ — вероятность $B^{-1}V(2\delta)^{-3}$. Если $U(A_j) \leq U(A_{i_1})$, то r -й частице приписываются новые координаты, стоящие справа в (2.10), и считается, что система перешла в новое, i_2 -е состояние: $A_{i_1} \rightarrow A_j \equiv A_{i_2}$. Если же $U(A_j) > U(A_{i_1})$, то производится розыгрыш последнего множителя вероятности (2.8б). Выбирается значение еще одной случайной величины ξ_4 , изменяющейся в интервале $0 \leq \xi_4 \leq 1$, и результат выбора сравнивается с g_{ij} . Если $\xi_4 \leq g_{ij}$, то производится переход системы в новое, i_2 -е состояние по (2.10): $A_{i_1} \rightarrow A_j \equiv A_{i_2}$. Если же $\xi_4 > g_{ij}$, то r -я частица остается на своем старом месте, причем считается, что имел место шаг $A_{i_1} \rightarrow A_{i_1} \equiv A_{i_1}$, и в формируемую последовательность (1.5) в отличие от предыдущих случаев, после A_{i_1} записываются опять A_{i_1} , т. е. в (1.5) оказывается $i_2 \equiv i_1$. После этого вся процедура повторяется сначала исходя уже из нового последнего состояния последовательности (1.5). При достаточной длине последовательности (1.5) такие операции позволяют реализовать вероятности (2.8), (2.9), а следовательно, и искомое предельное распределение (2.5).

Выбор значения δ в принципе является произвольным, так как вероятности (2.7) — (2.9) удовлетворяют системе уравнений (1.7), (2.6) независимо от выбора δ . Однако практически выбор δ очень важен, так как слишком малые значения δ приведут к очень мелким шагам, а при больших значениях δ многие состояния системы будут пропускаться, и то и другое приводит к необходимости

* Поскольку $N \ll M$ — длины последовательности (1.5), то вместо выбора случайного числа r можно выбирать частицы последовательно, повторяя один и тот же выбор через каждые N шагов — так называемый циклический шаг (см., например, [18, 25]).

генерировать очень длинные последовательности (1.5). Оптимальное значение δ соответствует минимальному размеру, характеризующему структуру корреляционной функции, например δ можно выбрать равным значению расстояния, на котором корреляционная функция имеет первый максимум. Значение δ зависит от температуры и плотности, и окончательный выбор его можно сделать в процессе генерации последовательности (1.5).

Выбор p_{ij} в виде (2.8) не является единственно возможным. Можно взять, например, [18, 26]

$$p_{ij}^* = c \exp[-\beta U(A_j)] \{ \exp[-\beta U(A_i)] + \exp[-\beta U(A_j)] \}^{-1}. \quad (2.11)$$

В отличие от (2.8) такой выбор является симметричным относительно $U(A_i)$ и $U(A_j)$.

Можно рассмотреть марковские цепи, в которых на одном шаге происходит одновременное изменение координат нескольких частиц. В таких цепях для больших плотностей процент принятых шагов будет меньше, это приведет к необходимости генерировать более длинные последовательности (1.5). Поэтому рассмотренные выше цепи в большинстве случаев являются более эффективными.

В данном разделе мы рассмотрели построение траектории цепи Маркова для системы частиц со сферически симметричным потенциалом взаимодействия. Для частиц, взаимодействие которых зависит и от их взаимной ориентации, следует вводить еще один тип шага — изменение углов, характеризующих положение молекулы в пространстве. Такие системы будут рассматриваться ниже, в разделе 3.7.

2.2. Периодические граничные условия [11—18]

Все трехмерное пространство разбивается на равные ячейки объема V с N частицами в каждой. Для простоты ячейки выбираются в виде куба*. Одна из них условно считается основной (ячейка Монте-Карло), и имеющее в ней место относительные конфигурации частиц и изменения их координат при переходах повторяются во всех остальных ячейках, так что смещение всей системы на расстояние длины ребра L основной ячейки вдоль этого ребра ничего не меняет в общей конфигурации системы. Можно говорить о частицах основной ячейки и их образах в остальных ячейках (рис. 2.1).

Если одна из частиц ячейки Монте-Карло (a) вследствие изменения своих координат по (2.10) выходит из этой ячейки через определенную грань и занимает положение b' , то одновременно ее образ a'' из соседней ячейки входит в основную ячейку через противоположную грань и занимает положение b ; аналогичные перемещения происходят во всех ячейках. В ячейке Монте-Карло по-

* В специальных случаях ячейка выбирается в такой форме, которая соответствует структуре системы.

прежнему остается N -частиц. Таким образом, хотя речь идет о неограниченной системе, необходимо следить за координатами (и их изменениями) только N частиц из ячейки Монте-Карло, поскольку вместе с этими координатами заданы и координаты частиц системы в целом.

При введении периодических граничных условий предполагается, что подсчет энергии любой конфигурации частиц основной ячейки производится суммированием взаимодействий со всеми частицами системы в целом, а не только взаимодействий частиц основной ячейки, так что краевых эффектов на границах ячеек не получается. Поясним это на примере простой однокомпонентной жидкости, когда энергия взаимодействия может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий. В этом случае энергия взаимодействия, приходящаяся на ячейку Монте-Карло, записывается в виде

$$U_N(q) = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^N \sum_{t=1, t \neq r}^{\infty} \Phi(r_{rt}), \quad (2.12)$$

где $\Phi(r)$ — закон парного взаимодействия частиц; индекс r нумерует частицы ячейки Монте-Карло, индекс t — частицы системы в целом (включая ячейку Монте-Карло); $r_{rt} = |q_r - q_t|$. Реальные пределы суммирования по t рассматриваются в главе 3.

Периодические граничные условия вводятся как в NVT -ансамбль, так и в большие ансамбли, рассматриваемые ниже. Как будет видно из главы 3, погрешности результатов, получаемых в разных ансамблях, могут по-разному зависеть от N . Мы вернемся к этим вопросам в главах 4, 6, 7, 9, 11, 14.

2.3. Большой канонический ансамбль [27]*

Термодинамические величины однокомпонентной системы в большом каноническом ансамбле (μVT) имеют вид [23, 29]

$$\bar{F} = Z^{-1}(\mu, V, T) \sum_{N=0}^{\infty} N_0^N (N!)^{-1} V^{-N} \int_V \dots \int_V F_N(q) \times \exp[-\beta U_N(q)] d^N q, \quad (2.13)$$

* Применительно к исследованию двумерного решетчатого газа μVT -ансамбль был рассмотрен в [28]. Цепь Маркова, построенная в [28], не может быть использована для исследования других систем.

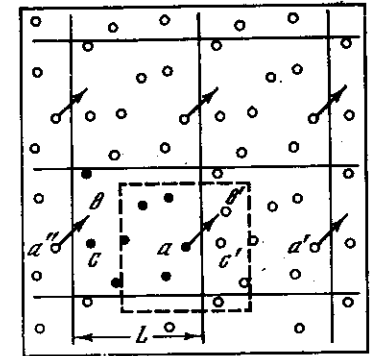


Рис. 2.1. Периодические граничные условия

Сплошные кружочки — частицы основной ячейки; пунктирный квадрат поясняется в разделе 3.2

где $N_0 = V\lambda^{-3} \exp \beta\mu$; $\lambda = (2\pi\hbar^2\beta m^{-1})^{1/2}$; μ — химический потенциал; m — масса частиц; $Z(\mu, V, T)$ — нормирующий множитель (большая статистическая сумма):

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} N_0^N (N!)^{-1} V^{-N} Q(N, V, T). \quad (2.14)$$

Разбивая объем V , как и в случае NVT -ансамбля, на большое число B элементарных ячеек $(\Delta q)^3$ и заменяя конфигурационные интегралы суммами ($dq \rightarrow (\Delta q)^3$, $B = V(\Delta q)^{-3}$), находим

$$\bar{F} = Z^{-1}(\mu, V, T) \sum_{A_i} F(A_i) N_0^N (N!)^{-1} B^{-N} \exp[-\beta U(A_i)], \quad (2.15)$$

где A_i — состояние системы, в котором она имеет N частиц, причем эти частицы определенным образом распределены по элементарным ячейкам. Сумма (2.15) берется по всем возможным A_i , т. е. по значениям N от 0 до ∞ , а для каждого N — по всевозможным распределениям частиц по элементарным ячейкам. Выражение (2.15) имеет вид (1.3), причем

$$u_i = Z^{-1}(\mu, V, T) N_0^N (N!)^{-1} B^{-N} \exp[-\beta U(A_i)] \quad (2.16)$$

(справедливость (1.4) очевидна). Новое в μVT -ансамбле по сравнению с NVT -ансамблем состоит в том, что рассматривается совокупность состояний A_i , отличающихся друг от друга не только координатами частиц, но и числом частиц. Среднее число частиц в объеме \bar{N} (и концентрация $n = \bar{N}/V$) будет определяться в расчете усреднением по последовательности (1.5) наравне с другими термодинамическими величинами.

Рассмотрим возможный вид вероятностей p_{ij} , удовлетворяющих уравнениям (1.7), (1.10), в которых вероятности u_i заданы выражением (2.16). Можно ввести два простейших типа единичных шагов $A_i \rightarrow A_j$: 1) изменение положения одной случайно выбранной частицы при сохранении числа частиц в объеме V , 2) изменение числа частиц в объеме V на одну частицу при фиксированном положении всех частиц. Реализация шагов первого типа проводится как в NVT -ансамбле. Рассмотрим реализацию шагов второго типа. Пусть состояние A_j имеет на одну частицу больше, чем A_i , т. е. $N_j = N_i + 1$. Вероятность шага $A_i \rightarrow A_j$ берется в виде

$$p_{ij} = \alpha_+ \tilde{u}_j / B(N_i + 1)(\tilde{u}_i + \tilde{u}_j), \quad (2.17)$$

где α_+ — вероятность шага с увеличением числа частиц; B^{-1} — вероятность поместить новую частицу в данную ячейку $(\Delta q)^3$; $(N_i + 1)^{-1}$ — вероятность, обусловленная тем, что все частицы в объеме V пронумерованы в определенной последовательности: новая частица может быть поставлена в любое место этой последовательности, т. е. всего имеется $N_i + 1$ возможность (практически удобно присваивать новой частице последний, $(N_i + 1)$ -й номер);

\tilde{u}_j ($\tilde{u}_i + \tilde{u}_j$)⁻¹ — вероятность, обеспечивающая выполнение уравнений (1.10); $\tilde{u}_i = B^{N_i} u_i$; такой выбор последнего сомножителя аналогичен выражению (2.11), но его можно взять и в виде, аналогичном (2.8).

Для p_{ji} , где $N_i = N_j - 1$, имеем

$$p_{ji} = \alpha_- \tilde{u}_i / N_j (\tilde{u}_i + \tilde{u}_j), \quad (2.18)$$

где α_- — вероятность шага с уменьшением числа частиц (из (1.10) находим $\alpha_+ = \alpha_-$); N_j^{-1} — вероятность, реализующаяся, когда выбирается определенная частица, которая будет исключена из системы.

В алгоритме шага с изменением числа частиц практически представлены следующим образом. Разыгрывается тип шага. Затем одну из частиц (случайно выбранную) исключают из системы или, наоборот, в случайно выбранную точку ячейки помещается новая частица. После этого разыгрывается вероятность \tilde{u}_i ($\tilde{u}_i + \tilde{u}_j$) или вероятность, аналогичная (2.8).

Обозначив через α_0 вероятность шага без изменения числа частиц и ограничиваясь указанными простейшими типами шагов, из условия нормировки найдем

$$\alpha_+ + \alpha_- + \alpha_0 = 1. \quad (2.19)$$

Величина α_0 является произвольным параметром (уравнения (1.7), (1.10) удовлетворяются при любом α_0). Варьирование значения α_0 показало, что оптимальным является $\alpha_0 = \alpha_{\pm} = 1/3$ *. Можно рассмотреть марковские цепи, в которых на единичном шаге происходит появление или исчезновение (или то и другое одновременно, а также и изменение координат) сразу нескольких частиц. При такой реализации последовательности (1.5) процент принятых шагов уменьшается, в особенности при больших плотностях.

Периодические граничные условия вводятся, как и для NVT -ансамбля. При этом при появлении новой частицы в основной ячейке ее образы появляются и во всех остальных ячейках, а при исчезновении частицы из основной ячейки ее образы также исчезают.

Параметры, характеризующие систему и определяемые из (1.6) по стационарному участку, никак не зависят от начальных условий. В частности, величина $\bar{N} = nV$ может резко отличаться от произвольно задаваемого начального числа частиц в объеме V . Таким образом, при выходе вдоль (1.5) на равновесие число частиц в объеме V может значительно увеличиться или, наоборот, уменьшиться, если только начальное число частиц случайно не оказалось близким к равновесному. Работа с большим числом частиц

* Вероятности α_{\pm} не обязательно разыгрывать случайным образом, возможен и циклический вариант: каждый первый шаг можно изменять координату, каждый второй — добавлять частицу и каждый третий — удалять частицу. Если $\alpha_0 \neq 1/3$, то процедура меняется очевидным образом.

резко повышает время, требуемое на каждый шаг; работа с малым числом частиц неприемлема. Кроме того, для анализа возможностей метода Монте-Карло необходимо иметь данные для разных условий, но полученные при близких значениях \bar{N} .

Для того чтобы иметь возможность производить расчеты для значений \bar{N} , заключенных в заданных пределах, в алгоритме метода для μVT -ансамбля следует предусмотреть возможность немарковских шагов — скачкообразных изменений объема V ячейки Монте-Карло. Если фактическое значение \bar{N} выходило в расчете [27] за пределы заданного коридора, то данная последовательность (1.5) обрывалась и начиналась новая с соответственно измененным объемом ячейки Монте-Карло и числом частиц в ней и с конфигурацией частиц, взятой из старой последовательности. Так, если \bar{N} чрезмерно возрастало, то произвольно взятая частица выбрасывалась, объем ячейки Монте-Карло сокращался и пропорционально уменьшались координаты оставшихся частиц; изменение V производилось так, чтобы значение n оставалось постоянным (или несколько увеличивалось — для ускорения выхода на равновесие). Аналогично при уменьшении \bar{N} в случайную точку добавлялась новая частица, объем V расширялся, а координаты всех частиц пропорционально этому увеличивались. При выходе на равновесие возможность скачков ячейки Монте-Карло исключалась и окончательные результаты определялись усреднением по стационарному участку последней последовательности (1.5).

Скачки объема ячейки Монте-Карло не должны быть реакцией на флуктуации числа частиц, поэтому, во-первых, значение \bar{N} должно определяться усреднением по достаточному числу шагов (но это число шагов не должно быть чрезмерно большим, так как иначе скачок произойдет излишне поздно и расчет неоправданно затянется). Во-вторых, размер допустимого коридора значений \bar{N} должен быть скоррелирован с величиной $(\Delta N^2)^{1/2}$; (ΔN^2) вычисляется усреднением по (1.5) одновременно с \bar{N} .

Метод для μVT -ансамбля легко обобщается на многокомпонентные смеси. Такой обобщенный метод может быть использован для исследования растворов, а также для определения равновесных концентраций и других параметров химически реагирующих друг с другом веществ в неидеальных системах. В первом случае для расчета необходимо задать химические потенциалы всех компонент, во втором — только независимые химические потенциалы, а остальные определить из условий химического равновесия. Отметим, что в случае химической реакции энергия $U_N(q)$ определяется взаимодействием только свободных частиц.

Выражения (2.13) — (2.19) легко обобщаются на многокомпонентный случай. Последовательность (1.5) будет включать шаги с появлением и исчезновением частиц различных компонент. В результате расчета определяются концентрации всех компонент и другие термодинамические величины. Возможность исследования

химического равновесия является важным преимуществом μVT -ансамбля по сравнению с другими ансамблями. Пример такого исследования рассматривается в главе 8.

Метод, предложенный в [27], применялся также в работах [30, 31]. В качестве исходной при этом задавалась величина $\beta(\mu - \mu_0) + \ln \bar{N}$, где μ_0 — химический потенциал идеального газа, μ находилось после определения \bar{N} . Специальный вариант метода Монте-Карло для большого канонического ансамбля был развит в [32]. Мы рассмотрим этот вариант в разделе 4.2.

2.4. Изотермически-изобарический ансамбль [33] *

Термодинамические величины однокомпонентной системы в изотермически-изобарическом (NPT) ансамбле имеют вид [23]

$$\bar{F} = Z^{-1}(N, P, T) \int_0^{\infty} \exp(-\beta PV) dV \int_V \dots \int F_N(q) \times \\ \times \exp[-\beta U_N(q)] d^N q, \quad (2.20)$$

где P — давление; $Z(N, P, T)$ — нормирующий множитель, статистический интеграл в изотермически-изобарическом ансамбле**:

$$Z(N, P, T) = \int_0^{\infty} \exp(-\beta PV) Q(N, V, T) dV, \quad (2.21)$$

Заменяя интегрирование по V суммированием, разбивая объемы V , как и для NVT -ансамбля, на большое число B элементарных ячеек $(\Delta q)^3$ и заменяя конфигурационные интегралы суммами $dq \rightarrow (\Delta q)^3$, $B = V (\Delta q)^{-3}$, находим

$$\bar{F} = Z^{-1}(N, P, T) \sum_{A_i} F(A_i) V_i^N \exp[-\beta PV_i - \beta U(A_i)], \quad (2.22)$$

$$Z'(N, P, T) = \sum_{A_i} V_i^N \exp[-\beta PV_i - \beta U(A_i)]. \quad (2.23)$$

Удобно выбирать Δq так, чтобы B оказалось не зависящим от V , при этом при переходе от интегралов по dq в (2.20) и (2.21) к суммам множитель B^{-N} можно вынести за знак суммирования и не учитывать его, таким образом, в (2.22) и (2.23). Равное число учи-

* Применительно к исследованию двумерной системы твердых дисков NPT -ансамбль был использован в [25]. Однако этот вариант метода Монте-Карло пригоден лишь для твердых дисков, так как для них удается выполнить интегрирование по V аналитически. Идея метода, реализованного в [33], упомянута также в [18].

** Это выражение дает для идеального газа ошибку порядка N^{-1} . В [34] предложено другое выражение для $Z(N, P, T)$, отличающееся множителем βP . Поскольку применение периодических граничных условий также вносит погрешность $\sim N^{-1}$, то в [33] использовалось более простое выражение (2.21).

тываемых конфигураций в разных объемах V обеспечивается тем, что каждая конфигурация задается координатами частиц в единичном кубе, а отвечающая ей конфигурация в кубе объема V получается путем умножения всех координат частиц на множитель $V^{1/3}$.

В (2.22) A_i — состояние системы, в котором она имеет объем V , причем N частиц системы определенным образом распределены по элементарным ячейкам. Сумма (2.22) берется по всем возможным A_i , т. е. по всем значениям V от 0 до ∞ , а для каждого V — по всевозможным распределениям частиц по элементарным ячейкам (N при этом не меняется). Выражение (2.22) сведено к виду (1.3), причем

$$u_i = Z^{-1}(N, P, T) V_i^N \exp[-\beta P V_i - \beta U(A_i)] \quad (2.24)$$

(справедливость (1.4) очевидна). Новое в NPT -ансамбле по сравнению с NVT -ансамблем состоит в том, что рассматривается совокупность состояний A_i , отличающихся друг от друга не только координатами частиц, но и объемом. Средний объем \bar{V} определяется в расчете усреднением по последовательности (1.5) наравне с другими термодинамическими величинами, концентрация $n = N/\bar{V}$.

Рассмотрим возможный вид вероятностей p_{ij} , удовлетворяющих уравнениям (1.7), (1.10), в которых вероятности u_i заданы выражением (2.24). Можно ввести два простейших типа единичных шагов: 1) изменение положения одной случайно выбранной частицы при сохранении объема неизменным, 2) изменение объема при фиксированной конфигурации частиц. Реализация шагов первого типа проводится, как в NVT -ансамбле. Вероятность шагов второго типа может быть выбрана в виде, аналогичном (2.8) или (2.11), например,

$$p_{ij} = \begin{cases} c, & \text{если } g_{ij} \leq 0, \\ c \exp(-g_{ij}), & \text{если } g_{ij} > 0, \end{cases} \quad (2.25a)$$

$$(2.25b)$$

где, как обычно, c — нормировочная константа, обратная числу конфигураций, в которые система может перейти за один шаг; вид g_{ij} следует из (2.24):

$$g_{ij} = \beta P V_j + \beta U(A_j) - N \ln V_j - \beta P V_i - \beta U(A_i) + N \ln V_i. \quad (2.26)$$

Поскольку при изменении объема конфигурация остается прежней, энергия меняется только за счет подобного изменения расстояний между частицами и может быть легко вычислена для многих потенциалов $\Phi(r)$. Например, если $\Phi(r)$ выбирается по Леннард-Джонсу

$$\Phi(r) = 4\epsilon (\sigma/r)^{12} - 4\epsilon (\sigma/r)^6, \quad (2.27)$$

то, представив $U(A_i)$ в виде разности отталкивательной и притягательной частей: $U(A_i) = A(A_i) - B(A_i)$, находим

$$U(A_j) = (V_j/V_i)^4 A(A_i) - (V_j/V_i)^6 B(A_i). \quad (2.28)$$

Выбор типа шага: изменение положения частицы или изменение объема может осуществляться случайным образом с введением в p_j множителей типа α_+ , α_- и α_0 из (2.19) или заданием определенной чередующейся последовательности некоторого числа шагов двух типов (циклический шаг).

Периодические граничные условия вводятся как и для NVT -ансамбля. При этом при изменении объема основной ячейки точно так же изменяются объемы и всех остальных ячеек.

2.5. Метод интегрирования по энергиям

В методе [35—37] исходят из выражений (2.1) и (2.2), переписанных в виде

$$Q(N, V, T) = \int \Omega(U) \exp(-\beta U) dU, \quad (2.29)$$

$$\bar{F} = Q^{-1}(N, V, T) \int F(U) \Omega(U) \exp(-\beta U) dU, \quad (2.30)$$

где $\Omega(U) dU$ — число всех возможных конфигураций, для которых энергия взаимодействия частиц между собой лежит в пределах от U до $U + dU$. Функция $\Omega(U)$ не зависит от T , поэтому, определив ее для данной плотности, простым пересчетом можно рассчитать термодинамические величины в широком интервале температур.

Для определения $\Omega(U)$, вообще говоря, достаточно располагать большим количеством случайно выбранных конфигураций и подсчитать число конфигураций, лежащих в каждом интервале энергий. Т. е. в этом случае не требуется существенная выборка. Однако $\Omega(U)$ резко зависит от U , например, для интервала энергий, исследованного в [36], значения $\Omega(U)$ убывают на ~ 25 порядков. Это значит, что число конфигураций, требующихся для построения $\Omega(U)$, является нереально большим. Это является естественным следствием отказа от существенной выборки.

Вместо существенной выборки по множителю $\exp(-\beta U)$ в [35, 36] вводятся не зависящие от температуры весовые функции W_j для различных интервалов энергии. Рассмотрим эту процедуру подробнее. Весь исследуемый диапазон энергий разбивается на ряд интервалов с верхними границами U'_j , $j = 1 \div p$, $U'_j > U'_{j+1}$. Для каждого значения U'_j составляется свой набор конфигураций, таких, что их энергия не превышает U'_j . Делается это следующим образом.

В качестве первой конфигурации такого набора выбирается произвольная конфигурация с энергией, меньшей U'_j . В этой конфигурации случайно выбранная частица смещается в новую слу-

чайню выбранную точку. Если энергия новой конфигурации не превышает U'_j , то эта конфигурация считается второй конфигурацией набора; если же энергия новой конфигурации превысила U'_j , то в качестве второй конфигурации выбирается исходная. Повторение этой процедуры приводит к составлению требуемого набора, соответствующего случайному блужданию в той части конфигурационного пространства, где энергия взаимодействия не превышает U_j .

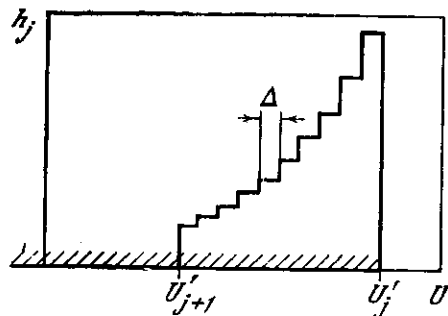


Рис. 2.2. Схематичный график, поясняющий сортировку конфигураций внутри набора $U < U_j$

Штриховкой отмечена область энергий, занимаемая этим набором. Функция h_j строится только на интервале $U_{j+1}' < U < U_j$

Конфигурации в каждом наборе генерируются в равном заранее выбранном количестве; обозначим его M . Далее конфигурации каждого набора $U \leq U'_j$ разбиваются на две части следующей граничной энергией U_{j+1}' (рис. 2.2). Для каждого набора подсчитывается число конфигураций H_j , имеющих энергию, большую, чем U_{j+1}' ; $H_j < M$. Для этих конфигураций определяется также распределение по энергиям внутри каждого набора: подсчитывается число конфигураций $h_j(U_m)$ с энергиями, лежащими внутри интервала от $U_m - \Delta/2$ до $U_m + \Delta/2$, где $U_m = U_0 + m\Delta$, U_0 — произвольное начало отсчета, общее для всех наборов. Очевидно, что

$$H_j = \sum_m h_j(U_m),$$

где сумма берется по энергиям $U_{j+1}' < U_m \leq U_j$.

Количество $M - H_j$ конфигураций, не попавших в интервал от U_{j+1}' до U_j , требуется только для определения весовой функции W_j . Поскольку все исследуемые конфигурации имеют энергию, не превышающую U'_1 , то доля конфигураций с энергией, не превышающей U'_2 , составляет $1 - H_1/M$, а доля конфигураций с энергией, не превышающей U'_j , есть

$$W_j = \prod_{k=1}^{j-1} (1 - H_k/M).$$

Таким образом, полное относительное распределение конфигураций по энергиям описывается функцией

$$G_m(U_m) = \begin{cases} h_j(U_m)/M, & \text{если } j=1, \\ W_j h_j(U_m)/M, & \text{если } j>1. \end{cases} \quad (2.31)$$

Полное число исследованных конфигураций есть pM . Очевидно, что один набор из pM конфигураций не дал бы такой информации, как p наборов из M конфигураций. Значение M и интервалы деления определяются в процессе пробных расчетов.

Зная $G_m(U_m)$, можно определить

$$g_m(U_m) = G_m(U_m) \exp(-\beta U_m) / \sum_m G_m(U_m) \exp(-\beta U_m)$$

и вычислить термодинамические величины

$$\bar{F} = \sum_m g_m(U_m) F(U_m). \quad (2.32)$$

Функции $g(U)$ и $\Omega(U)$ связаны соотношением

$$g(U) = \Omega(U) \exp(-\beta U) / \int \Omega(U) \exp(-\beta U) dU.$$

При вычислениях по (2.32) необходимо, чтобы вклад конфигураций с энергиями, большими U'_1 или меньшими U'_p , в выражениях (2.32) и (2.30) был пренебрежимо мал.

Метод интегрирования по энергиям [35—37] может применяться, если по функции $F_N(q)$ можно найти однозначную функцию $F(U)$, как, например, в случае взаимодействия частиц по потенциалу Леннарда — Джонса. Этот метод развивался далее в [38—40]. Болотин и Зряков [38, 39] весьма удачно использовали специфическую особенность потенциала Леннарда — Джонса (2.27): однородную зависимость от расстояний как притягивательной, так и отталкивательной частей этого потенциала. Это позволило определить универсальную функцию $\Omega(U)$ не только для различных температур, но и для различных плотностей. Рассмотрим работы [38, 39] подробнее.

Для потенциала Леннарда — Джонса (2.1) принимает вид

$$\bar{F} = Q^{-1}(N, V, T) \int_V F_N(q) \exp\{-\beta N [A(q) - B(q)]\} d^N q, \quad (2.33)$$

где $A(q) = 4\epsilon N^{-1} \sum_{i<j} (\sigma/r_{ij})^{12}$; $B(q) = 4\epsilon N^{-1} \sum_{i<j} (\sigma/r_{ij})^6$ — соответственно энергии отталкивания и притяжения, рассчитанные на одну частицу. Аналогично переписывается (2.2). Далее производится замена переменных $q^N \rightarrow q_0^N = q^N V_0^N V^{-N}$ и областью интегрирования вместо V становится объем $V_0 = N\sigma^3$. Выражение

(2.33) принимает вид

$$\bar{F} = \frac{\int_{V_0} F_N(\tau, q_0) \exp\{-\beta N[\tau^{-4}A(q_0) - \tau^{-2}B(q_0)]\} d^N q_0}{\int_{V_0} \exp\{-\beta N[\tau^{-4}A(q_0) - \tau^{-2}B(q_0)]\} d^N q_0}, \quad (2.34)$$

где благодаря упомянутой однородности $A(q) = \tau^{-4} A(q_0)$; $B(q) = \tau^{-2} B(q_0)$; $\tau = V/V_0$; подразумевается простая связь и между $F_N(q)$ и $F_N(\tau, q_0)$. Поскольку объем V_0 может быть выбран одним и тем же для любых плотностей, то и интегрирование в (2.34) проводится по одним и тем же конфигурациям вне зависимости от плотности, а плотность входит лишь через параметр τ . Следовательно, функция $\Omega(U)$, рассчитанная для стандартной плотности N/V_0 , оказывается универсальной*. В отличие от [35, 36], в [38, 39] Ω определяется как функция двух параметров: $A \equiv A(q_0)$ и $B \equiv B(q_0)$. После перехода от интегрирования по q_0 к интегрированию по A и B выражение (2.34) принимает вид

$$\bar{F} = \frac{\int_{A_0}^{\infty} dA \int_{B_0}^{\infty} dB F(A, B, \tau) \exp[-\beta N(\tau^{-4}A - \tau^{-2}B)] \Omega(A, B)}{\int_{A_0}^{\infty} dA \int_{B_0}^{\infty} dB \exp[-\beta N(\tau^{-4}A - \tau^{-2}B)] \Omega(A, B)}, \quad (2.35)$$

где наименьшие значения $A_0 = 6,046875 \epsilon$ и $B_0 = 12,75 \epsilon$ соответствуют гранецентрированной решетке. После перехода к суммированию окончательно получим

$$\bar{F} = \frac{\sum_{i,k} F(A_i, B_k, \tau) \exp[-\beta N(\tau^{-4}A_i - \tau^{-2}B_k)] \Omega_{ik}}{\sum_{i,k} \exp[-\beta N(\tau^{-4}A_i - \tau^{-2}B_k)] \Omega_{ik}}, \quad (2.36)$$

где Ω_{ik} пропорционально числу конфигураций, при которых $A_i \leq A \leq A_i + \Delta A$, $B_k \leq B \leq B_k + \Delta B$. Основная задача — определение Ω_{ik} — решалась способом, сходным с [35, 36], с введением весовых множителей. Отметим лишь особенности, обусловленные зависимостью Ω от двух аргументов. В процессе расчетов было выяснено, что область изменения A и B представляет изогнутый острый клин (рис. 2.3). Сверху эта область ограничивалась сплошной линией: $B = A + 1,913125 \epsilon$. Параллельно этой линии проводились линии, игравшие ту же роль, что и границы U , в методе [35, 36], т. е. ограничивавшие допустимые конфигурации в данном наборе. На рис. 2.3 одна из этих линий указана пункти-

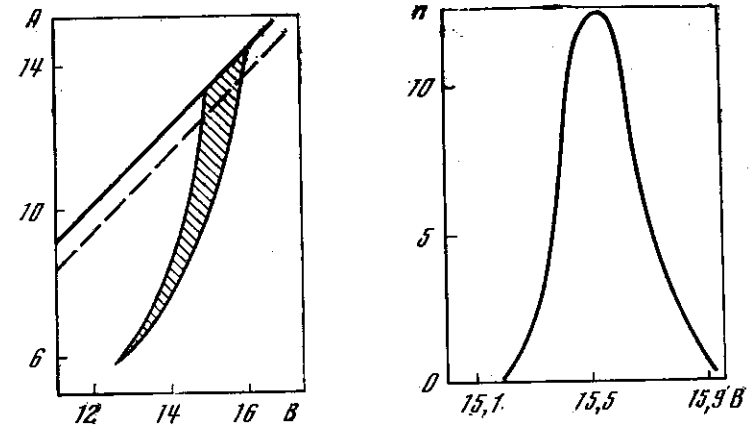


Рис. 2.3. Область изменения A и B , рассмотренная в [38]

Рис. 2.4. Относительное распределение числа конфигураций для полосы с $i = 192$ [38]

ром. Всего было прогенерировано 28 наборов по 10^5 конфигураций в каждом. Рассматривалась система с $N = 32$.

Для детального построения Ω_{ik} вся область разбивалась параллельными прямыми на 192 полосы. Те, в свою очередь, делились на 32 ячейки каждая прямыми $B = \text{const}$. Элементарные ячейки имели форму параллелограмма. Индексы ячеек определялись формулами $i = [40(6,713125 - B + A)] + 1$, $k = [(100/3)(B - [i/8] \times 0,1 - 12,3)] + 1$, где квадратные скобки

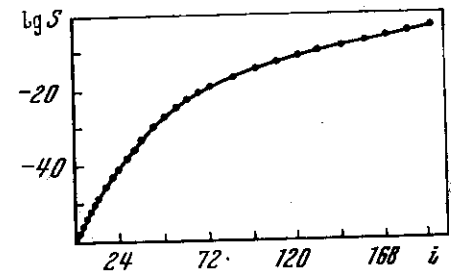


Рис. 2.5. Относительное распределение числа конфигураций в полосках в зависимости от их номера i [38]

обозначают целую часть числа, заключенного в них. Распределение Ω_{ik} по ячейкам (i, k) аналогично распределению по индексу t в (2.31).

Поверхность Ω_{ik} представляет собой узкий хребет, суживающийся и резко понижающийся при приближении к точке (A_0, B_0) . На рис. 2.4 указано относительное распределение $n(B)$ для полосы $i = 192$. Изменение общего числа конфигураций S в каж-

* Выбор стандартной плотности, для которой рассчитывается $\Omega(U)$, является произвольным и должен определяться удобством расчета $\Omega(U)$.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ ФАЗ

дой полоске в зависимости от номера полоски i показано на рис. 2.5. Точки на графике указывают границы наборов.

Зная матрицу Ω_{ik} , а в реализации [38, 39] она состояла всего из 192×32 чисел, можно провести вычисления по формуле (2.36) для различных температур и плотностей, для которых не требуется знания Ω_{ik} за пределами, указанными на рис. 2.3.

Метод [38, 39] пригоден для любого парно-аддитивного потенциала, который можно разделить на притягивательную и отталкивательные части, причем каждая из них является однородной функцией межчастичных расстояний.

3.1. Простейшие модели

Начиная с первых работ [41, 12] значительное внимание уделялось исследованию систем твердых дисков и сфер. Поскольку эти исследования можно считать в значительной степени законченными и они подробно рассмотрены в обстоятельном обзоре Вуда [18], мы ограничимся лишь кратким обсуждением и ссылкой на [41—45, 30], где содержатся некоторые дополнительные сведения.

Интерес к этим системам объясняется тремя причинами. Ввиду их простоты такие системы могут исследоваться очень детально, что позволяет получить разнообразную информацию о возможностях метода Монте-Карло. Исследовались такие вопросы, как зависимость результатов от числа частиц в ячейке Монте-Карло, от величины максимального перемещения δ , а также специфические вопросы вычислительной процедуры, например зависимость результатов от используемых датчиков случайных чисел и т. п. Генерировались цепи длиной 10^7 конфигураций и более.

Другая причина заключается в том, что метод Монте-Карло позволяет получить результаты, являющиеся эталоном для различных приближений в теории жидкостей. Эти приближенные теории естественно вначале проверить на простейших моделях, прежде чем применять к исследованию более сложных систем.

Третья причина обусловлена тем, что в последнее время в литературе утвердилось мнение, что система твердых сфер может быть использована в качестве нулевого приближения в теории жидкостей, аналогично тому, как в теории газов используется идеальный газ, а в теории твердого тела — кристаллическая решетка. Взяв за нулевое приближение систему твердых сфер, исследования реальных жидкостей можно провести, развив соответствующую теорию возмущений, учитывающую отличие реального потенциала межмолекулярного взаимодействия от потенциала твердой сферы (см., например, [42, 46—48]).

В работах [18, 42—45] приведены исчерпывающие сведения об уравнении состояния, корреляционных функциях и т. п. На рис. 3.1 представлен пример зависимости результата для твердых дисков от числа частиц в ячейке Монте-Карло. Отметим, что отличия от предельного значения при малых и больших N имеют разный знак.

В [47] методом Монте-Карло исследована система «мягких» сфер, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = 4\epsilon(\sigma/r)^{12}$. Ввиду

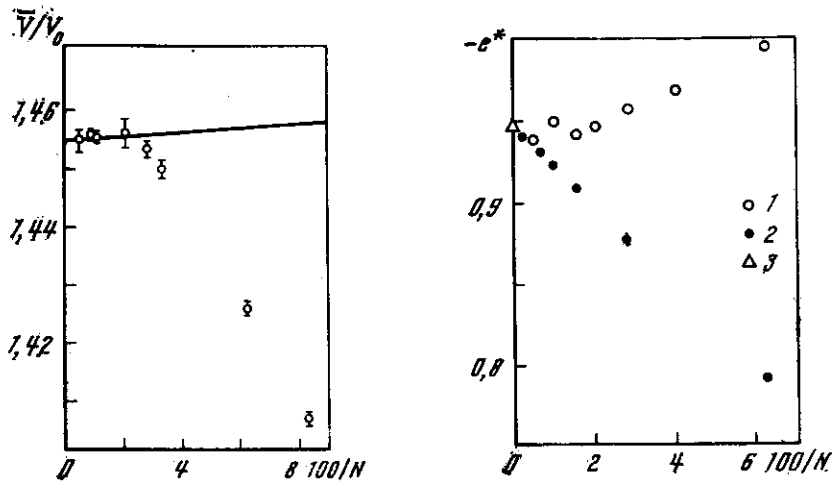


Рис. 3.1. Среднее значение приведенного «объема» \bar{V}/V_0 ($V_0 = 3^{1/2} \sigma^2 N/2$) в зависимости от N для двумерной системы твердых дисков при $PV_0/N kT = 5$, вычисленное методом Монте-Карло для NPT -ансамбля [18]

Плошная линия — теоретическая зависимость для больших N

Рис. 3.2. Внутренняя энергия e^* двумерного решеточного газа для одного частного случая в зависимости от числа частиц в ячейке Монте-Карло [28]

Расчеты методом Монте-Карло: 1 — большой канонический ансамбль, 2 — канонический ансамбль. Результат точного аналитического решения для бесконечной системы — 3

однородности потенциала термодинамические величины такой системы зависят только от одного параметра $\beta \varepsilon^3 N V^{-1}$. Расчеты проведены во всей области изменения этого параметра для кристаллической и неупорядоченной фаз. В [47] указывается, что для сильно сжатых реальных жидкостей система «мягких» сфер является лучшим нулевым приближением, чем твердые сферы.

Расчеты, аналогичные [47], проведены в [49] для системы «мягких» сфер, взаимодействующих по закону $\Phi(r) = 4\varepsilon(\sigma/r)^n$, для случаев $n = 9, 6$ и 4 . Результаты [47, 49] вместе с данными для твердых сфер ($n = \infty$) позволили исследовать зависимость термодинамических величин от n [49].

Другой простейшей системой, исследовавшейся методом Монте-Карло, является модель Изинга (дву- и трехмерный случай) (см. обзоры [50, 18], весьма обстоятельную работу [28] и исследования [51, 52]). Расчеты для двумерного решеточного газа проводились в каноническом и большом каноническом ансамблях. В качестве примера на рис. 3.2 представлен один из результатов [28] — зависимость приведенной внутренней энергии e^* от числа частиц в ячейке Монте-Карло для одного частного случая, для которого имеется аналитическое решение. Как видно из рис. 3.2, метод Монте-Карло дает надежные результаты, при этом значения для

канонического ансамбля зависят от N^{-1} практически линейно, а для большого канонического зависят от N^{-1} значительно слабее, кроме того, погрешности разных ансамблей имеют разный знак. Для некоторых вариантов модели Изинга имеются точные аналитические решения, что позволяет осуществить весьма детальную проверку метода Монте-Карло [52].

3.2. Однокомпонентные простые жидкости и газы

Модели простых жидкостей типа аргона исследовались в [13, 15, 18, 35—40, 53—58, 27, 31]. Потенциал межмолекулярных сил обычно выбирается в форме Леннарда — Джонса (12—6)

$$\Phi(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (3.1)$$

В [54] при исследовании особо плотной системы использовался потенциал $\exp -6$

$$\Phi(r) = \varepsilon (\alpha - 6)^{-1} [6e^\alpha \exp(-\alpha r/\sigma) - \alpha (\sigma/r)^6]. \quad (3.2)$$

Коэффициенты в (3.1) и (3.2) подобраны так, что минимальное значение $\Phi(r)$ равнялось $-\varepsilon$; этому значению $\Phi(r)$ в (3.1) соответствует $r = 2^{1/6} \sigma$, а в (3.2) — $r = \sigma$. Для аргона $\varepsilon/k = 119^\circ \text{K}$, $\sigma = 3,40 \text{ \AA}$ в (3.1) и $\varepsilon/k = 122^\circ \text{K}$, $\sigma = 3,85 \text{ \AA}$, $\alpha = 13,5$ в (3.2). Расчеты обычно сравниваются с аргоном, поскольку для этого элемента имеется наибольшее количество экспериментальных данных, с которыми можно провести сравнение; результаты для других газов можно получить с помощью закона соответственных состояний.

Вероятности p_{ij} подсчитывались по формулам (2.8). Очевидно, что на каждом шаге достаточно рассчитывать лишь изменение энергии, связанное с изменением координат перемещаемой частицы. Для того же, чтобы ограничить учет взаимодействий на больших расстояниях, используется метод ближайшего образа: для каждой частицы учитывалось взаимодействие лишь с теми ее соседями, координаты которых по всем трем осям отличаются не более чем на $L/2$ — половину ребра основной ячейки; так, для частицы a на рис. 2.1 учитывается взаимодействие только с частицами, оказавшимися внутри квадрата, ограниченного пунктирной линией, например не учитывается взаимодействие с частицей c , но учитывается взаимодействие с ее ближайшим к a образом c' . Заметим, что ближайшие образы определяются после каждого перемещения заново, например образы, ближайшие к b (или, что то же самое, к b'), отличаются от образов, ближайших к a (рис. 2.1).

Средняя энергия взаимодействия подсчитывалась по формуле (2.12), а давление и теплоемкость — по формулам

$$PV = kT - (6N)^{-1} \sum_{r=1}^N \sum_{i=1, i \neq r}^{\infty} r_{ri} \Phi'(r_{ri}), \quad (3.3)$$

$$C_V/Nk = 3/2 + N^{-1} (kT)^{-2} (\bar{U}_N^2 - U_N^2). \quad (3.4)$$

Фактически бесконечные суммы в (2.12) и (3.3) подсчитывались приближенно, путем разбиения на две части: взаимодействия с ближайшими образами учитывались непосредственным суммированием с последующим усреднением по марковской цепи, а взаимодействия с далекими частицами учитывались в виде интегральной поправки к окончательному результату в предположении однородного распределения далеких частиц ($g(r) = 1$; см. раздел 3.7).

Подсчет радиальной функции распределения $g(r)$ осуществлялся следующим образом. Для каждой частицы пространство вокруг этой частицы делится на шаровые слои толщиной Δr и подсчитывается число частиц $\Delta N(r)$ в каждом слое. Полученные значения усредняются по всем частицам данной конфигурации и по различным конфигурациям траектории марковской цепи. Радиальная функция распределения вычисляется из

$$g(r) = (v/4\pi r^2) [\overline{\Delta N}(r)/\Delta r]. \quad (3.5)$$

Были реализованы цепи длиной до $5 \cdot 10^5$ конфигураций и проведены расчеты для жидкого и газообразного аргона в до- и закритической областях, а также для твердого аргона. Результаты, полученные к 1967 г., исчерпывающе изложены в обзоре [18]. Остановимся подробнее на расчетах [36, 37], проведенных методом интегрирования по энергиям, результаты [56] обсуждаются в разделе 3.7, [57, 58] — в 4.4.

Результаты для закритической области представлены на рис. 3.3 в функции температуры для четырех значений плотности ($V^* = 2^{-4} N r^{*3} = \rho^*$, где r^* — расстояние, при котором потенциал Леннарда — Джонса имеет минимум, т. е. V^* — объем шаров диаметра r^* при плотной упаковке). За исключением данных для C_V , имеет место удовлетворительное согласие результатов расчетов по методу Монте-Карло с экспериментальными данными. Большая погрешности метода Монте-Карло при вычислении C_V объясняются, во-первых, самим видом выражения (3.4), где производится вычитание близких величин. Кроме того, расхождения с экспериментальными данными для C_V увеличиваются при приближении к критической точке ($T_{кр} = -122,5^\circ \text{C}$, $V_{кр} = 73 \text{ см}^3/\text{моль}$). Здесь все сильнее проявляются погрешности метода Монте-Карло, связанные с использованием малого числа частиц. Было бы интересно исследовать в области критической точки зависимость результатов для C_V от N (в [36] расчеты проводились для $N = 32$).

Результаты для докритической области представлены на рис. 3.4, где охвачены температуры до тройной точки ($T_{тр} = 83,8^\circ \text{K}$). В целом имеет место удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Отметим систематическое занижение результатов Монте-Карло по сравнению с экспериментальными данными, что делает результаты Монте-Карло весьма ненадежными при $P \lesssim 100$ атм. Расхождения между данными [35,

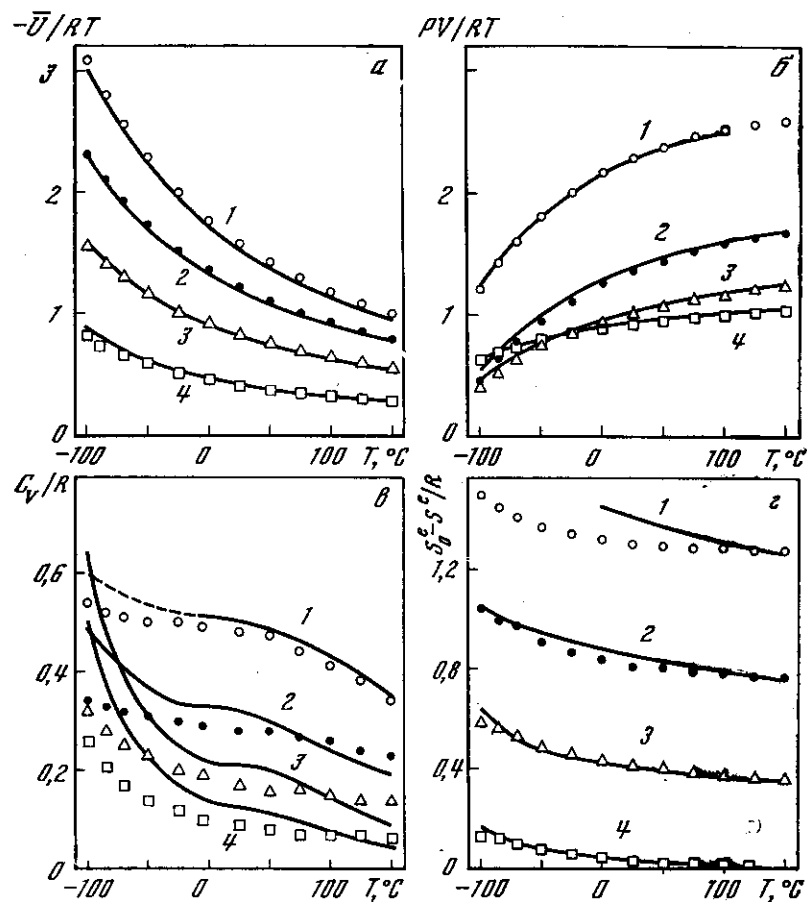


Рис. 3.3. Изохоры аргона в закритической области [36]

а — энергия взаимодействия, б — давление, в — теплоемкость, з — избыточная энтропия (S_0^e — энтропия газа при $T = 150^\circ \text{C}$, $V/V^* = 5,884$). Точки — результаты расчетов методом Монте-Карло, кривые — экспериментальные
1 — $V/V^* = 1,471$ ($V = 35 \text{ см}^3/\text{моль}$); 2 — 1,961 (46,7); 3 — 2,942 (70); 4 — 5,884 (140)

37] одних и тех же авторов в какой-то степени характеризуют точность метода и объясняются ими тем, что в [37] генерировались более длинные цепи и более аккуратно рассчитывались поправки к методу ближайшего образа за счет дальних взаимодействий. Естественно, что эти изменения сильнее сказались на данных для твердого аргона. Результаты [37] для энергии тоже хорошо согласуются с экспериментом, величины C_V и S в [37] не вычислялись.

Расчетные значения радиальной функции распределения для аргона также удовлетворительно согласуются с результатами измерений (рис. 3.5).

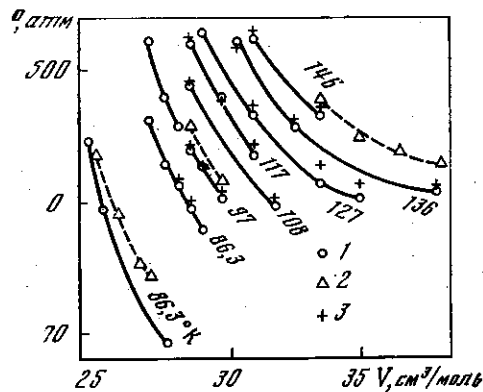
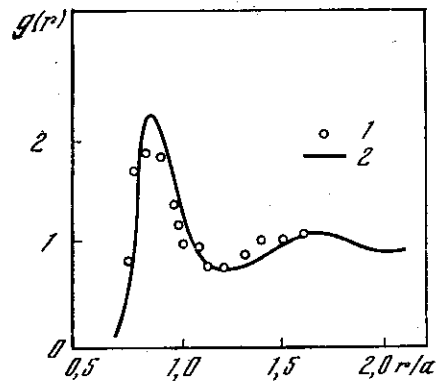


Рис. 3.4. Изотермы аргона в докритической области

Точки, соединенные плавными линиями, — результаты расчетов по методу Монте-Карло: 1 [37], 2 [35]. Экспериментальные результаты — 3. Значения температуры указаны около каждой кривой. Для $T = 86,3^\circ \text{K}$ приведены две ветви изотермы — для жидкого и твердого состояния

Рис. 3.5. Радиальная функция распределения для жидкого аргона ($T = 126,7^\circ \text{K}$, $V/V^* = 1,528$; $p = 18,3 \text{ атм}$) [15]

1 — экспериментальные точки, 2 — расчет по методу Монте-Карло



В [54] проведено сопоставление результатов Монте-Карло с измерениями в очень плотном и горячем аргоне (V до $14 \text{ см}^3/\text{моль}$, $T \cong 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$). Получено удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных данных. Это сопоставление интересно тем, что позволяет проверить отталкивательную часть парного потенциала взаимодействия атомов аргона на расстояниях до 2 \AA . Подробнее эти результаты обсуждаются в 3.7.

В работах [13, 15, 18, 53—58] использовался метод Монте-Карло для NVT -ансамбля. Аргон рассчитывался также в μVT -[27, 31] и NPT -ансамблях [33], где также получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Результаты [27] для газовой фазы ($T/T_{\text{кр}} = 0,8$; $\beta\mu = -13,8$) сравниваются в табл. 3.1 с вириальным разложением.

Двумерная система частиц с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса рассматривалась в [59]. Смеси частиц двух сортов с разными параметрами взаимодействия ϵ и σ исследовались в [60].

Помимо систем с потенциалом взаимодействия (3.1) или (3.2) исследовалась еще одна простая жидкость, моделирующая жидкий металл [61]. В литературе делаются попытки рассматривать жидкий металл как систему одинаковых частиц (ионов) с эффективным парным аддитивным потенциалом $\Phi(r)$, который был выбран в виде потенциала твердых сфер. Другой использованный потенциал был найден путем обработки измерений парной функции рас-

Таблица 3.1 [27]

Способ расчета	$n \cdot 10^{-10}$, см $^{-3}$	$\frac{\beta P}{n}$	$\frac{\beta \cdot 10^3 \bar{U}_N}{N}$	$\frac{\beta V}{n} \cdot \frac{dP}{dV}$
Метод Монте-Карло	6,4	0,988	-2,30	-0,962
Вириальное разложение	6,2	0,985	-2,38	-0,960

пределения ионов $g(r)$ в жидком металле (при этой обработке использовалась связь между $\Phi(r)$ и $g(r)$, известная для классических простых жидкостей), для $\tilde{\Phi}(r)$ получена осциллирующая кривая.

В [61] проведены расчеты для осциллирующего $\tilde{\Phi}(r)$, целью этих расчетов было получение данных для некоторых величин, чувствительных к виду $\tilde{\Phi}(r)$. Непосредственное измерение этих величин позволит выяснить, какой из видов $\tilde{\Phi}(r)$ лучше описывает реальные жидкие металлы. Большая часть расчетов в [61] проведена методом молекулярной динамики, некоторые расчеты для модели жидкого алюминия — методом Монте-Карло, которым исследовалась также структура жидкого натрия [62] и рассчитывалась для него корреляционная функция [63].

3.3. Однокомпонентные простые твердые тела

Уравнение состояния твердого аргона исследовалось методом Монте-Карло в [13, 15, 18, 35, 37, 53, 54, 57, 58]. Пример изотермы для низкой температуры был представлен на рис. 3.4.

Энергия и давление являются первыми производными от термодинамических потенциалов. Более чувствительными к виду межатомного потенциала являются вторые производные. В [64—67] проведены расчеты теплоемкости, сжимаемости, упругих постоянных и константы Грюнайзена для твердого аргона. Для ряда величин, например для изотермических и адиабатических упругих постоянных, в литературе отсутствовали строгие выражения вида (2.1), необходимые для применения метода Монте-Карло. Соответствующие выражения были найдены в [64, 65].

Результаты [64] для сжимаемости $\kappa_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T$ представлены в табл. 3.2 ($N = 108$, d — расстояние между ближайшими соседями в идеальной решетке). Отличия результатов Монте-Карло (МК) от экспериментальных невелики, но достаточно систематичны: всегда одного знака. Одной из возможных причин этого расхождения могут быть квантовые эффекты. В связи с этим в [65] найдены выражения для квантовых поправок к различным термодинамическим величинам в виде первого члена разложения Вигнера — Кирквуда, квадратичного по \hbar^2 ; коэффи-

Таблица 3.2 [64]

Параметры	Результаты			
$T, ^\circ\text{K}$	40	60	80	80
$d, \text{Å}$	3,780	3,813	3,857	2,780
κ_T	МК	61	89	51
	эксп.	46	58	82
				47

Таблица 3.3 [66]

Параметры	Результаты			Параметры	Результаты			
$T, ^\circ\text{K}$	40	60	80	$\bar{U}_N/Nk, ^\circ\text{K}$	ЛД	-896	-829	-755
$V, \text{см}^3/\text{моль}$	23,00	23,61	24,43		Э6	-906	-840	-769
$P, \text{атм}$	ЛД	-193	-81	$\Delta\bar{U}/Nk, ^\circ\text{K}$	ЛД	19	12	7
	Э6	293	297		Э6	22	13	8
$\Delta P, \text{атм}$	ЛД	227	131	$\bar{U}_N/Nk, ^\circ\text{K}$	эксп.	-878	-819	-748
	Э6	224	133		ЛД	2,82	2,82	2,91
$P, \text{атм}$	эксп.	1	1	γ	Э6	2,73	2,56	2,66
					эксп.	2,65	2,66	2,58

циенты при \hbar^2 являются комбинациями величин вида (2.1) и могут быть вычислены методом Монте-Карло. В [66] отмечено, что учет квантовых поправок в основном устраняет то небольшое отличие расчетных и экспериментальных значений κ_T , которое имеется в табл. 3.2.

Значения адиабатических упругих постоянных, найденные в [65], сильнее отличаются от экспериментальных данных, и квантовые поправки не уменьшают это расхождение. В связи с этим в [66] анализируется выбор потенциала межмолекулярного взаимодействия. В [64, 65] расчеты проводились для (3.1), в [66] использован также и (3.2), который, по мнению авторов [54], лучше описывает ударные адиабаты для очень больших плотностей. Некоторые результаты расчетов [66] представлены в табл. 3.3 и 3.4 ($T = 80 ^\circ\text{K}$); ЛД — результаты расчетов методом Монте-Карло для потенциала (3.1), Э6 — для потенциала (3.2); P и \bar{U}_N/Nk — давление и энергия классической системы; ΔP и $\Delta\bar{U}/Nk$ — квантовые поправки; квантовые поправки для упругих постоянных $C_{11}^S, C_{12}^S, C_{44}$ и коэффициента Грюнайзена γ оказались мало существенными.

Как видно из табл. 3.3, результаты для давления и энергии с учетом квантовых поправок говорят в пользу потенциала

Таблица 3.4 [66]

Характер результатов	C_{11}^S	C_{12}^S	C_{44}
ЛД	22,6	15,2	11,6
Э6	24,6	16,3	12,8
Эксп.	31	13	8

(3.1), а результаты для γ — в пользу (3.2). Расчет γ подробнее обсуждается в [67]: как и в табл. 3.3, для потенциала (3.2) получено хорошее согласие с экспериментальными данными для Ag и Xe. Результаты для упругих постоянных (табл. 3.4) показывают, что ни (3.1), ни (3.2) не дают значений, хорошо согласующихся с экспериментальными данными. Результаты для теплоемкости не сравниваются в [66] с экспериментом ввиду значительной неточности измерений и флуктуаций результатов Монте-Карло (обсуждавшиеся в 3.2 результаты для жидкостей так же говорят об имеющихся расхождениях для C_V). В целом авторы [66] заключают, что вряд ли можно найти аддитивный парный потенциал, который хорошо бы объяснил все имеющиеся экспериментальные данные. Мы вернемся к обсуждению роли неаддитивности потенциала в разделе 3.7.

В [68] исследуются вакансии в кристаллах. Для равновесного числа вакансий получено точное выражение типа (2.1) и проведены вычисления с потенциалом (3.1) методом Монте-Карло. Приводятся результаты для Ag и Kг при $T \cong 10^2 ^\circ\text{K}$. Эти результаты соответствуют имеющимся весьма грубым измерениям и теоретическим оценкам.

Проведенное в настоящем разделе и в 3.2 сравнение экспериментальных результатов для Ag со значениями, полученными методом Монте-Карло, показывают, что метод Монте-Карло является эффективным и надежным. Вместе с тем это сравнение подтверждает то общее предположение, что величины, являющиеся вторыми производными от термодинамических потенциалов, вычисляются в рамках простой модели парных аддитивных потенциалов (3.1) или (3.2) хуже, чем энергия или давление. Можно также добавить, что производные по объему определяются несколько менее надежно, чем производные того же порядка, но по температуре, например, результаты для давления сильнее отличаются от экспериментальных данных, чем результаты для энергии. Это объясняется тем, что (3.1) или (3.2) хорошо аппроксимируют взаимодействие частиц и хуже — производную $d\Phi(r)/dr$, которая согласно (3.3) определяет давление. Самые плохие результаты получены методом Монте-Карло для упругих постоянных — вторых производных по объему Изотермическая сжимаемость $\kappa_T \cong 3(C_{11}^T + 2C_{12}^T)^{-1}$, и, как отмечено в [66], при вычислении

от происходит компенсация погрешностей упругих постоянных C_{11}^T и C_{12}^T , что и приводит к удовлетворительности сравнения, отмеченного при обсуждении табл. 3.2.

3.4. Система зарядов на нейтрализующем фоне

Система одинаковых зарядов одного знака на однородном нейтрализующем фоне исследовалась в [69—73] методом Монте-Карло для NVT -ансамбля. В силу однородности потенциалов взаимодействия в такой системе термодинамические величины являются функциями лишь одного параметра [24], в качестве которого в [70] был выбран параметр взаимодействия

$$\Gamma = \beta Z^2 e^2 a^{-1}, \quad a = (4\pi n/3)^{-1/3} \quad (3.6)$$

где Ze и n — величина и концентрация зарядов; параметр Γ характеризует отношение энергии взаимодействия зарядов к их тепловой энергии. В силу же однородности справедлива теорема вириала, для кулоновского взаимодействия имеющая вид

$$\beta P/n = 1 + \beta U/3N. \quad (3.7)$$

Таким образом, не требуется независимых вычислений P и U .

В [70] проведены расчеты для области $\Gamma = 0,05 \div 100$: найдены уравнение состояния (и U), теплоемкость и корреляционные функции; по значениям U интегрированием определена свободная энергия. В [72] аналогичные вычисления проведены в области $\Gamma = 1 \div 160$, при этом достигнута более высокая точность. Для кристаллической фазы расчеты [73] проведены для $\Gamma = 150 \div 300$.

Ввиду дальности действия кулоновского потенциала особое внимание в [70, 72] уделено подсчету энергии взаимодействия и определяемых ею вероятностей p_{ij} . Поправки к энергии, используемые в расчетах для простых жидкостей (разделы 3.2 и 3.3), полученные в предположении однородного распределения частиц и позволяющие учесть взаимодействия с частицами, удаленными от частиц основной ячейки на расстояния, большие размера ячейки, для любой кулоновской системы бессмысленны, поскольку в силу электронейтральности они тождественно обращаются в нуль. Поэтому наряду с методом ближайшего образа в [70] был разработан и использован другой метод, аналогичный предложенному Эвальдом для подсчета энергии взаимодействия в ионных кристаллах (энергии Маделунга).

Использование метода Эвальда позволяет учесть взаимодействие частиц ячейки Монте-Карло с их образами во всех остальных ячейках, избегая при этом непосредственного суммирования всех взаимодействий частиц между собой. В отличие от поправок, использованных в 3.2 и 3.3, эта процедура влияет и на вычисление p_{ij} . Расчеты показали, что при $\Gamma \lesssim 10$ метод ближайшего образа дает те же результаты, что и метод Эвальда. Авторы [70] полагают, что весьма громоздкой процедурой, использующей метод Эвальда,

следует пользоваться лишь при $\Gamma > 10^*$. Дальнейшее улучшение метода подсчета энергии разработано в [72], что позволило продвигаться в сторону больших Γ .

При усреднении по формулам (1.6) исключался начальный участок длиной не менее 10^4 конфигураций, что, по мнению авторов [70], полностью устраняло влияние произвольно выбранной начальной конфигурации. Само усреднение (1.6) производилось по последовательностям длиной $\sim 10^6$ конфигураций. Использовались вероятности p_{ij} в виде (2.8). Максимальное смещение δ подбиралось опытным путем и составило от 1,5а при малых Γ до 0,25а при больших. Процент принятых шагов составил 95% при малых Γ , а при больших уменьшился до 10% ($\delta = 0,4a$) и 25% ($\delta = 0,25a$).

В [72] генерировались последовательности длиной $3 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^6$ шагов и при усреднении исключался начальный участок длиной не менее 10^6 шагов. Удлинение цепей, а также усовершенствованный подсчет энергии позволили уточнить данные [70].

Значения, полученные в [72] для $N = 128$, представлены в табл. 3.5. В [72] отмечено, что основной вклад (95%) в энергию вносит энергия взаимодействия для объемно-центрированной кубической решетки $\beta U_0 N^{-1} = 0,895929 \Gamma$ и лишь менее 5% дают флуктуации. Результаты численных расчетов описаны в [72] интерполяционной формулой, справедливой для $\Gamma = 0 \div 160$. Таким образом, исследования можно считать исчерпанными.

В области больших Γ метод Монте-Карло является единственным способом расчета. Для малых Γ существуют различные приближенные теории. Сопоставление с ними полезно как для оценки данных Монте-Карло, так и для определения границ применимости этих теорий. Значения βUN^{-1} [70] сопоставляются в табл. 3.6 с значениями, даваемыми различными приближенными теориями. В колонке МК приведены лучшие, по мнению авторов [70], результаты, полученные методом Монте-Карло для этих Γ ; у каждого значения в скобках указано число частиц N в ячейке Монте-Карло, бравшееся при расчете. В колонке ДХ помещены значения, даваемые предельным законом Дебая — Хюккеля $\beta UN^{-1} = -2^{-1} 3^{1/2} \Gamma^{1/2}$, в последующих колонках — значения, взятые в [70] из [69]: нелинеаризованное приближение Дебая — Хюккеля (НДХ), приближения сверхпереплетающихся цепей (СПЦ), Перкуса — Йевика (ПЙ), Бройлеса — Сехлина (БС) и Абе. Приближение Бройлеса — Сехлина дает наилучшие результаты. Отметим, что нелинеаризованное приближение Дебая — Хюккеля оказывается имеющим ту же область применимости $\Gamma \lesssim 0,1$, что и предельный закон $\sim \Gamma^{1/2}$, но отклоняется от истинных значений в другую сторону. Аналогичные сопоставления проведены и в [72].

* Предельные значения Γ , при которых еще можно пользоваться методом ближайшего образа, должны зависеть от числа частиц в ячейке Монте-Карло. Условие $\Gamma < 10$ получено в [70] для $N = 500$.

Таблица 3.5 [72]

Γ	βU_{NN}^{-1}	$\beta \Delta N^{-1}$	Γ	βU_{NN}^{-1}	$\beta \Delta N^{-1}$
1	-0,580	-1,160	70	-60,807	-46,099
2	-1,318	0,289	80	-69,690	-54,399
3	-2,111	0,817	90	-78,569	-62,768
4	-2,926	0,960	100	-87,480	-71,192
10	-7,996	-0,921	110	-93,360	-79,660
15	-12,313	-3,754	120	-105,284	-88,165
20	-16,667	-7,024	125	-109,732	-92,430
30	-25,429	-14,216	130	-114,182	-96,702
40	-34,232	-21,874	140	-123,095	-105,267
50	-43,094	-29,796	155	-136,44	-118,156
60	-51,936	-37,888	160	-140,89	-122,463

Таблица 3.6 [70]

Γ	МК	ДХ	НДХ	СПЦ	ПЙ	БС	Абе
0,05	0,0128(108)	0,0097	0,0094	0,008	0,008	0,0094	0,0099
0,1	0,0270(500)	0,0274	0,0252	0,019	0,020	0,0258	0,0257
1,0	0,579 (256)	0,866	0,468	0,328	0,539	0,577	0,624
2,0	1,34 (32)	2,45	0,925	0,647	1,448	1,321	1,641
2,5	1,73 (32)	3,42	1,128	0,784	1,903	1,723	-

Обсудим расхождение между методом Монте-Карло и приближенными теориями, имеющиеся для наименьшего значения $\Gamma = 0,05$. В [70] это расхождение относят за счет периодических граничных условий, увеличивающих корреляцию частиц в системе. Это можно объяснить также тем, что размер ячейки Монте-Карло оказывается сравнимым с дебаевским радиусом. Число частиц в дебаевской сфере составляет 17 при $\Gamma = 0,05$ и 6 — при $\Gamma = 0,1$. Данные для $N = 108$ при $\Gamma = 0,05$ и для $N = 32, 64, 108, 256$ и 500 при $\Gamma = 0,1$ (см. рис. 3.6) показывают, что для получения методом Монте-Карло надежных результатов при $\Gamma \ll 1$ необходимо, чтобы число частиц в ячейке Монте-Карло более чем на порядок превышало число частиц в дебаевской сфере, т. е. чтобы ребро ячейки составляло не менее четырех дебаевских радиусов.

Зависимость от N для больших Γ исследовалась в [72]. Расчеты проводились для $N = 16, 54, 128$ и 250. При $\Gamma = 70$ и 100 результаты для $N = 54, 128$ и 250 совпали друг с другом в пределах статистической погрешности. При $\Gamma = 140$ близкими оказались данные лишь для $N = 128$ и 250. Это говорит о том, что при боль-

Рис. 3.6. Энергия, рассчитанная методом Монте-Карло, в зависимости от числа частиц в ячейке для различных значений Γ [70]

Точки, полученные для одного и того же Γ , для наглядности соединены прямыми линиями; указаны нормальные отклонения для каждой точки, полученные для тех же марковских цепей (средние за 5000 конфигураций считались независимыми)

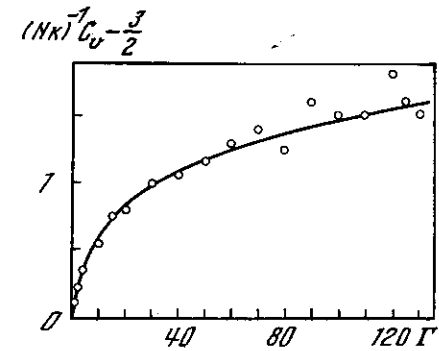
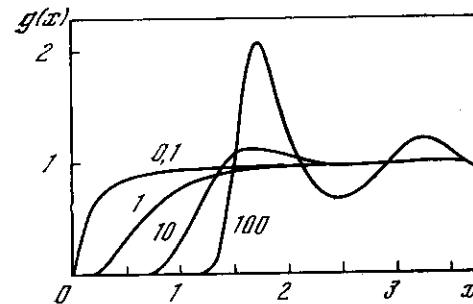
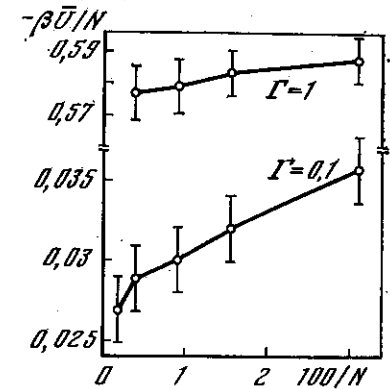


Рис. 3.7. Корреляционные функции для различных значений Γ [70], $x = r/a$. Точки, полученные методом Монте-Карло, соединены плавными кривыми

Рис. 3.8. Теплоемкость как функция Γ [72]

Точки — данные Монте-Карло, линия — аналитическая аппроксимация

ших Γ с ростом Γ радиус корреляции опять начинает увеличиваться (см. раздел 3.5).

На рис. 3.7 представлены полученные в [70] корреляционные функции; видно, что при больших Γ появляется несколько четко выраженных осцилляций, характерных для жидкостей. В [69,

Таблица 3.7

Способ расчета	$\Gamma = 0,05$	$\Gamma = 0,1$	$\Gamma = 0,5$	$\Gamma = 1$
МК	0,0026(108)	0,0089(500)	0,061(32)	0,13(256)
ДХ	0,0048	0,0137	0,153	0,43

70] проводятся подробные сопоставления функций $g(x)$, даваемых приближенными теориями для $\Gamma < 2,5$, с результатами расчетов Монте-Карло. Результаты этих сопоставлений имеют тот же характер, что и выводы из табл. 3.6. В [73] наряду с корреляционными функциями рассчитывался и структурный фактор — фурье-образ корреляционной функции.

Значения теплоемкости, соответствующие НДХ и другим приближениям, отсутствуют, поэтому ограничимся сопоставлением с предельным законом Дебая — Хюккеля: $(Nk)^{-1}C_V - 1,5 = 4^{-1}3^4\Gamma^4$. Из табл. 3.7 видно, что в отличие от $\beta\bar{U}N^{-1}$ для этой величины нет согласия и для $\Gamma = 0,1$. Значения C_V во всем диапазоне Γ представлены на рис. 3.8 вместе с кривой, построенной по аппроксимационной формуле [72].

Модель зарядов одного знака на экранированном компенсирующем фоне рассматривалась в [74, 75].

Расчет микрополей в рамках модели [70] проведен методом Монте-Карло в [76].

3.5. Система заряженных шаров

Результаты для системы заряженных шаров получены в [20, 77—80] методом Монте-Карло для NVT -ансамбля и в [33, 81—89] для NPT -ансамбля. В системе сфер одинакового диаметра σ потенциал взаимодействия записывается в виде

$$\Phi_{\alpha\gamma}(r) = \begin{cases} (-1)^{\alpha\gamma} e^2 / Dr, & \text{если } r \geq \sigma, \\ \infty, & \text{если } r < \sigma, \end{cases} \quad (3.8)$$

где $\alpha, \gamma = \pm 1$; e — заряд иона; D — диэлектрическая постоянная среды. Такой потенциал широко используется для моделирования электролитов и расплавов солей, а также для ионной плазмы [90]. В [33] введены безразмерные переменные $r^* = r/\sigma$ и $\chi = \beta e^2 / D\sigma$; в новых переменных

$$\beta\Phi_{\alpha\gamma}(r) = \begin{cases} (-1)^{\alpha\gamma}\chi/r^*, & \text{если } r^* \geq 1, \\ \infty, & \text{если } r^* < 1. \end{cases} \quad (3.9)$$

Таким образом, в системе имеется подобие: результаты расчетов следует представлять в виде зависимостей приведенных величин, например, $\beta\bar{U}/N$, $\beta P v_0$ или $\beta P v^*$ от приведенного объема $v^* = v/v_0$ для фиксированного χ ; $v_0 = \sigma^3 2^{-1/2}$ — объем, приходящийся на одну частицу при плотной упаковке твердых сфер. Набор таких зависимостей при различных χ даст полное описание термодинамики системы, данные для конкретных T , D и σ получают простым пересчетом. Таким образом, вместо единственной зависимости от Γ , характеризовавшей систему одноименных зарядов на нейтрализующем фоне, для системы с потенциалом (3.8) имеем набор зависимостей. В силу же отсутствия однородности несправедливо и (3.7).

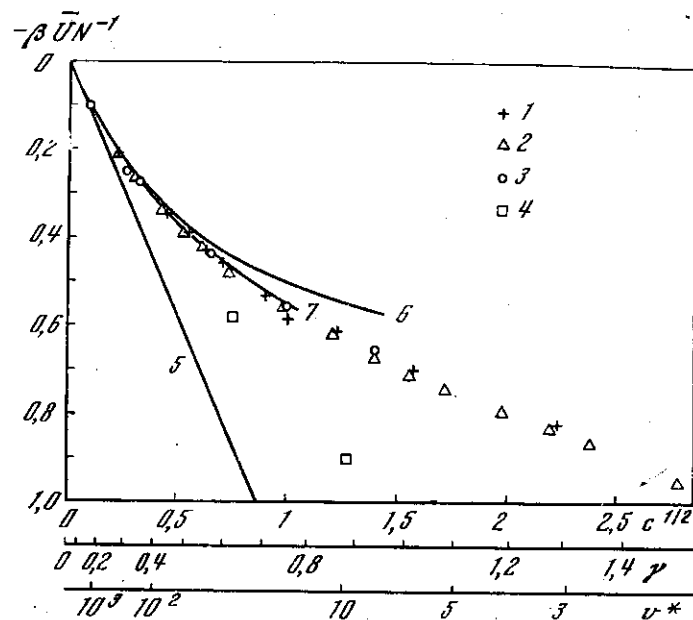


Рис. 3.9. Энергия взаимодействия в системе заряженных твердых сфер, рассчитанная на одну частицу

Расчет методом Монте-Карло: 1 [77] и 2 [33] — $\chi = 1,74$, 3 [79] — $\chi = 1,68$, 4 [70] — для системы зарядов на нейтрализующем фоне. Приближенные теории: 5 — предельный закон $\beta\bar{U}N^{-1} = \pi^{1/2}\gamma^{3/2}$, 6 — нелинеаризованное приближение Дебая-Хюккеля ($\chi = 1,68$) [79], 7 — приближение сверхпереплетающихся цепей ($\chi = 1,68$) [79, 91]

Подсчет энергии в [33, 77—88] осуществлялся методом ближайшего образа, исследовались сравнительно разреженные системы, поэтому привлечение метода Эвальда было излишним. Выход на равновесие для энергии происходил за 10^3 — 10^4 шагов. Теплоемкость и сжимаемость сходятся к своим предельным значениям за несколько десятков тысяч шагов [81]. Генерировались цепи длиной 10^5 — 10^6 конфигураций.

Рассмотрим термодинамические величины для близких значений: $\chi = 1,74$ [33, 77] и $\chi = 1,68$ [79]. На рис. 3.9 представлены результаты для энергии (c — мольная концентрация, этот параметр принят в теории электролитов и используется в [77, 79]: $\gamma = \beta e^2 n^{1/2}$ — параметр взаимодействия, принятый в теории сильно неидеальной плазмы и аналогичный Γ : $\Gamma = (4\pi/3)^{1/2} n$; n — суммарная концентрация зарядов). Результаты [33, 77, 79] хорошо согласуются между собой, нормальное отклонение составляет $\pm 0,002$ [79] и $\pm 0,01$ [77]. Из приближенных теорий наилучшим оказывается уравнение сверхпереплетающихся цепей [91, 92]. Нелинеаризованное приближение Дебая — Хюккеля несколько хуже, но все же оно справедливо в существенно большей области

Таблица 3.8 [81]

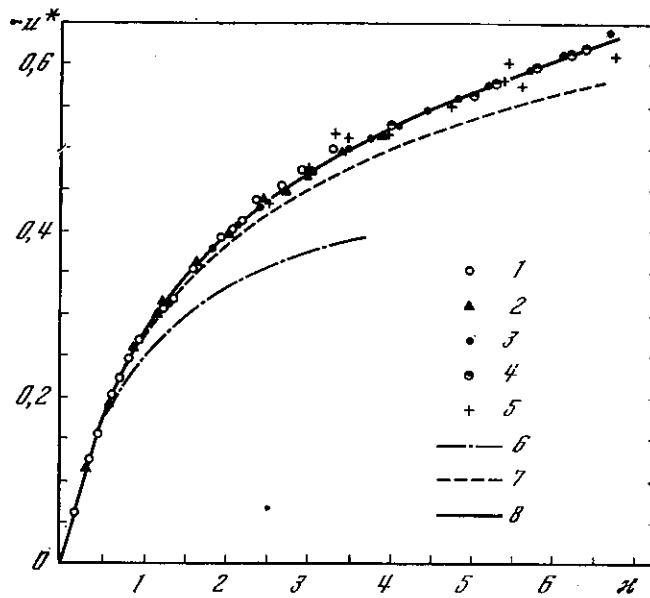


Рис. 3.10. Зависимость удельной внутренней энергии $u^* = D\sigma U/e^2N$ от κ . Расчет методом Монте-Карло: 1 — $\chi = 1,74$; 2 — $P^* = 4,1 \cdot 10^{-3}$; 3 — $P^* = 19,1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $\chi = 10$; 1—4 — NPT-ансамбль; 5 — данные [93] для NVT-ансамбля. Аналитические зависимости: 6 — приближение Дебая-Хюккеля, 7 — формула (3.10) без последнего слагаемого (сферическая модель [94]), 8 — формула (3.10) авторов [85]

параметров, чем предельный закон Дебая — Хюккеля (из табл. 3.6 это не было очевидным). Результаты расчетов свободной энергии [80] обсуждаются в разделе 3.8.

Системы с большими значениями χ исследовались в [81—84]. Результаты для изотермы $\chi = 1,74$ и двух изобар $P^* = \beta P v_0 \chi^{-1} = 19,075 \cdot 10^{-3}$ и $9,54 \cdot 10^{-3}$ приводятся в табл. 3.8 для $N = 64$ (для $\chi = 1,74$) и $N = 32$ — в остальных случаях. Воронцов-Вельяминов с соавт. провел исследования в широком диапазоне χ и P^* . Результаты численных расчетов энергии представлены на рис. 3.10 [85] в зависимости от параметра $\kappa = \sigma/r_D$, где r_D — дебаевский радиус. Хорошо видно, что все точки ложатся на единую кривую с небольшим разбросом $\pm 1\%$. На том же графике приведены данные [93], полученные с погрешностью $\pm 4\%$. Результаты численных расчетов описаны в [85] аналитическим выражением

$$-(U/N)(D\sigma/e^2) = \kappa^{-1} (1 + \kappa - \sqrt{1 + 2\kappa}) + 6,75 \cdot 10^{-3} \kappa, \quad (3.10)$$

где первый член отвечает приближению сферической модели [94]. Однопараметрическая зависимость характерна для однородного потенциала. Таким образом, в области χ и v^* , исследованной в [85], наличие короткодействующего отталкивания практически не нару-

χ	$P^* \cdot 10^3$	v^*	$-u^*$	H^*	C_P^*	C_V^*	$\kappa_{T \cdot P^*}$	$M/1024$
1,74	0,313	1838	0,063	0,505	1,15	0,07	1,02	114
1,74	1,57	353,5	0,121	0,433	1,23	0,09	1,02	98
1,74	3,13	175,1	0,159	0,391	1,31	0,13	1,03	132
1,74	6,26	87,95	0,201	0,348	1,39	0,17	1,02	100
1,74	9,4	59,11	0,228	0,325	1,33	0,13	0,97	135
1,74	12,5	44,73	0,247	0,313	1,29	0,19	0,94	211
1,74	15,7	36,11	0,264	0,300	1,31	0,15	0,94	110
1,74	31,3	19,37	0,317	0,289	1,38	0,18	0,91	230
1,74	94,0	8,061	0,399	0,361	1,45	0,18	0,76	102
1,74	125	6,658	0,413	0,406	1,23	0,16	0,64	95
1,74	157	5,673	0,440	0,457	1,34	0,25	0,63	122
1,74	348	3,712	0,476	0,815	2,12	0,37	0,53	244
2	19,075	26,58	0,305	0,201	1,43	0,15	0,84	176
4	19,075	12,38	0,430	-0,194	1,99	0,36	0,84	376
6	19,075	7,883	0,509	-0,358	2,28	0,51	0,64	260
8	19,075	5,681	0,570	-0,463	4,41	0,73	0,90	192
10	19,075	3,561	0,671	-0,603	8,07	1,19	0,44	296
11,6	19,075	2,720	0,764	-0,713	9,10	1,39	0,30	342
12	19,075	2,513	0,797	-0,750	9,92	1,92	0,18	319
13	19,075	2,362	0,830	-0,785	—	—	—	344
8	9,54	8,806	0,524	-0,439	2,56	0,84	0,65	352
10	9,54	5,020	0,590	-0,536	7,59	1,18	1,05	592
11,6	9,54	3,330	0,715	-0,684	24,7	2,46	0,82	352
12	9,54	2,879	0,755	-0,728	14,7	1,96	0,28	534
13	9,54	2,403	0,835	-0,815	13,2	3,58	0,07	216

шает подобия для внутренней энергии. Однако в силу присутствия этой неоднородности, как отмечают авторы [85], формула (3.10) является приближенной и имеет ограниченную область применимости по κ и χ . В частности, в [95] было отмечено повышение U с возрастанием $\chi > 3$ при $\kappa = \text{const} \lesssim 0,1$.

На рис. 3.11 представлены результаты [33, 77, 79] для давления при $\chi \cong 1,7$. Как видим, разброс точек несколько выше, чем на рис. 3.9. Как и на рис. 3.9, наилучшим приближением оказывается уравнение сверхпереплетающихся цепей [91]. На рис. 3.9 и 3.11 нанесены также результаты [70], соответствующие тем же значениям γ . Приближение однородного фона оказывается совершенно отличным от модели заряженных твердых сфер: в особенности это видно на рис. 3.11, где давление [33, 77, 79] везде положительно, а давление [70] монотонно убывает и становится отрицательным.

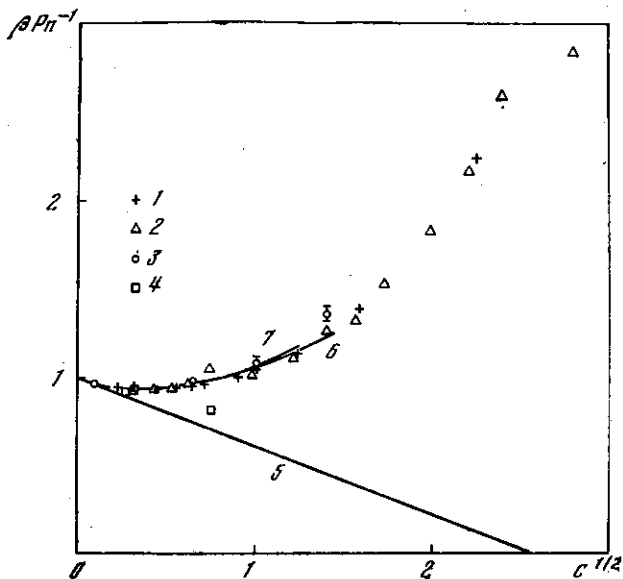


Рис. 3.11. Уравнение состояния системы заряженных твердых сфер
Обозначения те же, что и на рис. 3.9

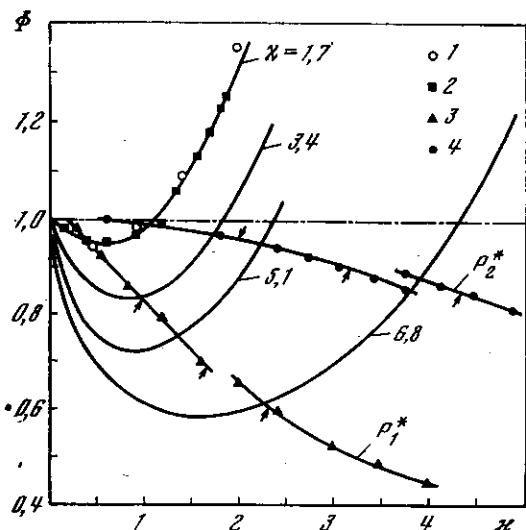


Рис. 3.12. Зависимость фактора сжимаемости \$\Phi\$ от \$\kappa\$ [88]
Кривые для \$\chi = 1,7; 3,4; 5,1\$ и \$6,8\$ — приближение сверхпереплетающихся цепей [92].
Результаты расчетов методом Монте-Карло: NVT-ансамбль [79], 1 — \$\chi = 1,68\$; NPT-ансамбль [88], 2 — \$\chi = 1,74\$; 3 — \$P^* = 4,1 \cdot 10^{-3}\$; 4 — \$P^* = 19,1 \cdot 10^{-3}\$. Стрелки соответствуют значениям \$\chi\$ на изобарах для каждой изотермы

Результаты для давления при других \$\chi\$ видны из табл. 3.8. Справедливость однопараметрической формулы (3.10) для энергии не означает, что в той же области параметров и другие термодинамические величины будут функциями только одного параметра \$\kappa\$. В качестве примера в [88] рассмотрен фактор сжимаемости \$\Phi = P^* v^* \chi\$. Из рис. 3.12 видно, что имеет место сильное расщепление зависимости \$\Phi(\kappa)\$ для различных \$\chi\$ или \$P^*\$.

Значения теплоемкости \$(Nk)^{-1} C_V - 1,5\$, вычисленные в [79], представлены в табл. 3.9. Согласие с предельным законом Дебая — Хюккеля имеет место только при \$\gamma = 0,16\$. Отметим, что для модели с однородным фоном (табл. 3.7) согласия не наблюдалось даже при \$\gamma \sim 0,1\$.

Значения теплоемкостей \$C_P\$ и \$C_V\$ и изотермической сжимаемости \$\kappa_T^* = -V^{*-1} (\partial V^* / \partial P^*)_{\chi}\$, вычисленные в [81], представлены в табл. 3.8, \$C^* = N^{-1} k^{-1} C - 1,5\$. Погрешность этих значений не превышает 5%. Для идеального газа \$C_V^* = 0\$, \$C_P^* = \kappa_T^* P^* = 1\$. Максимумы этих величин на изобаре \$P^* = 9,54 \cdot 10^{-3}\$ говорят о близости этого давления к критическому. С ростом давления максимумы сглаживаются. Значения теплоемкости, приведенные в табл. 3.8, рассчитаны по формуле (3.4). В [81] были проведены независимые вычисления \$C_P\$ путем численного дифференцирования энтальпии по температуре. Эти значения согласуются с данными табл. 3.8, и для них прослеживается максимум \$C_P(\chi)\$ и для \$P^* = 19,075 \cdot 10^{-3}\$.

В [20, 77] и в особенности в [79] подробно исследовалась зависимость результатов от числа частиц в ячейке Монте-Карло в NVT-ансамбле: все пять точек в [79] рассчитывались для \$N = 16, 32, 64, 200\$. Некоторые результаты представлены на рис. 3.13. Во всех случаях зависимость от \$N^{-1}\$ невелика. Точки для \$\beta \bar{U} N^{-1}\$ (рис. 3.13, а) для всех \$s\$ ложатся на плавную кривую, и окончательный результат находился в [79] квадратичной экстраполяцией по \$N^{-1}\$ к нулю. Чтобы сопоставить слабую зависимость результатов [79] от \$N\$ с зависимостями [70], изображенными на рис. 3.6, следует сравнить значения \$\Gamma\$ (или \$\gamma\$) на рис. 3.6 и 3.13 или вычислить число частиц в дебаевской сфере для условий [79]. Оценка показывает,

Таблица 3.9 [79]

Способ расчета	\$c = 0,00911\$	\$c = 0,1038\$	\$c = 0,425\$	\$c = 1,00\$	\$c = 1,968\$
МК	0,048	0,110	0,126	0,130	0,128
НДХ	0,052	0,112	0,125	0,118	0,105
ДХ	0,055	0,187	0,378	0,58	0,81

Значение \$c = 0,00911\$ соответствует \$\gamma = 0,16\$, \$c = 1,968\$, — \$\gamma = 0,95\$.

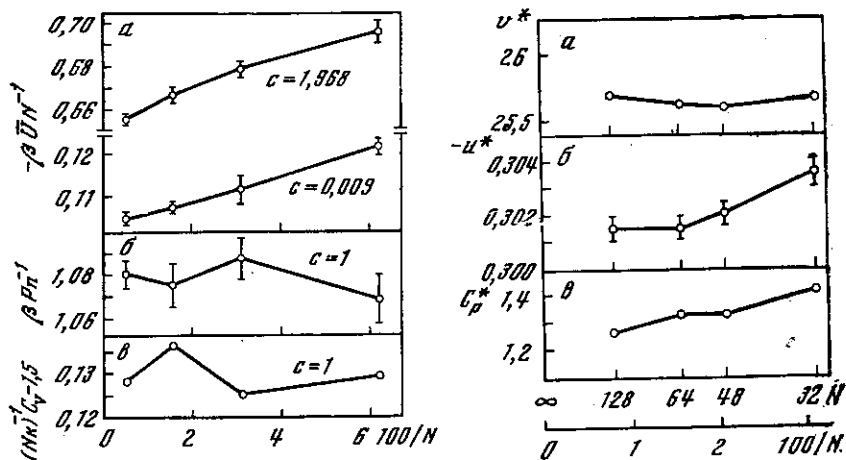


Рис. 3.13. Зависимость результатов метода Монте-Карло в NVT -ансамбле для системы заряженных твердых сфер от числа частиц в ячейке Монте-Карло [79]

a — энергия; b — давление; c — теплоемкость. У кривых указаны значения c , которым они соответствуют

Рис. 3.14. Зависимость результатов метода Монте-Карло в NPT -ансамбле для системы заряженных твердых сфер от числа частиц в ячейке Монте-Карло [88]

a — удельный объем; b — энергия; c — теплоемкость ($P^* = 19,1 \cdot 10^{-3}$, $\chi = 2$)

что даже для минимального исследованного в [79] значения $c = 0,009$ формально вычисленное число частиц в дебаевской сфере составляет лишь 1,5. Пробный расчет, проведенный в [79] для $c = 0,009$, в котором учитывалось взаимодействие лишь с восемью ближайшими соседями, дал уже ошибку в 20%. Таким образом, результаты [79] подтверждают сделанный в 3.4 вывод, что для получения надежных результатов при $\gamma \ll 1$ число частиц в ячейке Монте-Карло должно не менее чем на порядок превышать число частиц в дебаевской сфере.

Некоторые из результатов [79] для давления так же плавно зависят от N^{-1} , как и энергия, другие, например случай, изображенный на рис. 3.13, b , дают нерегулярную зависимость, однако разброс значений невелик. Наибольший разброс и нерегулярность имеют результаты для теплоемкости (см., например, рис. 3.13, c ; еще больший разброс — до $\pm 25\%$ имеют результаты для малых c). Точность вычисления различных термодинамических величин для системы заряженных твердых сфер согласуется с выводами, сделанными в разделе 3.3.

Зависимость от числа частиц для NPT -ансамбля изучалась в [88]. Оказалось, что эта зависимость слабее, чем для NVT -ансамбля. Примеры приводятся на рис. 3.14. При расчете v^*

оказалось целесообразным вводить поправку по [34]. Как следует из результатов [88], при расчетах в NPT -ансамбле значения термодинамических величин в исследованном диапазоне параметров оказываются близкими к предельным ($N \rightarrow \infty$) уже при $N = 32$ или 64.

Результаты [77, 79] для парных корреляционных функций при $c < 1$ хорошо описываются нелинеаризованным приближением Дебая — Хюккеля [96]

$$g(r) = \exp \{ \pm \chi \sigma \exp [\kappa (\sigma - r) / (1 + \kappa \sigma) r] \}, \quad (3.11)$$

где κ^{-1} — дебаевский радиус; явное расхождение имеет место лишь при $c = 1,98$ (рис. 3.15). Отметим монотонный характер $g(r)$, полученных в [77, 79] (см. также [20, 87]).

В значительно большем диапазоне параметров проведены вычисления парных корреляционных функций в [82, 86, 88]. Эти результаты позволяют проследить изменение радиуса корреляции и характера корреляций в зависимости от силы взаимодействия (рис. 3.16). В относительно разреженных системах корреляционные функции монотонны и радиус корреляции уменьшается с увеличением χ до $\chi \cong 5$. С дальнейшим увеличением χ в корреляционных функциях появляются осцилляции. Амплитуда и количество осцилляций и радиус корреляции возрастают с увеличением χ . Минимальные корреляции соответствуют $\chi \cong 5$ для различных изобар [86]. См. также раздел 6.3.

На рис. 3.16 для корреляционных функций одноименно и разноименно заряженных частиц осцилляции происходят в противофазе. Характер осцилляций усложняется при еще больших плотностях (рис. 3.17). Наряду с противофазными появляются и синфазные осцилляции; похожая зависимость получена в [93]. Рис. 3.17 интерпретируется в [82] как свидетельство сильной коллективной упорядоченности в ионной жидкости.

В [77] получены также некоторые результаты для $\chi = 2,32$ и 1,99, а также для систем твердых сфер с разными диаметрами — 4 : 3 и 5 : 3. Результаты, полученные в [33, 83, 84] для области фазового перехода, обсуждаются в главах 4 и 5; указания на фазовый переход второго рода [86—88] приводятся в главе 6.

Таблица 3.10 [99]

Вещество	$V, \text{см}^3/\text{моль}$		$-E, \text{ккал}/\text{моль}$		$S, \text{кал}/\text{моль} \cdot \text{град}$	
	МК	эксп.	МК	эксп.	МК	эксп.
NaCl	$38,2 \pm 0,2$	$37,67 \pm 0,05$	$166,3 \pm 0,1$	$165,2 \pm 1$	40,1	40,9
KCl	$51,8 \pm 0,2$	$49,56 \pm 0,05$	$149,9 \pm 0,1$	$148,7 \pm 1$	43,2	43,1
Смесь	$46,2 \pm 0,4$	$43,86 \pm 0,05$	$157,3 \pm 0,1$	$157,1 \pm 1$	43,1	43,3

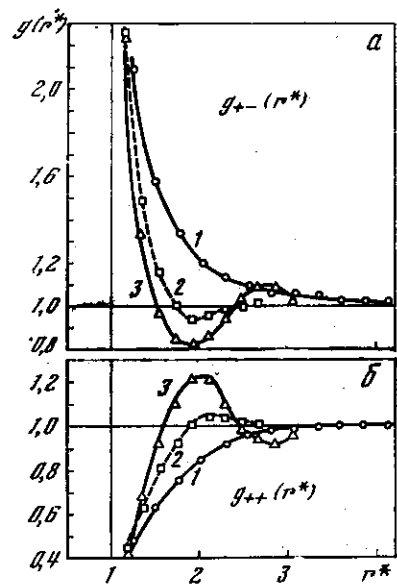
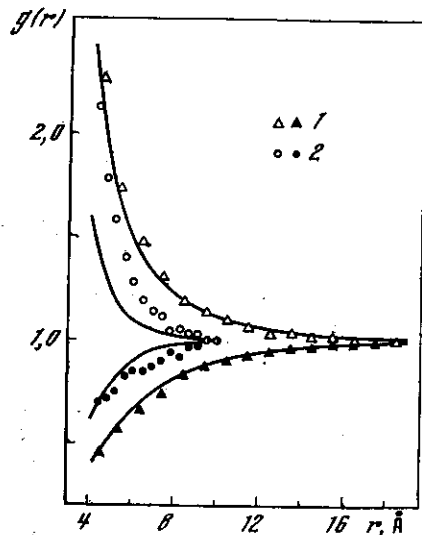


Рис. 3.15. Парные корреляционные функции для разноименно ($g(r) > 1$) и одноименно ($g(r) < 1$) заряженных твердых сфер, $\sigma = 4,25 \text{ \AA}$ [79]. Точки — результаты расчетов методом Монте-Карло ($N = 200$): 1 — $c = 0,425$, 2 — $c = 1,968$; кривые — нелинейное приближение Дебая — Хюккеля

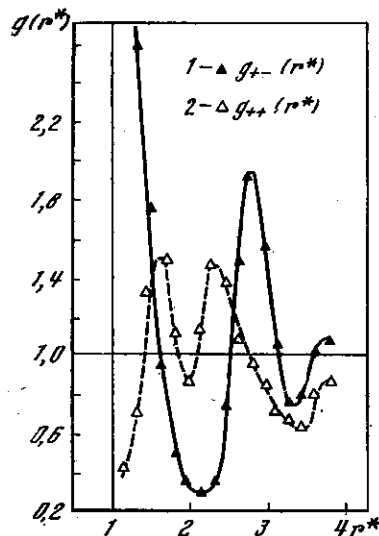


Рис. 3.16. Парные корреляционные функции для разноименно (а) и одноименно (б) заряженных твердых сфер для изобары $P^* = 19,05 \cdot 10^{-3}$ [83], $r^* = r/\sigma$

1 — $\chi = 2$, $v^* = 26,073$, $N = 64$; 2 — $\chi = 6$, $v^* = 7,883$, $N = 32$; 3 — $\chi = 8$, $v^* = 6,132$, $N = 64$

Рис. 3.17. Парные корреляционные функции для $P^* = 19,075 \cdot 10^{-3}$, $\chi = 12$, $v^* = 2,335$, $N = 128$ [83]. 1 и 2 — одноименно и разноименно заряженные частицы

Наряду с заряженными твердыми сферами проводились исследования моделей ионных систем с мягким отталкиванием. В [97] моделировался LiCl с ионным взаимодействием в форме Полинга, в [98] — KCl с взаимодействием в форме Хаггинса — Майера. Этот же потенциал использовался в [99] при моделировании NaCl, KCl и смеси NaCl + KCl при $T = 1083^\circ \text{K}$ и нулевом давлении. Рассчитывались энергия, молярный объем, энтропия,

свободная энергия и корреляционные функции. Показано, что основной вклад в энергию вносит кулоновская составляющая взаимодействия ионов. Наряду с парными корреляционными функциями рассчитывались угловые распределения, характеризующие трехчастичные функции.

Некоторые из результатов [79, 99] могут быть сопоставлены и с экспериментальными данными. Приведем примеры. В работах по водным растворам электролитов исследуется так называемый коэффициент активности γ_{\pm} , который в случае пренебрежения переменностью свойств растворителя связан с $\Phi = \beta P n^{-1}$ дифференциальным соотношением

$$cd \ln \gamma_{\pm} + d [c(1 - \Phi)] = 0. \quad (3.12)$$

В [79] вычислены γ_{\pm} по данным для Φ ; результаты представлены на рис. 3.18 вместе с некоторыми экспериментальными результатами для простых систем. Авторы отмечают, что несколько неожиданно грубая модель (3.8) дает значения γ_{\pm} , хорошо согласующиеся с экспериментальными.

Результаты расчетов [99] для расплавов NaCl, KCl и смеси NaCl + KCl при $P = 0$ и $T = 1083^\circ \text{K}$, как видно из табл. 3.10, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

3.6. Системы с несферическим потенциалом

Вода [100 — 108]. Исследовались термодинамические свойства жидкости и пара, корреляционные функции, структура и диэлектрические свойства жидкости и растворимость молекул других веществ в жидкости.

Значительное внимание уделялось потенциалу взаимодействия и зависимости вычисляемых свойств от его вида. В ряде работ потенциал межмолекулярного взаимодействия выбирался в виде, предложенном Раулинсоном:

$$\Phi(r_{ij})/4\epsilon = (\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6 - Ag_{ij}(\sigma/r_{ij})^8 - Bh_{ij}(\sigma/r_{ij})^4. \quad (3.13)$$

где $\epsilon/k = 356^\circ \text{K}$; $\sigma = 2,725 \text{ \AA}$; $A = 0,849$; $B = 0,4625$. Первые два слагаемых в (3.13) описывают сферически симметричную часть взаимодействия, третье — диполь-дипольное и четвертое — диполь-квадрупольное взаимодействия; r_{ij} — расстояние между i -й и j -й молекулами; $g_{ij} = 3(\mathbf{p}_i \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{p}_j \mathbf{R}_{ij}) - (\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j)$; $h_{ij} = 1/2 [(\mathbf{p}_i \mathbf{R}_{ij}) - (\mathbf{p}_j \mathbf{R}_{ij})][2(\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j) - 5(\mathbf{p}_i \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{p}_j \mathbf{R}_{ij}) - 1]$, \mathbf{p}_i — единичный вектор, коллинеарный с дипольным моментом i -й молекулы и направленный от отрицательного заряда диполя к положительному; \mathbf{R}_{ij} — единичный вектор, направленный от i -й к j -й молекуле. Наряду с (3.13) использовался потенциал Бен-Наима—Стиллинжера [103] и потенциал, полученный методом Хартри—Фока и дополненный корреляционной энергией [104].

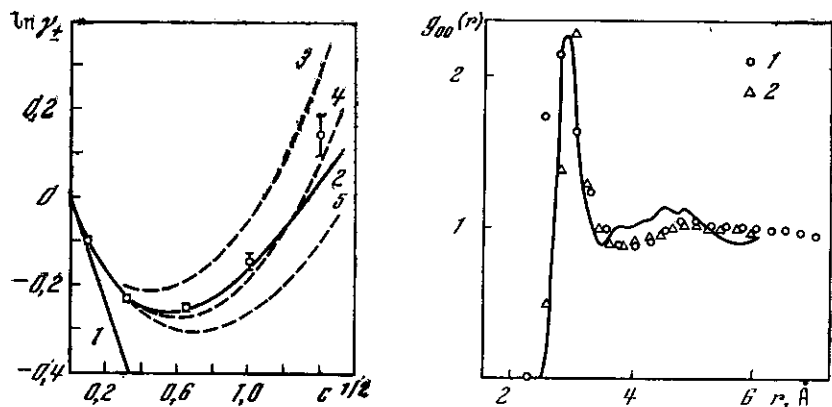


Рис. 3.18. Коэффициент активности [79]

Результаты расчетов: 1 — предельный закон Дебая-Хюккеля, 2 — нелинеаризованное приближение Дебая — Хюккеля, точки — метод Монте-Карло. Экспериментальные результаты для водных растворов: 3 — LiI, 4 — LiBr, 5 — NaI

Рис. 3.19. Парная корреляционная функция атомов кислорода в воде [103]

Экспериментальная кривая. Расчет методом Монте-Карло для потенциалов Раулинсона [103] (1) и Хартри — Фока — Кирквуда [104] (2)

В [107] потенциал брался в виде суммы парных потенциалов взаимодействия атомов, входящих в состав разных молекул. Шесть различных потенциалов рассматривались в [104].

Ввиду такого характера взаимодействия цепь Маркова была усложнена. Например, в (3.13) координаты каждой молекулы задаются пятью числами, три из которых характеризуют положение молекулы, а два — ориентацию ее диполя. Соответственно в марковской цепи происходят не только перемещения молекул, но и изменения ориентации их диполей. Максимальное перемещение в [101] составляло $+0,5 \text{ \AA}$, а максимальный поворот $\pm 10^\circ$. Энергия взаимодействия всех молекул подсчитывалась методом ближайшего образа, при этом в [101] взаимодействие обрезалось для $r_{ij} > 6,2 \text{ \AA}$, а в [100] — для r_{ij} , больших $0,95$ ребра ячейки Монте-Карло. В [101] для $r \leq 2 \text{ \AA}$ вводилась твердая сфера. В последующих работах вводились различные уточнения.

Результаты расчетов некоторых термодинамических свойств представлены в табл. 3.11 и 3.12, где E — внутренняя энергия, $\Delta A = A_0 - A$, где A_0 — свободная энергия идеального газа. Видно, что имеет место удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. В [103] отмечается, что давление жидкости рассчитывается менее точно. Как показано в [103], значения термодинамических величин близки друг к другу для трех потенциалов межмолекулярного взаимодействия, использованных в работе. Некоторые из потенциалов, рассматривавшихся в [104], дали, однако, плохие результаты.

Таблица 3.11 [100]

T, °C	P, бар	V, см ³ /г	-U/RT		1 - PV/RT	
			МК	эксп.	МК	эксп.
150	1	1937	0,023	0,027	0,0071	0,0081
400	10	306,5	0,034	0,038	0,0131	0,0134
400	100	26,39	0,376	0,438	0,1343	0,1505

Примечание: N = 64, M = 10⁶.

Таблица 3.12

T, °K	-E, ккал/моль		S, кал/моль		ΔA, ккал/моль	
	МК	эксп.	МК	эксп.	МК	эксп.
298 ¹⁾	10,1	10,01	16,8	18,0	—	—
300 ²⁾	9,9	9,98	20,5	17,95	6,1	5,71
320 ²⁾	9,5	9,65	20,2	17,41	5,6	5,45
360 ²⁾	9,0	9,10	20,0	16,69	5,3	5,05

Примечание: 1) N = 216, M = 250 000 [103], 2) N = 64, M = 60 000 [107].

Корреляционные функции для различных потенциалов взаимодействия вычислялись в [103, 104]. На рис. 3.19 представлена корреляционная функция атомов кислорода. Видно, что результаты близки к экспериментальной кривой, хотя некоторые различия остаются. Корреляционная функция для потенциала Бен—Наима—Стиллинжера, также рассчитанная в [103], заметно хуже согласуется с экспериментом. Этот потенциал, в частности, не учитывает дипольное взаимодействие молекул H₂O.

Структура жидкости изучалась также в [107]. Было выяснено, что в воде нет преобладающих комплексов определенной конфигурации. При этом траектории цепи Маркова генерировались исходя из различных упорядоченных начальных конфигураций. При выходе траектории на стационарный участок исходная структура переставала быть преобладающей. Таким образом, не были подтверждены предпосылки некоторых упрощенных теорий, основанных на предположениях об определенной упорядоченности воды.

Диэлектрические свойства воды рассматривались в [103]. Этот вопрос оказался достаточно сложным. Вычисленные значения диэлектрической постоянной оказались более чем в 4 раза ниже экспериментальных. Высказывается предположение, что это связано с пренебрежением вклада во взаимодействие от наведенных флуктуирующих дипольных моментов молекул. В [103]

рассчитана также парная корреляционная функция, характеризующая взаимную ориентацию постоянных дипольных моментов молекул H_2O .

Работа [108] является пока единственной, в которой методом Монте-Карло проведено исследование явлений, связанных с растворением вещества в воде. Рассматривались молекулы метана и твердые сферы в водном растворе. При рассмотрении системы, состоящей из 63 молекул H_2O и одной посторонней молекулы, были вычислены энергия растворения U_p и энтропия растворения S_p метана при 300 °K: $U_p = -2,0$ ккал/моль, $S_p = -18,2$ кал/моль·град. Эти значения хорошо согласуются с экспериментальными: $-2,5$ и $-17,3$ соответственно. Исследовалась также зависимость S_p и U_p от температуры. Для твердых сфер получена зависимость S_p и U_p от диаметра твердой сферы.

При рассмотрении системы, состоящей из 62 молекул H_2O и двух посторонних молекул, исследовалось гидрофобное взаимодействие молекул, т. е. эффективное взаимодействие молекул примеси друг с другом в водном растворе. Вычислялись энергия и энтропия этих взаимодействий для метана и твердых сфер. Потенциал средней силы для метана в воде оказался в несколько раз глубже потенциала взаимодействия молекул метана в вакууме.

Решеточная модель диэлектрика. В [109—112] рассматривалась система точечных диполей, расположенных в узлах простой кубической решетки с постоянной a , диполи имели момент μ_0 и только две возможные ориентации вдоль оси z («вверх» и «вниз»). Энергия такой системы имеет вид

$$\beta U_N(\sigma_1, \dots, \sigma_N) = -\frac{1}{2} K \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - L \sum_i \sigma_i, \quad (3.14)$$

где первое слагаемое описывает взаимодействие диполей между собой, $K = \beta \mu_0^2 a^{-3}$, а второе — взаимодействие диполей с внешним полем H , $L = \beta \mu_0 H$; $J_{ij} = r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)$, $J_{ii} = 0$, r_{ij} — расстояние между диполями i и j в единицах a , θ_{ij} — угол между r_{ij} и осью z ; $\sigma_i = +1$ (или -1), если i -й диполь направлен «вверх» (или «вниз»). Набор $(\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ определяет состояние A_i в марковской цепи (1.5), а шаги в этой последовательности заключаются в изменении направления одного диполя.

В [109] использовались периодические граничные условия и рассматривались 10^8 диполей в основной ячейке. При подсчете суммы по i и j в (3.14) для каждого i -го диполя учитывались взаимодействия лишь с теми его соседями, для которых $r_{ij} \leq r_m$. Пусть n_0 — число соседей в сфере радиуса r_m . В [109] проведены расчеты для одних и тех же условий, но с разными n_0 от 6 до 92; выяснено, что для $K < 0,15$ справедливо приближение ближайших соседей, для $K < 0,3$ результат практически не зависит от n_0 при $n_0 > 56$. Все основные расчеты выполнены для $n_0 = 80$ или 92.

Расчеты [109] проводились для $K = 0,05 \div 0,30$ как в отсутствие поля ($L = 0$), так и при наличии внешнего поля ($L = 0,1$ и $0,2$). При $L = 0$ вычислялись среднее реактивное поле соседей, действующее на диполь, и вклад в это поле от первой, второй и четвертой координационных сфер. При наличии внешнего поля вычислялись средняя проекция дипольного момента на ось z , диэлектрическая проницаемость и средние поля, действующие на

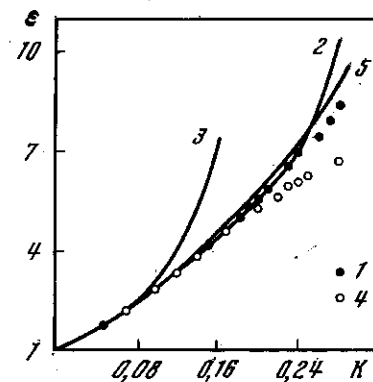


Рис. 3.20. Зависимость диэлектрической проницаемости от параметра взаимодействия K [109]

- 1 — метод Монте-Карло;
- 2 — высокотемпературное разложение;
- 3 — теория Дебая;
- 4 и 5 — два варианта теории Онзагера

диполи в положении «вверх» и «вниз». Генерировались цепи длиной 10^5 — 10^6 конфигураций.

Результаты для диэлектрической проницаемости, полученные методом Монте-Карло, для малых K хорошо согласуются с высокотемпературным разложением. Результаты для больших K сравниваются с приближенными теориями Дебая и Онзагера. Оказывается, что приближение Онзагера лучше, чем Дебая, но тоже не вполне удовлетворительно (рис. 3.20).

В [111, 112] проведены расчеты для $0,3 \leq K \leq 0,5$. Для определения эффективного радиуса дипольного взаимодействия были проведены вычисления с разными n_0 вплоть до $n_0 = 1331$ ($11 \times 11 \times 11$), взаимодействие обрезалось при этом по кубу. Для таких K насыщение наступает при n_0 порядка двух-трех сотен и дальнейшее увеличение числа взаимодействующих соседей не изменяет вычисляемых средних. Расчеты [111] проводились при $n_0 = 343$. Значения энергии основного состояния для $n_0 = 343$ и $n_0 = \infty$ отличаются менее чем на 0,5%.

Для выявления влияния периодических граничных условий в [111] во всей исследованной области были произведены расчеты с разным числом частиц в ячейке Монте-Карло: двумя кубическими, $N = 8 \times 8 \times 8 = 512$ и $N = 10 \times 10 \times 10 = 1000$, и тремя призматическими, вытянутыми по оси z , $N = 8 \times 8 \times 16 = 1024$, $N = 8 \times 8 \times 24 = 1536$ и $N = 16 \times 16 \times 24 = 6144$. Установлено, что в неупорядоченной фазе увеличение поперечных размеров ячейки не сказывается заметным образом на результа-

тах вычислений. Зависимость от числа частиц N_z по оси z носит сходящийся характер, и уже при $N_z \geq 16$ дальнейшее увеличение ячейки практически не приводит к изменению вычисленных средних. Результаты расчетов [111] обнаружили фазовый переход при $K = 0,41 \pm 0,1$. Свойства фаз и характер перехода обсуждаются в главе 6.

В [110] применен вариант метода Монте-Карло для расчета динамических свойств при $K = 0,1$ и $0,15$, автокорреляционных функций дипольного момента всего образца и одной частицы. Макроскопические автокорреляционные функции имеют чисто экспоненциальный характер. Время релаксации слабо зависит от величины дипольного взаимодействия и близко к соответствующим значениям для невзаимодействующей системы. Микроскопическая автокорреляционная функция имеет неэкспоненциальный характер.

Обзор различных исследований твердых тел приводится в [113].

Другие системы. Уравнение состояния молекулярного водорода в случае отсутствия квантовых эффектов рассчитывалось методом Монте-Карло в [114]. Решеточная модель твердого тела с квадрупольным взаимодействием молекул рассчитывалась в [115, 116]; сравнение проводилось с экспериментальными данными для твердого азота (см. также главу 6). В [117] рассматривались некоторые термодинамические свойства простой модели твердого CO_2 . Различные модели жидких кристаллов изучались в [118—121].

3.7. Неаддитивность потенциалов межатомного взаимодействия

Роль неаддитивности методом Монте-Карло исследовалась для Ar . Энергия взаимодействия записывалась в виде

$$U_N(q) = \sum_{i<j} \Phi(r_{ij}) + \sum_{i<j<k} \Phi_{123}(r_{ijk}), \quad (3.15)$$

где r_{ijk} — трехчастичная конфигурация, причем $\Phi_{123} \rightarrow 0$, если расстояние между любой парой частиц в этой конфигурации стремится к ∞ . Выяснение роли эффектов неаддитивности требует знания надежных парных потенциалов $\Phi(r)$. Информация об $\Phi(r)$ в различных областях r извлекается из обработки экспериментальных данных для разреженного аргона (второй и третий вириальные коэффициенты, вязкость, теплопроводность), поведение при больших r берется из теории, а при малых — из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков; привлекаются также данные о колебательных уровнях молекулы Ar_2 , свойства твердого аргона при температурах, близких к 0°K , и др.; предприняты попытки непосредственных квантовомеханических расчетов потенциала $\Phi(r)$. Обсуждение полученных зависимостей $\Phi(r)$ приводится, например, в [56].

Таблица 3.13 [37]

$T, ^\circ\text{K}$	$V, \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$	$\Phi(r)$	Давление, атм.			$-\bar{U}, \text{кал/моль}$		
			эксп.	МК2 ^а	МК3 ^б	эксп.	МК2 ^а	МК3 ^б
97	26,90	18—6	660	—519	—75	1470	1566	1472
97	28,48	Ких.	214	—218	121	1386	1489	1411
108	28,48	18—6	451	—445	—59	1360	1457	1375
136	32,52	18—6	313	—413	115	1144	1233	1173

Примечание: а) результаты расчетов методом Монте-Карло в парном приближении; б) результаты расчетов методом Монте-Карло с использованием (3.15) и (3.16).

Таблица 3.14 [122]

Параметры критической точки Ar	Эксп.	МК2 ^а	МК3 ^б	МК ^в
$T_K, ^\circ\text{K}$	150,87	168	159	162
$P_K, \text{атм}$	48,43	66	57	57
$\rho_K, \frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$	0,0134	0,014	0,013	0,013

Примечание: а), б) — см. табл. 3.13 в) Результаты расчетов методом Монте-Карло с использованием (3.1).

Полученные из такого тщательного анализа кривые $\Phi(r)$ довольно заметно отличаются от обычно используемых (3.1) или (3.2). Ввиду сложности определения $\Phi(r)$ и отсутствия единого подхода зависимости $\Phi(r)$, полученные разными авторами, все же заметно отличаются друг от друга. В связи с этим в [56] предлагается даже решать обратную задачу: выбрав взаимодействие в форме (3.15), подбирать такой парный потенциал, чтобы при использовании энергии (3.15) в расчетах методом Монте-Карло получилось наилучшее согласие с термодинамическими свойствами жидкого и плотного газообразного аргона. Надежность полученного $\Phi(r)$ при этом должна дополнительно проверяться путем сравнения со всеми перечисленными выше экспериментальными данными.

В трехчастичном взаимодействии можно различать дальнюю и короткодействующую части. Роль дальнедействующих сил исследовалась методом Монте-Карло в [37, 56, 122—124]. Потенциал Φ_{123} брался в виде

$$\Phi_{123}(r_{ijk}) = v(1 + 3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)(r_{ij}r_{jk}r_{ki})^{-3}, \quad (3.16)$$

где $\theta_i, \theta_j, \theta_k, r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}$ — углы и стороны треугольника, образованного тремя атомами; $v = 73,2 \cdot 10^{-84} \text{ эрг} \cdot \text{см}^9$. В [37] проводился непосредственный расчет с потенциалами (3.15) и (3.16). В [122—

124] использовалась теория возмущений, в которой за нулевое приближение берется система твердых сфер, например, вклад от взаимодействий (3.16) в свободную энергию определяется выражением $\sum_{i < j < k} \Phi_{123}(r_{ijk})$, где усреднение производится по конфигурациям марковской цепи для системы твердых сфер. Некоторые из результатов [37, 122] для аргона представлены в табл. 3.13 и 3.14.

В [37] в качестве парного потенциала использовались потенциалы 18—6 и Кихары. Из табл. 3.13 видно, что результаты, полученные при использовании аддитивного выражения (2.12) и потенциалов 18—6 или Кихары (парное приближение), находятся в резком противоречии с экспериментальными данными. Учет сил (3.16) дает лучшие результаты, но все же, в особенности для давления, много хуже полученных с потенциалами (3.1) или (3.2) и обсуждаемых в разделах 3.2 и 3.3. Не получено согласия с экспериментом и в [122] (табл. 3.14); в [122] в качестве парного потенциала использовалась специально полученная формула, зависящая от 12 параметров.

Авторы [37, 122] приходят к выводу, что потенциалы типа (3.1) или (3.2) являются на самом деле удачными эффективными парными потенциалами, эффективно учитывающими и значительную часть многочастичных эффектов. Именно это позволяет правильно описать с их помощью широкую область газообразных, жидких и твердых состояний аргона (разделы 3.2 и 3.3). Попытки [37, 122—124] аналогичного описания, исходящие из потенциала (3.15), не оказались столь удачными. Причины этого могут быть различными: неудачный выбор парного потенциала; недостаточность знаний о многочастичных слагаемых в (3.15), в частности, о виде Φ_{123} на малых и промежуточных расстояниях; наряду с трехчастичными могут быть существенны взаимодействия четырехчастичные и т. д.; большие вычислительные трудности при расчетах с использованием формул типа (3.15).

Весьма детальные расчеты с потенциалом (3.15) были проведены затем в [56]. Цепь Маркова строилась только для энергии в виде суммы парных взаимодействий, а вклад трехчастичных взаимодействий (3.16) находился по термодинамической теории возмущений.

Энергия парных взаимодействий на расстояниях, меньших R_m , подсчитывалась непосредственным суммированием. Вклад от взаимодействий на больших расстояниях учитывался по формуле

$$\Delta_2 U = 2\pi (N^2/V) \int_{R_m}^{\infty} \Phi(r) r^2 dr. \quad (3.17)$$

Значение R_m бралось равным половине ребра ячейки Монте-Карло. Вклад трехчастичных взаимодействий на больших

расстояниях учитывался по формуле

$$\Delta_3 U = N(N/V)^2 \int g(r_{12}) g(r_{13}) \Phi_{123}(r_{123}) dr_2 dr_3, \quad (3.18)$$

где интегрирование ведется по области $r_{12} < r_{13} < r_{23}$ и $r_{23} > R_m$ и распространяется до ∞ ; $g(r)$ — парная корреляционная функция, вычисленная для системы только с парным взаимодействием атомов, $\Phi_{123} \equiv 0$. При выводе выражения (3.18) предполагалась справедливость суперпозиционного приближения для тройной корреляционной функции $g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = g(r_{12}) g(r_{13}) g(r_{23})$. Для парных функций $g(r)$ использовались данные, полученные методом Монте-Карло, причем $g(r) = 1$ для $r > R_m$, поэтому, в частности, всегда $g(r_{23}) = 1$.

Поправки для давления, аналогичные (3.17) и (3.18), имеют вид

$$\Delta_2(PV) = - (2\pi N^2/3V) \int_{R_m}^{\infty} r \Phi'(r) r^2 dr, \quad (3.19)$$

$$\Delta_3(PV) = 3\Delta_3 U, \quad (3.20)$$

где (3.20) следует из однородности (3.16).

В [56] учитывались квантовые поправки $\Delta_q U$ и $\Delta_q(PV)$, пропорциональные \hbar^2 . Выражения для них находились из разложения Вигнера — Кирквуда для свободной энергии, вычисления проводились также по теории возмущений.

Расчеты проводились для $N = 108$. Генерировались траектории цепей Маркова длиной 900 000 конфигураций. Статистическая погрешность составляла ± 9 атм для давления и $\pm 1,2$ кал/моль для энергии.

Некоторые из результатов [56] для Ar представлены в табл. 3.15—3.17. Как видно из табл. 3.15, имеет место в целом хорошее согласие рассчитанных и измеренных величин как по энергии, так и по давлению. Следует подчеркнуть, что в табл. 3.15 приведены результаты, рассчитанные с потенциалом $\Phi(r)$, подобранным в [56] таким образом, чтобы согласие с экспериментальными данными

Таблица 3.15 [56]

T, °K	V, см³/моль	P, атм		-U, кал/моль		T, °K	V, см³/моль	P, атм		-U, кал/моль	
		МК	эксп.	МК	эксп.			МК	эксп.	МК	эксп.
100	27,04	646	652	1423	1446	150,87	48,39	53	61	784	789
100	29,66	116	105	1313	1337	150,87	57,46	47	50	679	689
140	30,65	580	583	1213	1198	150,87	70,73	49	49	573	591
140	35,36	168	178	1061	1058	150,87	91,94	49	49	462	481
140	41,79	18	37	906	911						

Таблица 3.16 [56]

T, °K	V, см ³ /моль	Вклады в энергию, кал/моль				$\Delta_q U$
		парные		тройные		
		$r < R_m$	$\Delta_2 U$	$r < R_m$	$\Delta_3 U$	
100	27,04	-1455,7	-69,5	80,9	6,2	15,6
100	29,66	-1335,9	-57,7	63,5	4,4	12,5
140	30,65	-1230,7	-54,0	58,9	3,9	9,3
140	41,79	-922,5	-28,9	38,2	1,3	6,4
150,87	70,73	-593,7	-10,1	26,4	0,2	4,6

Таблица 3.17 [56]

T, °K	V, см ³ /моль	Вклады в давление, атм				$\Delta_q P$
		парные		тройные		
		$r < R_m$	$\Delta_2 P$	$r < R_m$	$\Delta_3 P$	
100	27,04	454,6	-214,7	335,9	28,3	42,2
100	29,66	140,8	-162,1	220,4	18,4	25,3
140	30,65	495,6	-146,7	198,7	15,6	16,7
140	41,79	23,7	-57,4	45,1	3,9	2,7
150,87	70,73	46,3	-11,8	12,8	0,4	1,2

было наилучшим. Отметим также, что в [56] в некоторых случаях проводилась специальная коррекция экспериментальных данных, приблизившая их к расчетным значениям.

Табл. 3.16 и 3.17 иллюстрируют роль различных взаимодействий в энергии и давлении. Отметим роль вкладов $\Delta_2 U$ и $\Delta_2 P$. Трехчастичные взаимодействия оказались существенными, в особенности, для давления. Вклад квантовых поправок тоже надо учитывать при той точности расчетов, которая достигнута в [56]. В табл. 3.16 и 3.17 приведены данные, полученные для того же потенциала взаимодействия, что и данные табл. 3.15. В [56] приводятся результаты и для других потенциалов: отличия в основном касаются только вклада парных взаимодействий при $r < R_m$. Чувствительность здесь достаточно высока, так, увеличение глубины на 5° K и уменьшение σ на 0,02 Å уменьшает этот вклад на 180 атм, остальные составляющие при этом изменяются на много меньшие величины. Надежность расчетов, проведенных методом Монте-Карло, подтверждена в [56] независимыми вычислениями, выполненными методом молекулярной динамики.

Результаты [56] представляют несомненную ценность. Вместе с тем нельзя считать, что проблема является исчерпанной, т. е. что в [56] определен точный вид парного потенциала $\Phi(r)$ и доказано, что приближение (3.15) является справедливым. Парный потенциал определяется в [56] из условия наилучшего согласия с экспериментальными данными для жидкого аргона (табл. 3.15), т. е. является в определенной степени полуэмпирическим. В строгой теории парный потенциал должен определяться из парной задачи. Остаются вопросы о расстояниях, начиная с которых справедливо (3.16), и о виде Φ_{123} на меньших расстояниях. Использование теории возмущений может вносить погрешность в вычисляемые величины. Таким образом, исследования должны быть продолжены.

Неаддитивность короткодействующих сил взаимодействия в Ar рассматривалась в [54]. Пока получены только качественные результаты. Для одних и тех же условий были проведены расчеты с разными парными потенциалами и полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными. Для сравнения использовались результаты измерений за фронтом сильных ударных волн в жидком аргоне, где достигаются удельные объемы $V = 14 \div 18$ см³/моль и температуры 10⁴ K. В силу больших сжатий и высоких температур основной вклад в термодинамические величины вносят, как показывают расчеты, взаимодействия атомов на расстояниях 2—3 Å, т. е. существенно меньших σ .

В [54] расчеты с потенциалом (3.2) и $\alpha = 13,5$ были проведены методом Монте-Карло; результаты для потенциалов с другими значениями $\alpha = 12 \div 14$, а также для потенциалов 12—6, 9—6 и 8—6 были получены пересчетом с помощью ячеечной модели. В большей области условий экспериментальные адиабаты Гюгони хорошо описывались данными, полученными в расчетах с потенциалом (3.2) при $\alpha = 12 \div 12,5$. Поскольку именно такая отталкивательная потенциальная кривая извлекается и из пучковых экспериментов, позволяющих найти истинный вид парного потенциала, то авторы [54] заключили, что на таких адиабатах Гюгони эффекты неаддитивности еще не сказываются.

Для наибольших экспериментально достигнутых плотностей результаты измерений согласуются с расчетными данными, соответствующими $\alpha = 13,5 \div 14$. Это интерпретируется в [54] как проявление многочастичных сил. Вклад многочастичных взаимодействий в общую энергию доходил до 30%, увеличивая отталкивание. Авторы [54] отмечают, что в этих условиях еще не проявляются эффекты перехода очень плотного аргона в полупроводниковое или металлическое состояние, поэтому наблюдаемое увеличение энергии связано именно с многочастичными взаимодействиями атомов аргона.

3.8. Вычисление свободной энергии и энтропии

Свободная энергия A может быть найдена из выражения

$$A_N(\rho) - A_N(\rho_1) = N \int_{\rho_1}^{\rho} P \rho^{-2} d\rho, \quad (3.21)$$

где ρ_1 — плотность, для которой известно значение свободной энергии. Чтобы воспользоваться (3.21), нужно выбрать значение ρ_1 и знать уравнение состояния во всем интервале плотности от ρ_1 до ρ , т. е., чтобы вычислить одно значение $A_N(\rho)$, нужно провести расчеты уравнения состояния методом Монте-Карло для многих значений плотностей. Такие расчеты выполнялись, например, в [70, 72, 79] и других работах и обсуждаются также ниже, в разделе 4.2.

Аналогичная ситуация имеет место для энтропии

$$S(T) - S(T_1) = \int_{T_1}^T C_P T^{-1} dT. \quad (3.22)$$

Прежде чем воспользоваться (3.22), нужно найти значение температуры T_1 , для которой известна величина $S(T_1)$, и провести вычисления теплоемкости во всем интервале от T_1 до интересующего нас значения T .

Наряду с использованием (3.21) и (3.22) существуют и более прямые способы вычисления A и S .

Метод интегрирования по энергиям. Разность энтропий вычислялась в [37]. Дальнейшее развитие этого подхода проведено в [80].

По траектории цепи Маркова (1.5) в NVT -ансамбле может быть найдена функция $M_0(U_N)$, пропорциональная подынтегральному выражению (2.29):

$$k_0 M_0(U_N) = \Omega(U_N) \exp(-\beta U_N). \quad (3.23)$$

Если бы можно было найти и множитель k_0 , то из (2.29) вычислялся бы конфигурационный интеграл, а следовательно, и свободная энергия. Для определения k_0 в [80] предложена следующая процедура. Вначале методом равновероятной выборки находится распределение $\Omega^*(U_N)$, пропорциональное $\Omega(U_N)$. Коэффициент пропорциональности может быть легко определен, поскольку $\int \Omega(U_N) dU_N = V^N$, тогда

$$\Omega^*(U_N) / \Omega(U_N) = V^{-N} \int \Omega^*(U_N) dU_N. \quad (3.24)$$

Метод равновероятной выборки, как отмечалось в разделе 2.5, позволяет определить $\Omega^*(U_N)$ лишь в области наиболее часто

встречающихся значений энергий. Этого достаточно для вычисления интеграла в (3.24).

Если области U_N , в которых известна функция $\Omega(U_N)$, найденная по $\Omega^*(U_N)$, и функция $M_0(U_N)$, перекрываются (рис. 3.21, а), то в области перекрытия по формуле (3.23) можно вычислить множитель k_0 и решить таким образом задачу определения свободной энергии. Если эти области не перекрываются, то в [80] предложено вычислять промежуточные распределения $M_i(U_N)$ в количестве, необходимом, чтобы связать $M_0(U_N)$ и $\Omega^*(U_N)$; на рис. 3.21, б показан случай, когда достаточно одного распределения $M_1(U_N)$.*

Конкретные расчеты были проведены в [80] для системы заряженных твердых сфер. В этом случае

$$\begin{aligned} \Omega / \Omega^* &= \int_R \Omega dU_N \Big/ \int_R \Omega^* dU_N = \\ &= \bar{Q}_N \Big/ \int_R \Omega^* dU_N, \end{aligned}$$

где интегрирование проводится по той части конфигурационного пространства R , где твердые сферы не перекрываются; \bar{Q}_N — известный конфигурационный интеграл (незаряженных) твердых сфер [125]. В качестве промежуточного распределения выбиралось распределение, соответствующее температуре $\alpha_1 T$:

$$\begin{aligned} k_1 M_1(U_N) &= \\ &= \Omega(U_N) \exp(-\beta U_N / \alpha_1). \end{aligned}$$

Такой выбор объяснялся лишь тем, что авторы [80] уже располагали последовательностями (1.5) в NVT -ансамбле для различных T . Формула для вычисления свободной энергии имеет вид

$$A_N - \bar{A}_N = -kT \ln \left[k_0 \int_R M_0(U_N) dU_N \Big/ \int_R \Omega(U_N) dU_N \right]. \quad (3.25)$$

Результаты вычислений представлены в табл. 3.18. Хорошее согласие данных, полученных по (3.21) и (3.25), говорит о надежности метода [80], использующего (3.25).

* Можно предложить альтернативную процедуру: с помощью метода весовых множителей, рассмотренного в разделе 2.5, продлевать $\Omega^*(U_N)$ до перекрытия с $M_0(U_N)$.

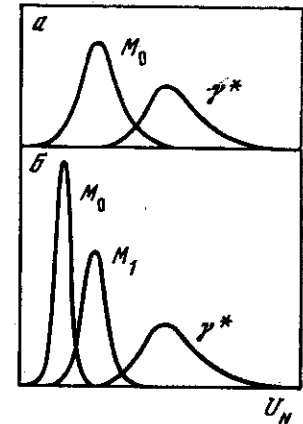


Рис. 3.21. Схематичный рисунок, поясняющий выбор нормировочного множителя в случаях, когда функции M_0 и $\Omega^* = \Omega^*$ перекрываются (а) и не перекрываются (б) [80]

Таблица 3.18 [80]

Молярность	$(\bar{A}_N - A_N)/kT$		
	(3.25)	(3.21)	(3.27)
0,1038	0,1922 ± 0,0022	0,1946 ± 0,0015	0,211
0,4250	0,3254 ± 0,0025	0,325 ± 0,002	0,379
1,000	0,4280 ± 0,0029	0,427 ± 0,003	0,496
1,968	0,5236 ± 0,0035	0,519 ± 0,005	0,605

Каноническое усреднение. Как было замечено еще в [126, 18, 127], выражение для свободной энергии можно представить в виде

$$\begin{aligned} A_N - A_N^0 &= -kT \ln \left[V^{-N} \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d^N \mathbf{q} \right] = \\ &= kT \ln \left[\int \dots \int d^N \mathbf{q} / \int \dots \int \exp(-\beta U_N) d^N \mathbf{q} \right] = \\ &= kT \ln [\overline{\exp \beta U_N}], \end{aligned} \quad (3.26)$$

где A_N^0 относится к идеальному газу, а $\exp \beta U_N$ имеет смысл канонического усреднения (2.1). Такие вычисления были реализованы в [77] для модели заряженных твердых сфер. Точность вычислений $\overline{\exp \beta U_N}$ может быть невысокой, поскольку конфигурации, вносящие основной вклад в вычисляемую величину, могут не попасть в генерируемый конечный отрезок траектории цепи Маркова [18, 80]. В [80] вычислялась

$$A_N - \bar{A}_N = kT \ln [\overline{\exp \beta U_N}]_R; \quad (3.27)$$

результаты приведены в табл. 3.18 и заметно отличаются от точных значений.

Формула (3.26) широко использовалась в работах [107, 108] при исследовании воды и водных растворов, обсуждавшихся ранее. Полученные результаты, как было отмечено, оказались достаточно удовлетворительными (см., например, табл. 3.12).

Выражение типа (3.26) использовалось в [127] для вычисления математически эквивалентной величины, возникающей при исследовании случайных звезд в физике элементарных частиц.

В [30] для вычисления химического потенциала μ используется формула

$$\mu - \mu^0 = -kT \ln [\overline{\exp \beta \psi}],$$

где μ^0 относится к идеальному газу; $\psi = \sum_{j=1}^N \Phi(r_j)$; r_j — расстояние между произвольной точкой и j -й частицей. В [30] рассматривается система твердых сфер, полученные значения μ неплохо согла-

Таблица 3.19 [31]

Параметры	$kT/\epsilon = 2$		$kT/\epsilon = 4$		$kT/\epsilon = 4$		$kT/\epsilon = 4$		$kT/\epsilon = 4$	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
ρ^0	0,6408	0,4397	0,1301	0,8518	0,6674	0,4754	0,3979	0,2276	0,1335	
$S^0 - S$	1,781	1,022	0,1649	2,095	1,583	0,917	0,721	0,3790	0,2319	
N	160	220	130	213	167	238	199	114	133	

Примечание: 1 — расчет по (3.28), 2 — вириальное разложение до 5-го члена.

суются с результатами, имеющимися в литературе. Расчеты для других систем не проводились.

Большой канонический ансамбль. Определение химического потенциала μ эквивалентно расчету A или S в силу известных соотношений

$$N\mu = E + PV - TS, \quad A = E - TS, \quad (3.28)$$

справедливых для средних значений. Поэтому задача определения A и S может непосредственно решаться в методе Монте-Карло для большого канонического ансамбля, предложенном в [27] и рассмотренном в разделе 2.3. В этом случае химический потенциал (или величина от него зависящая) является и исходной величиной, наряду с T и V , а в процессе расчета определяются средние значения числа частиц N , внутренней энергии E , давления P и других термодинамических величин. Значения S и A находятся из (3.28).

Этим методом были проведены расчеты для системы частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннарда — Джонса [31]. Результаты сравниваются со значениями, полученными с помощью вириального разложения с пятью членами (табл. 3.19).

Использование метода Монте-Карло для большого канонического ансамбля представляется весьма перспективным.

Расчет конфигурационного интеграла. Вычисление свободной энергии по формулам (3.25) — (3.27) фактически эквивалентно вычислению конфигурационного интеграла. Так, формула (3.26) эквивалентна вычислению величины, обратной конфигурационному интегралу, путем канонического усреднения $\exp \beta U_N$ по траектории цепи Маркова [18, 127].

В [45, 119] развивается метод расчета конфигурационного интеграла, основанный на замене конфигурационного интеграла регулярной суммой. Расчеты пока проведены только для двумерных систем твердых дисков и твердых сфероцилиндров.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА

Результаты, полученные с помощью метода Монте-Карло для однородных состояний вещества как следует из главы 3, являются внутренне самосогласованными: расчеты, проводимые в разных ансамблях, согласуются друг с другом, имеет место быстрая сходимость как по числу частиц в ячейке Монте-Карло, так и по числу шагов в траектории цепи Маркова и т. п. При расчетах методом Монте-Карло можно определить не только значения термодинамических величин, но и ту точность, с которой они рассчитываются. Отметим и согласие с экспериментальными данными.

Иная картина имеет место при исследовании области фазового перехода. Во всех работах по *NVT*-ансамблю, кроме случая, рассмотренного в разделе 4.3, не удалось получить разделения системы на две фазы. Большинство полученных результатов, относящихся к двухфазной области и базирующихся на использовании метода Монте-Карло для *NVT*-ансамбля, не удовлетворяет требованиям математической строгости. Это связано с отсутствием быстрой сходимости цепей Маркова, что приводит к необходимости генерировать траектории цепей Маркова, длина которых значительно превосходит любые реально доступные возможности. Для выяснения факта сходимости при реальных длинах траектории необходима тщательная проверка независимости средних от выбора начального состояния.

Нельзя исключать также возможность того, что при одних и тех же температуре и плотности устойчивое состояние макросистемы двухфазно, а система с периодическими граничными условиями при реально доступных числах частиц в ячейке Монте-Карло устойчива в однородном состоянии, т. е. ни при каком времени ожидания в машинных опытах нельзя получить расслоения. В области фазового перехода и вблизи нее необходимо исследование зависимости рассчитываемых величин от числа частиц в ячейке Монте-Карло.

Для получения результатов в двухфазной области иногда привлекают дополнительно различные физические допущения, которые, как правило, выглядят интуитивно вполне обоснованными.

С другой стороны, для математически строгого рассмотрения двухфазной области разрабатываются новые модификации метода Монте-Карло, лишённые отмеченных выше недостатков. В настоящей главе рассматриваются как трудности, связанные с нарушением сходимости цепей Маркова, так и способы их преодоления.

4.1. Типичные результаты для двухфазной области

Обычно используемые периодические граничные условия наиболее выгодны для однородного распределения частиц по объему ячейки Монте-Карло, поэтому в расчетах не наблюдается формирования сосуществующих фаз. Типичные результаты для двухфазной области можно разделить на три случая.

Случай I. Частицы распределены по объему ячейки Монте-Карло равномерно, образуя нерастаивающееся «метастабильное» состояние. Не обнаружено нарушения сходимости рассчитываемых величин для рассмотренных длин траекторий цепи Маркова. Однако средние могут и не совпадать с соответствующими экспериментальными величинами. В некоторых случаях имеет место сильная зависимость от числа частиц в ячейке Монте-Карло и выбора начальной конфигурации. Вопрос о физической интерпретации таких «метастабильных» состояний требует тщательного дополнительного рассмотрения.

Случай II. После продолжительного пребывания в состояниях, группирующихся около одного среднего значения, траектория цепи Маркова вдруг достаточно быстро переходит в область состояний, группирующихся около другого среднего значения. Возможен также обратный переход, однако переходы между этими состояниями очень редки (несколько раз за всю длину траектории цепи Маркова). Возникает вопрос о физическом смысле этих состояний, соответствует ли одно из них реальному устойчивому состоянию и как интерпретировать второе состояние.

Случай III. Наблюдается полная потеря сходимости термодинамических величин, которая связана с непрерывными флуктуациями плотности в ячейке Монте-Карло с большой длительностью распада. Получение достоверных количественных результатов за реально доступное число шагов траектории цепи Маркова затруднено. Возможны лишь качественные выводы.

Рассмотрим более подробно трудности, соответствующие случаям I—III, на наиболее ярких примерах.

Случай I реализуется при исследовании перехода жидкость — твердое тело, когда фазы существенно отличаются пространственной структурой частиц, или вдали от критической точки для перехода пар — жидкость, где различие плотностей сосуществующих фаз очень велико. Термодинамические характеристики, вычисляемые по траекториям цепи Маркова, на протяжении сотен тысяч и даже миллионов шагов могут соответствовать только одной фазе, выбор которой определяется начальными условиями.

Рассмотрим аргон. На рис. 3.4 присутствуют две перекрывающиеся ветви в уравнении состояния, отвечающие жидкому и твердому аргону [37]. При их вычислении в *NVT*-ансамбле были получены две стабильные траектории цепи Маркова, соответствующие одной и той же плотности, но отличающиеся характерными давлениями. Причем величина давления зависела от типа начальной конфигурации частиц (кристалл или жидкость).

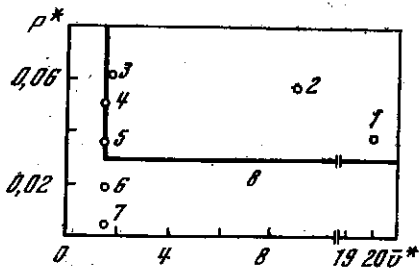


Рис. 4.1

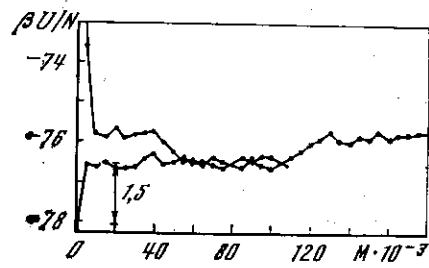


Рис. 4.3

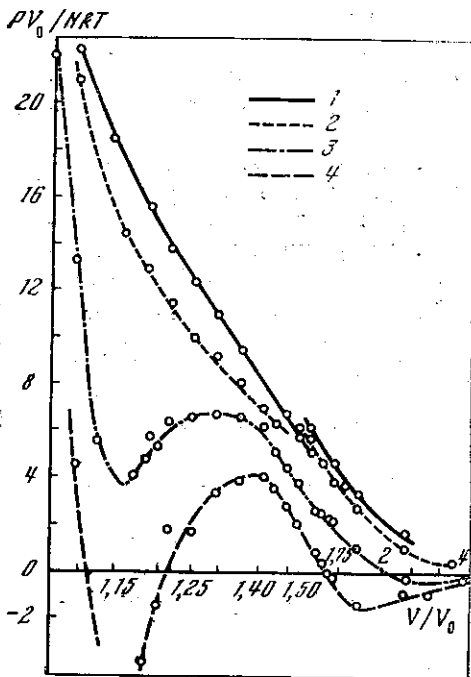


Рис. 4.2. Уравнения состояния 256 сфер с притягивающей прямоугольной ямой [129]. V_0 — объем системы при плотной упаковке. Глубина ямы в $\beta\epsilon$: 1 — 0,0; 2 — 0,3; 3 — 1,0; 4 — 2,0

Рис. 4.3. Поведение $\beta U/N$ вдоль траектории цепи Маркова при $\Gamma = 126$ и $N = 32$ [70]. Каждая точка — среднее за предшествующие 5000 шагов. Начальные условия отвечают газовой и кристаллической гранцентрированной конфигурации частиц

Рис. 4.2

«Метастабильные» состояния аргона для перехода пар — жидкость при температурах вдали от $T_{кр}$ были получены в работе [33] в изотермически-изобарическом ансамбле. При $kT/\epsilon = 1$ результат расчета существенно зависел от того, с какой начальной конфигурации и с какого объема был начат расчет (рис. 4.1). Когда расчет начинался с объема, отвечающего объему газовой фазы, то даже при давлениях почти в 2 раза выше давлений, отвечающих равновесию фаз, объем при увеличении давления уменьшался незначительно и только начиная с давления $P^* \approx 0,06$ наблюдался «срыв» в жидкое состояние. Если расчет начинался с configura-

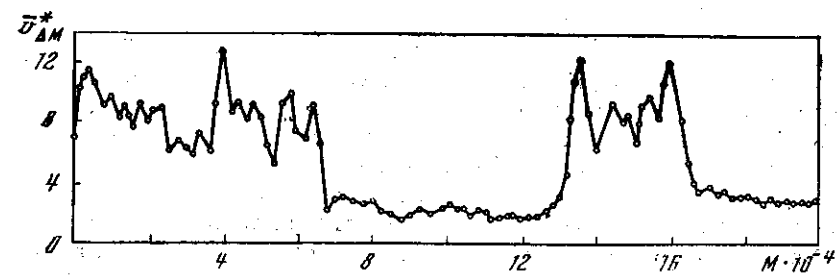


Рис. 4.4. Поведение частичных средних приведенного объема вдоль траектории цепи Маркова в области фазового перехода [33]

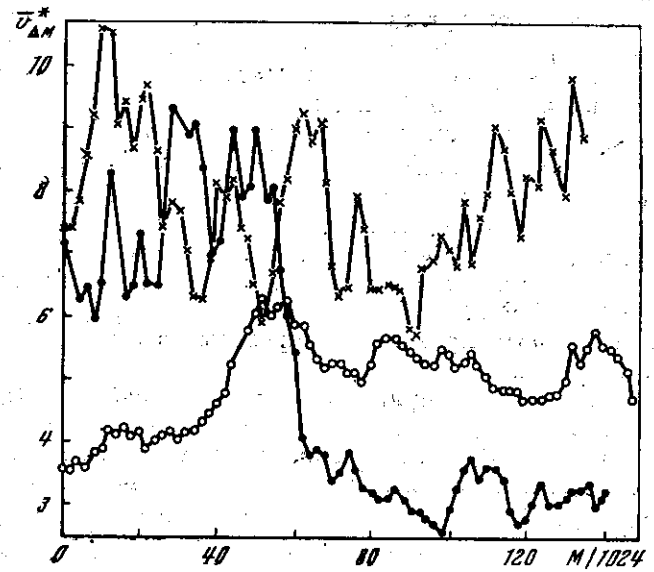


Рис. 4.5. Изменение частичных средних приведенного объема $\bar{v}_{\Delta M}^* = V/N\sigma^3$ вдоль трех траекторий цепей Маркова, отличающихся лишь начальными условиями, для системы твердых кулоновских сфер радиуса σ [33]

ции и объема, отвечающих жидкой фазе, то найденный средний объем почти не зависел от давления, изотерма пла вертикально вниз и «срыв» в газое состояние происходил лишь при очень малом или даже отрицательном давлении и положение этого «срыва» существенно зависело от способа вариации объема на каждом шаге. Ясно, что в этом случае метод позволяет лишь установить факт фазового перехода, но не определить точное его положение.

В качестве примера, где были получены устойчивые «метастабильные» состояния, явно не имеющие физического смысла, рассмотрим работу [129]. Здесь при расчете уравнения состояния были получены Ван дер Ваальсовы петли. В [129] исследовалась

система твердых сфер радиуса σ с притягивающей ямой радиуса 1,5 σ и глубиной ϵ . Уравнения состояния такой системы приведены на рис. 4.2. С увеличением глубины ямы первоначальный разрыв двух перекрывающихся ветвей изотермы исчез и в уравнении состояния появились Ван дер Ваальсовы петли, занимающие значительную область по плотности. В работе [130] было показано, что глубина петель зависит от числа частиц в ячейке Монте-Карло.

Характерным примером, соответствующим случаю II, является поведение частичных средних энергий на одну частицу $\beta U/N$ (за 5000 шагов) вдоль траектории цепи Маркова для системы положительных кулоновских частиц, помещенных в отрицательно заряженный компенсирующий фон [70]. На рис. 4.3 точки группируются около двух значений $\beta U/N$. В соответствии с этим можно выделить участки траектории цепи Маркова, отвечающие жидкой и твердой фазе исследуемой системы.

Аналогичное поведение демонстрируют частичные средние объема, приходящегося на одну частицу $v^* = \bar{V}/N\sigma^3$ в изотермически-изобарическом ансамбле [33] для леннард-джонсовской системы. На рис. 4.4 приведены данные, полученные вблизи критической точки ($kT/\epsilon = 1,24$). В области, где экспериментально наблюдался фазовый переход в аргоне, при значении приведенного давления $P^* = P\sigma^3/kT = 0,0757$ в процессе генерирования траектории цепи Маркова происходят переходы из газового состояния в жидкое и обратно.

Случай III наиболее ярко описан также в работе [33], где вычисления были проведены в NPT -ансамбле для системы кулоновских твердых сфер. Вдали от фазового перехода для каждого фиксированного значения давления P^* с помощью метода Монте-Карло получается единственное значение v^* . Однако в области фазового перехода получить такое v^* не удается при длинах цепей 90—400·10³ шагов. Не удалось получить также четких переходов между фазами. Как видно из рис. 4.5, на котором представлены три цепи, полученные при одном значении $P^* = 0,085$ и $\chi = \beta\epsilon^2/D\sigma = 11,6$, отдельные цепи сильно отличаются друг от друга и дают большие флуктуации объема.

4.2. Способы локализации точки фазового перехода

Несмотря на трудности, рассмотренные выше, в литературе разработаны способы определения точки фазового перехода. В данном разделе рассматривается построение Максвелла. Несмотря на явную нестрогость такого подхода, он иногда дает разумные результаты. Далее рассматривается метод двойной касательной. При этом свободная энергия более плотной фазы рассчитывается для гипотетической модельной системы, которая в пределе больших плотностей совпадает с исследуемой системой. Надежность получаемых результатов зависит от того, при каких плотностях

это совпадение практически имеет место, а также от правильности расчета свободной энергии менее плотной фазы. Затем рассмотрены попытки математически строгой локализации точки фазового перехода. Переход в ансамбли с переменной плотностью — μVT и NPT — позволяет, вообще говоря, исключить из рассмотрения двухфазную область. В методе интегрирования по энергиям вообще не возникает квазиэргодических трудностей, присущих основным вариантам метода Монте-Карло.

Построение Максвелла. В результате приближенных вычислений уравнения состояния можно получить лабильные участки, где $\partial P/\partial V > 0$. Эти участки физического смысла не имеют. Именно такая ситуация имеет место в уравнении Ван дер Ваальса. Исправление лабильных участков проводится с помощью построения Максвелла.

На рис. 4.6 приведено уравнение состояния Ван дер Ваальса и свободная энергия $A = -\int PdV$ при $T = \text{const}$. Точка b , лежащая на общей касательной и соответствующая смеси состояний 1 и 2, расположена ниже точки a , которая определяет свободную энергию гомогенной системы при тех же значениях T и V . Следовательно, состояние b , содержащее две фазы, является истинным равновесным состоянием. Таким образом, на изотерме между точками 1 и 2 система распадается на две фазы, причем давление остается неизменным. Очевидно, на $P - V$ -диаграмме точки 1 и 2 располагаются таким образом, что площади \bar{A} и \bar{B} равны друг другу.

В разделе 4.1 упоминалась работа [129], в которой при расчете уравнения состояния были получены с помощью метода Монте-Карло Ван дер Ваальсовы петли. Однако глубина этих петель, как показано в [130], в области перехода пар — жидкость сильно зависит от числа частиц в ячейке Монте-Карло. Зависимость энергии

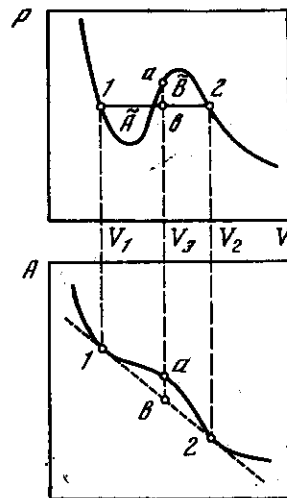


Рис. 4.6. Построение Максвелла

Таблица 4.1 [130]

N	$M(N-1)$	$\beta U/N$	$\beta PV_c/N$
256	50 500	$-16,0976 \pm 0,0021$	$-2,81 \pm 0,042$
500	25 500	$-16,3295 \pm 0,0073$	$-0,463 \pm 0,035$
864	26 600	$-16,5437 \pm 0,0045$	$+1,095 \pm 0,022$

и давления от числа частиц дана в табл. 4.1 при $V/V_0 = 1,185$, $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$, $\beta\epsilon = 0,5$. Следовательно, точность применения правила Максвелла в данном случае невысока и при этом требуется дополнительное исследование чувствительности точек равновесия фаз к выбору числа частиц в ячейке Монте-Карло.

Весьма интересен пример применения построения Максвелла в работе [57] при исследовании фазового перехода жидкость — твердое тело. Расчеты области этого фазового перехода были проведены для различного числа частиц в ячейке Монте-Карло. Оказалось, что для $N \geq 100$ результаты расчета метода Монте-Карло почти не зависят от N . Как уже отмечалось в разделе 4.1 (случай I), в области фазового перехода зачастую можно выделить две ветви уравнения состояния, соответствующие разным фазам и обычно весьма сильно перекрывающиеся. В этом случае непосредственно применить построение Максвелла нельзя, так как положение плотностей сосуществующих фаз сильно зависит от способа построения лабильного участка уравнения состояния, соединяющего обе ветви. В работе [57] тем не менее удалось успешно применить построение Максвелла из-за значительного сужения интервала перекрытия ветвей уравнения состояния. Для этого в работе исследовалась зависимость результатов расчета от типа начальной конфигурации и проводился тщательный пространственный анализ характерных конфигураций для точек, включаемых в уравнение состояния, с целью отбраковки «метастабильных» состояний. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разделе 4.4. Наиболее интересен случай, когда в начальной конфигурации частицы в одной половине ячейки Монте-Карло распределены хаотически и равномерно по объему, а в другой половине образуют кубическую границентрированную решетку. В этом случае рассчитанные точки также образуют две перекрывающиеся ветви уравнения состояния, соответствующие жидкости и твердому телу. Однако интервал перекрытия очень мал — около 2% от характерной плотности. По мнению авторов [57], интервал перекрытия ветвей уравнения состояния содержит точку потери абсолютной термодинамической устойчивости, поэтому в пределах интервала перекрытия проводился вертикальный отрезок прямой, соединяющий жидкостную и твердотельную ветви. Плотности сосуществующих фаз находились с помощью построения Максвелла. Погрешность определения плотностей сосуществующих фаз, обусловленная неопределенностью положения вертикального отрезка в пределах интервала перекрытия, не превосходила одного процента. Сопоставление с экспериментальными данными и результатами других расчетов проводится в табл. 4.2.

Метод двойной касательной. Построение Максвелла и метод двойной касательной эквивалентны, если существует лабильный участок, связывающий ветви уравнения состояния, соответствующие разным фазам. Погрешность в этом случае обусловлена необходимостью использования лабильного участка. Однако метод

Таблица 4.2

kT/ϵ	Работа	$\rho\sigma^3$		$\rho\sigma^3\epsilon$
		жидкость	тв. тело	
1,17	МК [57]	0,902	0,980	4,41
	МК [131]	0,938	1,024	5,72
	Эксп. [132, 133]	0,949	1,029	6,45
2,74	МК [57]	1,066	1,131	26,3
	МК [131]	1,115	1,179	32,2
	Эксп. [132, 133]	1,16	1,217	38,2

двойной касательной в отличие от построения Максвелла позволяет в принципе избежать данной погрешности в случае перехода пар — жидкость. Для этого при определении свободной энергии жидкости необходимо выбрать путь интегрирования, обходящий критическую точку сверху. В случае перехода жидкость — твердое тело критической точки не существует, тем не менее развиты методы, позволяющие при определении плотностей сосуществующих фаз использовать уравнения состояния, имеющие физический смысл, для которых $\partial P/\partial V < 0$. Однако и такого рода способы нельзя назвать точными, поскольку для определения плотностей фаз реальной системы частиц используются уравнения состояний гипотетических систем, лишь в пределе больших плотностей совпадающих с реальными.

В работе [134] для локализации точки фазового перехода предлагается искусственно стабилизировать твердотельную ветвь уравнения состояния вплоть до низких плотностей, где работает вириальное разложение. При расчете аддитивной константы свободной энергии на нижнем пределе интегрирования используются результаты вириального разложения, соответствующие гипотетическому стабилизированному состоянию. Свободная энергия при плотностях твердого тела находится с помощью интегрирования по стабилизированной твердотельной ветви уравнения состояния, вычисленной с помощью метода Монте-Карло.

Нахождение «жидкостной» ветви свободной энергии не представляет особых затруднений, поскольку при расчетах методом Монте-Карло жидкостная ветвь уравнения состояния в силу «эргодических» трудностей продолжается в область плотностей твердого тела. Соответствующая ветвь для свободной энергии может быть найдена с помощью интегрирования от плотностей, где работает вириальное разложение точно так же, как и стабилизированная твердотельная ветвь.

Плотности сосуществующих фаз находятся по полученным ветвям свободной энергии методом двойной касательной. Еще раз

подчеркнем, что отличие от предыдущего метода заключается в независимом способе определения «твердотельной» ветви свободной энергии, т. е. при этом нет необходимости строить лабильную ветвь уравнения состояния для соединения ветвей разных фаз.

Рассмотрим более подробно два способа стабилизации упорядоченного (кристаллического) состояния при низких плотностях [134]. Общей чертой этих способов является то, что при фиксированной плотности объем системы разбивается по числу частиц на N одинаковых ячеек. В первом способе силы, ограничивающие движение частицы внутри ячейки, бесконечны (твердая стенка). Такое ограничение вообще предотвращает плавление и искусственно стабилизирует упорядоченную твердую фазу при всех плотностях. Наложение ограничения на место нахождения частиц совершенно аналогично ограничению в «решеточной» теории жидкости. Каждая частица в своей ячейке может сталкиваться с соседними частицами или со стенками. При высоких плотностях столкновения частиц между собой происходят чаще, чем столкновения со стенками. Частицы в основном находятся в центре своих ячеек, и, по мнению авторов [134], свободная энергия «решеточной» системы совпадает со свободной энергией твердого тела. При более низких плотностях преобладают столкновения со стенками. Это предотвращает плавление твердой фазы, благодаря чему и может существовать упорядоченное состояние вещества.

Благодаря второму способу стабилизации [134] нет необходимости вести расчет свойств «решеточной» системы вплоть до плотности, где применимо вириальное разложение. Вместо этого можно при фиксированной плотности, соответствующей жидкой фазе, постепенно уменьшая «решеточное» поле, препятствующее переходу частиц из ячейки в ячейку, расплавить «метастабильное» упорядоченное состояние системы. И наоборот, постепенное увеличение «решеточного» поля приводит к кристаллизации системы частиц.

«Решеточное» поле вводится следующим образом. Как и в первом случае, разделим ячейку Монте-Карло на N подъячеек. Если в процессе генерации траектории цепи Маркова частица попадает в свободную подъячейку, то к энергии взаимодействия частиц $U_N^*(q)$ добавляется порция энергии $(-\theta)$. Если же частица попадает в занятую подъячейку — порция энергии $(-\theta)$ вычитается. Таким образом, если в некоей конфигурации v ячеек заняты единственной частицей, то добавочная энергия равна $-v\theta$. Величина v есть функция конфигурации q , т. е. $v \equiv v_N(q)$. Конфигурационный интеграл тогда запишем в виде

$$Q_N(\theta) = \int \dots \int \exp[-\beta U_N(q)] \exp[\beta \theta v_N(q)] d^N q. \quad (4.1)$$

Очевидно, что $Q_N(\theta) \rightarrow Q_N$ при $\theta \rightarrow 0$ и $Q_N(\theta) \rightarrow \exp[\beta \theta N] Q_p$ при $\theta \rightarrow \infty$, где Q_p — конфигурационный интеграл «решеточной» системы. Вероятности переходов в цепи Маркова зависят теперь от изменения дополнительной энергии $\beta \theta v_N(q)$.

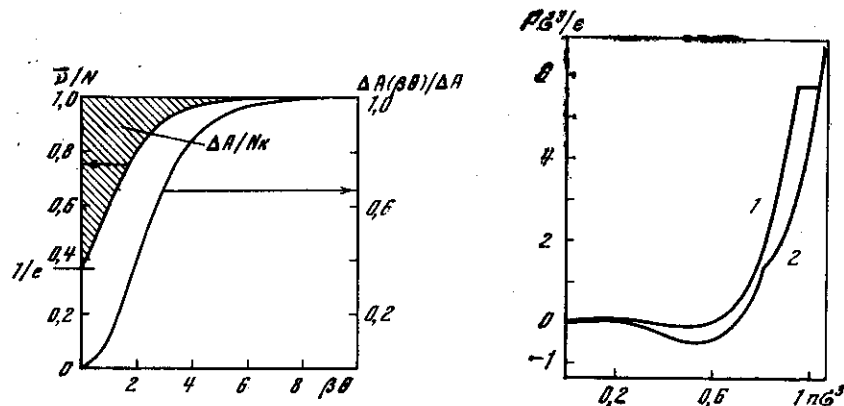


Рис. 4.7. \bar{v}/N и $\Delta A(\beta\theta)/\Delta A$ в зависимости от величины внешнего «решеточного» поля в пределе низкой плотности [134]

Заштрихованная площадь иллюстрирует добавку к свободной энергии $\Delta A = \Delta A(\infty)$

Рис. 4.8. Уравнения состояния $kT/\epsilon = 1,15$ [131]

1 — $\theta = 0$; 2 — $\theta = \infty$. Горизонтальный отрезок соответствует переходу жидкость — твердое тело

Мы должны выбрать такую плотность, чтобы переход при изменении θ от 0 до ∞ был однозначен*. В этом случае разность свободных энергий между упорядоченной и неупорядоченной ветвями

выразится через интеграл $-\Delta A(\beta\theta)/NkT = \int_0^{\beta\theta} \{N - \bar{v}(\beta\theta')\}/N \, d\beta\theta'$,

где $\bar{v}(\theta)$ — среднее число занятых подъячеек при данной величине θ . На рис. 4.7 энергия и число ячеек, занятых единственной частицей, даны в зависимости от величины «решеточного» поля. Заметим, что даже при малой плотности количество ячеек, занятых только одной частицей, достигает 96% от общего числа ячеек уже при значении $\theta = 4kT$. При высокой плотности $\Delta A(4)$ практически совпадает с $\Delta A(\infty)$.

Определение точки фазового перехода жидкость — твердое тело для аргона выполнено с помощью первого варианта стабилизации в [131] для трех изотерм: $kT/\epsilon = 2,74; 1,35; 1,15$. Уравнения состояния невозмущенной и «решеточной» систем дано на рис. 4.8 для $kT/\epsilon = 1,15$.

Для изотермы $kT/\epsilon = 0,75$ (окрестность тройной точки) рассмотренный способ стабилизации, как оказалось, неприменим из-за появления больших флуктуаций и уменьшения скорости сходимости. Выход, предложенный в работе [131], заключается в

* Заметим, что в методе Монте-Карло, естественно, никакого динамического изменения величины θ не производится. Расчет повторяется при одной и той же плотности для различных значений θ , но уравнение состояния оказывается однозначной функцией θ .

разбиении потенциала Леннарда — Джонса на две части: отталкивающую $A(r) = 4\epsilon (\sigma/r)^{12}$ и притягивающую $B(r) = -4\epsilon (\sigma/r)^6$. Описанным методом можно найти свободную энергию A_p^0 «решеточной» системы частиц, взаимодействующих с потенциалом $A(r)$ при плотности $n_c \sigma^3$ твердой фазы. Затем при этой фиксированной плотности по формуле

$$A_p = A_p^0 + \int_0^1 \langle B \rangle_\lambda d\lambda, \quad (4.2)$$

где $\langle B \rangle_\lambda$ — среднее от функции $\sum_{i<j} B(r_{ij})$ по ансамблю с потенциалом взаимодействия $A(r) + \lambda B(r)$, находим свободную энергию системы частиц с потенциалом $\Phi(r) = A(r) + B(r)$. Зная $A_p(n_c \sigma^3)$ в одной точке $n_c \sigma^3$, находим путем интегрирования уравнения состояния твердой фазы $A_p(n \sigma^3)$ в функции от плотности. Результаты по фазовому переходу жидкость — твердое тело даны в табл. 4.3.

Таблица 4.3 [131]

Метод	kT/ϵ	$P\sigma^3/\epsilon$	$n\sigma^3$		$\Delta v/\sigma^3$	Метод	kT/ϵ	$P\sigma^3/\epsilon$	$n\sigma^3$		$\Delta v/\sigma^3$
			жид-кость	тв. тело					жид-кость	тв. тело	
МК	2,74	32,2	1,113	1,179	0,050	МК	1,15	5,68	0,936	1,024	0,091
Эксп.	2,74	37,4	—	—	—	Эксп.	1,15	6,09	0,947	1,028	0,082
МК	1,35	9,00	0,964	1,053	0,087	МК	0,75	0,67	0,875	0,973	0,135
Эксп.	1,35	9,27	0,982	1,056	0,072	Эксп.	0,75	0,59	0,85	0,967	0,133

Другой вариант рассмотренного выше первого способа локализации точки фазового перехода [134] в системе частиц, взаимодействующих по Леннард — Джонсу, дан в работе [131]. Исследовался переход пар — жидкость. Для уменьшения флуктуаций плотности в области перехода между жидкостью и газом объем системы V , содержащий $N = 864$ частицы, разделялся на ν ($\ll N$) одинаковых ячеек, причем в каждой ячейке могло находиться лишь $\bar{n} \pm \delta n$ частиц, где $\bar{n} = 864/\nu$, а δn — фиксированное число. Если при очередном шаге траектории цепи Маркова смещение частицы в новое положение приводило к тому, что в какой-либо подъячейке число частиц становилось меньше величины $\bar{n} - \delta n$ или возрастало больше величины $\bar{n} + \delta n$, то такой шаг сразу отвергался.

Параметры ν и δn выбираются такими, чтобы предотвратить большие флуктуации плотности системы, вызванные стремлением распастись на фазы и не исказить термодинамические свойства системы в области существования однородного состояния. Извест-

но, что для однородной системы \bar{n} частиц стандартная флуктуация числа частиц Dn равна:

$$Dn = [2\bar{n}/(\beta \partial P / \partial n)_T]^{1/2}. \quad (4.3)$$

Очевидно, что δn должно быть больше Dn . Dn определяется при минимальной плотности жидкой фазы. Результаты вычислений показывают, что это ограничение не меняет также свойств газа.

Ограничения, указанные выше, не давали быстрой сходимости траектории цепи Маркова, поэтому были введены более сильные ограничения ($\delta n = 2,5$, $\nu = 64$, $Dn = 1,5$). В такой системе некоторое быстро сходящееся разделение на фазы все же существует: часть ячеек содержала $\bar{n} + \delta n$ частиц, а остальные — $\bar{n} - \delta n$ частиц.

По изотерме рис. 4.9 была найдена единая зависимость свободной энергии от плотности, непрерывно связывающая области пара и жидкости через промежуточные состояния. Затем с помощью метода двойной касательной были определены плотности сосуществующих фаз. Параметры фазового перехода пар — жидкость для $kT/\epsilon = 1,15$ определяются кривой 1 на рис. 4.8 (см. также табл. 4.4).

Таблица 4.4 [131]

Метод	$kT/\epsilon = 1,15$			$kT/\epsilon = 0,75$		
	$P\sigma^3/\epsilon$	$n\sigma^3$		$P\sigma^3/\epsilon$	$n\sigma^3$	
		Газ	Жидкость		Газ	Жидкость
МК	0,0597	0,073	0,606	0,0025	0,0035	0,825
Эксп.	0,0664	0,093	0,579	0,0031	0,0047	0,818

Описанные выше результаты позволяют построить фазовую диаграмму леннард-джонсовской системы. Рассчитанные кривые сосуществования неплохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (рис. 4.10). Наиболее заметное расхождение имеется для критической области. Из эксперимента $kT_{кр}/\epsilon = 1,26$, а расчет дает $kT_{кр}/\epsilon = 1,36$ и $n_{кр} \sigma^3 = 0,36$ [131]. Это расхождение может объясняться как учетом крупномасштабных флуктуаций, так и неточностью потенциала Леннард — Джонса и предположения о парной аддитивности энергии.

Большой канонический ансамбль. В большом каноническом ансамбле (см. раздел 2.3) исследуется зависимость $n(\mu)$. Вся двухфазная область соответствует одному значению μ . Поэтому при расчете $n(\mu)$ двухфазная область фактически исключается из рассмотрения. При расчетах в большом каноническом ансамбле величина химического потенциала должна, естественно, определить ту или другую фазу [27, 32]. Таким образом, при расчете методом Монте-Карло мы имеем дело с однородными состояниями и можем от-

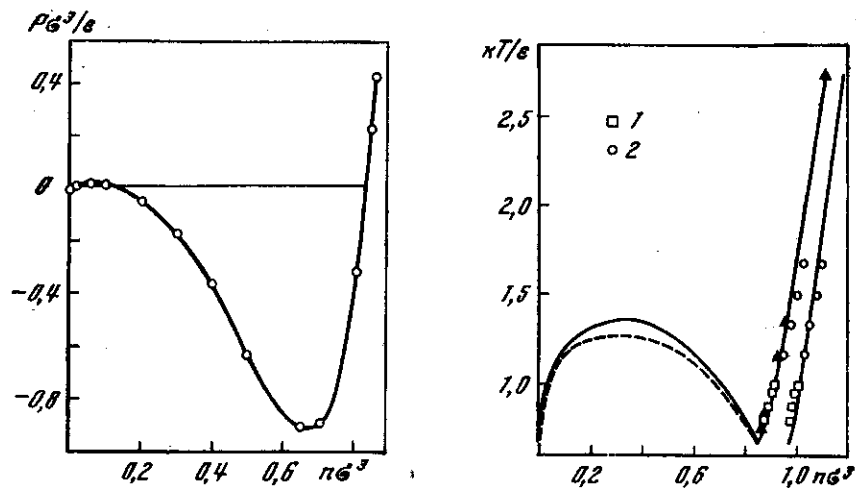


Рис. 4.9. Уравнение состояния при $kT/\epsilon = 0,75$ [134]

Горизонтальный отрезок соответствует переходу пар — жидкость

Рис. 4.10. $T - n$ -диаграмма леннард-джонсовской системы в приведенной системе единиц [131]

Сплошная кривая — результаты метода Монте-Карло. Треугольники соответствуют началу кристаллизации, которое определяется из «закона»: пик структурного фактора достигает величины 2,85. Экспериментальные данные: пунктирная линия — [138, 140], 1 — [139], 2 — [137, 141],

раничиться малым числом частиц в ячейке Монте-Карло. В районе фазового перехода должна наблюдаться очень резкая зависимость плотности от μ , хотя разрыв в силу конечности числа частиц в системе может и не иметь места.

Основным результатом работы [27] является расчет изотермы $n(\mu)$. На рис. 4.11 представлены результаты для аргона для температуры $T = 0,8 T_{кр}$ (т. е. для $T^* = kT/\epsilon = 1$). Для каждого значения μ цепь генерировалась, начиная с некоторого произвольного задаваемого значения концентрации. При этом объем ячейки Монте-Карло выбирался так, чтобы в ячейке оказывалось около 30 частиц. Начальная конфигурация этих частиц задавалась случайным образом. При выходе цепи Маркова на равновесие среднее число частиц в ячейке поддерживалось равным $\bar{N} = 30 \div 40$. Равновесные значения концентрации n и производной $\partial n/\partial \mu$ определялись усреднением по стационарному участку цепи Маркова.

На рис. 4.11 видно, что в области фазового перехода пар — жидкость результаты, полученные с помощью метода Монте-Карло, претерпевают характерное резкое изменение. Вне этой области найденные точки образуют плавные зависимости. При этом немонотонный ход $n(\mu)$, даваемый уравнением Ван дер Ваальса, в данном расчете не имеет места: везде $\partial n/\partial \mu > 0$.

Положение равновесных концентраций на кривой $n(\mu)$ (рис. 4.11) было проверено вариацией начальных условий: для одного и того же значения μ генерировалось несколько цепей, начальные концентрации для которых выбирались различным образом в пределах от газового до жидкого состояний. Наличие резкого изменения на кривой $n(\mu)$ подтверждается также поведением двух цепей, начальные концентрации которых обозначены на рис. 4.11 крестиками.

Результаты, полученные в работе [27], находятся в удовлетворительном соответствии с результатами измерений. Отметим

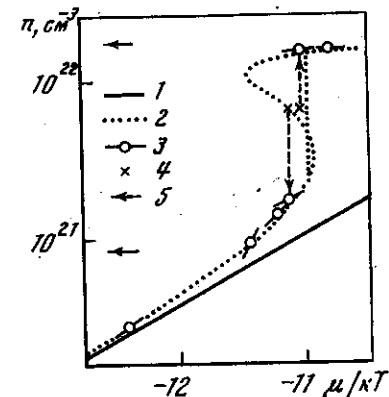


Рис. 4.11. Изотерма $n(\mu)$ для аргона ($T/T_{кр} = 0,8$) [27]

1 — идеальный газ; 2 — Ван дер Ваальс (вертикальный отрезок соответствует правую ветвь Максвелла); 3 — метод Монте-Карло (точки — значения n , отрезки прямой — значения $\partial n/\partial \mu$); 4 — примеры начальных условий (стрелки — изменение n при выходе цепи Маркова на равновесие); 5 — эксперимент [141] (насыщенный пар и жидкость)

только, что фазовый переход оказался несколько смещенным в сторону больших μ . Расхождение для плотности насыщенного пара превышает расхождение для жидкости, так как $\partial n/\partial \mu$ для пара значительно больше, чем для жидкости.

В [32] была развита несколько иная модификация метода Монте-Карло для μVT -ансамбля. Сделана попытка отказаться от периодических граничных условий и рассмотреть систему с очень большим числом частиц ($N \leq 27\,000$). Для чего весь объем V разбивался на ν одинаковых кубических ячеек ($\nu = 10 \times 10 \times 10$) и считалось, что в каждой ячейке может находиться произвольное число частиц N_a . Реально $N_a \leq 27$, так как частицы обладали твердым ядром. Энергия такой системы представлялась в виде двух слагаемых: 1) сумма энергий взаимодействия частиц в ячейках; 2) сумма энергий взаимодействия между ячейками. Для второго слагаемого было предложено несколько приближенных способов расчета, но реально при расчетах оно не учитывалось и ячейки были независимы друг от друга.

Состояние всей системы, таким образом, описывалось набором $\{N_a, U_a\}$, где $a = 1, \dots, 1000$, $\sum_{a=1}^{1000} N_a \leq 27\,000$, U_a — энергия взаимодействия N_a частиц в a -й подъячейке. Большая статистическая сумма такой системы с учетом удельной энергии взаимодействия

между подъячейками U_{ab} может быть переписана в виде [32]

$$Z = \sum_{N_1, \dots, N_{1000}=0}^{27} \exp \left[-\beta \sum_{a < b} N_a N_b U_{ab} \right] \times \prod_{a=1}^{1000} \exp [AN_a] G(N_a) Y(N_a, \beta), \quad (4.4)$$

где $\exp(A) = \exp(\beta\mu)\Delta q/\lambda^3$; $G(N)$ — число конфигураций N частиц в подъячейке; $Y(N, \beta) = \sum_U p(N, G/U) \exp(-\beta U)\Delta U$, причём $p(N, G/U)\Delta U$ — доля конфигураций от общего числа $G(N)$, имеющих энергию от U до $U + \Delta U$; $\sum_U p(N, G/U)\Delta U = 1$.

Шаги из одного состояния траектории цепи Маркова в другое строились следующим образом: а) случайным образом выбиралась одна из 1000 подъячеек; б) случайным образом выбиралось новое значение N_a выбранной подъячейки; в) случайно выбиралась энергия взаимодействия N_a частиц в этой подъячейке. Вероятности перехода из одного состояния в другое строились по обычным правилам (см. главы 1 и 2), так, чтобы предельные вероятности появления состояний в траектории цепи Маркова соответствовали вероятностям для большого канонического ансамбля. Таким образом, имела место существенная выборка как по числу частиц в объёме, так и по энергии. При таком подходе усреднение термодинамических величин вдоль траектории цепи Маркова эквивалентно усреднению по состояниям системы $\{N_a, U_{N_a}\}$.

При реализации метода Монте-Карло в [32] предлагалось выполнять интегрирование не в конфигурационном, а в энергетическом пространстве, поэтому необходимо, как видно из формулы (4.4), предварительно заготовить набор функций распределения $p(N, U)$ ($N = 2 \div 27$). Практически функции $p(N, U)$ находились из анализа произвольно выбранной небольшой доли всех возможных конфигураций частиц в ячейке при фиксированном N . В [37, 38] также проводится расчет функций, аналогичных $p(N, U)$ (см. раздел 2.5). Однако использование весовых множителей и введение соответствующих ограничений на конфигурации позволяют существенно повысить точность расчета в [37, 38].

Чтобы подчеркнуть отличие [32] от [27], напомним, что в соотношении (1.6) суммирование выполняется также по небольшой доле всех конфигураций, однако эти конфигурации в силу определения дают основной вклад в статистическую сумму, поэтому отказ от существенной выборки конфигураций представляется слабой стороной подхода [32], особенно при исследовании сложных систем частиц. В модификации [27] метод существенной выборки распространяется как на число частиц, так и на конфигурации.

Результаты исследования фазового перехода газ — жидкость [32] для потенциала типа Леннарда — Джонса представлены на

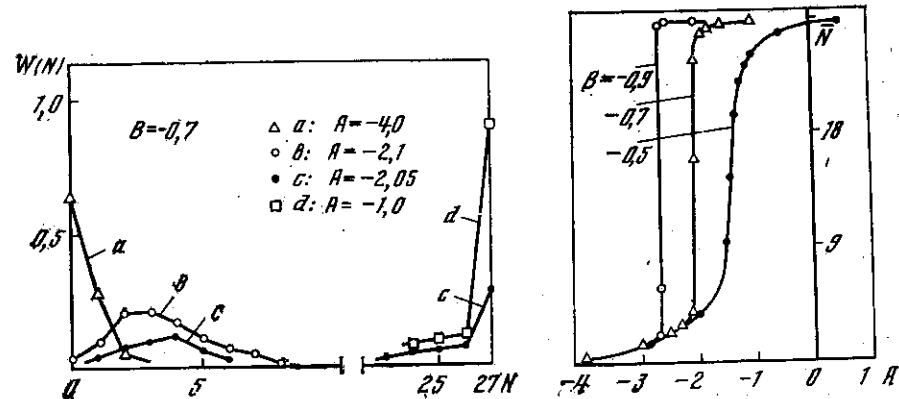


Рис. 4.12. Функции распределения числа частиц по подъячейкам ($B = -\beta\epsilon$) [32]

Рис. 4.13. Среднее число частиц в подъячейке в зависимости от A [32]

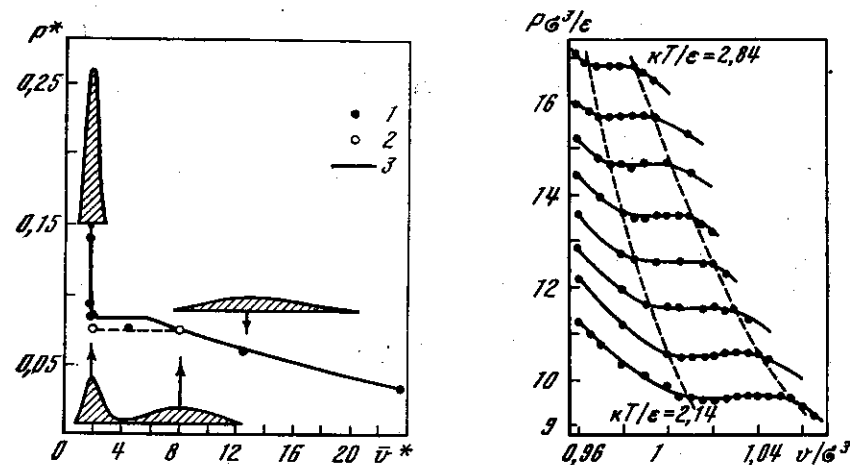


Рис. 4.14. Изотерма аргона $kT/\epsilon = 1,24$ (-125°C) [33]

1 — точки расчета методом Монте-Карло; 2 — объём сосуществующих фаз; 3 — кривая, построенная по экспериментальным данным [137]. Стрелки указывают точки, для которых построены функции распределения по объёму ($P^* = \beta P\sigma^3$, $v^* = v/\sigma^3$)

Рис. 4.15. Изотермы леннард-джонсовской системы [38]

рис. 4.12 и 4.13. В этой модификации метода Монте-Карло, несмотря на значительное различие плотности сосуществующих фаз, функция распределения числа частиц по подъячейкам имеет два пика в области фазового перехода (рис. 4.12), а плотность и среднее число частиц по ячейкам при изменении химического потенциала непрерывны, но очень резко изменяется от значения, соответствующего газу, до жидкости (рис. 4.13).

Изотермически-изобарический ансамбль. Как и в случае большого канонического ансамбля, переход в изотермически-изобарический ансамбль позволяет в принципе исключить из рассмотрения двухфазную область. В этом случае величина давления должна определять плотность той или иной фазы, а непосредственно в области фазового перехода должна наблюдаться резкая зависимость средней величины \bar{v} от P . Рассмотрим пример успешного применения этого метода к исследованию перехода типа пар—жидкость.

На рис. 4.14 из работы [33] приведена изотерма аргона в области фазового перехода. На этом рисунке даны также примеры функций распределения удельных объемов.

Для стабильных однородных фаз метод Монте-Карло дает значения объемов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Функции распределения имеют четко выраженную гауссову форму, для газовой фазы характерна широкая функция, для жидкости — острая и узкая.

В области фазового перехода функция распределения носит четко выраженный бимодальный характер, причем положения максимумов отвечают значениям объемов жидкой и газовой фаз. Тот факт, что давление, при котором наблюдалась бимодальность, лишь на 10% ниже давления, отвечающего фазовому переходу в эксперименте [137], при том же T , показывает, что таким способом можно достаточно хорошо локализовать точку фазового перехода. Результаты, полученные с помощью этого метода для системы кулоновских сфер, рассмотрены в разделе 5.3.

Применение метода Монте-Карло в изотермически-изобарическом ансамбле к исследованию фазовых переходов в системе твердых дисков и сфер подробно рассмотрено в обзоре Вуда [18].

Метод интегрирования по энергии. Этим методом (см. раздел 2.5) были рассчитаны изотермы в области фазового перехода жидкость—твердое тело $kT/\epsilon = 2,14 \div 2,84$ с шагом 0,1 и $v/\sigma^3 = 0,8 \div 1,05$ [38]. Именно в этой области изменения kT/ϵ и v/σ^3 произведение $\Psi(A, B) = \Omega(A, B) \exp[-\beta(A\tau^{-4} - B\tau^{-2})]$ образует функцию с резко выраженным максимумом в области интегрирования, представленной на рис. 2.3.

На изотермах рис. 4.15 имеется плоский участок, характерный для двухфазной области, а не Ван дер Ваальсовские петли, что наблюдается в расчетах методом Монте-Карло для NVT -ансамбля. Таким образом, преимуществом этого метода является возможность уверенного предсказания фазового перехода жидкость—твердое тело. Соблюдение неравенства $\partial P/\partial V < 0$ вдоль всей изотермы и отсутствие метастабильных участков, по-видимому, объясняется тем, что интегралы вычисляются сразу по всему энергетическому пространству, что эквивалентно вычислению интегралов по всему конфигурационному пространству. Квазиэргодические трудности при этом возникнуть не могут. Сравнение с экспериментальными данными выполнено в [39].

В данной модификации метода Монте-Карло не удается провести непосредственный пространственный анализ конфигураций, характерных для жидкости и твердого тела, ввиду отсутствия радиальных функций распределения. Тем не менее в следующей работе [40] пространственный анализ конфигураций все же косвенно был выполнен. Для этого разыскивался максимум функции $\Psi(A, B)$, который и дает главный вклад в интеграл (2.29) и (2.35). На рис. 4.16 дано сечение $\Psi(A, B_{\max})$ по A при изменении v/σ^3 от 1,07 (жидкое состояние) до $v/\sigma^3 = 0,99$ (твердое

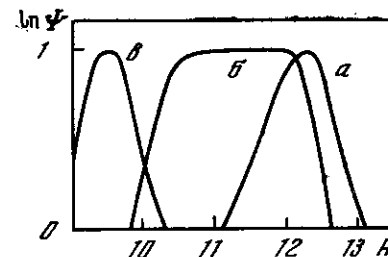


Рис. 4.16. Поведение функции Ψ в зависимости от A при $B = B_{\max}$ [40]

- а — жидкость;
- б — двухфазная область;
- в — кристалл

тело). На рисунке отчетливо видно, что и в жидкой, и в кристаллической фазах существенна только узкая область изменения A , что должно соответствовать острому пику радиальной функции распределения. При приближении к линии потери устойчивости в жидкости происходит резкое уширение первого пика радиальной функции распределения, т. е. включаются состояния с меньшими A , а именно, состояния, близкие к упорядоченному. В момент отвердевания необходимо учитывать достаточно широкий класс конфигураций.

В работе [40] анализируются также физические предпосылки ячеечной теории и метода среднего поля, а также зависимость средних от числа частиц в ячейке Монте-Карло.

4.3. Разделение фаз и поверхностное натяжение

Дальнейшее развитие метода Монте-Карло при исследовании области фазового перехода связано с различными модификациями периодических граничных условий. В работе [142] за счет специального выбора периодических граничных условий удалось получить в ячейке Монте-Карло не только разделение частиц на две фазы — пар и жидкость, но даже рассчитать величину поверхностного натяжения. Рассмотрим работу [142] более подробно.

В работе исследовалась ленинград-джонсовская система частиц. Ячейка Монте-Карло представляла собой прямоугольный ящик, для которого $0 \leq x \leq L_x$, $0 \leq y \leq L_y$ и $0 \leq z \leq L_z$. Периодические граничные условия при подсчете энергии налагались лишь в направлении осей y и z . Для оси x граничными поверхностями явля-

лись твердые стенки при $x = 0$ и $x = L_x$. Для облегчения формирования двух фаз в ячейке Монте-Карло на поверхности $x = 0$ вводился притягивающий потенциал $\tilde{\Phi}(x) = -\varepsilon$ для $0 \leq x \leq \sigma$ и $\tilde{\Phi}(x) \equiv 0$ для $x > \sigma$. При подсчете энергии на плоскость $x = L_x$ налагались условия симметричного отражения системы. Такое условие способствовало формированию пара в ячейке Монте-Карло.

Исследовалась система 129 частиц при четырех температурах $kT/\varepsilon = 0,75; 0,9; 1,1$ и $1,3$. Длина траекторий цепи Маркова составляла $(5 \div 10) \cdot 10^6$ конфигураций. Вводились также специальные тесты на проверку равновесного состояния системы.

На рис. 4.17 дано поведение средней плотности $n(x)\sigma^3$. Осцилляция среднего числа частиц связана, по-видимому, как с влиянием стенки $x = 0$, так и с наличием поверхности раздела фаз. Из профиля плотности можно оценить плотность жидкого и газообразного аргона при разных температурах. $n - T$ -диаграмма фазового перехода, рассчитанная в [142], близка к данным [131], полученным методом двойной касательной.

Коэффициент поверхностного натяжения γ и поверхностная энергия E_s находились из соотношений

$$\gamma = 0,5 \int (g_2(q_1, q_2)[y_{12}^2 - x_{12}^2]/r_{12}) \partial\Phi/\partial r_{12} dq_2,$$

$$E_s = -T^2 d(\gamma/T)/dT,$$

причем $\gamma(T)$ и $\gamma(T + \Delta T)$ при генерации траектории цепи Маркова вычислялись одновременно. Для этого выражение $\gamma(T + \Delta T)$ переписывалось в виде

$$\gamma(T + \Delta T) = \text{Sp} \{ \exp(-\beta \hat{H}) \exp\{(\beta - \beta') \hat{H}\} \hat{\gamma} \} /$$

$$\text{Sp} \{ \exp(-\beta \hat{H}) \exp\{(\beta - \beta') \hat{H}\} \}.$$

Таким образом, при генерации траектории цепи Маркова, соответствующей температуре T , $\gamma(T + \Delta T)$ находилось с помощью усреднения с весовыми множителями $\exp\{(\beta - \beta') \hat{H}\}$ тех же величин, что и для $\gamma(T)$. На рис. 4.18 представлены результаты для $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\varepsilon$ и $E_s^* = E_s\sigma^2/\varepsilon$, полученные в данной работе и в эксперименте. Как видно из рисунков, имеет место довольно хорошее совпадение.

Разделение частиц в ячейке Монте-Карло на две фазы было получено также в [146, 147]. Как и в работе [142], ячейка Монте-Карло имела прямоугольную форму и периодические граничные условия налагались лишь в направлении осей y и z . Отличие заключается в том, что в [146, 147] жидкая фаза формировалась в средней части, вытянутой вдоль оси x ячейки Монте-Карло, поэтому имела две поверхности раздела с паром — левую и правую.

Стабилизация жидкой фазы в [146] осуществлялась с помощью внешнего поля, которое было равно нулю в средней части ячейки вдоль оси x и возрастало около границ $x = 0$ и $x = L_x$. Для того

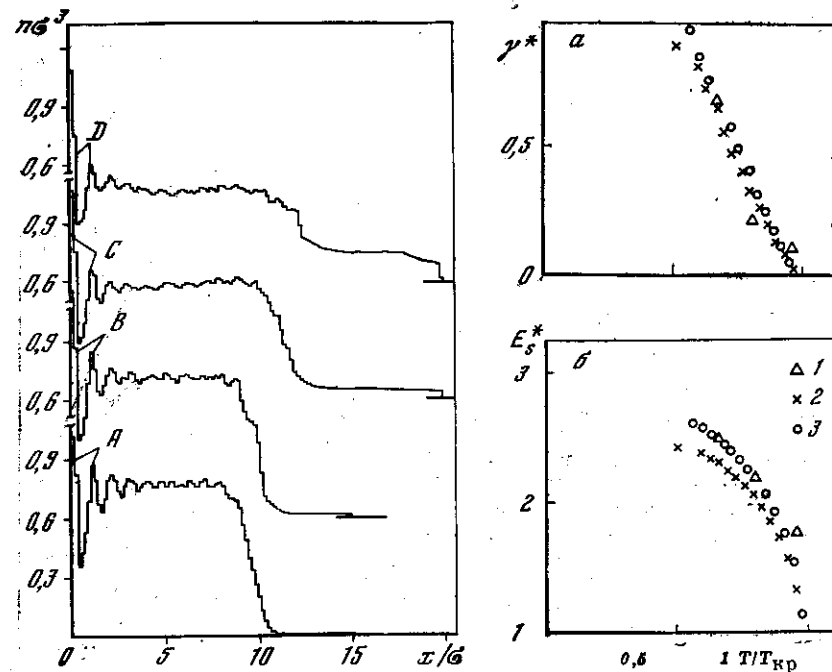


Рис. 4.17. Профили плотности в ячейке Монте-Карло
А — $kT/\varepsilon = 0,75$; В — $0,9$; С — $1,1$ и D — $1,3$ [142]

Рис. 4.18. Коэффициент поверхностного натяжения (а) и поверхностная энергия (б) [142]
1 — метод Монте-Карло; эксперимент: 2 — аргон [143, 144], 3 — ксенон [145]

чтобы предотвратить колебания центра тяжести жидкости в середине ячейки Монте-Карло, вводилась непроницаемая для частиц параллельная плоскости yz перегородка, которая препятствовала переходу частиц из одной части в другую. Таким образом, жидкая фаза в середине ячейки делилась на две не смешивающиеся, однако взаимодействующие друг с другом части.

В [147] для стабилизации жидкой фазы в середине ячейки никаки мер не предпринималось. Вводилось лишь условие жесткого отражения на границах $x = 0$ и $x = L_x$. Необходимо отметить также специальный выбор начальной конфигурации частиц в ячейке Монте-Карло. Начальная конфигурация траектории цепи Маркова строилась следующим образом. Равновесная конфигурация 64 частиц, полученная с помощью метода Монте-Карло в кубической ячейке с такими же размерами в направлении осей y и z и обычными периодическими условиями, повторялась в рассматриваемой ячейке 4 раза подряд вдоль оси x . В оставшемся пространстве ячейки справа и слева от образовавшейся конфигурации

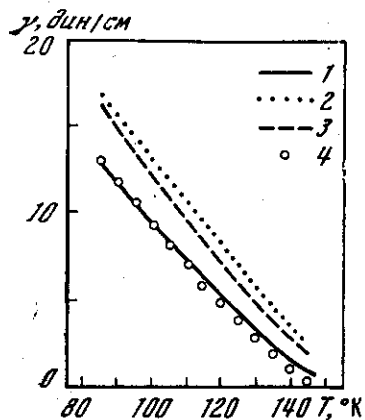


Рис. 4.19. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения от температуры для аргона [146]

1 — потенциал Баркера с учетом поправок на трехчастичное взаимодействие; 2 — потенциал Баркера без поправок; 3 — потенциал Леннарда — Джонса; 4 — экспериментальные данные

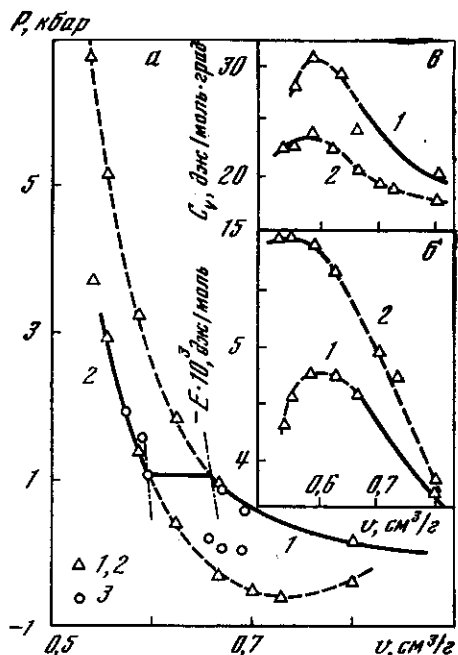


Рис. 4.20. Изотерме аргона при 108,15° K в области кристаллизации [149]

Точки: метод Монте-Карло [149] для жидкой (1) и твердой (2) фаз; 3 — метод Монте-Карло [53]; сплошная линия — экспериментальная изотерма аргона [138]; пунктир соединяет результаты [149]; штрих-пунктир — бинодаль. а — уравнение состояния; б — энергия; ● — теплоемкость

частиц не было, т. е. имел место скачок плотности. При генерации траектории цепи Маркова плотности частиц на поверхностях раздела фаз релаксировали к равновесию. Интересно также отметить, что положение центра тяжести жидкой фазы в [147] сместилось за $6 \cdot 10^6$ шагов всего на несколько процентов от размера ячейки вдоль оси x .

Результаты расчетов коэффициента поверхностного натяжения [146] представлены на рисунке 4.19. Расчеты были проведены для следующих потенциалов взаимодействия частиц: потенциал Леннарда — Джонса, потенциал Баркера с учетом и без учета поправок на трехчастичные взаимодействия [56]. Из рис. 4.19 видно, что наилучшее согласие с экспериментом получено для потенциала Баркера с учетом поправок на трехчастичные взаимодействия. В работе [147] отмечается, что осцилляции плотности около поверхностей раздела фаз недостоверны и являются следствием очень медленной сходимости траекторий цепи Маркова. В [147] показано, что изменение плотности в переходной области (при расчетах методом Монте-Карло) должно иметь монотонный характер.

Этот вывод согласуется с существующими теоретическими представлениями.

Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывался также в работе [148], где использовалась стандартная модификация метода Монте-Карло для NVT -ансамбля. Коэффициент поверхностного натяжения рассчитывался в рамках теории, позволяющей приближенно выразить величину коэффициента поверхностного натяжения через межчастичный потенциал и корреляционную функцию жидкости:

$$\gamma = (\pi n^2 / 8) \int_0^{\infty} r^4 (d\Phi/dr) g(r) dr. \quad (4.5)$$

Для расчетов методом Монте-Карло уравнение переписывалось в форме

$$\gamma = (n/16) \left\langle \sum_{i < j} r_{ij}^2 [d\Phi(r_{ij})/dr_{ij}] \right\rangle,$$

где n — плотность жидкости, а скобки $\langle \rangle$ обозначают усреднение по NVT -ансамблю.

В районе тройной точки получено хорошее согласие с экспериментом для аргона. Формула (4.5) получена в предположении отсутствия переходной области между жидкостью и паром. Однако с ростом температуры толщина переходного слоя растет, что приводит к резкому ухудшению совпадения с экспериментом. В [148] проведены также расчеты для нескольких моделей переходного слоя. Для экспоненциальной модели получено наилучшее согласие. Рассчитана также зависимость толщины слоя от температуры.

4.4. Метастабильные состояния

Метастабильное состояние вещества является неравновесным состоянием, и поэтому при строгом рассмотрении систем многих частиц в рамках равновесной термодинамики нельзя исследовать метастабильные состояния этих систем. Однако при проведении расчетов методом Монте-Карло для областей фазовых переходов, как выше отмечалось, очень часто получают точки, которые ложатся на продолжение ветвей уравнения состояния соответствующих фаз. Эти точки связываются с переохлажденной и перегретой жидкостью или переохлажденным паром, или перегретым твердым телом. На рис. 4.20 приведена изотерма аргона, полученная в работах [149, 150] в области перехода жидкость — кристалл.

Как уже говорилось в разделе 4.1 (случай I), вопрос физической интерпретации такого рода состояний требует большой осторожности, в особенности для перехода жидкость — пар. Накопление данных, полученных методом Монте-Карло (а также молекулярной динамики), и прогресс в экспериментальном и теоретическом изучении метастабильных состояний (обзор имеющихся результатов

дан в [151]) позволят разобраться в возможности физической интерпретации некоторых из «метастабильных» состояний, полученных методом Монте-Карло.

Уже имеющиеся данные говорят о том, что метод Монте-Карло может быть полезен при исследовании метастабильных состояний. В [149, 150] показано, что результаты для метастабильных состояний, полученные методом Монте-Карло, не противоречат уравнению состояния, энергии и теплоемкости, найденным экстраполяцией экспериментальных значений для устойчивой фазы в метастабильную область (рис. 4.20). Использование метастабильных состояний, рассчитанных методом Монте-Карло, для определения плотностей сосуществующих фаз (раздел 4.2) также дает результаты, согласующиеся с экспериментом.

Вместе с тем получены и заведомо нефизические результаты. В [129, 130] было показано, что глубина Ван дер Ваальсовых петель для перехода пар—жидкость сильно зависит от числа частиц в ячейке Монте-Карло (см. табл. 4.1). Поэтому при применении метода Монте-Карло необходимо проводить исследование зависимости результатов для метастабильных состояний от числа частиц. Вопрос о сходимости результатов при реально достижимых N и при $N \rightarrow \infty$ требует дополнительных исследований.

Область фазового перехода жидкость—твердое тело в ленард-джонсовской системе частиц и проблема «метастабильных» состояний, которые получают в расчете методом Монте-Карло в NVT -ансамбле, весьма подробно исследовались в [57]. Расчеты области фазового перехода были проведены для различного числа частиц в ячейке Монте-Карло ($N = 108$ и 256). Оказалось, что для фазового перехода жидкость—твердое тело результаты расчета методом Монте-Карло в пределах статистической ошибки не зависели от N .

Основная ценность работы [57] заключается в подробном исследовании зависимости результатов от типа начальной конфигурации. Начальные конфигурации выбирались четырех типов: 1) кубическая гранецентрированная решетка; 2) хаотическая конфигурация; 3) кубическая, гранецентрированная решетка в одной половине ячейки Монте-Карло и хаотическое распределение частиц в другой половине; 4) кубическая, гранецентрированная решетка, в которой половина случайно выбранных частиц хаотически смещалась. Была обнаружена очень сильная зависимость результатов от типа начальной конфигурации.

В случае, когда в качестве начальной конфигурации выбиралась конфигурация первого типа, был найден интервал плотности, слева от которого всегда происходило плавление решетки, справа плавление никогда не наблюдалось, а внутри интервала не было получено надежных результатов. В [57] утверждается, что для таких начальных конфигураций траектория цепи Маркова слишком медленно выходит на равновесный участок и генерированного числа шагов оказалось недостаточно.

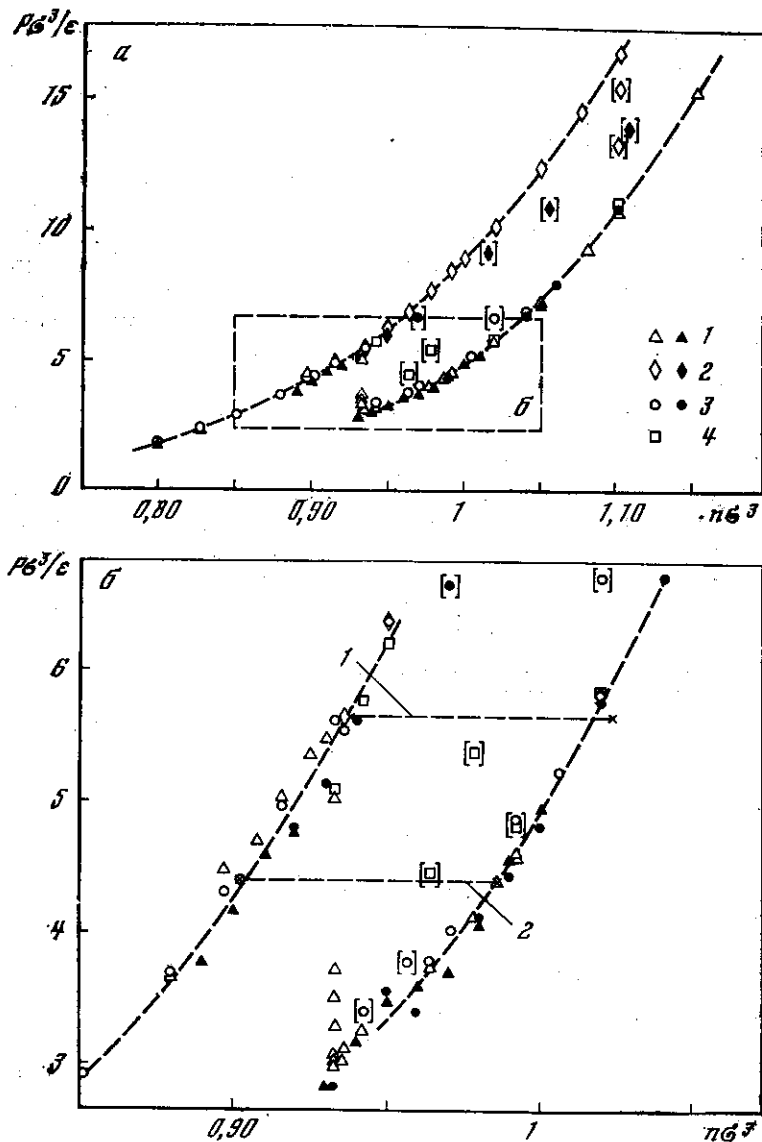


Рис. 4.21. Результаты расчета методом Монте-Карло при $kT/\epsilon = 1,17$ [57]. Светлые точки — $N = 256$, темные точки — $N = 108$; 1 — начальная конфигурация первого типа; 2 — начальная конфигурация второго типа; 3 — начальная конфигурация третьего типа; 4 — начальная конфигурация четвертого типа. Верхняя ветвь соответствует жидкости, нижняя — кристаллу; прямыми скобками указаны отбракованные точки; на рис. а пунктиром выделен уменьшенный рисунок б. 1 — линия плавления [131], 2 — линия плавления [57]

Если траектория цепи Маркова начиналась с хаотической конфигурации, то переход в твердое состояние вообще не наблюдался. Вместо этого были получены метастабильные состояния, параметры которых могли занимать довольно большой интервал между параметрами твердого тела и жидкости (рис. 4.21).

Если же начальные конфигурации соответствовали случаю 4, то также были получены метастабильные состояния. Эти состояния отличались от предыдущих давлением и структурой. Результаты, полученные для начальных конфигураций первого, второго и четвертого типов, указывают на то, что в условиях фазового перехода жидкость—твердое тело конфигурационное пространство разделено на несколько областей, переходы между которыми для траектории цепи Маркова затруднены.

Наиболее интересен в работе [57] случай 3. При таком выборе начальной конфигурации жидкостная и твердотельная ветви уравнения состояния перекрывались, как и в случае 1 (рис. 4.21, б). Однако интервал перекрытия был крайне мал. Как уже отмечалось ранее, в этом случае плотности сосуществующих фаз находились с помощью правила Максвелла. Однако надо отметить, что необходимые для этого «метастабильные» ветви уравнения состояния строились лишь по точкам, отобраным с помощью специальных тестов. Данные тесты позволяли установить тип характерных конфигураций (кристалл или хаос), а также скорость сходимости к одному из этих типов.

Первый тест показывал, остаются ли частицы при генерации траектории цепи Маркова преимущественно около своего начального положения или смещаются достаточно далеко от него. Этот тест полезен для установления факта начала плавления решетки. Второй тест показывал, перемещаются ли частицы преимущественно в области около узлов гранецентрированной решетки или их координаты не коррелированы с положением узлов. Этот тест указывал на кристаллизацию при генерации траектории цепи Маркова из начальной конфигурации третьего или четвертого типа.

Такие тесты позволили отобрать в [57] только те метастабильные состояния, которые соответствовали либо полностью упорядоченной, либо хаотической жидкостной структуре. С помощью описанной выборки были найдены метастабильные ветви уравнения состояния жидкости и твердого тела, по которым с помощью правила Максвелла были определены плотности сосуществующих фаз, не плохо совпадающие с экспериментальными данными (см. табл. 4.3).

Проведенные исследования дают основания полагать, что метод Монте-Карло позволит получить определенную информацию о метастабильных состояниях. Эти состояния являются состояниями частичного равновесия, поэтому, искусственно лишив исследуемую систему частиц некоторых степеней свободы, можно надеяться сделать метастабильные состояния достаточно устойчивыми. Возможно, к этому приводит рассмотрение малых систем с наложен-

ными периодическими граничными условиями. В качестве второго примера сошлемся на способы искусственной стабилизации твердого тела или жидкости, рассмотренные выше, использованные также в [149].

Другим путем может быть специальный выбор начального состояния и такое построение шагов в цепи Маркова, которое способствовало бы усилению квазиэргодичности (каждый шаг не должен сильно возмущать систему). В этом случае траектория цепи Маркова могла бы достаточно долго оставаться в той части конфигурационного пространства, которое соответствует реальному метастабильному состоянию. И наоборот, выбор начальной конфигурации с внесенным зародышем другой фазы позволяет надеяться на переход траектории цепи Маркова в область устойчивых состояний. Примером такого типа является обсуждавшееся выше использование в [57] начальной конфигурации третьего типа. При этом следует также выбирать шаги в цепи Маркова, препятствующие возникновению квазиэргодической проблемы.

Для перехода пар—жидкость известны два метастабильных состояния — переохлажденный пар и перегретая жидкость. Результаты, полученные методом Монте-Карло, указывают на существование обеих соответствующих спинодалей, хотя достоверных данных о положении этих спинодалей еще не получено даже для простейших систем. Иная ситуация в области перехода жидкость—кристалл. Данные метода Монте-Карло качественно подтверждают существование спинодали перегретого кристалла. Вопрос же о существовании спинодали переохлажденной жидкости остается открытым [149]: метастабильная жидкость с повышением плотности не проявляет тенденции к потере устойчивости, величина $(-\partial P/\partial V)_T$ сохраняет высокое значение (см. рис. 4.20). В [138] высказано предположение, что эта спинодаль отсутствует. В расчетах [149] были получены также максимумы теплоемкости как для жидкости, так и для кристалла (рис. 4.20).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ ПЕРВОГО РОДА

В данной главе перечислены важнейшие результаты, полученные одним из методов главы 4. Рассмотрены системы твердых и «мягких» сфер, твердых сфер с притягивающей ямой, лоннард-джонсовские системы, системы кулоновских сфер и система зарядов на компенсирующем фоне.

5.1. Простейшие системы

В системах твердых и «мягких» сфер имеет место единственный фазовый переход из неупорядоченной фазы в упорядоченную. Добавление к потенциалу твердых сфер притягивающей ямы, как уже упоминалось в главе 4, приводит к появлению второго фазового перехода, имеющего критическую точку, т. е. появляется переход типа пар — жидкость.

В [152] исследовалась одномерная система частиц, взаимодействующих с потенциалом:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ -\epsilon, & \sigma \leq r \leq 1,5\sigma, \\ 0, & 1,5\sigma < r. \end{cases}$$

В ячейке Монте-Карло с жесткими стенками находилось 1000 частиц, $\beta\epsilon = 1$, $L/N\sigma = 3,002$. Основным результатом работы [152] является получение устойчивых многочастичных комплексов (капель). Однако интерпретация этого факта как фазового превращения требует дополнительного анализа.

Уравнение состояния двумерной системы твердых дисков можно представить в виде универсальной зависимости безразмерных параметров $\beta P\sigma^2$ от $\rho\sigma^2$, а для твердых сфер — в виде зависимости $\beta P\sigma^3$ от $\rho\sigma^3$, где σ — радиус дисков или сфер. Универсальная зависимость сохраняется и для «мягких» сфер, при этом температура войдет в оба параметра. Уравнение состояния твердых дисков содержит две перекрывающиеся ветви, соответствующие разным фазам. Аналогичное поведение демонстрируют системы твердых [153] и «мягких» [47, 156] сфер.

Результаты, полученные в области фазового перехода для систем твердых сфер и дисков, уже подробно обсуждались в обзоре Вуда [18]. Остановимся на некоторых работах, появившихся

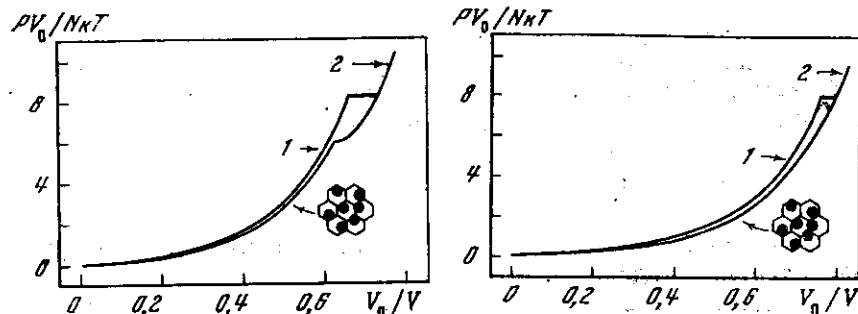


Рис. 5.1. Уравнение состояния твердых сфер [134]

1 — изотерма реальной системы, 2 — изотерма «решеточной» системы. Горизонтальным отрезком соединены точки с одинаковым химическим потенциалом

Рис. 5.2. Уравнение состояния твердых дисков [134]

Обозначения те же, что и на рис. 5.1. Серия точек — Ван дер Ваальсова дельта, полученная методом молекулярной динамики для 870 дисков [154]. Давление в точке фазового перехода $pV_0/NkT = 8,08$

позднее и использующих метод двойной касательной, не рассматривавшийся в [18]. Система твердых сфер исследовалась в [134]. Уравнение состояния и свободная энергия неупорядоченной фазы этой системы известны из вириального разложения. Для упорядоченной фазы свободная энергия известна с точностью до аддитивной постоянной. Значение этой постоянной было найдено в [134] из данных для стабилизированной упорядоченной фазы, полученных методом Монте-Карло. Использовался первый вариант стабилизации, описанный в разделе 4.2. Объем был разбит на одинаковые ячейки (сеть Вигнера), двумерный аналог этого разбиения дан на рис. 5.1 и 5.2. Методом двойной касательной были найдены параметры фазового перехода. В термодинамическом пределе давление равно $PV_0 = 8,27 NkT$, где $V_0 = N\sigma^3/\sqrt{2}$ — объем плотной упаковки, а плотности сосуществующих фаз V_0/V равны 0,736 и 0,667 соответственно (рис. 5.1). В работе [134] получены также аналогичные данные для твердых дисков (рис. 5.2). В работе [134] отмечается, что для решеточной системы твердых дисков флуктуации плотности играют менее важную роль, чем в системе твердых сфер.

На рис. 5.1 и 5.2 видно, что изотермы «решеточной» системы твердых сфер и дисков лежат очень близко к соответствующим жидкостным изотермам. Однако изотерма «решеточной» системы твердых сфер имеет излом при $V_0/V = 0,6$. Этот излом указывает плотность, когда стенки ячеек начинают играть решающую роль в стабилизации упорядоченной фазы. Факт отсутствия излома в уравнении состояния системы твердых дисков, возможно, связан с отсутствием дальнего порядка в двумерном кристалле.

На рисунках приведены результаты, полученные с помощью экстраполяции данных для систем с конечным числом частиц к бесконечной системе. Эта экстраполяция основана на предположении, что Q_N — конфигурационный интеграл при высоких плотностях — имеет вид

$$Q_N = (V/N)v_f^{N-1},$$

где v_f — «свободный объем», который не зависит от N («решеточная» теория жидкости).

Попытка улучшить приведенные выше результаты [134] была предпринята в работе [135]. Для этого в [135] предлагалось проводить вычисление разности химических потенциалов обычной и «решеточной» систем частиц дополнительно ко всем остальным термодинамическим величинам. Условие равенства давлений и обращение в нуль разности химических потенциалов на изотерме использовались для локализации фазового перехода типа жидкость — кристалл. Разработанный в [135] вариант метода Монте-Карло весьма интересен, однако он не позволил уменьшить необходимое для локализации фазового перехода количество расчетов по сравнению с [134]. Результаты, полученные в [134] и [135], совпадают в пределах статистической ошибки, поэтому мы не будем обсуждать метод [135] более подробно. Авторы [135] выражают надежду, что разработанный ими метод даст определенное преимущество при исследовании фазовых переходов, происходящих при более низких плотностях, чем в случае твердых сфер.

5.2. Леннард-джонсовская система

В этой системе происходит два типа фазовых переходов: пар — жидкость, имеющий критическую точку, и жидкость — твердое тело без критической точки. Леннард-джонсовские системы используются в качестве эталонных систем частиц практически во всех разработанных вариантах метода Монте-Карло (глава 4) для их проверки. Закон соответственных состояний дает возможность проводить сопоставление результатов метода Монте-Карло с экспериментальными данными, полученными для различных газов и жидкостей.

В главе 4 при рассмотрении различных методов исследования области фазовых переходов уже подробно обсуждались результаты, относящиеся как к переходу пар — жидкость, так и к переходу жидкость — твердое тело. Было отмечено, что сопоставление расчетов методом Монте-Карло между собой, а также с экспериментом продемонстрировало достаточно хорошее согласие. Напомним коротко основные методы исследования и работы, в которых были получены фазовые переходы в леннард-джонсовских системах: в NVT -ансамбле — [13—18, 53, 54, 156, 158]; в NPT -ансамбле — [33]; в μVT -ансамбле — [27, 32]; с помощью построения Мак-

свелла — [57, 58]; с помощью метода двойной касательной — [134—136]; методом интегрирования по энергии — [35—40]; с помощью формирования в ячейке Монте-Карло двух сосуществующих фаз и их поверхности раздела — [142, 146, 147].

Рассмотрим работу [156], в которой методом Монте-Карло рассчитана система мягких сфер, данные для леннард-джонсовской системы находились с помощью термодинамической теории возмущений, а параметры фазового перехода жидкость — твердое тело определены методом двойной касательной.

Притяжение частиц $B(r) = -4\epsilon(\sigma/r)^6$ учитывалось с помощью высокотемпературной теории возмущений, в рамках которой для термодинамических величин получены разложения по параметру $\beta\epsilon$ [24, 157], например для свободной энергии имеем

$$A = -\ln Q_N/\beta = A^0 + \langle B \rangle_0 - \langle B^2 \rangle_0 - \langle B^3 \rangle_0^2, \dots$$

где A^0 — свободная энергия системы «мягких» сфер; $\langle \rangle_0$ означает усреднение потенциала B с парной корреляционной функцией системы «мягких» сфер. Свободная энергия A^0 жидкой фазы находилась с помощью интегрирования уравнения состояния. При низких плотностях использовалось уравнение Перкуса—Иевики, при более высоких плотностях давление рассчитывалось с помощью метода Монте-Карло ($N = 864$).

Для твердой фазы свободная энергия системы «мягких» сфер была получена в рамках ячеечной модели, рассмотренной в разделе 4.2. Для леннард-джонсовской системы свободная энергия была найдена с помощью теории возмущений, сходимости которой для твердой фазы в области фазового перехода такая же, как и для жидкости.

С помощью метода двойной касательной для обеих систем были найдены плотности сосуществующих фаз. Для системы «мягких» сфер приведенные плотности равны $0,844(\beta\epsilon)^{-1/4}$ и $0,814(\beta\epsilon)^{-1/4}$, а давление перехода — $16,0(\beta\epsilon)^{-1/4}$. Аналогичные данные, полученные в работе [47]: $0,844(\beta\epsilon)^{-1/4}$, $0,813(\beta\epsilon)^{-1/4}$ и $15,95(\beta\epsilon)^{-1/4}$ соответственно. На $T - V$ -диаграмме данная точка фазового перехода соответствует линиям сосуществования фаз,

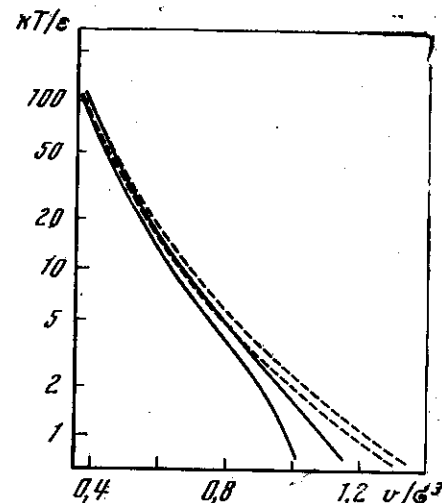


Рис. 5.3. $T - v$ -диаграмма жидкость — твердое тело для системы «мягких» сфер (пунктирные линии) и леннард-джонсовской системы частиц (сплошные линии) [156]

которые представлены на рис. 5.3. На этом же рисунке представлены линии сосуществования Леннарда-Джонсовской системы. Как и следовало ожидать, при высоких температурах эти линии сближаются.

В [156] была сделана также проверка справедливости двух эмпирических критериев, которые предсказывают плотность плавления и кристаллизации по свойствам только одной соответствующей фазы: твердой — для плавления и жидкой — для кристаллизации. Исследовались закон Линдемана и связь плотности кристаллизации с высотой первого пика структурного фактора жидкой фазы. Оба критерия выполняются точно только для однородных отталкивательных потенциалов. Для Леннарда-Джонсовских систем, несмотря на наличие притяжения, эти критерии выполняются достаточно хорошо, что связано с преобладающей ролью отталкивания в этих условиях.

Более подробно связь структурного фактора и корреляционной функции с видом потенциала взаимодействия и фазовым переходом исследовалась в [158]. В работе подчеркивается очень слабая чувствительность структурного фактора к виду потенциала отталкивания. Исследовались степенные потенциалы $(\sigma/r)^n$, где $n = 1, 4, 6, 9, 12$, и потенциал твердых сфер ($n = \infty$). Отмечается, что восстановление вида отталкивательной части потенциала по экспериментально полученному структурному фактору требует большой осторожности. Проведено обобщение упомянутого выше критерия кристаллизации на случай любого вида отталкивания. Провести аналогичное обобщение критерия плавления Линдемана не удалось ввиду более сильной зависимости среднеквадратичного смещения атомов от вида потенциала отталкивания.

5.3. Кулоновские системы

С помощью методов Монте-Карло интенсивно исследуются следующие модели кулоновских систем: модель зарядов одного знака на компенсирующем фоне другого знака, электронейтральная модель разноименно заряженных кулоновских сфер (модель расплава солей или электролита) и псевдопотенциальные модели плазмы.

Фазовый переход без критической точки типа жидкость — твердое тело обнаружен в модели кулоновских частиц на компенсирующем фоне [70, 73]. В модели разноименно заряженных кулоновских сфер обнаружен переход, имеющий критическую точку типа пар — жидкость [33, 83, 84, 88]. Рассмотрение фазового перехода в моделях плазмы требует квантового подхода и проводится в разделе 11.6.

В модели зарядов на компенсирующем фоне (раздел 3.4) фазовый переход обнаружен в работе [70]. В силу однородности взаимодействия фазовый переход имеет место при определенном значении параметра взаимодействия Γ . Данный переход связан

с переходом к структурной упорядоченности отталкивающихся друг от друга зарядов при больших плотностях. Однако в [70] отмечено, что место нахождения точки фазового перехода зависит от способа подсчета энергии взаимодействия частиц, а тип получающейся кристаллической решетки определяется числом частиц в ячейке Монте-Карло. При подсчете энергии взаимодействия 500 частиц по методу ближайшего образа фазовый переход жидкость — твердое тело наблюдался при $\Gamma = 16$ и получалась объемноцентрированная кристаллическая решетка. При более точном способе подсчета энергии с помощью преобразования Эвальда фазовый переход жидкость — твердое тело происходит при $\Gamma = 125$. В [70] подчеркивается, что влияние метода подсчета энергии и числа частиц в ячейке Монте-Карло на фазовый переход жидкость — твердое тело и термодинамические свойства системы при больших плотностях требует дальнейшего исследования.

Такие исследования были выполнены в [73]. Чтобы исключить зависимость окончательных результатов от числа частиц в ячейке Монте-Карло, вычисления были проведены для $N = 16, 54, 128$ и 250. При подсчете энергии взаимодействия использовались суммы Эвальда. Была вычислена свободная энергия твердой и жидкой фаз и с помощью метода двойной касательной определены параметры фазового перехода. Отмечается довольно сильная зависимость параметров фазового перехода от поведения свободной энергии, что налагает очень жесткие требования на точность расчета свободной энергии. Для классической однокомпонентной плазмы величина параметра Γ , при которой происходит фазовый переход, согласно работе [73] равна 155 ± 10 .

В [73] сделана также попытка учесть квантовые эффекты. Для этого внутренняя энергия и среднеквадратичное смещение ионов от положения равновесия, вычисленные с помощью метода Монте-Карло, сопоставляются с аналогичными величинами, полученными в рамках динамики кристаллической решетки в гармоническом приближении. Были учтены также ангармонические поправки. Отмечается удовлетворительное согласие теории и результатов расчета в классической области. Это явилось основанием для аналитического учета квантовых поправок в рамках гармонического приближения. Параметры фазового перехода для квантовой области находились с помощью критерия Линдемана, константа в котором приравнивалась аналогичной константе для классической области, полученной с помощью метода Монте-Карло. В работе сделана также попытка учесть реакцию нейтрализующего фона на движение ионов. Предварительные результаты показали, что линия фазового равновесия практически не чувствительна к этому эффекту для ионов с зарядом больше единицы.

Сопоставление экспериментальных данных по плавлению натрия при высоких давлениях с результатами метода Монте-Карло для модели зарядов на однородном компенсирующем фоне прове-

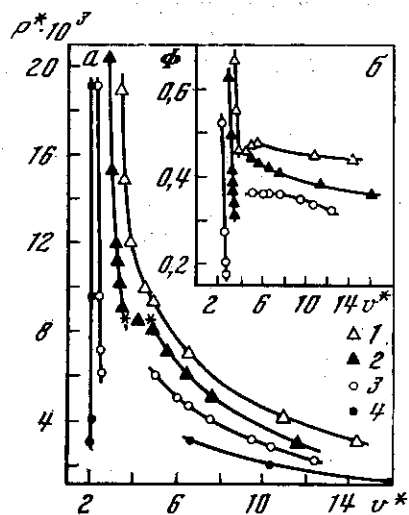


Рис. 5.4. Диаграмма состояния ионной системы [84]
 а — ρ — v — изотерма; б — изотермы фактора сжимаемости; 1 — $\chi = 10$; 2 — 10,7; 3 — 11,6; 4 — 13

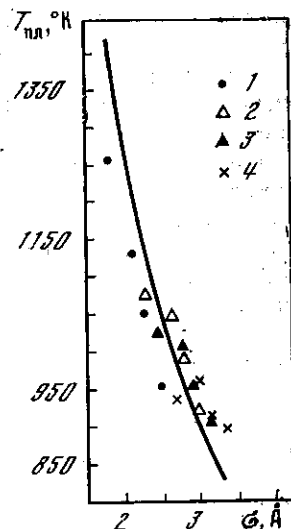


Рис. 5.5. Зависимость температуры плавления от суммы радиусов ионов [84]
 Экспериментальные данные: 1 — фториды (Na, K, Rb, Cs); 2 — хлориды; 3 — бромиды; 4 — йодиды [164]. Сплошная кривая рассчитана по полученной методом Монте-Карло критической температуре

дено в [159, 160]. Полученные экспериментальные данные не противоречат результатам расчета.

Перейдем к модели твердых кулоновских сфер. В работах [83, 84] в NPT -ансамбле исследовалась $P - V$ -диаграмма фазового перехода типа жидкость — пар. Ввиду медленной сходимости траекторий цепи Маркова в области фазового перехода для получения надежных данных пришлось генерировать цепи длиной от полумиллиона до трех миллионов шагов, поэтому основная часть результатов была получена в расчете с малым числом частиц в ячейке ($N = 32$).

Генерирование длинных цепей позволило получить четкое разрешение для близких изотерм ($\chi = \beta e^2/D\sigma = 10; 10,7; 11,6; 12; 13$; рис. 5.4 и табл. 5.1) в газовой области, где точки ложатся на гладкие пологие кривые, и в жидкостной, для которой характерен очень крутой и почти прямолинейный ход изотерм. Для $\chi = 13$ и $P^* = 3,1 \cdot 10^{-3}$ наблюдались срывы из состояний с большой плотностью (жидкостная ветвь) в состояния с малой плотностью (газовая ветвь). Для траекторий с другими начальными условиями при этих же условиях наблюдались противоположные переходы. Для $\chi = 10,7$ в окрестности

Таблица 5.1 [85]

$M \cdot 10^3$	$P^* \cdot 10^3$	v^*	$-u^*$	C_P^*	$\chi_T P^*$	$M \cdot 10^3$	$P^* \cdot 10^3$	v^*	$-u^*$	C_P^*	$\chi_T P^*$
$\chi = 10,0$						$\chi = 11,6$					
590	15	3,64	0,645	7,28	0,44	520	7,14	2,46	0,742	28,1	0,84
500	12	3,87	0,616	7,99	0,67	600	6,1	2,50	0,713	23,0	0,70
450	10	4,57	0,591	7,58	0,87	820	6,1	5,08	0,621	19,7	1,35
250	7,14	6,63	0,557	5,90	0,99	980	5,1	6,06	0,595	13,5	1,45
220	4,1	11,03	0,516	4,24	0,65	1110	4,7	6,60	0,579	10,9	0,92
370	3,1	14,42	0,507	3,64	0,77	1360	4,1	7,62	0,564	8,81	0,91
$\chi = 10,7$						$\chi = 12,0$					
860	20,4	2,86	0,728	8,30	0,28	380	3,1	9,45	0,545	4,72	0,90
1070	15,25	3,04	0,695	11,8	0,45	390	2,8	10,35	0,541	—	—
3200	12,2	3,21	0,672	13,5	0,70	120	2,3	12,40	0,526	—	—
1130	11,2	3,26	0,665	12,7	0,83	$\chi = 12,0$					
900	10,18	3,39	0,662	13,2	—	540	8,54	2,20	0,759	14,7	0,23
820	9,15	3,47	0,651	12,8	—	560	7,14	2,21	0,748	12,8	0,29
1220	8,5	3,51	0,644	—	—	340	6,1	2,24	0,736	13,6	—
		4,66	0,617	11,4	—	440	5,45	2,33	0,723	23,9	0,53
2700	8,15	4,92	0,612	11,2	1,24	820	5,1	2,43	0,704	27,8	0,68
950	7,14	5,60	0,593	9,80	1,00	1020	5,1	4,66	0,595	—	1,24
2700	6,1	6,48	0,576	6,41	0,86	1060	4,1	5,69	0,569	17,5	1,06
3620	5,1	7,56	0,562	4,71	0,83	1170	3,1	7,80	0,534	5,15	—
520	3,1	11,55	0,527	4,05	0,88	1010	2	12,02	0,518	4,82	0,90
480	2	16,08	0,501	4,94	—	620	1	20,81	0,486	4,78	0,95
510	1	31,71	0,464	3,86	0,87						

критической точки на одной и той же траектории цепи Маркова наблюдались обратимые переходы, подобные изображенным на рис. 4.4. Значения объемов, усредненные отдельно по газовым и жидкостным участкам траектории, обозначены на рис. 5.4 звездочками и приведены в табл. 5.1.

Газовые и жидкостные ветви разделяет область, в которой точки, отвечающие средним объемам, на рис. 5.4 отсутствуют. Эту область естественно отождествить с областью сосуществования фаз, а вершину ее — с критической точкой, параметры которой таковы [84]: $v_{кр}^* = 4,2$; $\chi_{кр} = 10,5$; $P_{кр}^* = 9,5 \cdot 10^{-3}$, где $v^* = v/v_0$; $P^* = \beta P v_0 \chi^{-1}$; $v_0 = \sigma^3 \cdot 2^{-1/3}$.

На наиболее подробно рассчитанной изотерме $\chi = 10,7$ вблизи предполагаемой критической точки имеется лишь слабый и достаточно плавный перегиб. Функции распределения по объему имеют неправильную форму, отличную от гауссовой, с характерной уплощенной вершиной. Изотерма $\chi = 10$ выглядит совсем гладкой, однако в окрестности точки со средним объемом $v^* = 5$ функции распределения по объему сохраняют характерное уплощение

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

вершины [84]. Несмотря на то, что здесь переход от газовой фазы к жидкостной происходит непрерывно, однако в непосредственной близости к критическому значению $v_{кр}$ наблюдаются сильные флуктуации, которые отчетливо прослеживаются даже при давлении, в 2 раза превышающем критическое значение $P_{кр}$. Таким образом, за критической областью характеризуется пониженной термодинамической устойчивостью.

Майером [161] была выдвинута гипотеза об аномальном поведении вещества при $T > T_{кр}$, приводящем к скачкообразному изменению высших производных давления по плотности. М. Фишер [162] отмечает также, что для некоторых моделей, предложенных и рассчитанных им, различие между газом и жидкостью сохраняется выше критической точки. Исследование за критической областью модели аргона методом молекулярной динамики также подтверждает, по мнению авторов работы [163], такое различие.

Непосредственное сравнение полученных в работах [83, 84] критических параметров с экспериментальными данными невозможно, поскольку сведений о критической точке для физических систем, отвечающих модельной системе кулоновских сфер, например щелочно-галогидных солей, пока нет. Поэтому в работе [84] проводится косвенное сравнение. На рис. 5.5 приведены экспериментальные значения температур плавления $T_{пл}$ в зависимости от суммы радиусов ионов [164] и кривая $T_{пл} = 0,4 T_{кр}(Ze)^2 / D(\sigma_1 + \sigma_2)k$ [165], где D — диэлектрическая проницаемость солей. Видно, что использование $T_{кр}$, рассчитанной с помощью метода Монте-Карло, для определения $T_{пл}$ не противоречит эксперименту.

Метод Монте-Карло позволяет исследовать зависимость энергии U от температуры T . Если в какой-то области обнаруживается резкая зависимость U от T , то точка, где производная $\partial U / \partial T$ близка к ∞ , является точкой фазового перехода второго рода. Можно также непосредственно вычислять теплоемкость, сжимаемость и т. п. и определять фазовый переход второго рода по поведению этих величин.

Расчеты методом Монте-Карло проводятся для конечного числа частиц. Поэтому фактически не получается ни бесконечных производных $\partial U / \partial T$, ни особенностей для теплоемкости и т. д. Таким образом, дополнительным средством диагностики является исследование чувствительности этих величин к числу частиц в образце. Для выяснения природы перехода анализируются также конфигурации частиц.

В разделе 6.1 будут рассмотрены некоторые результаты, полученные для таких моделей, как модель Изинга и т. п., в 6.2 — переходы во внешнем поле для тех же моделей. Неупорядоченная система заряженных шаров обсуждается в разделе 6.3. Простейший пример для квантовой системы рассмотрен в разделе 12.1.

6.1. Модели твердого тела

В [166] методом Монте-Карло рассчитана фазовая диаграмма трехмерной модели Изинга для простой кубической решетки с учетом взаимодействия первых и вторых соседей (энергии взаимодействия $-J_1$ и $-J_2$). Расчеты были проведены во всем диапазоне изменения параметра $\alpha = J_2 / J_1$. Рассматривались только положительные значения α , поскольку внутренняя энергия системы симметрична относительно замены J_1 на $-J_1$.

При расчетах [166] было выяснено, что для определения критических точек наиболее удобной величиной является внутренняя энергия, которая вычисляется с наибольшей точностью. В каждой серии расчетов фиксировалось значение α и менялась приведенная температура $T^* = kT / J$, $J = (J_1^2 + J_2^2)^{1/2}$. На рис. 6.1 приводятся результаты расчетов для приведенной величины энергии $u^* = U_N / NJ$. Критическая точка T_c^* для каждого значения α определялась по максимальному наклону зависимости u^* от T^* .

Использовались периодические граничные условия с числом

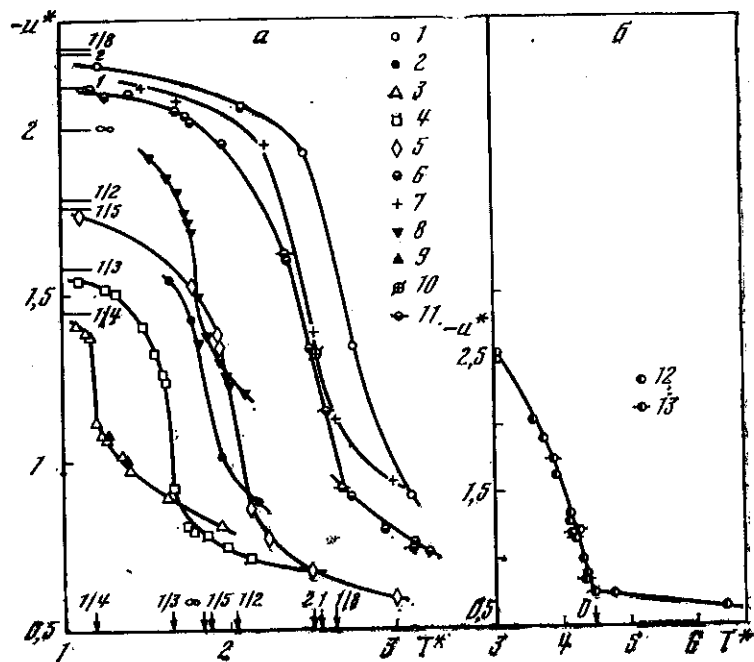


Рис. 6.1. Значения энергии u^* в зависимости от температуры T^* для различных α [166]

α : 1 — 1/8; 2 — 1/5; 3 — 1/4; 4 — 1/3; 5 — 1/2; 6 — 1; 7 — 2; 8 — ∞ ; 9 — 1/4 ($N = 1728$); 10 — 1 ($N = 1728$); 11 — 1 ($N = 512$). 6: 12 — 0; 13 — 0. Горизонтальные линии отмечают на оси ординат энергии основных состояний при соответствующих α ; стрелки внизу указывают критические температуры

узлов $N = 1000$; для $\alpha = 1/4$ расчеты проводились также для $N = 1728$, а для $\alpha = 1$ — для $N = 1728$ и 512 (рис. 6.1). Генерировались траектории цепи Маркова длиной $(2 \div 3) \cdot 10^5$ шагов, статистическая погрешность для u^* составляла 0,5–2%. Погрешность определения значений T_c^* оценивается авторами [166] в 1–5%.

Полученная фазовая диаграмма — линия критических точек, ограничивающая область неупорядоченных состояний системы, представлена на рис. 6.2. Плоскость параметров взаимодействия разбилась на четыре области различных типов упорядочения, границами раздела которых служат ось J_2/kT и два луча $\alpha = \pm 1/4$. Из табл. 6.1 видно хорошее согласие вычисленных T_c^* с наиболее точными оценками, имеющимися в ферромагнитной области ($J_2 > 0$).

В антиферромагнитной области ($J_2 < 0$), как видно из рис. 6.2, имеет место сильное отличие результатов, полученных методом Монте-Карло, от теории молекулярного поля [168]; типы упорядочения при этом, однако, совпадают. Характерна вытянутость фазовой диаграммы вдоль прямых, разграничивающих области

Таблица 6.1 [166]

	α	0	1	∞
T_c^{*-1}	[166]	0,224	0,091	0,104
	[167]	0,2216	0,0912	0,1021

различного типа упорядочения, в особенности сильная вдоль лучей $\alpha = \pm 1/4$.

Двумерная модель Изинга для квадратной решетки с учетом взаимодействия первых и вторых соседей рассчитана методом Монте-Карло в [169]. Рассматривалось 40×40 узлов, критические точки вычислены для $-2 < \alpha < 3$.

Фазовые переходы в модели Изинга с чисто дипольным взаимодействием [формула (3.14), $L = 0$] на простой кубической решетке исследовались методом Монте-Карло в [111, 112]. Фазовый переход определялся, как и в предыдущем случае, по зависимости энергии от приведенной температуры K^{-1} .

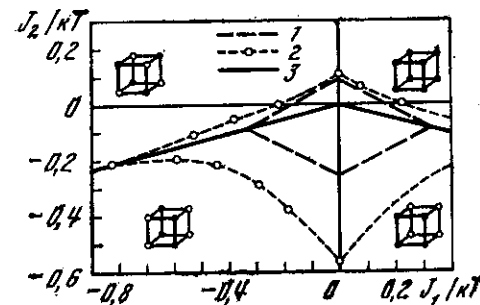


Рис. 6.2. Фазовая диаграмма трехмерной модели Изинга со взаимодействием первых и вторых соседей [166]

1 — теория молекулярного поля; 2 — метод Монте-Карло; 3 — линия равной энергии соседних типов упорядочения

В модели ближайших соседей критическая точка определена как $K_c = 0,174 \pm 0,002$. Получено и проанализировано большое количество конфигураций, в которых пребывает система вблизи фазового перехода. Выше T_c (ниже K_c) отчетливо проявляется ближний порядок. Вблизи T_c в процессе генерации траектории цепи Маркова система оказывается то в одной, то в другой фазе. В упорядоченной фазе (ниже T_c) конфигурации имеют вид основного состояния с малыми локальными нарушениями, слабо коррелированными между собой. Взаимодействиями со всеми соседями, кроме ближайших, можно пренебречь при $K \lesssim 0,12$ [112].

В [112] проведено детальное исследование фазового перехода с учетом взаимодействий со всеми соседями (подсчет энергии взаимодействия описан в разделе 3.6) *. Критическая точка оценена

* Для дипольных систем некоторые величины, например флуктуации дипольного момента, зависят от формы образца [170]. Можно сопоставить форму обрезания потенциала, т. е. учет количества соседей по каждому направлению с формой макроскопического образца [171].

Таблица 6.2 [112]

K	$-\bar{U}$	\bar{M}^2	S_1^{\perp}	S_2^{\perp}	S_3^{\perp}	S_4^{\perp}	S_5^{\perp}	S_6^{\perp}	S_7^{\perp}	S_8^{\perp}	S_9^{\perp}	S_{11}^{\perp}	S_1^{\parallel}	S_2^{\parallel}	S_3^{\parallel}	S_4^{\parallel}	S_5^{\parallel}	S_6^{\parallel}	S_7^{\parallel}	S_8^{\parallel}	S_9^{\parallel}	S_{11}^{\parallel}	S_1^{\perp}	S_2^{\perp}	S_3^{\perp}	S_4^{\perp}	n_0	N											
0,31	1,53	0,57	0,60	0,38	0,25	0,16	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—										
0,34	1,65	0,54	0,64	0,44	0,30	0,20	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—									
0,37	1,77	0,53	0,70	0,50	0,37	0,27	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—								
0,385	1,88	0,44	0,73	0,57	0,45	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—							
0,40	1,97	0,42	0,77	0,62	0,52	0,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
Высокотемпературная область																																							
0,42	2,21	0,32	0,85	0,76	0,71	0,66	0,60	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
0,43	2,26	0,33	0,87	0,79	0,74	0,70	0,65	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,45	2,39	0,28	0,91	0,86	0,84	0,82	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,48	2,49	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Нижняя ветвь низкотемпературной области																																							
0,42	2,21	0,32	0,85	0,76	0,71	0,66	0,60	0,58	0,58	0,58	0,58	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0,43	2,26	0,33	0,87	0,79	0,74	0,70	0,65	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,45	2,39	0,28	0,91	0,86	0,84	0,82	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,48	2,49	0,22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Верхняя ветвь низкотемпературной области																																							
0,42	2,10	0,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,43	2,19	0,48	0,85	0,77	0,72	0,69	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,48	2,34	0,38	0,91	0,87	0,84	0,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	2,41	0,30	0,94	0,90	0,88	0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\bar{U} (в единицах μe^{-2}) и \bar{M}^2 (в единицах μ_0^2) рассчитаны на одну частьцу.

как $K_c = 0,41 \pm 0,01$. Расчеты проведены как для высокотемпературной области $K \leq 0,40$, так и для низкотемпературной $0,42 \leq K \leq 0,50$. Наряду с энергией подсчитывались коэффициенты корреляции: продольные $S_n^{\parallel} = \mu(x, y, z)\mu(x, y, z \pm na)$ и поперечные $S_n^{\perp} = \mu(x, y, z)\mu(x \pm na, y, z) = \mu(x, y, z)\mu(x, y \pm \pm na, z)$, где $n = 1, 2, \dots, 11$, $\mu(x, y, z)$ — переменная, характеризующая состояние диполя с координатами x, y, z . Результаты расчетов представлены в табл. 6.2.

Для высокотемпературной области характерно значительное различие в величине и скорости спада с расстоянием коэффициентов корреляции для продольного и поперечных направлений. Поперечные коэффициенты значительно меньше по величине и спадают быстрее. Такая анизотропия парной корреляционной функции позволяет в некоторых отношениях рассматривать эту систему как совокупность одномерных слабо связанных цепочек. Характерным является чередование знаков S_n^{\perp} в той же последовательности, что и в основном состоянии, в котором цепочки диполей, ориентированных вверх и вниз вдоль оси z , расположены в поперечной плоскости в шахматном порядке (антисегнетоэлектрическая конфигурация).

Общий характер парной корреляционной функции подтверждается изучением типичных равновесных конфигураций (рис. 6.3, а). Возможны два типа основного состояния: один тип получается из другого путем изменения направления всех диполей на противоположные. Любую конфигурацию можно рассматривать как совокупность областей этих двух типов. В [112] эти области названы корреляционными.

Из рис. 6.3, а видно, что корреляционные области имеют анизотропный характер: сильно вытянуты вдоль оси z . Границы их сильно изрезаны. С понижением температуры размеры корреляционных областей увеличиваются.

Расчеты, проведенные при $K \geq 0,42$ (низкотемпературная область), обнаружили существование двух ветвей энергии и других величин. Ветвь с более низкой энергией возникает при генерации цепей из основного состояния, вторая (верхняя) — из случайных и высокотемпературных ($K < 0,40$) начальных конфигураций. Хотя различие энергии в двух ветвях невелико (5—7%), оно выходит за рамки статистической погрешности. Гораздо сильнее отличаются корреляционные функции (особенно S_n^{\perp}) и флуктуации дипольного момента \bar{M}^2 .

Рассмотрение конфигураций в [112] позволило установить, в чем заключается отличие этих двух ветвей. Конфигурации нижней ветви представляют собой основное состояние с малыми локальными нарушениями флуктуационного характера (рис. 6.3, б). По сравнению с высокотемпературной областью, здесь происходит выравнивание (по абсолютной величине) поперечных и продольных коэффициентов корреляции. Корреляцион-

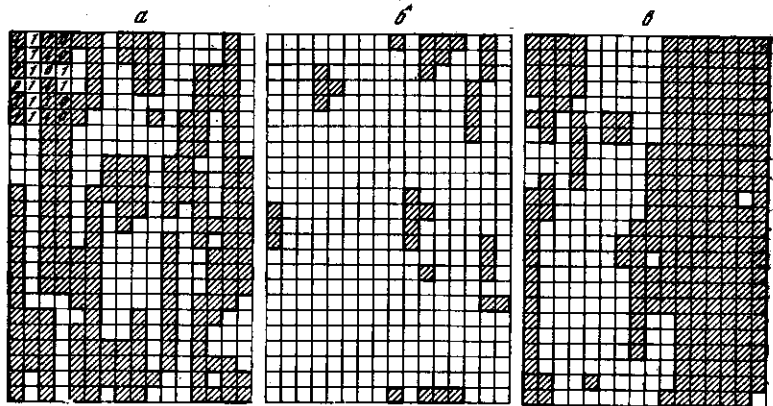


Рис. 6.3. Характерные конфигурации диполей (продольные сечения ячейки Монте-Карло для $N = 16 \times 16 \times 24$) [111, 112]

а — $K = 0,37$ (высокотемпературная область); б — $K = 0,42$ (нижняя ветвь); в — $K = 0,42$ (верхняя ветвь). Цифры 1 и 0 соответствуют положениям диполей «вверх» и «вниз» и показывают способ штриховки продольных сечений (заштрихованы области, соответствующие одному из двух типов основного состояния)

ные функции слабо затухают, что указывает на существование дальнего порядка.

Для верхней ветви корреляционные области имеют вид доменов — столбов, «проросших» через всю ячейку Монте-Карло (рис. 6.3, в). Такие антисегнетоэлектрические домены оказываются весьма устойчивыми и не разрушаются даже при генерации сотен тысяч шагов в траектории цепи Маркова. Правильность и компактность доменов растут с понижением температуры; наибольшие флуктуационные изменения происходят на границах доменов.

В [112] проведены расчеты для различных N . Выяснено, что для верхней ветви увеличение размеров ячейки приводит к увеличению размеров доменов, при этом верхняя ветвь приближается к нижней. Поэтому в [112] высказано предположение, что в макроскопическом пределе обе ветви совпадут. В этом случае домены будут иметь макроскопический характер и вклад неравновесных доменных вертикальных стенок будет пренебрежимо мал. Для периодической системы с малой ячейкой верхнюю ветвь можно считать метастабильной.

Зависимость энергии от K^{-1} имеет перегиб в интервале $0,385 < K < 0,43$ [112]. Соответственно теплоемкость имеет максимум. В нижней ветви этот максимум имеет четкий характер, а в верхней — сильно размыт вследствие поверхностных эффектов на границах доменов. В соответствии с изложенным выше для оценки K_c в [112] использовались данные для нижней ветви. Для более точной локализации критической точки проводился анализ ха-

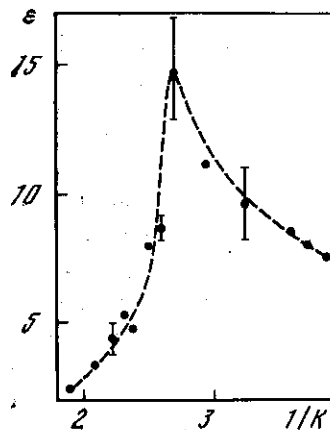
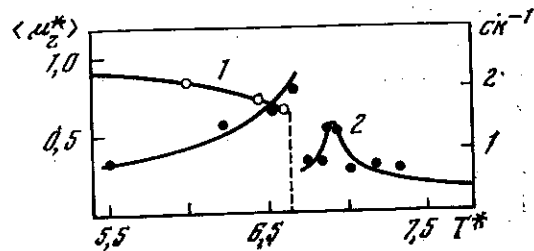


Рис. 6.4. Зависимость диэлектрической проницаемости от приведенной температуры [112]

Рис. 6.5. Зависимости среднего дипольного момента на одну частицу в единицах μ_0 (1) и теплоемкости (2) от приведенной температуры [172]



рактерных конфигураций и был сделан вывод, что $0,40 < K_c < 0,42$.

Максимум теплоемкости в точке K_c был истолкован в [112] как фазовый переход второго рода. При $K \geq K_c$ горизонтальные стенки корреляционных областей, даже будучи искусственно созданными, оказываются неустойчивыми и корреляционные области, как правило, прорастают через ячейку Монте-Карло, т. е. возникает дальний порядок вдоль оси z . Критическая точка является точкой Нееля; $T_N = K_c^{-1} = 2,4$. Метод молекулярного поля дает завышенную оценку $T_N = 5,35$ [112], т. е. этот метод непригоден для расчета рассмотренной модели.

Данные для флуктуаций дипольного момента, полученные для нижней ветви, использованы в [112] для вычисления диэлектрической проницаемости (рис. 6.4). Отчетливый максимум этой величины приходится на значение $K = 0,37$, т. е. положения максимумов теплоемкости и диэлектрической проницаемости не совпадают.

В [172] проведен расчет модели Изинга с дипольным и короткодействующим потенциалами на объемно-центрированной ромбической решетке. Ячейка Монте-Карло содержала 1024 и 8192 частицы. Дипольное взаимодействие задавалось параметром $K_1 = \beta \mu_0^2 (abc)^{-1}$, где a, b, c — параметры решетки; непосредственным суммированием подсчитывалось взаимодействие каждого диполя с 558 соседями, взаимодействия с остальной частью макроскопического образца учитывались по упрощенному варианту метода Эвальда. Короткодействие ферромагнитного типа задавалось параметром $K_2 = \beta I$, где I — энергия двух частиц, отстоящих на $\pm 0,5a \pm 0,5b \pm 0,5c$. Основная часть расчетов проведена при $\gamma = K_2/K_1 = 0,35$.

На рис. 6.5 приведена зависимость среднего дипольного момента и теплоемкости от приведенной температуры $T^* = K_1^{-1}$.

В системе происходят два фазовых перехода: первого ($T_c^* = 6,6$) и второго ($T_N^* = 6,9$) рода. О том, что фазовый переход при $T_c^* = 6,6$ первого рода, говорят обратимые скачки дипольного момента между двумя средними значениями (0 и 0,6) вдоль траектории цепи Маркова (ср. раздел 4.1), наблюдавшиеся в [172] при $T_c^* < T^* < T_N^*$.

Анализ характерных конфигураций диполей [172] показывает, что при высоких температурах $T^* > T_N^*$, система находится в параэлектрическом состоянии, при $T^* = T_N^*$ происходит переход в антисегнетоэлектрическое, а при $T^* = T_c^*$ — в сегнетоэлектрическое состояние с скачком поляризации. Расчеты [172] показали, что интервал $T_N^* - T_c^*$ существования антисегнетоэлектрической фазы расширяется с уменьшением γ .

Результаты [172] позволили качественно воспроизвести свойства и фазовые переходы, экспериментально наблюдавшиеся для кристалла нитрата натрия NaNO_2 [173, 174]. Для получения количественного согласия следует варьировать параметры потенциала взаимодействия частиц и уточнить вклад далеких взаимодействий.

Метод Монте-Карло является перспективным для построения статистической термодинамики сегнетоэлектриков и магнетиков, в которых существенную роль играет диполь-дипольное взаимодействие: нитрата натрия, диспрозио-алюминиевого граната [175], DyVO_4 [176], триглицинсульфата [177] и др.

Другая решеточная модель исследовалась методом Монте-Карло в [115, 116]. Молекулы типа N_2 фиксировались в узлах решетки, однако их ориентация могла быть произвольной. Взаимодействие между молекулами выбиралось в квадрупольном виде. Исследовался вопрос о том, при каких плотностях молекулы ориентированы хаотически и при каких появляется упорядочение в положениях молекул. Рассчитывались энергия системы и теплоемкость. Последняя в области перехода из хаотически ориентированной в упорядоченную структуру имеет максимум.

В [116] расчеты проведены для двух решеток: гранецентрированной кубической и гексагональной плотно упакованной. Для первой из них максимум теплоемкости выражен значительно более четко. Однако из-за резкого изменения энергии, энергетически более выгодной в точке перехода становится гексагональная решетка и фазовый переход второго рода превращается в фазовый переход первого рода. Полученное значение для точки перехода и его скрытой теплоты хорошо согласуется с экспериментальными данными для твердого азота.

В [178] рассмотрена антиферромагнитная треугольная решетка с взаимодействием только ближайших соседей. Методом Монте-Карло исследовался переход порядок — беспорядок в магнитном поле и была рассчитана фазовая диаграмма.

Модели магнетиков исследовались методом Монте-Карло в [113, 179—182]. Значительное внимание уделялось зависимости результатов в области фазового перехода от числа частиц в образце.

6.2. Переходы во внешнем поле

В [183] методом Монте-Карло рассчитана модель Изинга с дипольным взаимодействием на простой кубической решетке во внешнем поле. Гамильтониан системы имеет вид (3.14). Взаимодействие каждого диполя с $n_0 = 343$ соседями вычислялось непосредственным суммированием, взаимодействие с остальной частью образца учитывалось локальным полем. В ячейку Монте-Карло помещалось 6144 диполя. Было проверено, что дальнейшее увеличение n_0 не сказывается на результатах расчета. Расчеты проводились для образца сферической формы.

Расчеты для $H = 0$ в рамках этой модели проведены в [112] и обсуждаются в предыдущем разделе 6.1. В [183] получены результаты в диапазоне $0 < H^* = Ha^3\mu_0^{-1} < 7$ для $T^* = 0,67; 1,11; 1,25; 1,67; 2,0; 2,7$ и 10 . Зависимости намагниченности $M^* = Ma^3\mu_0^{-1}$ от приложенного поля приведены на рис. 6.6. Для $T^* = 10$ зависимость $M^*(H^*)$ имеет парамагнитный характер. С понижением температуры и переходом за точку Нееля $T_N^* = 2,4$ [112] кривые намагниченности становятся S-образными (кривая 2). С дальнейшим понижением температуры, начиная с $T_i^* \cong 1,8$, на кривой намагниченности возникает прямолинейный участок (кривая 3), протяженность которого $H_{кр2}^* - H_{кр1}^*$ быстро возрастает с понижением температуры до значений, близких к указанным на рис. 6.6. Дифференциальная восприимчивость на этом участке оказалась равной $0,24 \pm 0,01$ в согласии с теоретическим значением $0,2385$.

В области $H_{кр1}^* < H^* < H_{кр2}^*$ наблюдается устойчивое сосуществование антиферромагнитной и парамагнитной фаз, так называемая метафаза. Таким образом, для $T^* < T_i^*$ в системе происходит

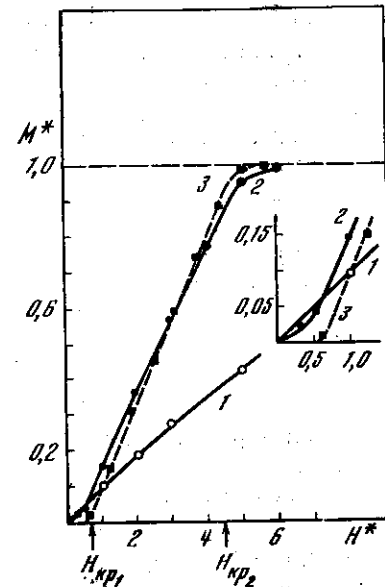


Рис 6.6. Зависимость намагниченности от внешнего поля для трех значений T^* [183]
1 — 10; 2 — 2; 3 — 1,25. Значения $H_{кр}$ указаны для $T^* = 1,25$

фазовый переход первого рода при изменении внешнего поля. В [183] проанализированы конфигурации диполей, характерные для однофазных состояний и в области метафазы.

В координатах $T^* - H^*$ фазовую диаграмму можно представить следующим образом. При $H^* = 0$ в точке Нееля $T_N^* = 2,4$ происходит фазовый переход второго рода. С появлением поля H и его увеличением точка фазового перехода смещается в сторону меньших T^* , а переход, как полагают авторы [183], по-видимому, остается второго рода во всем интервале $T_i^* < T^* < T_N^*$. В точке T_i^* при некотором $H_{кр}^*$ переход превращается в фазовый переход первого рода и при $T^* < T_i^*$ параметры сосуществующих фаз отвечают критическим полям $H_{кр1}^*$ и $H_{кр2}^*$. Расчеты [183] показали, что значение $H_{кр1}^*$ слабо зависит от T^* . Точка $(T_i^*, H_{кр}^*)$ является трехкритической [184, 175].

В зависимости от выбора начальной конфигурации в [183] были получены как основное, так и метастабильное состояния в метафазе и гистерезисные явления, что согласуется с экспериментальными данными для диспрозио-алюминиевого граната [185]. Результаты [183] качественно согласуются с экспериментами [175], описывая характер фазового перехода и свойства метафазы, несмотря на приближенный характер гамильтониана (3.14).

§6.3. Неупорядоченные системы

Интересные результаты получены методом Монте-Карло в [86—88] для системы заряженных твердых шаров, уже обсуждавшейся в разделах 3.5 и 5.3. В области параметров, далекой от фазового перехода первого рода, обнаружены конечные скачки теплоемкости C_p , изотермической сжимаемости и коэффициента объемного расширения $\alpha_p T^* = (\partial \ln v^* / \partial \ln T^*)_p$. В поведении уравнения состояния и энергии при этом не было обнаружено каких-либо особенностей. Это позволяет говорить о фазовых переходах непрерывного типа [186].

В [86—88] проводился анализ структуры системы заряженных шаров и было выяснено, что в зависимости от плотности и температуры можно говорить о различных структурах: а) структура, при которой экранировка зарядов имеет дебай-хюккелевский характер; б) область ионных пар, когда экранирование каждого иона в основном осуществляется одним противоположноим; в) область, в которой корреляционные функции g_+ и g_- имеют противофазные осцилляции, т. е. можно говорить о ближнем порядке ионов; г) область, в которой плотности уже настолько высоки, что в g_+ и g_- появляются синфазные осцилляции. В [86—88] установлено, что переходы из одной области в другую в некоторых случаях проявляются как фазовые переходы.

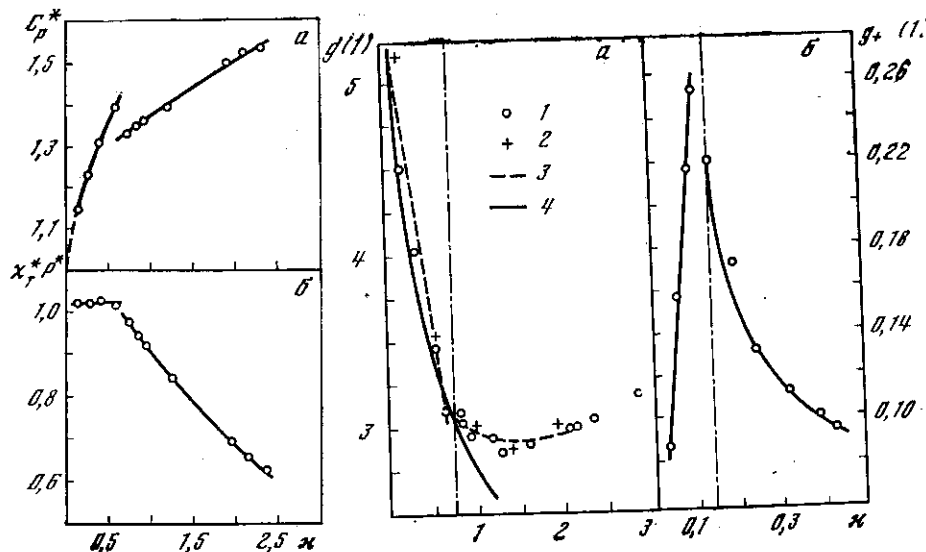


Рис. 6.7. Термические коэффициенты для изотермы $\chi = 1,74$ [87]

а — теплоемкость; б — изотермическая сжимаемость

Рис. 6.8. Величина g_+ (1) в функции χ для изотермы $\chi = 1,74$ [87] (а) и величина g_+ (1) в функции χ для изотермы $\chi = 6,8$, построенная в [87] по данным [92] (б)

Расчет методом Монте-Карло: 1 — [87]; 2 — [79]; 3 — гиперцепное приближение [92]; 4 — нелинейная дебаевская зависимость

Вертикальный штрих-пунктир на обоих графиках отвечает значению $\delta = 1$

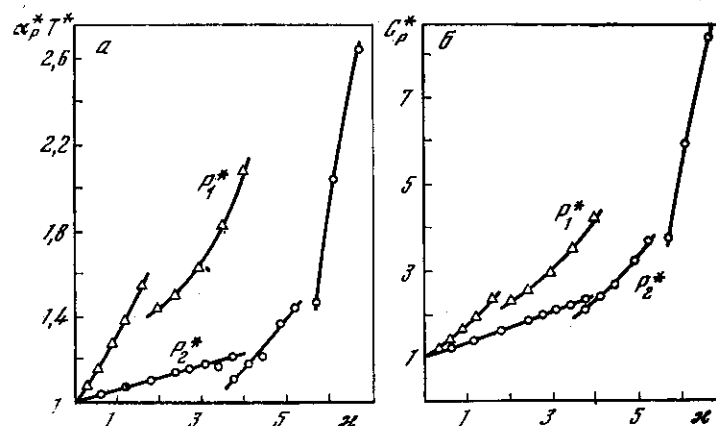


Рис. 6.9. Зависимость термических коэффициентов от параметра Дебая χ для изобар $P_1^* = 4,1 \cdot 10^{-3}$ ($N = 64$) и $P_2^* = 19,1 \cdot 10^{-3}$ ($N = 32$) [86, 88]

а — приведенный коэффициент объемного расширения; б — приведенная теплоемкость

Переход от дебаевской области к области ионных пар исследовался в [87]. На рис. 6.7 представлены результаты для теплоемкости C_p и изотермической сжимаемости κ_T , полученные для изотермы $\chi = 1,74$. На обоих графиках при $\kappa = 0,6$ ($v^* \cong 85$) наблюдается особенность. На рис. 6,8, а приводится зависимость от κ суммарного значения радиальных функций распределения $g(r^*) = g_+(r^*) + g_-(r^*)$ при $r^* = 1$, т. е. на контакте ионов. При $\kappa < 0,6$ результаты, полученные методом Монте-Карло [87, 79] и в гиперцепном приближении [92], хорошо согласуются с зависимостью $g(1) = 2\text{ch}[\chi/(1 + \kappa)]$, следующей из (3.11). Начиная с $\kappa = 0,6$ данные [79, 87, 92], согласуясь между собой, резко отходят от этой зависимости. Можно даже говорить об изломе $g(1)$ при $\kappa = 0,6$. Таким образом, рис. 6.8, а подтверждает результаты рис. 6.7 и говорит о том, что этот фазовый переход связан с изменением структуры на малых расстояниях между ионами.

Чтобы выяснит положение точки перехода на границе дебаевской области с областью ионных пар при других χ , авторы [87] привлекли данные [92]. На рис. 6, 8, б приведена построенная ими зависимость значения $g_+(1)$ от κ при $\chi = 6,8$ *: возрастание на начальном участке можно связать с ростом плотности в дебаевской области, а последующее падение — с образованием ионных пар, когда вероятность встречи частиц одного знака с ростом плотности уменьшается. Особенности на рис. 6.8, а и б имеют место при разных значениях κ , но при близких значениях плазменного параметра $\delta = \kappa\chi \cong 1$. Физически это означает, что область ионных пар начинается там, где радиус Дебая становится равным радиусу Бьерумма, т. е. расстоянию, на котором взаимодействие пары ионов по модулю равно kT . Авторы [87] отмечают, что окончательный вывод об универсальности критерия $\delta = 1$ требует расчетов при различных значениях χ . В области ионных пар энергия может превышать по модулю дебай-хюккелевское значение [95]. При $\delta = 1$ число частиц в дебаевской сфере составляет $\zeta = \frac{1}{3}\delta = \frac{1}{3}$.

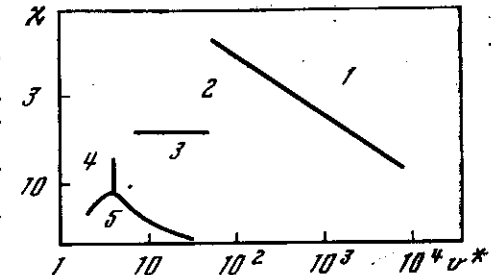
Со стороны больших плотностей область ионных пар для $\chi = 1,74$ ограничена значениями $\kappa = 1,6 \div 2$, когда в корреляционных функциях появляются синфазные осцилляции [87], однако никаких аномалий в термодинамических свойствах обнаружено не было. Разрывы в поведении теплоемкости при переходе из области ионных пар в область с ближним порядком исследовались в [86, 88] для больших значений χ . На рис. 6.9 представлены результаты для двух изобар: давление $P_1^* = 0,0041$ в 2 раза меньше, а давление $P_2^* = 0,0191$ в 2 раза больше критического (см. раздел 5.3). Разрыв на изобаре P_1^* и первый разрыв на изобаре P_2^* , как показано в [86], соответствуют переходу че-

рез точку минимальных корреляций, обсуждавшихся выше, при рассмотрении рис. 3.16. Переход из области ионных пар в область с ближним порядком для разных P^* происходит при разных κ , но при близких значениях $\chi = 5$ для P_1^* и $\chi = 4,5$ для P_2^* [86, 88].

Второй скачок на изобаре P_2^* на рис. 6.9 можно связать с переходом в область, где наряду с противофазными появляются

Рис. 6.10. Фазовая диаграмма системы заряженных шаров

- 1 — область дебаевской поляризации;
- 2 — область ионных пар;
- 3 — область ближнего порядка с противофазными осцилляциями корреляционных функций;
- 4 — область ближнего порядка с синфазными осцилляциями;
- 5 — двухфазная область жидкость — пар;



синфазные осцилляции корреляционных функций, отмеченные при обсуждении рис. 3.17. Точке перехода отвечает значение v^* , близкое $v_{кр}^*$. Можно предположить, что этот переход происходит на линии, выходящей из критической точки и соответствующей проявлению аномалии Майера (см. обсуждение этого вопроса в разделе 5.3).

Таким образом, результаты [86, 88] показывают, что четыре области с различным характером корреляций заряженных шаров можно, по-видимому, в некотором интервале параметров разграничить линиями $\delta = 1$, $\chi = 5$, $v^* = 4,2$. Предполагаемая фазовая диаграмма изображена на рис. 6.10; дальнейшие расчеты позволят уточнить эту диаграмму.

* Функция $g_-(1)$ в этой области превышает $g_+(1)$ на три-четыре порядка и монотонно убывает с ростом плотности.

МАЛЫЕ СИСТЕМЫ

Метод Монте-Карло в основном применяется для моделирования бесконечных систем. В ряде физических задач требуются сведения о микросистемах конечного размера. Метод Монте-Карло позволяет исследовать такие системы. При этом единственной погрешностью остается статистическая погрешность, обусловленная ограниченностью генерированной траектории марковской цепи. Периодические граничные условия не вводятся. Неточность результатов может быть связана только с неточностью использованных потенциалов межмолекулярного взаимодействия. Метод Монте-Карло позволяет исследовать системы размером от нескольких частиц до нескольких сотен.

Малые системы, изучавшиеся методом Монте-Карло, можно разделить на два типа — кластеры и макромолекулы. Кластер состоит из одинаковых атомов (молекул), взаимодействия между которыми равноправны. В макромолекулах связи в главной цепи отличны от связей в разветвлениях; взаимодействия между атомами соседних и удаленных звеньев цепи макромолекулы также описываются по-разному. Понятие кластера подробно обсуждается в [187].

7.1. Кластеры

При исследовании кластеров система из N атомов (молекул) с известным потенциалом межчастичного взаимодействия заключена в замкнутый ограничивающий объем с непроницаемыми стенками [188—190]. Форму этого ограничивающего объема удобно взять сферической или кубической, а величина его V выбирается в несколько раз большей объема, требуемого для плотной упаковки N атомов. Цепь Маркова строится в каноническом ансамбле (раздел 2.1). При этом шаги, приводящие к выходу частицы за пределы ограничивающего объема, отвергаются, а центр масс системы атомов в течение всего расчета фиксируется в центре ограничивающего объема. Наличие кластера проявляется в существовании устойчивого сгустка атомов, окруженного пустым пространством или одиночными атомами. В [188, 189, 191] рассматривались кластеры, состоящие из атомов, взаимодействующих по Леннард-Джонсу, а в [190] — кластеры из молекул воды. В [191] кластер рассматривался в свободном пространстве без ограничивающего объема.

Метод Монте-Карло позволяет получить информацию о термодинамических свойствах кластеров [188—191]. Более широкие возможности в исследовании кластеров в рамках классической статистики дает метод молекулярной динамики [192—198].

Фазовые переходы, структура и свойства. В [187] кластеры разделены на химические и физические в зависимости от характера их устойчивости. Химический кластер имеет определенную *внутреннюю* структуру, которая обеспечивает его устойчивость. Химический кластер остается устойчивым и при устремлении ограничивающего объема $V \rightarrow \infty$. Устойчивость физического кластера обеспечивается как внутренними, так и *внешними* факторами. Физические кластеры могут существовать только в среде, в которой они образовались. Исчезновение среды ($V \rightarrow \infty$) приводит к спонтанному распаду физического кластера.

Одно и то же количество частиц может образовать физический или химический кластер, в зависимости от того, в каких условиях атомы находятся. Положение границы между областями существования химических и физических кластеров зависит от N , T и от природы сил, связывающих кластеры. Существование физических кластеров определяется плотностью и температурой среды.

Расчеты с граничными условиями [191], когда атомы удерживаются в кластере только силами взаимного притяжения и нет внешних стенок, которые препятствовали бы распространению атомов по всему объему, позволяют исследовать химические кластеры и определить область их существования. При граничных условиях [188—190] наличие стенок приводит к тому, что атомы, покинувшие кластер, отражаются от стенок и могут снова вернуться в кластер (столкновения атомов в газовой оболочке также происходят). Такая постановка позволяет моделировать взаимодействие кластера со средой и исследовать физические кластеры. В условиях, когда атомы не испаряются из кластера, а размер объема велик, стенки никак не проявляют себя [188—190], при этом, как и в [191], исследуются химические кластеры.

На рис. 7.1. показаны результаты [191] для зависимости энергии связи ϵ_0 от температуры при N от 3 до 13. Для $N = 13$ при $kT/\epsilon \cong 0,29$ зависимость испытывает излом. Анализ конфигураций атомов в кластере, проведенный в [191], показал, что здесь происходит плавление кластера, при меньших температурах кластер является кристаллическим, а при больших — жидкостным. Излом, обусловленный плавлением, для $N = 11$ выражен менее четко, чем для $N = 13$. При меньших N плавление происходит в значительном интервале температур и не приводит к изломам на зависимостях рис. 7.1.

При дальнейшем нагревании кластер теряет устойчивость вследствие испарения и зависимости на рис. 7.1. обрываются. Испарение проявляется в том, что энергия связи, вычисляемая по траектории цепи Маркова, монотонно стремится к нулю. Абсолютные значения kT/ϵ , при которых начинается испарение,

определялись в расчетах с точностью, меньшей 0,01, т. е. было выяснено, что при изменении T испарение появляется очень резко.

Машинный эксперимент [191] проводился в условиях, соответствующих нулевому давлению окружающего газа. В таких условиях однородное твердое тело сублимируется в газ, а плавление не происходит. Поэтому в [191] высказано предположение, что температурный интервал, в котором существует жидкостный кластер, стремится к нулю с возрастанием N . Рис. 7.1 подтверждает такое предположение.

Выражение (1.2) при $V \rightarrow \infty$ должно дать нулевую энергию связи для фиксированного N при любой конечной температуре.

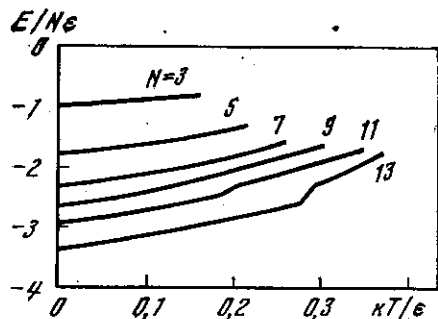


Рис. 7.1. Энергия связи ϵ_0 , рассчитанная на одну частицу в кластере из N атомов, как функция температуры [191]

На этом основании авторы [191] говорят о всех полученных ими связанных состояниях как о метастабильных состояниях, но живущих достаточно долго, чтобы считаться устойчивыми (в расчетах [191] генерировались траектории длиной $2 \cdot 10^5$ шагов). Однако для выяснения времен жизни следует провести молекулярно-динамические расчеты кластеров при аналогичных граничных условиях. Кроме того, среди возбужденных состояний существуют устойчивые, в которых даже суммарной кинетической энергии частиц оказывается недостаточно, чтобы оторвать хотя бы один атом от кластера (см. обсуждение устойчивых и резонансных состояний кластеров в [187]). Однако относительный вклад таких состояний в (1.2) при $V \rightarrow \infty$ стремится к нулю, но это не означает, что этих устойчивых состояний нет.

Метод Монте-Карло не дает информации о временах жизни неустойчивых состояний. Варьируя параметры шагов и выбирая специальные начальные конфигурации, можно добиться фактического нарушения эргодичности для доступных длин траекторий и сделать метастабильные состояния достаточно устойчивыми (ср. раздел 4.4). Поэтому часть температурного интервала зависимостей, изображенных на рис. 7.1, может действительно соответствовать метастабильным состояниям. Область существования устойчивых кластеров нельзя считать окончательно выясненной без проведения расчетов методом молекулярной динамики.

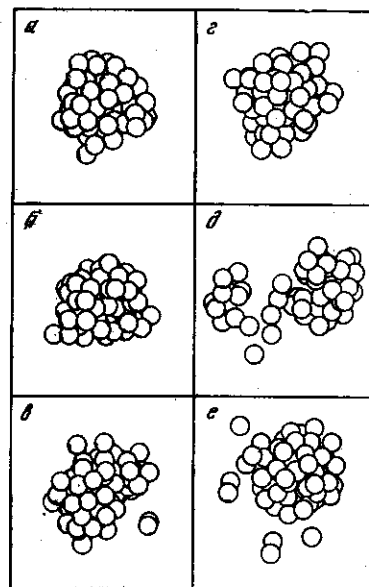
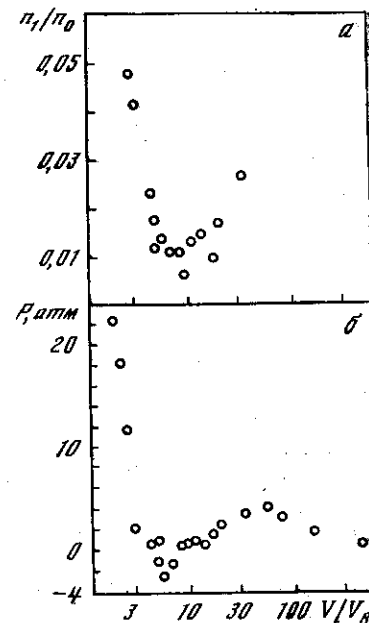


Рис. 7.2. Фотографии кластера из 87 атомов аргона для различных значений замкнутого объема V при $T = 80^\circ \text{K}$ [188]

$a - V/V_0 = 2,4$; $b - 4,15$; $c - 5$; $d - 8,1$; $e - 11,1$; $f - 16,6$ (V_0 — объем, занимаемый 87 атомами в твердом аргене при 80°K)

Рис. 7.3. Зависимость n_1/n_0 (а) и давления P (б) от ограничивающего объема V для $N = 87$ и $T = 80^\circ \text{K}$ [188]



При температурах, больших температуры испарения, найденной в [191], могут существовать физические кластеры. В [188] равновесие кластер — газ изучалось с помощью фотографий, на которых изображались отдельные конфигурации траектории цепи Маркова. Примеры таких фотографий представлены на рис. 7.2 для различных величин замкнутого объема V , в который помещен кластер, при одной и той же температуре. Видно, как с увеличением объема происходит развал кластера, т. е. при граничных условиях [191] кластеры не наблюдались бы. Аналогичные фотографии развала кластера получены с ростом температуры при фиксированном объеме.

На диаграмме плотностей — температура область существования химических кластеров с данным N ограничена некоторой линией $T = \text{const}$. За эту линию в сторону высоких температур распространяется область существования физических кластеров с тем же N . Эта область сужается при уменьшении плотности.

В [188] исследовалось уравнение состояния кластеров с $N = 13, 43, 60, 70, 80, 87$ и 100. Рассматривались как низкие

температуры, когда кластеры являются кристаллическими, так и более высокие, когда кластеры расплавляются и превращаются в жидкостные. Участок плавления, однако, в этих расчетах тщательно не исследовался.

Зависимость $P(V)$, рассчитанная в [188] для области жидкость — газ, имеет характерный вид петли Ван дер Ваальса (рис. 7.3, б). Подчеркнем, что петля Ван дер Ваальса получена в случае, когда, как видно из рис. 7.3, а, распределение частиц по объему резко неоднородно и имеет место расслоение на две фазы. Ситуация принципиально отлична от обсуждавшихся в разделах 4.1 и 4.2 и относящихся к случаям, когда лабильный участок петли Ван дер Ваальса, получался для нефизических однородных систем. Уравнение состояния, изображенное на рис. 7.3, б, и его интерпретация требуют дополнительных исследований.

В [188] вычислялось также отношение средней концентрации атомов n_1 в области, примыкающей к границе ограничивающего объема, к концентрации атомов n_0 в ядре кластера (рис. 7.3, а). Увеличение n_1/n_0 с ростом V при больших V говорит об испарении кластера; увеличение n_1/n_0 с уменьшением V при малых V может объясняться тем, что ограничивающий объем начинает деформировать периферические области кластера. Минимум зависимости n_1/n_0 от V находится в области минимума давления P . В [191] также были проведены некоторые расчеты при переменном значении V . Используя их, можно сказать, что зависимость рис. 7.3, а соответствует температуре, большей температуры испарения. При меньших T $n_1 = 0$ для больших V и влияние стенок проявляется лишь для малых V , когда стенки деформируют кластер. По данным [191], предельный объем, еще сказывающийся на кластере, с уменьшением температуры убывает в несколько раз.

В [188—191] исследовались расположения атомов в кластере для $N = 3 \div 13$. На рис. 7.4, а представлена функция распределения расстояний между атомами в кластере для $N = 11$ [191]. Эта величина пропорциональна радиальной функции распределения. Представлены две зависимости для кристаллического кластера: одна — для жидкостного и одна — в области плавления. При низких температурах функции распределения состоят из набора пиков, которые начинают перекрываться в области плавления. Положение первого пика не смещается при возрастании T , два других смежаются, третий пик при плавлении исчезает. Полуширина пиков растет с температурой, а при плавлении изменяется скачком (рис. 7.4, б). Авторы [191] отмечают согласие своих результатов с [16].

Радиальные функции распределения атомов в кластерах рассчитывались для различных значений T , N и V также в [188]. В области ядра кластера радиальная функция имеет осцилляции, напоминающие о жидкости или твердом теле и указывающие на ближний порядок. Результаты, полученные для плотности в ядре кластера, сопоставляются в [188] с плотностями жидкого и твер-

дого аргона. Для больших расстояний от центра имеет место естественный спад плотности к периферии кластера. Этот спад объясняется, в частности, и отклонениями от сферической симметрии распределения периферийных атомов (ср. рис. 7.2).

Расчеты [188] проводились для сферически симметричного потенциала взаимодействия атомов. В [190] при изучении кластеров воды использовался потенциал, зависящий от всех расстояний между атомами двух молекул, полученный в [105] методом Хартри — Фока и дополненный дальнедействующим корреляционным взаимодействием. Построение цепи Маркова бралось из работы [101], обсуждавшейся в разделе 3.6. Длина равновесного участка траектории цепи Маркова составляла 500 000 конфигураций. Расчеты проводились для $N = 8, 27$ и 64 молекулы, $T = 263,2$ и 298°K , $V/V_0 = 5$. Результаты для внутренней энергии E и теплоемкости C_V представлены в табл. 7.1, примеры радиальных функций распределения атомов кислорода и водорода — на рис. 7.5, фотографии кластеров из 64 молекул — на рис. 7.6. Рис. 7.5, а показывает, что имеют место зоны преимущественного нахождения атомов Н и О в кластере, пропадающие с ростом температуры (рис. 7, 5, б).

Таблица 7.1 [190]

N	8	27	64	8	27	64
$T, ^\circ\text{K}$	263,2			298,0		
$-E/N, \text{ ккал/моль}$	2,87	3,90	4,45	2,23	3,15	3,62
$C_V/N, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$	20	22	18	19	20	19

В работе [103] исследовалось поведение малой системы: 63 молекул H_2O и одной молекулы примеси, помещенных в куб с отражающими стенками. Объем куба выбирался таким, чтобы средняя плотность равнялась плотности жидкости, поэтому газовая оболочка вокруг кластера образовываться не могла. В качестве примеси брался метан или твердая сфера.

N -зависимость. Данные, полученные для различных N , позволяют обсудить зависимость свойств кластеров от N . При $N \rightarrow \infty$ эти свойства должны стремиться к свойствам сплошной среды. Можно ожидать, что отличия окажутся порядка отношения поверхностной энергии к объемной, т. е. порядка $N^{-1/2}$. Поэтому нам кажется целесообразным представлять N -зависимости для кластеров в виде функций от $N^{-1/2}$. Пример приводится на рис. 7.7, где сведены данные для энергии связи. Зависимость $\epsilon_0(N^{-1/2})$ оказалась достаточно плавной во всем интервале от $N = \infty$ до $N = 3$. Небольшие отклонения могут быть связаны с тем, что для различных $N \lesssim 10^2$ кластер имеет различную кристаллическую

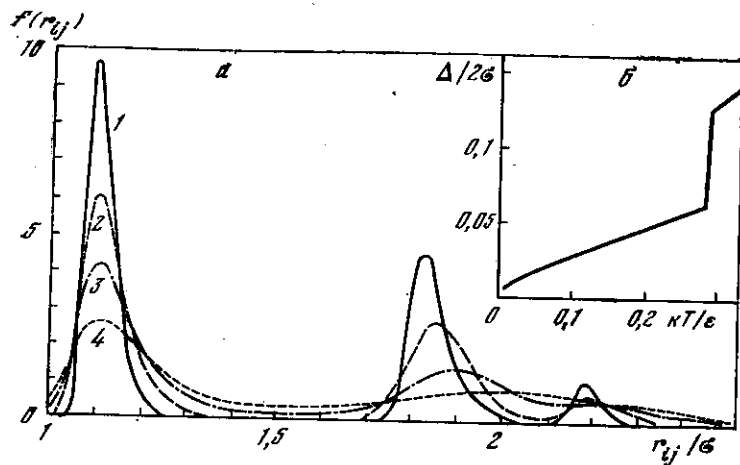


Рис. 7.4. Функция распределения $f(r_{ij})$ (в произвольных ед.) межатомных расстояний в кластере из $N = 11$ атомов при различных температурах [191] (а) и полуширина Δ второго пика функции $f(r_{ij})$ для $N = 13$ как функция температуры [191] (б)

1 — $\kappa T/\epsilon = 0,0417$; 2 — 0,125; 3 — 0,2083; 4 — 0,3333

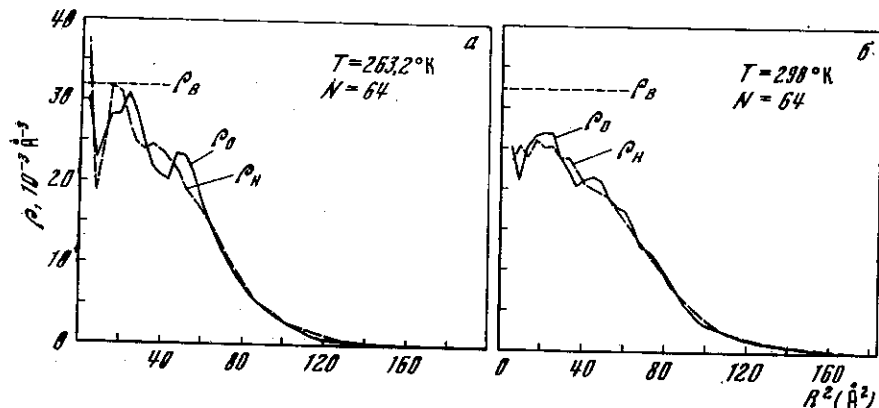


Рис. 7.5. Радиальные функции распределения [190] атомов кислорода ρ_o и водорода ρ_H в функции квадрата расстояния R от центра масс кластера из 64 молекул H_2O для двух значений температуры 263,2° К (а) и 298,0° К (б) Нормировка ρ_H взята такой же, как для $\rho_o \cdot \rho_B$ — экспериментальная плотность при $N = \infty$ и той же температуре

структуру. Другой пример зависимости величин, полученных методом Монте-Карло, от $N^{-1/3}$ представлен на рис. 7.8, а. Из рис. 7.7 и 7.8, а следует, что величины, рассчитанные для кластеров, при больших N линейно зависят от $N^{-1/3}$. Теоретические исследования зависимостей свойств малых систем от N проводились в ряде работ (см., например, [199, 200] и содержащиеся там ссылки).

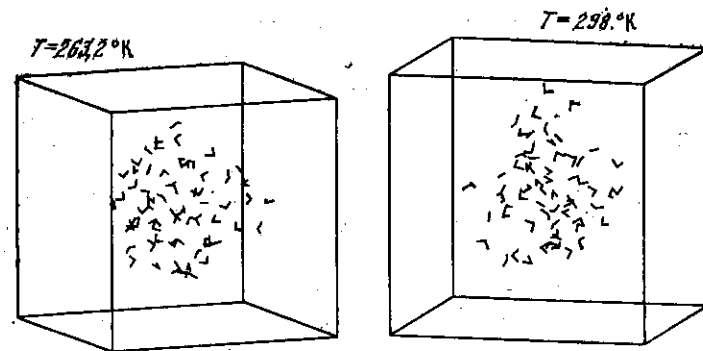


Рис. 7.6. Фотографии кластера из 64 молекул H_2O при двух значениях T [190]

Длина стороны куба равна радиусу ограничивающего объема

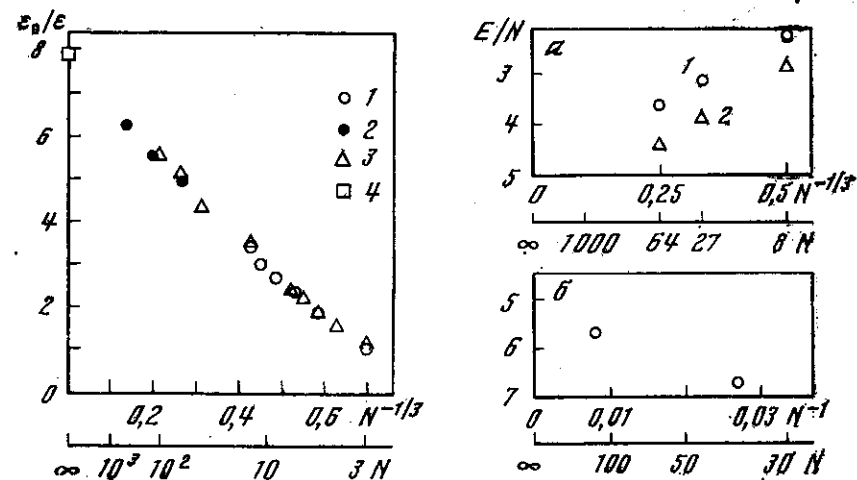


Рис. 7.7. Зависимость энергии связи ϵ_0 от числа частиц в кристаллическом кластере при $T = 0^\circ \text{K}$

1 — результаты, полученные методом Монте-Карло [191]; 2 — результаты, полученные методом молекулярной динамики — [198]; 3 — [197]; 4 — экспериментальное значение для твердого аргона (криптона и ксенона) [188]

Рис. 7.8. Зависимость удельной внутренней энергии от числа частиц в кластере (а) при $T = 298$ (1) и 263,2° К (2) [190] и в ячейке Монте-Карло (б) для системы с периодическими граничными условиями при 298° К [104]

Данные [190] для E имеют точность $\pm 1\%$, данные для C_V (см. табл. 7.1) — точность $\pm 10\%$, поэтому эти результаты не позволяют еще обсуждать N -зависимость теплоемкости.

В предыдущих главах обсуждалась N -зависимость для систем с периодическими граничными условиями (см., в частности, рис. 3.1., 3.6, 3.13, 3.14). Для таких систем оказалось удобным

представлять результаты в виде функции от N^{-1} . Предельные значения при $N \rightarrow \infty$ должны быть одинаковыми, если одна и та же бесконечная система моделируется кластером или с помощью периодических граничных условий, однако близость к этому предельному значению достигается при различных N . Энергия атомов в твердом аргоне достаточно хорошо рассчитывается с помощью периодических граничных условий уже при $N \lesssim 10^2$ (см. табл. 3.3), а для кластера отличие остается заметным и при $N = 10^3$ (рис. 7.7). Результаты [104] и [190] для воды (рис. 7.8) подтверждают сделанные выше выводы.

Заряженные кластеры. Исследования кластеров методом Монте-Карло проведены только для нейтральных классических кластеров. Заряды притягивают нейтральные частицы и могут образовывать заряженные кластеры. Эти кластеры являются более устойчивыми, чем нейтральные кластеры, состоящие из того же числа атомов и молекул. Разница в устойчивости при этом уменьшается с ростом N .

Электроны образуют отрицательные кластеры. Ионные кластеры могут быть обоих знаков, в зависимости от того, положительный или отрицательный ион их образовал. Взаимодействие частиц в ионном кластере можно рассматривать классически. Исследование таких кластеров можно провести тем же методом, что и для нейтральных кластеров. Классическое рассмотрение электронных кластеров может оказаться неприемлемым, и для их исследования целесообразно, в частности, применить метод Монте Карло для квантовых систем, обсуждаемый ниже, в главах 9—11.

Заряженные кластеры играют важную роль в различных областях физики, химии и их приложений [187].

7.2. Макромолекулы

Обзор работ по этому вопросу приведен в [17, 201], поэтому мы ограничимся кратким рассмотрением. Применение метода Монте-Карло к расчету свойств макромолекул наталкивается на две основные трудности. Первая связана с недостаточной изученностью и сложным видом потенциалов взаимодействия (см., например, [201—203]). Вокруг химических связей, соединяющих атомы основной цепи макромолекулы, возможны внутренние вращения, причем энергия макромолекулы зависит от углов поворота. Энергия зависит также от степени деформации валентных углов и связей. Между атомами действуют дальнедействующие силы притяжения и короткодействующие силы отталкивания. Этими силами характеризуется взаимодействие между удаленными звеньями макромолекулы, они проявляются тогда, когда вследствие изгиба макромолекулы такие звенья оказываются рядом. Имеется также энергия электростатических взаимодействий. В ряде случаев необходимо учитывать взаимодействие со средой. Ввиду сложности вида потенциальной функции расчеты, как правило, проводятся для упрощенных моделей.

Вторая трудность обусловлена наличием жестких связей в структуре макромолекулы. Из-за этого нельзя рассматривать независимые движения отдельных атомов при неподвижных положениях остальных атомов макромолекулы. Таким образом, марковские цепи, рассмотренные в главе 2, оказываются непригодными для исследования макромолекул. Для генерации конформаций (конфигураций) макромолекул разработаны специальные варианты метода Монте-Карло [201].

Методы расчета. В наиболее простой, решеточной модели конформация макромолекулы представляется ломаной на правильной пространственной решетке [204—216]. Звеньям цепочки отвечают узлы решетки, через которые проходит ломаная, химическим связям — отрезки, соединяющие эти узлы. В простейшем варианте метода Монте-Карло [204—207] построение цепи звеньев, моделирующей макромолекулу, производится путем последовательного добавления новых звеньев. При этом направление i -й связи по отношению к направлению $(i-1)$ -й задается генератором случайных чисел. Если новое звено попадает в уже занятый узел, то происходит самопересечение, такие конформации отбрасываются. Цепь без самопересечений достраивается до заданной длины N , затем независимо тем же способом строится новая цепь из N звеньев и т. д. Общее количество конформаций в наборе определяется точностью, с которой требуется произвести статистическое усреднение для определения свойств макромолекул. При таком методе построения конформаций доля конформаций без самопересечений резко падает с ростом длины цепи. Поэтому метод оказывается эффективным лишь для исследования свойств коротких цепей $N \lesssim 20$.

Запрет на самопересечения не исчерпывает особенностей реальной структуры макромолекулы. Поэтому исследовались также цепи с запретом контактов в соседних узлах решетки [205—207], цепи с запретом контактов на расстоянии $b\sqrt{3}$, где b — постоянная решетки, и цепи с некоторыми предпочтительными углами между звеньями [201, 207].

Для построения длинных цепей было предложено несколько алгоритмов в рамках метода Монте-Карло [208—216]. Идея [208] заключается в обходе узлов решетки, уже занятых построенной цепью.

Для обеспечения равного вклада в статистическую сумму всех возможных конформаций конформациям, при построении которых пришлось совершать обходы, приписывались соответствующие весовые множители < 1 . В технике «обогащения» [209, 210] длинная цепь строится из нескольких коротких несамопересекающихся цепей, полученных обычным методом Монте-Карло. Достигнуты цепи длиной до $N = 1700$. Идея метода димеризации [211] заключается в разработке алгоритма, позволяющего последовательно удваивать длину цепи. Этим способом достигнуты $N = 6400$.

В [215—217] проводились расчеты цепей на кубической решетке с учетом сил притяжения между элементами цепи. В [215] при этом предложен способ эффективного отбора энергетически выгодных конформаций. Суть способа заключается в том, что из набора участков цепей, построенных по методу [208], отбираются те, которые имеют большее число контактов, дающих вклад в энергию притяжения. Затем эти участки достраиваются до цепей нужной длины, причем один и тот же энергетически выгодный участок используется несколько раз в качестве начального. Статистическая зависимость таких конформаций учитывается при подсчете средних значений.

В [212, 213] предложен алгоритм, напоминающий рассмотренный в разделе 2.1. Макромолекула сразу берется состоящей из N звеньев, и их число в процессе расчета не меняется. Первоначальная конформация выбирается, например, в виде стержня. Элементарный шаг заключается в отбрасывании звена с одного конца и пристройки этого звена с другого конца в случайном направлении. Если на каком-то шаге возникает самопересечение, то этот шаг не принимается, а отбрасывание звена производится с противоположного конца. Как и в методе раздела 2.1 начальный, нестационарный участок полученной последовательности конформаций не следует учитывать при подсчете средних значений. Для проверки независимости результатов от исходного состояния целесообразно проводить расчеты для нескольких различных начальных конформаций. Метод существенной выборки рассматривается в [201].

Наряду с цепями на решетках генерировались и цепи для континуум-моделей, т. е. когда в принципе разрешены всевозможные углы вращения соседних связей друг относительно друга [218—221, 214, 201]. Безрешеточные модели рассчитывать значительно труднее, так как выполнение части программы, контролирующей отсутствие самопересечений при добавлении нового звена, для безрешеточной модели требует значительно большего машинного времени, чем для решеточных моделей. В первом расчете [218] длина цепи не превышала 12 звеньев, в [221] достигнуты $N=500$. Отметим [220], где был применен метод существенной выборки. Расчеты безрешеточных моделей имеют принципиальное значение, так как позволяют выяснить, не являются ли результаты для решеточных моделей специфически решеточными.

В [222] предложен метод моделирования макромолекул, состоящих из звеньев различного химического строения (блок-сополимеров).

Моделировались также замкнутые цепи [223, 224]. В [224] был разработан алгоритм, позволяющий с равной вероятностью генерировать на объемно-центрированной решетке конформации цепи, в которых концы разнесены на фиксированное расстояние.

Метод Монте-Карло применялся и для исследования временных процессов. В [225] рассмотрена релаксация решеточной мо-

дели полимерной цепи. В [226] специальная модификация метода Монте-Карло была развита для моделирования раскручивания спирали ДНК.

Системы макромолекул исследовались в [227, 228]. В [227] проведено обобщение подхода [11, 13], учитывающее внутренние степени свободы макромолекулы. В [228] использовался метод, аналогичный методу [208].

Некоторые результаты. Описанные выше методы позволяют получить набор характерных конформаций для выбранной модели макромолекулы. Усредняя характеристики макромолекулы по этим конформациям, можно исследовать ее различные свойства. Вычисляется средний квадрат расстояния между концами цепи \bar{h}^2 , средний квадрат радиуса инерции и т. п. Исследуется «набухание» цепи, обусловленное эффектом исключенного объема: увеличение значения \bar{h}^2 при учете невозможности самопересечения цепи по сравнению с \bar{h}^2 , найденным для цепей с самопересечениями. Самопересечения в реальных макромолекулах невозможны из-за короткодействующего отталкивания между атомами. Анализируется структура макромолекул, распределение расстояний внутри набора конформаций и др. Изучаются фазовые переходы.

Значительное внимание уделено выяснению зависимости \bar{h}^2 от молекулярного веса, т. е. от N . Эта зависимость представляется в виде $\bar{h}^2 \sim N^\gamma$. Многочисленные расчеты позволяют сделать вывод, что в случае несамопересекающихся цепей на трехмерных решетках $\gamma = 1,2$ и на двумерных $\gamma = 1,5$ [201]. Независимость значения $\gamma = 1,2$ от модели цепи, включая модели с запретом контактов в соседних узлах решетки, исследовалась в [213] *.

Некоторые расчеты для континуум-модели дали большие значения γ [219—221, 229]. Выяснилось, что величина γ для этих моделей зависит от радиуса твердых сфер, моделирующих отталкивание между атомами. Для малых радиусов цепь близка к цепи с самопересечениями, и расчеты дали значения γ , близкие к единице. Для промежуточных радиусов $\gamma \cong 1,2$ и для больших радиусов значения γ возрастают. Есть основания полагать, что значение γ не является непрерывной функцией радиуса твердых сфер [214]. Было также выяснено, что значение γ зависит от величины энергии притяжения между атомами [217], от величины допустимых углов вращения [230], от температуры [231]. Таким образом, справедливость гипотезы об универсальном значении γ пока находится под сомнением. Возможно, что отличие для ряда моделей значений γ от 1,2 вызвано тем, что величина γ определялась по результатам расчетов для слишком коротких цепей. Окончательного ответа на вопрос, будет ли значение 1,2 универсальным для достаточно длинных цепей, пока еще нет. В вышперечислен-

* Для цепей с самопересечениями значение $\gamma = 1$ является универсальным.

ХИМИЧЕСКОЕ И ИОНИЗАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЯ

8.1. Химическое равновесие

ных работах рассматривались изолированные макромолекулы. Попытка рассмотреть зависимость γ от плотности макромолекул предпринята в [227].

В [232] в рамках решеточной модели исследовалась форма статистических клубков для макромолекулы и было найдено, что их форма может быть аппроксимирована эллипсоидом. В [233] рассматривается роль растворителя, проявляющаяся в изменении эффективных потенциалов по сравнению с вакуумными. В [234] проведено вычисление энтропии для коротких полипептидных цепей. В [201, 207] сделана попытка проанализировать, какие модели цепей лучше описывают экспериментальные данные.

Значительный интерес представляют исследования фазовых переходов в макромолекулах. Влияние жесткости макромолекулы на переход от клубкообразной в кристаллическую конформацию исследовалось в [215] в рамках решеточной модели с притяжением в контактах в соседних узлах. Жесткость моделировалась тем, что при построении цепи ее продолжение по прямой получало преимущественную вероятность по сравнению с боковыми продолжениями. Было найдено, что для жестких цепей начиная с некоторого критического значения отношения энергии притяжения к температуре имеет место фазовый переход. Для гибких цепей этот эффект не наблюдался. В [235] проведено исследование влияния жесткости цепи на различные свойства макромолекул. Плавление макромолекулы рассматривалось в [201]. Фазовый переход из протяженного состояния макромолекулы в спираль исследовался в [236] для континуум-модели. Рассчитывалась зависимость гибкости макромолекулы от температуры. Обнаруженный резкий максимум для коротких цепей интерпретировался как указание на фазовый переход.

Равновесные концентрации химически реагирующих веществ определяются условием химического равновесия, связывающим химические потенциалы реагирующих компонентов. В идеальных газовых системах химические потенциалы легко выражаются через концентрации, поэтому условие химического равновесия непосредственно превращается в уравнение для концентраций реагирующих компонентов. В неидеальном случае связь между химическим потенциалом и концентрацией может быть заранее неизвестна. Поэтому при исследовании химически реагирующих неидеальных систем возникает дополнительная задача определения равновесных концентраций.

Для изучения неидеальных систем с химическими реакциями в [27] было предложено использовать метод Монте-Карло для большого канонического ансамбля. Этот метод рассматривался выше, в разделе 2.3. При расчетах этим методом задаются независимые химические потенциалы, а траектория цепи Маркова (1.5) включает шаги с появлением и исчезновением частиц. Начальные концентрации в (1.5) задаются произвольно и могут отличаться от равновесных. После прохождения последовательностью (1.5) нестационарного участка концентрации всех компонентов выйдут на стационарный уровень, около которого и будут флуктуировать. Таким образом, в результате усреднения по стационарному участку последовательности (1.5) наряду со всеми термодинамическими величинами определятся и равновесные концентрации всех компонентов.

Основная трудность, которая возникает при попытке реализовать изложенную выше схему расчета, заключается в определении потенциалов взаимодействия между частицами. Поясним эту трудность на примере системы с реакцией $A + B = AB$. Взаимодействие частиц A и B , с одной стороны, создает неидеальность в системе (в этом случае, взаимодействуя друг с другом, частицы остаются свободными), а с другой стороны, приводит к образованию связанных состояний AB . Связанные состояния могут быть квантовыми, и метод Монте-Карло для классических систем для описания таких состояний неприменим. Выход из положения можно искать путем построения эффективного потенциала взаимодействия частиц A и B , описывающего взаимодейст-

вие частиц в непрерывном спектре и не приводящего к образованию связанных состояний AB . Последние войдут в расчет как независимые частицы, связанные с A и B условием химического равновесия.

Такой подход был реализован для расчета ионизационного равновесия в модели неидеальной плазмы.

8.2. Модель эффективных парных потенциалов для неидеальной невырожденной плазмы

Неидеальной является плазма, в которой энергия взаимодействия частиц между собой U сравнима или превышает их кинетическую энергию K . Можно определить параметр неидеальности $\gamma \cong U/K$. В данной главе рассматривается невырожденная, но достаточно сильно ионизованная плазма, неидеальность которой обусловлена взаимодействием свободных зарядов между собой и для которой можно пренебречь взаимодействием атомов с зарядами и друг с другом. В такой плазме число частиц ζ в сфере дебаевского радиуса связано с γ соотношением $10^{23}\zeta^2 \cong \gamma^{-3}$. В случаях, когда $\zeta \lesssim 1$, нельзя ожидать, что экранировка зарядов в плазме носит дебаевский характер. Такую плазму иногда называют также недебаевской.

Теоретические и экспериментальные исследования неидеальной плазмы наталкиваются на значительные трудности (см., например, обзоры [237, 238]). При построении теории неидеальной плазмы применение традиционных подходов, использующих теорию возмущений, не может привести к достаточно надежным результатам, поскольку для такой плазмы пока не найден малый параметр и не сформулировано нулевое приближение. Этим неидеальная плазма напоминает классические жидкости. Поэтому естественны попытки применить к исследованию неидеальной плазмы некоторые методы из теории жидкостей, в особенности методы машинного эксперимента, дающие наиболее надежные результаты, в частности метод Монте-Карло [239, 240].

Применение метода Монте-Карло к плазме натолкнулось на значительные трудности, обусловленные необходимостью построить модель плазмы, учитывающую квантовый характер взаимодействия на малых расстояниях и принимающую во внимание как свободные, так и связанные состояния электронов и ионов.

Для описания электрон-ионного взаимодействия целесообразно использовать эффективный парный потенциал (псевдопотенциал) [241—250], который определяется из квантостатистического рассмотрения системы двух частиц, электрона и иона:

$$\exp[-\beta\Phi_{ei}(r, \beta)] = \lambda_e^3 \sum_{E_\alpha=E_0}^{\infty} |\Psi_\alpha(r)|^2 \exp(-\beta E_\alpha), \quad (8.1)$$

где λ_e — тепловая дебройлевская длина волны электрона; Ψ_α

и E_α — ортонормированные волновые функции электрона и соответствующие собственные значения энергии; суммирование в (8.1) проводится по всем состояниям дискретного и непрерывного спектра начиная с основного состояния. На больших расстояниях псевдопотенциал Φ_{ei} совпадает с кулоновским, а при $r \rightarrow 0$ имеет конечное значение.

В [239] было предложено использовать парные псевдопотенциалы в сочетании с методом Монте-Карло. В [240] метод Монте-Карло использовался для модели, напоминающей псевдопотенциальную. Однако при исследовании таких моделей методом Монте-Карло возникают серьезные трудности даже в такой области параметров плазмы, где существенны только парные квантовые эффекты. Эти трудности обусловлены большой глубиной потенциала (8.1), приводящей к образованию комплексов [248, 251, 252]. Эти комплексы являются нефизическими, поскольку на расстояниях порядка их размеров должны проявляться квантовые эффекты, а многочастичные квантовые эффекты нельзя описывать в рамках парного приближения (8.1). В связи с этим в [248] сделан вывод о нецелесообразности применения псевдопотенциальной модели для исследования частично ионизованной плазмы. Фактически при этом исключена вся недебаевская область. В работах [252, 253] было показано, что псевдопотенциальная модель может быть модифицирована и затем использована для построения термодинамики частично и полностью ионизованной недебаевской плазмы. В [252] введено разбиение

$$\exp[-\beta\Phi_{ei}(r, \beta)] = S_{ei}^b(r, \beta) + \exp[-\beta\Phi_{ei}^*(r, \beta)], \quad (8.2)$$

где модифицированный псевдопотенциал Φ_{ei}^* описывает взаимодействие свободных зарядов; S_{ei}^b определяет статистическую сумму атома

$$Z_\alpha = \lambda_e^{-3} e^{-\beta I} \int_0^\infty S_{ei}^b(r, \beta) 4\pi r^2 dr. \quad (8.3)$$

Величина S_{ei}^b выбиралась в виде

$$S_{ei}^b(r, \beta) = \lambda_e^3 \sum_{E_\alpha=E_0}^0 |\Psi_\alpha(r)|^2 (e^{-\beta E_\alpha} - 1 + \beta E_\alpha), \quad (8.4)$$

так, чтобы для Z_α имело место известное выражение Планка (см., например, [244, 246]). Разбиение (8.2)—(8.4) было предложено также в [247]. Псевдопотенциал $\Phi_{ei}^*(r, \beta)$ вычислен в [247, 254] для нескольких значений температур.

Зависимости $\beta\Phi_{ei}^*(x, \beta)$ для различных температур, как показано в [254], мало отличаются друг от друга, $x = r/\beta e^2$. Псевдопотенциалы $\Phi_{ei}^*(x, \beta)$ для различных химических элементов так-

же близки друг к другу, поскольку Φ_{ei}^* определяются в основном водородоподобными состояниями. В связи с этим удобно выбрать нулевое приближение $\beta\Phi_{ei}^0(x)$, не зависящее от температуры и от сорта атома. Если принять также, что заряды одного знака взаимодействуют друг с другом по кулоновскому закону

$$\beta\Phi_{ee}^0(x) = \beta\Phi_{ii}^0(x) = x^{-1}, \quad (8.5)$$

то для модели Φ^0 , т. е. использующей Φ_{ei}^0 , Φ_{ee}^0 и Φ_{ii}^0 , можно установить соотношения подобия: приведенные термодинамические величины (энергия, давление и т. д.) для подсистемы свободных зарядов оказываются функциями только одного параметра, в качестве которого можно выбрать параметр неидеальности $\gamma = \beta e^2 n^{1/2}$, где $n = n_e + n_i$ — суммарная концентрация зарядов.

В качестве нулевого приближения Φ_{ei}^0 в [252] предложено

$$\beta\Phi_{ei}^0(x, \beta) = \begin{cases} -\varepsilon, & \text{если } r \leq \sigma, \\ -x^{-1}, & \text{если } r \geq \sigma, \end{cases} \quad (8.6)$$

где $\sigma = e^2\beta\varepsilon^{-1}$; ε — численный параметр [252—254].

В силу того, что Φ_{ei} зависит от T , энергия системы E_N^e отличается от среднего значения бoльцмановского показателя экспоненты U_N^e и определяется средним значением величины

$$E_N^e(q, T) = \sum_{c, b; j < k} [\Phi_{cb}(r_{ij}) + \beta\partial\Phi_{cb}(r_{ij})/\partial\beta],$$

т. е. в модели Φ^0 в $E_N^e(q, T)$ не вносят вклада электрон-ионные взаимодействия на расстояниях, меньших σ . С другой стороны, такие взаимодействия не вносят вклада и в величину $r\partial\Phi_{ei}^0/\partial r$, определяющую давление. Таким образом, для модели (8.5), (8.6) оказывается справедливым соотношение теоремы вириала

$$\beta P_e/n = 1 + \beta E_N^e/3N.$$

8.3. Уравнения состояния и ионизационного равновесия для модели плазмы

Модель (8.5), (8.6) в силу разбиения (8.2) описывает только подсистему свободных зарядов. Атомы считаются идеальным газом, находящимся в ионизационном равновесии с неидеальной подсистемой свободных электронов и ионов, т. е.

$$\mu_e + \mu_i = \mu_a^0 - \frac{1}{2}I, \quad (8.7)$$

где μ_e и μ_i — химические потенциалы электронов и ионов; μ_a^0 — химический потенциал идеального газа, определяемый концентрацией атомов; I — потенциал ионизации. Электрон-ионный эф-

фективный парный потенциал (8.2) модифицирован на малых расстояниях таким образом, что он не приводит к образованию атомов.

Зависимость концентрации заряженных частиц $n_e = n_i$ от $\mu_e + \mu_i$ может быть вычислена методом Монте-Карло для большого канонического ансамбля. Электроны и ионы в этом случае появляются и исчезают вдоль траектории цепи Маркова (1.5) только попарно, чтобы соблюдалась электронейтральность. При генерации последовательности (1.5) атомы не учитываются. Расчетные формулы для построения траектории цепи Маркова для такой двухкомпонентной системы и вычисления средних приведены в [239].

Если получена зависимость $n_e = n_i$ от $\mu_e + \mu_i$, то с помощью (8.7) она может быть представлена в виде зависимости n_e от концентрации атомов n_a , т. е. в виде уравнения ионизационного равновесия. В модели Φ^0 это уравнение может быть представлено в приведенном виде. Покажем это.

Статистическая сумма $Z(\mu, V, T)$ электрон-ионной подсистемы в большом каноническом ансамбле записывается в виде

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} n_{i0}^{N_i} n_{e0}^{N_e} (N_i! N_e!)^{-1} Q(N, V, T),$$

где $n_{i0} = \lambda_i^{-3} e^{\beta\mu_i}$; $n_{e0} = \lambda_e^{-3} e^{\beta\mu_e}$; λ_i и λ_e — тепловые дебройлевские длины волн иона и электрона. Таким образом, вместо $\mu_e + \mu_i$ удобно использовать величину $n_{i0} n_{e0} \equiv n_{e0}^2$. Используя (8.7) и учитывая Z_a и Z_i — статистические суммы атома и иона, окончательно находим

$$n_{e0}^2 = (2Z_i/Z_a) n_a \lambda_e^{-3} \exp(-\beta I).$$

В качестве приведенной безразмерной величины можно использовать $n_{e0}\sigma^3$ или $e^6\beta^3 n_{e0}$. Таким образом, при фиксированном ε приведенное уравнение ионизационного равновесия имеет вид универсальной зависимости величины $\gamma^3 = e^6\beta^3 (n_e + n_i)$ от $\gamma_0^3 = 2e^6\beta^3 n_{e0}$. Эта зависимость справедлива для любого химического элемента.

В [252, 256] были проведены расчеты энергии и уравнений состояния и ионизационного равновесия для $\varepsilon = 2, 3, 4$ в интервале значений $1 \geq \zeta \geq 0,1$ ($\gamma \leq 1$). Использовались варианты метода Монте-Карло для NVT - и μVT -ансамблей. Объем ячейки Монте-Карло в большинстве расчетов подбирался таким, чтобы среднее число частиц в ячейке составляло около 40. Генерировались марковские цепи длиной $5 \cdot 10^4$ шагов. Разброс результатов, полученных усреднением за каждые 5000 шагов равновесного участка, позволял определить среднюю статистическую погрешность, обусловленную конечной длиной генерированных цепочек.

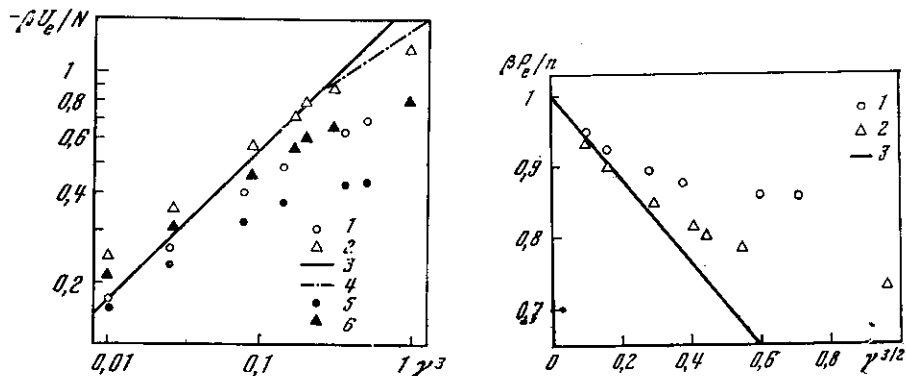


Рис. 8.1. Энергия, рассчитанная на одну частицу, как функция γ^3 [252]

Результаты для U_e : 1 — $\varepsilon = 2$; 2 — $\varepsilon = 4$; 3 — предельный закон Дебая — Хюккеля; 4 — квазикристаллическая зависимость с постоянной Маделунга согласно [70]. Результаты для E_e^0 : 5 — $\varepsilon = 2$; 6 — $\varepsilon = 4$

Рис. 8.2. Уравнение состояния электрон-ионной подсистемы [252]

1 — $\varepsilon = 2$; 2 — $\varepsilon = 4$; 3 — предельная зависимость $1 - 3^{-1}\pi^{1/2}\gamma^{3/2}$

Результаты [252] представлены на рис. 8.1—8.3 ($N \sim 40$). Расчеты, проведенные для больших значений N (см. раздел 14.2), показали, что зависимость от N является слабой. Это согласуется с данными для других кулоновских систем, обсуждавшимися в разделах 3.4 и 3.5. Результаты [252] в отличие от [240] оказались не зависящими от длины δ максимального смещения частицы на одном шаге марковской цепи (см. также раздел 14.1).

Отметим превращение полученных значений энергии над предельными значениями Дебая—Хюккеля и соответствующее уменьшение давления в районе $\zeta \cong 1$, т. е. $\gamma^3 \cong 10^{-2}$. Для того чтобы выяснить причины такого различия, были проведены расчеты для модели (8.5), (8.6) при различных значениях ε [95]. Величина $|\bar{E}_N^e|$ возрастает с ростом ε . Анализ [95] показывает, что отклонения от закона Дебая—Хюккеля объясняются тем, что при $\zeta = \text{const}$ с увеличением ε происходит перестройка внутренней структуры — все большую роль начинают играть взаимодействия электронов и ионов, отстоящих друг от друга на расстоянии $r \leq \beta e^2$. Так, при $\zeta \cong 1$ и $\varepsilon \cong 3$ вклад от взаимодействий при $r \leq \beta e^2$ составляет более $1/3$ от полного значения энергии. С ростом же ζ вклад таких взаимодействий становится несущественным.

Из рис. 8.1 следует, что отличие U^e от E^e начинает заметно проявляться уже при $\gamma^3 \sim 10^{-2}$. Заметим, что ни $\beta U_N^0/N$, ни тем более $\beta E_N^0/N$ не выходят при $\gamma > 1$ на предельную маделунговскую зависимость $\alpha\gamma$ ни при каком выборе постоянной α . Это связано с тем, что с возрастанием γ увеличивается роль электрон-

ионных взаимодействий на расстояниях, меньших σ , где в соответствии с (8.6) уже не справедливо классическое приближение.

Ионизационное равновесие для конкретной системы рассчитывается следующим образом: задаваясь химическим элементом и величинами n_a , T , находим Z_a , Z_i , γ_0^3 , по найденному значению γ_0^3 из рис. 8.3 определяем γ^3 для определенного ε , а по γ^3 вычисляем $n_e = n_i$.

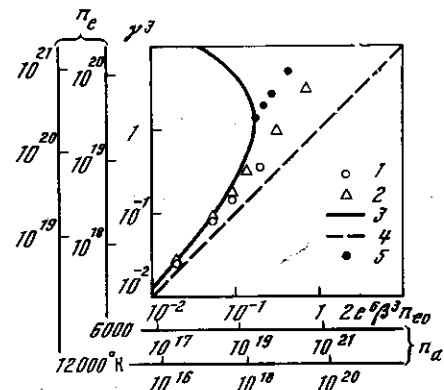


Рис. 8.3. Уравнение ионизационного равновесия (по осям отложены как приведенные переменные, так и концентрации в пезивовой плазме при $T = 6000$ и $12\,000^\circ\text{K}$)

Результаты [252]: 1 — $\varepsilon = 2$; 2 — $\varepsilon = 4$; 3 — зависимость, следующая из предельного закона Дебая—Хюккеля; 4 — уравнение Саха в идеально-газовом приближении; 5 — [239]

Модель Φ^0 является универсальной, в силу соотношений подобия объем требуемых для нее расчетов оказывается ограниченным. Поэтому для модели Φ^0 целесообразно применение метода Монте-Карло. Все разнообразие конкретных псевдопотенциалов можно охватить затем с помощью термодинамической теории возмущений [253—255].

В [257] рассматривалась двухкомпонентная плазма, состоящая из электронов и Z -кратных ионов. Известная зависимость Ψ_α и E_α от Z позволяет непосредственно обобщить выражения (8.2)—(8.4). В формуле (8.6) теперь под σ следует понимать $\sigma = Ze^2\beta e^{-1}$. В модели сохраняется отмеченное выше для $Z = 1$ подобие приведенных термодинамических величин по плотности и температуре. В качестве безразмерного параметра в [257] использован $\gamma^3 = Z^2(Z + 1)\beta^3 e^3 n_e$. Такой выбор γ позволяет записать предельный закон Дебая—Хюккеля для энергии в виде, не зависящем от Z :

$$u = -\beta \bar{U}_N/N = \pi^{1/2}\gamma^{3/2}.$$

При больших значениях γ в силу зависимости Φ_{ei} от ε подобие термодинамических величин по Z уже не будет выполняться. В [257] методом Монте-Карло проведены расчеты для $Z = 2$ и 4. Наряду с энергией и давлением рассчитывалась изотермическая сжимаемость. Отметим близость результатов для $Z = 1, 2$ и 4 при одном и том же ε .

В [252—254] рассматривалась трехкомпонентная система, состоящая из электронов, ионов и атомов. Эти результаты исполь-

зованы в [258] для разработки метода расчета химических и ионизационных равновесий в многокомпонентной плазме, включающей положительные молекулярные и отрицательные атомарные и молекулярные ионы.

Для модели, рассмотренной в [252—254], когда атомы считаются идеальным газом, можно, в принципе, провести расчеты и в рамках канонического ансамбля, определяя химический потенциал заряженной подсистемы одним из методов, изложенных в разделе 3.8. Однако такой метод трудно обобщить на случай, когда заряды взаимодействуют и с атомами, тогда как расчет в рамках большого канонического ансамбля обобщается и на этот случай.

Метод [259] громоздок и не был реализован в расчетах.

Модель эффективных парных потенциалов полезна при исследовании термодинамики и других неидеальных систем, помимо плазмы [260].

8.4. Корреляционные функции для модели плазмы

В [95, 256] были проведены расчеты корреляционных функций для разноименных $g_+(x)$ и одноименных $g_-(x)$ зарядов в рамках той же модели (8.5), (8.6) при $\gamma^3 = 0,01; 0,1; 0,5; 1$ и 5. Примеры представлены на рис. 8.4, а и 8.5. При $x > \epsilon^{-1}$ в диапазоне $\gamma^3 = 0,01 \div 1$ найденные корреляционные функции согласуются с нелинеаризованным дебаевским выражением Тябликова—Толмачева [96]

$$g_{\pm}(x) = \exp[\pm x^{-1} \exp(-x/x_D)], \quad (8.8)$$

где $x_D^{-1} = \kappa\beta e^2 = 2\pi^{1/2}\gamma^{1/2}$; κ^{-1} — дебаевский радиус. В области больших x результаты хорошо согласуются и с линеаризованным дебаевским выражением

$$g_{\pm}(x) = 1 \pm x^{-1} \exp(-x/x_D). \quad (8.9)$$

Лишь в случае $\gamma^3 = 1$ [256] в области $\epsilon^{-1} < x \lesssim 0,5$ можно отметить некоторую тенденцию повышения $g_+(x)$ и понижения $g_-(x)$ по сравнению с (8.8). Из расчетов [95, 256] следует, что для модели плазмы формулы (8.8) и (8.9) имеют по γ большую область применимости, чем для моделей заряженных шаров и компенсирующего фона.

Для определения относительной роли вкладов в энергию от взаимодействий на различных расстояниях, а также для анализа асимптотического вида $g_{\pm}(x)$ в [95] введена функция $u(x)$:

$$\begin{aligned} \overline{U_N^e}/N &= \pi n \beta \int_0^{\infty} [\Phi_{ei}^0(r, \beta) g_+(r) + \Phi_{ee}^0(r) g_-(r)] r^2 dr \equiv \\ &\equiv -2\pi\gamma^3 \int_0^{\infty} u(x) dx. \end{aligned}$$

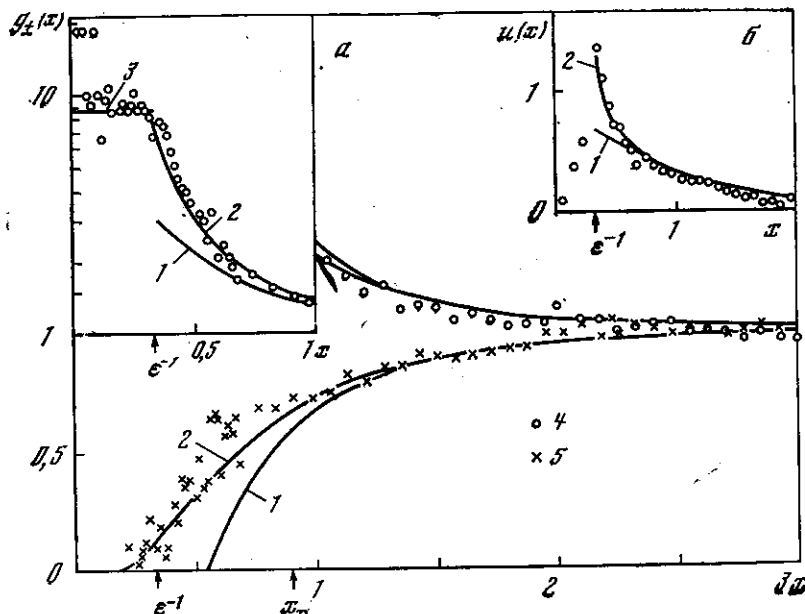


Рис. 8.4. а — Корреляционные функции $g_{\pm}(x)$ при $\gamma^3 = 0,1$ и $\epsilon = 3$ [256]. Функция $g_+(x)$ представлена при $x > 1$ в линейном, а при $x < 1$ — в полулогарифмическом масштабе
а: 1 — (8.9); 2 — (8.8); 3 — (8.12). Расчет методом Монте-Карло: 4 — $g_+(x)$; 5 — $g_-(x)$.
б — функция $u(x)$ при $\gamma^3 = 0,1$ и $\epsilon = 3$ [256]
б: 1 — (8.10); 2 — (8.11); точки — расчет методом Монте-Карло

Приближениям (8.8) и (8.9) соответствуют выражения ($x > \epsilon^{-1}$)

$$u(x) = \exp(-x/x_D), \quad (8.10)$$

$$u(x) = x \operatorname{sh}[x^{-1} \exp(-x/x_D)]. \quad (8.11)$$

В [95, 256] расчеты $u(x)$ проведены для тех же γ , что и $g_{\pm}(x)$. Примеры приводятся на рис. 8.4, б и 8.6. Формула (8.11) хорошо описывает результаты расчетов во всей области $x > \epsilon^{-1}$. Для $x > 0,5$ при всех рассмотренных значениях γ результаты расчетов не противоречат (8.10), и, таким образом, можно полагать, что формула (8.9) описывает асимптотическое поведение $g_{\pm}(x)$ (см. также раздел 14.1).

Как видно из рис. 8.4, б и 8.6, значения $u(x)$ совпадают с (8.10) при таких относительно малых значениях x , когда сами корреляционные функции $g_{\pm}(x)$ еще заметно отличаются от (8.9). Таким образом, при вычитании $g_+(x) - g_-(x)$ взаимно компенсируются некоторые отличия $g_{\pm}(x)$ от функций (8.9). Чтобы выявить эти слагаемые в g_{\pm} , необходимо исследовать зависимость от x величины $w(x)$ [95]:

$$w(x) = x^2 [g_+(x) + g_-(x) - 2].$$

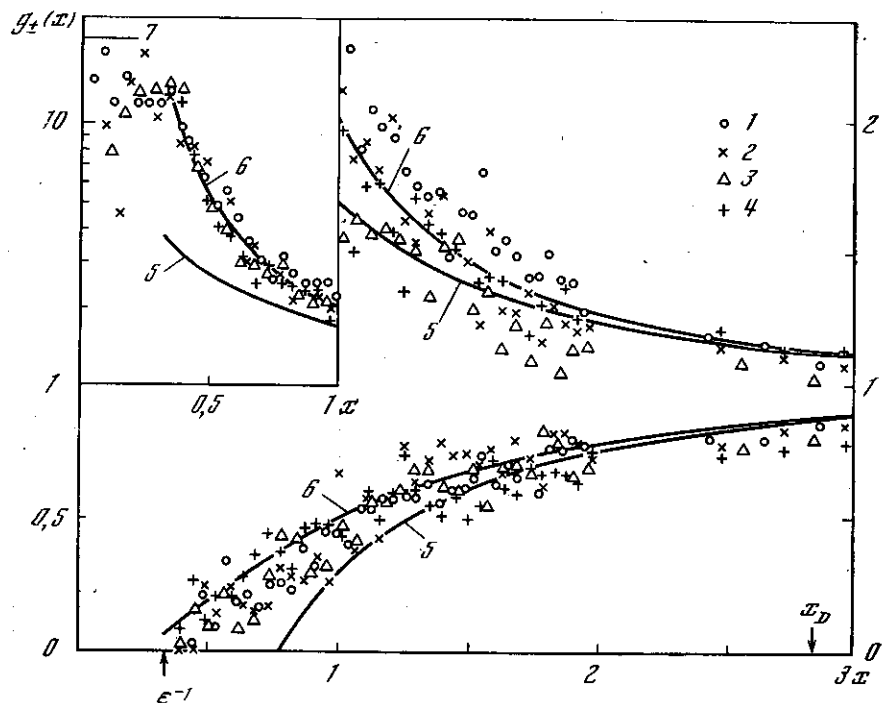


Рис. 8.5. Корреляционные функции для разноименно ($g_+ > 1$) и одноименно ($g_- < 1$) заряженных частиц при $\gamma^3 = 0,01$ и $\varepsilon = 3$ [95]

Функция $g_+(x)$ представлена при $x > 1$ в линейном, а при $x < 1$ — в полулогарифмическом масштабе. Результаты расчетов методом Монте-Карло для модели плазмы: 1 — $N = 20$ частиц, $M = 10^4$ шагов; 2 — $N = 40$, $M = 5 \cdot 10^4$; 3 — $N = 80$, $M = 5 \cdot 10^4$. Для модели заряженных шаров: 4 — $N = 40$, $M = 5 \cdot 10^4$. Аналитические приближения: 5 — (8.9), 6 — (8.8); 7 — (8.12)

При $x < \varepsilon^{-1}$ и $\gamma^3 \ll 1$ функции $g_+(x)$ хорошо описываются формулой [256]

$$g_+(x) = \exp(\varepsilon - 1,8\gamma). \quad (8.12)$$

На рис. 8.7 все $g_{\pm}(x)$, рассчитанные в [95, 256], сведены на один график. Приводятся также предельные зависимости при $\gamma = 0$.

Представляет интерес сравнить результаты [256] для $g_-(x)$ с корреляционными функциями для однокомпонентной модели зарядов на компенсирующем фоне (раздел 3.4). В качестве примеров на рис. 8.7 проведены пунктирные кривые для $\gamma^3 = 0,5$ и 5, построенные по данным [70] (соответствующие значения параметра $\Gamma = \beta\varepsilon^2 (4\pi n_i/3)^{1/2} = 1$ и 2,2). Видно, что, во-первых, функции, рассчитанные в [70] и в [256], несколько отличаются друг от друга по характеру зависимости от x . Во-вторых, близкими друг к другу оказываются кривые, соответствующие разным значениям γ . Так, кривая 3 ($\gamma^3 = 0,1$) для модели плазмы (8.5), (8.6)

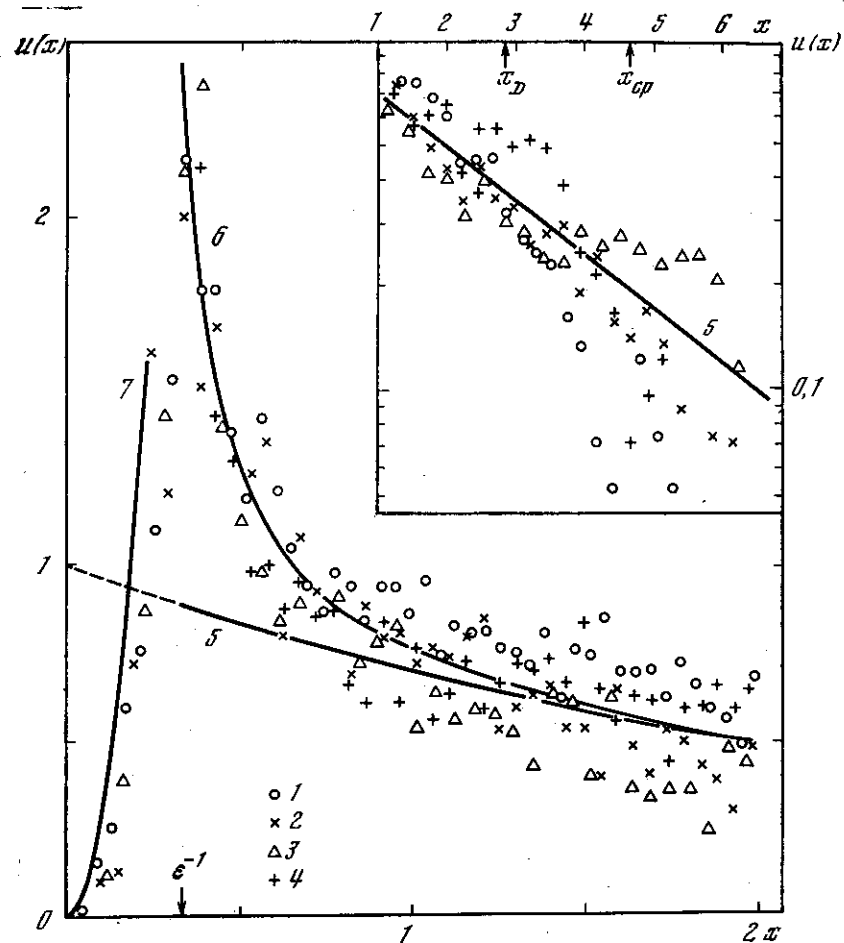


Рис. 8.6. Функция $u(x)$ при $\gamma^3 = 0,01$ и $\varepsilon = 3$ [95]

1—4 — то же, что и на рис. 8.5; 5 — (8.10); 6 — (8.11); 7 — (8.13)

оказалась близкой к кривой 4 ($\gamma^3 = 0,5$) для модели [70]. Таким образом, близкими оказались кривые, соответствующие концентрациям, отличающимся в 5 раз (при одной и той же температуре), или температурам, отличающимся в 1,7 раз (при одной и той же концентрации). С уменьшением γ эта разница убывает, поскольку в пределе $\gamma \rightarrow 0$ для обеих моделей справедлива кривая 1. С ростом γ разница также несколько уменьшается, но все же остается значительной: кривая для $\gamma^3 = 5$ модели [70] близка к кривой для $\gamma^3 = 3$ для модели плазмы. Таким образом, модель [70] не годится для описания корреляции одноименных зарядов в невырожденной неидеальной двухкомпонентной плазме.

На рис. 8.8 сведены на один график все функции $u(x)$, рассчитанные методом Монте-Карло, вместе с предельной зависимостью для $\gamma = 0$:

$$u(x) = \begin{cases} (\epsilon/2) e^{\epsilon x^2}, & \text{если } x < \epsilon^{-1}, \\ x \operatorname{sh} x^{-1}, & \text{если } x > \epsilon^{-1}. \end{cases} \quad (8.13)$$

Для того чтобы выяснить вопрос о том, взаимодействия на каких расстояниях являются определяющими при различных значениях γ , в [256] вычислена величина

$$\alpha = \int_0^{x_{\text{ср}}} u(x) dx / \int_0^{\infty} u(x) dx,$$

где $x_{\text{ср}} = \gamma^{-1}$ — среднее расстояние между частицами. Аналогично вычисляется α_z — относительный вклад взаимодействия на расстояниях $0 < x < \epsilon^{-1}$. Результаты представлены в таблице 8.1 [256]

Таблица 8.1 [256]

γ	0	0,01	0,1	0,2	1
α	0	0,30	0,66	0,91	0,94
α_z	0	0,001	0,04	0,13	0,20

Как и следовало ожидать, в пределе разреженной плазмы $\gamma \rightarrow 0$ основной вклад в энергию взаимодействия вносят взаимодействия на расстояниях, больших средних расстояний между частицами. С ростом же γ ситуация меняется, и уже при $\gamma \geq 0,1$ основной вклад вносят взаимодействия на расстояниях $x \lesssim x_{\text{ср}}$, т. е. взаимодействия на больших расстояниях полностью компенсируют друг друга и неидеальная плазма оказывается системой с короткодействующим взаимодействием между частицами, что связано с уменьшением радиуса корреляции, обсуждавшимся в разделе 3.5. Этот факт может иметь важное значение для всех свойств неидеальной плазмы, в частности для электропроводности.

На рис. 8.9 представлены результаты [257] для корреляционных функций при $\epsilon = 3$ и $Z > 1$. Неравенство зарядов электрона и иона приводит к различиям в поведении электрон-электронной функции g_{ee} и ион-ионной функции g_{ii} . Для удобства сравнения результатов для разных Z функции $g_{ei}(x)$, $g_{ee}(x)$ и $g_{ii}(x)$ построены в разных масштабах по оси абсцисс и эти функции характеризуются разными параметрами неидеальности: $\gamma_e = \beta e^2 n_e^{-1/2} = \gamma/Z^{1/2}(Z+1)^{1/2}$ и $\gamma_i = \beta Z^2 e^2 n_i^{-1/2} = Z(Z+1)^{-1/2}\gamma$.

В [257] проводится сопоставление с формулами, аналогичными (8.8) и (8.9). Основное отличие от обсуждавшегося выше случая $Z = 1$ заключается в несимметрии функций g_{ee} и g_{ii} . Отметим также, что подобие по Z , справедливое в рамках модели зарядов

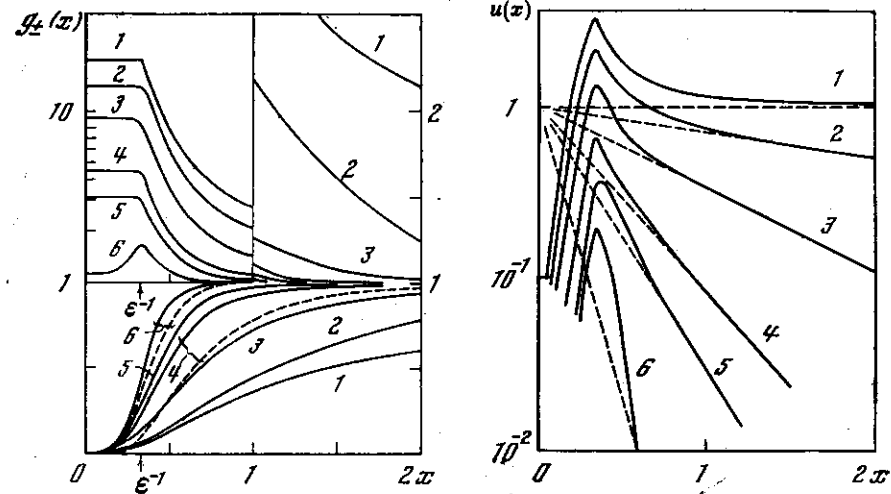


Рис. 8.7. Парные корреляционные функции для модели плазмы при различных значениях γ^3 и $\epsilon = 3$ [256]
1 — $\gamma^3 = 0$; 2 — 0,01; 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1; 6 — 5. Пунктиром даны функции $g_{ei}(x)$ при $\gamma^3 = 0,5$ и 5 из работы [70]

Рис. 8.8. Функции $u(x)$ при различных значениях γ^3 и $\epsilon = 3$ [256]
1 — 6 — то же, что и на рис. 8.7. Пунктиром даны асимптотические зависимости (8.10)

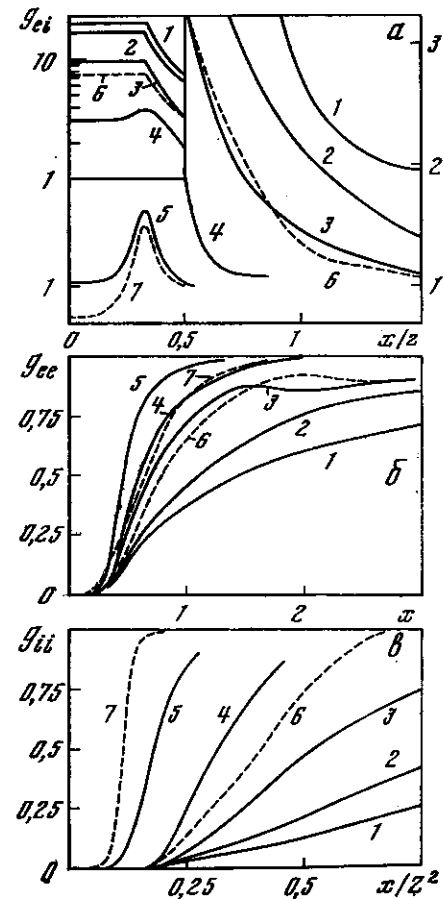


Рис. 8.9. Корреляционные функции для $\epsilon = 3$ в приведенных масштабах [257]

Сплошные линии — $Z = 2$, пунктир — $Z = 4$; для $\gamma = 0$ эти линии совпадают.
а — $g_{ei}(x)$: 1 — $\gamma^3 = 0$; 2 — 0,008; 3 — 0,08; 4 — 0,8; 5 — 8; 6 — 0,16; 7 — 16.
б — $g_{ee}(x)$: 1 — $\gamma_e^3 = 0$; 2 — 0,0007; 3 — 0,007; 4 — 0,07; 5 — 0,7; 6 — 0,002; 7 — 0,2.
в — $g_{ii}(x)$: 1 — $\gamma_i^3 = 0$; 2 — 0,02; 3 — 0,2; 4 — 2; 5 — 20; 6 — 2; 7 — 200

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ

на компенсирующем фоне (раздел 3.4), не имеет места для двух-компонентной модели плазмы, что следует, например, из кривых 4 и 6 на рис. 8.9, в. В [257] рассмотрена зависимость от ϵ , для этого проведены расчеты также и для $\epsilon = 2$ и 4. Отметим, что формула (8.12) оказалась справедливой и для $Z > 1$. Выполнены расчеты $u(x)$, показавшие, что для $Z > 1$ также справедливы выводы, сделанные для $Z = 1$.

В [261] методом Монте-Карло рассчитывались микрополя в рамках модели плазмы (8.5), (8.6). Корреляционные функции для модели плазмы с псевдопотенциалом (8.1) рассчитывались методом Монте-Карло в [262].

В статистической физике классических систем хорошо известны выражения типа (2.4), (2.13) и (2.20), которые непосредственно связывают искомые термодинамические величины с потенциалом межчастичного взаимодействия, температурой и плотностью (химическим потенциалом или давлением) системы. Применение метода Монте-Карло к классическим системам заключается в разработке соответствующих способов расчета выражений (2.4) и др.

Иной является ситуация для квантовых систем. Наиболее употребительные выражения для статистической суммы в квантовой статистике не подходят для вычислений методом Монте-Карло. Поэтому прежде чем применять метод Монте-Карло в квантовой статистике, необходимо представить термодинамические величины для квантовых систем в виде замкнутых выражений, пригодных для вычислений в рамках метода Монте-Карло, т. е. в виде сумм и интегралов от явных функций температуры, плотности и потенциала взаимодействия частиц друг с другом (какие-либо ограничения на гамильтониан при этом не должны накладываться). Раздел 9.1 посвящен построению таких выражений, а метод Монте-Карло развит в разделах 9.2—9.5*.

9.1. Групповое свойство матрицы плотности. Мультипликативная модель

Термодинамика квантовомеханической системы полностью определена, если известна статистическая сумма

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n). \quad (9.1)$$

Для того чтобы найти Z , необходимо решить уравнение Шредингера для системы многих тел и по полученным собственным зна-

* В [263] рассматривались модельные системы, для которых гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_{i=1}^N \hat{H}_i,$$

где \hat{H}_0 коммутирует с каждым \hat{H}_i . Метод [263] удалось применить лишь для расчета свойств гейзенберговской модели ферромагнетика [264], и его нельзя распространить на произвольные квантовые системы, поскольку в общем виде гамильтониан имеет принципиально другую структуру.

чениям вычислить сумму (9.1) по всем состояниям дискретного и непрерывного спектра. Формула (9.1) непригодна для расчета методом Монте-Карло статистической суммы неидеальной системы многих частиц.

Наряду с (9.1) статистическую сумму можно выразить через матрицу плотности $\rho(q, q', \beta) \equiv \rho(q, 0; q', \beta) = \rho(q_1, \dots, q_N, 0; q'_1, \dots, q'_N, \beta)$ [23]:

$$Z = \int_V \dots \int_V \rho(q, q, \beta) d^N q. \quad (9.2)$$

Для вычисления (9.2) уже можно применить метод Монте-Карло, если известно аналитическое выражение для ρ . Покажем, что такое выражение можно найти, воспользовавшись групповым свойством оператора матрицы плотности

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta \hat{H}) = [\exp(-\Delta\beta \hat{H})]^n, \quad (9.3)$$

где \hat{H} — гамильтониан системы; $\Delta\beta = \beta/n$. В координатном представлении соотношение (9.3) имеет вид [265]

$$\rho(q, q', \beta) = \int_V dq^1 \dots dq^{n-1} \rho(q, 0; q^1, \tau_1) \dots \rho(q^{n-1}, \tau_{n-1}; q', \beta), \quad (9.4)$$

где $\tau_{i+1} - \tau_i = \Delta\beta$. Выражения (9.3) и (9.4) являются тождествами при любых n , если в левой и правой частях используются точные выражения. Вместе с тем формула (9.4) оказывается весьма полезной для приближенных вычислений. Пусть $\tilde{\rho}$ есть высокотемпературное приближение для $\rho(q, q', \beta)$. Подставляя такое же приближение для всех $\rho(q^i, \tau_i; q^{i+1}, \tau_{i+1})$ в правую часть (9.4), можно получить для $\rho(q, q', \beta)$ лучшее приближение, чем исходное $\tilde{\rho}$. Действительно, пусть $\rho = \tilde{\rho} + \delta\rho$, тогда

$$\rho(q, q', \beta) \simeq \int_V dq^1 \dots dq^{n-1} \tilde{\rho}(q, q^1, \Delta\beta) \dots \tilde{\rho}(q^{n-1}, q^1, \Delta\beta) + A_n = J_n + A_n, \quad (9.5)$$

где

$$A_n \simeq \sum_{i=1}^n \int_V dq^1 \dots dq^{n-1} \tilde{\rho}(q, q^1, \Delta\beta) \dots \delta\rho(q^i, q^{i+1}, \Delta\beta) \dots \tilde{\rho}(q^{n-1}, q', \Delta\beta).$$

Если $\delta\rho \sim (\Delta\beta)^\alpha$, где $\alpha > 1$, то $A_n \sim n (\Delta\beta)^\alpha \sim \beta^{\alpha n - \alpha}$, т. е. $A_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$ и можно выбрать требуемую кратность n для обеспечения заданной точности вычислений. Таким образом, используя высокотемпературное приближение $\tilde{\rho}$ в правой части (9.4), можно получить достаточно точное выражение для $\rho(q, q', \beta)$, пригодное при меньших температурах.

Высокотемпературное приближение $\tilde{\rho}$ для ограниченных снизу потенциалов можно выбрать в виде [29, 265]

$$\tilde{\rho}(q, \tau; q', \tau') = \lambda_\Delta^{-3N} \exp[-\pi |q - q'|^2 / \lambda_\Delta^2 - (\tau' - \tau) U(q)], \quad (9.6a)$$

где $\lambda_\Delta^2 = 2\pi\hbar^2 (\tau' - \tau)/m$; m — масса частицы; $U(q)$ — потенциальная энергия, входящая в гамильтониан системы. Если подставить (9.6a) в (9.4) и устремить $n \rightarrow \infty$ (т. е. $\Delta\beta \rightarrow 0$), то получится фейнмановское выражение для матрицы плотности в виде континуального интеграла [265, 266]*. Высокотемпературное приближение можно выбрать и в виде, симметричном относительно q и q' :

$$\tilde{\rho}(q, \tau; q', \tau') = \lambda_\Delta^{-3N} \exp[-\pi |q - q'|^2 / \lambda_\Delta^2 - (\tau' - \tau)(U(q) + U(q'))/2]. \quad (9.6b)$$

Отметим, что подстановка как (9.6a), так и (9.6b) в (9.4) приводит для (9.2) к одному и тому же выражению.

Следует подчеркнуть, что предельный переход $n \rightarrow \infty$ в (9.4) практически не нужен. При высоких температурах, когда квантовые эффекты несущественны, выражение (9.4) превращается в свой классический предел при любом n , включая $n = 1$. Следовательно, $n > 1$ требуется лишь тогда, когда появляются квантовые эффекты. Очевидно, что при снижении температуры (и постоянной плотности) вначале достаточно $n = 2$, при еще меньших температурах потребуется $n = 3$ и т. д.

Таким образом, кратности при рассмотрении какой-либо системы в определенных условиях непосредственно определяются ролью квантовых эффектов в этих условиях. Для ориентировочных оценок можно воспользоваться неравенствами [29, 273, 281]

$$A_n/J_n \simeq n^{-1} \beta \lambda \sqrt{\Phi} \ll 1, \quad (9.7)$$

$$A_n/J_n \simeq n^{-1} \beta \lambda^2 \sqrt{\Phi} \ll 1, \quad (9.8)$$

где $\lambda^2 = 2\pi\hbar^2 \beta/m$. Эти неравенства получены из задачи двух тел, взаимодействующих по потенциалу $\Phi(r)$. Неравенство (9.7) соответствует аппроксимации (9.6a), (9.8) — (9.6b). Отметим, что условие применимости классической механики при рассмотрении движения частицы с импульсом p в поле с характерным значением U_0 напоминает (9.7) и имеет вид $\Delta U_\lambda / U_0 \ll 1$, где ΔU_λ — разность потенциалов поля на длине $\lambda = \hbar/p$ [274]. Обобщение на системы многих тел сделано в (9.7), (9.8) путем замены Φ на средний потенциал, действующий на частицу со стороны окружающих ее частиц.

Рассмотрим ограниченные снизу потенциалы, и пусть σ — состояние, соответствующее минимуму потенциала. Для небольших

* Попытки использования метода Монте-Карло для исследования квантовых систем в рамках фейнмановской формулировки квантовой статистики были предприняты в работах [267—271], где рассматривались задачи одной, двух и трех частиц, и в [272] для систем многих частиц.

n при плотностях, когда средние расстояния между частицами таковы, что значения производных Φ убывают с ростом номера, более точной оценкой является (9.8), при этом преобладают силы притяжения ($v/\sigma^3 \geq 1$). В условиях $v/\sigma^3 < 1$ производные Φ растут с увеличением номера, в этом случае более точна оценка (9.7).

Для кулоновского потенциала $\nabla^2 \Phi \sim \delta(r)$. Однако, как показано в [273], для потенциала отталкивания можно воспользоваться (9.7). Для потенциала притяжения выбор $\tilde{\rho}$ в виде (9.6) не является приемлемым приближением, так как приводит к $J_n = \infty$. Как показано в [275, 276], в этом случае в выражении для $U(q)$ парный потенциал притяжения следует заменить на эффективный парный потенциал (8.1) или (8.2). И опять оказывается справедливой оценка (9.7).

Использование эффективных парных потенциалов вместо парных в (9.6) в выражении для $U(q)$ целесообразно и для ограниченных снизу потенциалов, так как это увеличивает точность аппроксимации и приводит к уменьшению требуемого значения кратности n . Матрицу плотности можно представить в виде

$$\rho(q, \tau; q', \tau') = \rho_0(q, \tau; q', \tau') \exp[-(\tau' - \tau) U(q, \tau; q', \tau')], \quad (9.9)$$

где ρ_0 — матрица плотности для свободных частиц (следует из (9.6) при $U(q) \equiv 0$). Формула (9.9) является обобщением (8.1). Многочастичный эффективный недиагональный потенциал $U(q, \tau; q', \tau')$ в общем виде, естественно, неизвестен, так же как и $\rho(q, \tau; q', \tau')$. Представим его в виде

$$U(q, \tau; q', \tau') = \sum_{i < j} \Phi_2(q_i, q_j, \tau; q'_i, q'_j, \tau') + \sum_{i < j < k} \Phi_3(q_i, q_j, q_k, \tau; q'_i, q'_j, q'_k, \tau') + \dots \quad (9.10)$$

здесь Φ_2, Φ_3, \dots — парные, тройные и т. д. эффективные потенциалы. Эти потенциалы находятся из выражения (9.9), записанного для соответствующего числа частиц. Если $U(q)$ имеет парно-аддитивный вид (2.12), то в (9.10) достаточно ограничиться лишь парными слагаемыми. Это обеспечит вычисление $U(q, \tau; q', \tau')$ с точностью до первого порядка по β , что достаточно для высокотемпературного приближения ($U(q, q, \Delta\beta) \rightarrow U(q)$ при $\Delta\beta \rightarrow 0$). Можно предположить, что трехчастичные неаддитивные взаимодействия не дают существенного вклада, если $(\lambda_\Delta^3/v)^2 \ll 1$. Соответствующее неравенство оказывается более слабым, чем (9.7) или (9.8).

Подчеркнем, что вкладом неаддитивных взаимодействий пренебрегается в каждом из высокотемпературных сомножителей в правой части (9.4). Однако благодаря структуре формулы (9.4) низкотемпературная матрица плотности в левой части (9.4) вычисляется с учетом вклада неаддитивных взаимодействий. Чем выше n , тем точнее этот вклад учитывается. Однако повышать n в

реальных расчетах имеет смысл лишь тогда, когда вклад неаддитивных взаимодействий существен. Напомним, что рассматривается случай, когда $U(q)$ имеет парно-аддитивный вид, например, кулоновская система, а неаддитивность возникает лишь в (9.10). Если же неаддитивные слагаемые имеются уже в гамильтониане, то рассмотрение усложняется.

Следующее приближение можно сделать, выразив недиагональные эффективные парные потенциалы через диагональные, например, [273]

$$\tilde{\Phi}_2(q_1, q_2, \tau; q'_1, q'_2, \tau') = \tilde{\Phi}_2(q_1, q_2, \tau; q_1, q_2, \tau')/2 + \tilde{\Phi}_2(q'_1, q'_2, \tau; q'_1, q'_2, \tau')/2.$$

Оценки возникающих погрешностей, как и оценки (9.7) и (9.8), не являются достаточно строгими. Фактически точность результатов следует проверять расчетами при различных n , а также с помощью специального критерия, анализируя характер распределения координат каждой частицы $q_i, q_i^1, q_i^2, \dots, q_i^{n-1}$ в (9.4). Мы вернемся к этому вопросу в разделе 11.2.

Развиваемый подход несколько отличается от фейнмановской формулировки квантовой статистики. Используется групповое тождество (9.3) и вытекающая из него формула (9.4) вместе с высокотемпературным приближением (9.6). Но потенциал взаимодействия в (9.6) заменяется на эффективный потенциал, что позволяет учесть квантовые эффекты уже в высокотемпературном приближении. При этом получается выражение, справедливое в равной степени как для ограниченных, так и для неограниченных снизу потенциалов; рассмотрение последних в рамках фейнмановской формулировки наталкивается на определенные трудности [275—278]. Кратность интеграла в (9.4) в широком интервале температур и плотностей для многих неидеальных квантовых систем может быть небольшой. Чтобы подчеркнуть отличие излагаемого подхода от континуальных интегралов, нам представляется целесообразным ввести специальный термин. Модели, основанные на групповом тождестве, назовем мультипликативными.

При рассмотрении квантовых эффектов выше фактически имелись в виду квантовые эффекты только во взаимодействии частиц друг с другом, а эффекты обмена не учитывались. Мультипликативные модели могут быть развиты и для вырожденных систем. Применяя операцию симметризации и ограничиваясь для простоты бесспиновыми частицами, получим

$$\rho(q, q', \beta) = (N!)^{-1} \sum_P (\pm 1)^{x_P} \int_V \dots \int_V dq^1 \dots dq^{n-1} \rho(q, 0; q^1, \tau_1) \dots \rho(q^{n-1}, \tau_{n-1}; Pq', \beta), \quad (9.11)$$

где знак плюс относится к бозе, а минус — к ферми-системам; x_P — четность перестановки.

При использовании выражений (9.4) или (9.11) с учетом (9.6) или (9.9) формула (9.2) приводится к виду, который может быть использован в методе Монте-Карло. Исследование мультипликативных моделей методом Монте-Карло начато в [276, 279—286] для неидеальной плазмы и в [272, 273, 287—290] для нейтральных систем. Рассматривались также задачи двух [270, 269] и трех [271] тел.

9.2. Невырожденные системы

Термодинамические величины выражаются через соответствующие производные от свободной энергии. Следовательно, если Z приближенно может быть представлена $3Nn$ -кратным интегралом от произведения высокотемпературных матриц плотности, то расчет термодинамических величин сводится к вычислению средних \bar{F} от известных функций F , которые можно найти с помощью правил дифференцирования. Используя (9.2), (9.4) и (9.6) для произвольной термодинамической величины, найдем

$$\bar{F} = Z^{-1} \int_V \dots \int_V dq^1 \dots dq^n F(N, V, \beta, q^1, \dots, q^n) f, \quad (9.12)$$

где

$$f = \lambda_{\Delta}^{-3Nn} \exp \left[-\pi \sum_{k=1}^{n-1} |q^k - q^{k+1}|^2 / \lambda_{\Delta}^2 - \pi |q^n - q^1|^2 / \lambda_{\Delta}^2 \right] \times \\ \times \exp \left[-\beta \left(\sum_{k=1}^n U(q^k) \right) / n \right].$$

Совокупность координат i -й частицы q_i^1, \dots, q_i^n можно интерпретировать как замкнутую траекторию, характеризующую частицу [265]. Характерный размер такой траектории порядка тепловой длины волны λ . Совокупность траекторий удобно представить в виде матрицы

$$A = \begin{pmatrix} q_1^1 & \dots & q_N^1 \\ \dots & \dots & \dots \\ q_1^n & \dots & q_N^n \\ q_1^{n+1} & \dots & q_N^{n+1} \end{pmatrix} \quad (9.13)$$

Каждый столбец в (9.13) соответствует траектории частицы: число столбцов равно числу частиц $q_i^n \equiv q_i^1$ ($i = 1 \div N$).

Переходя от многократных интегралов к интегральным суммам, найдем окончательно

$$Z \simeq \tilde{Z} = \sum_{A_j} u(A_j), \quad (9.14)$$

$$\bar{F} = \sum_{A_j} F(N, V, \beta, A_j) u_j, \quad (9.15)$$

$$u_j = \tilde{Z}^{-1} u(A_j) = \tilde{Z}^{-1} \exp \left[-\pi \sum_{k=1}^n |q^k - q^{k+1}|^2 / \lambda_{\Delta}^2 \right] \times \\ \times \exp \left[-\beta \left(\sum_{k=1}^n U(q^k) \right) / n \right], \quad (9.16)$$

где $F(N, V, \beta, A_j) = F(N, V, \beta, q^1, \dots, q^n)$; состояние A_j характеризуется матрицей траекторий (9.13); суммы (9.14) и (9.15) берутся по всем возможным A_j , т. е. по всем значениям координат q_i^k в матрице (9.13). Формула (9.15) приведена к виду (1.3), и для ее вычисления может быть развит метод Монте-Карло [272, 276].

Для реализации цепи Маркова достаточно ввести простейший тип единичных переходов $A_i \rightarrow A_j$ — изменение значения одной случайно выбранной координаты в матрице (9.13) (первая и последняя строки в (9.13) рассматриваются как одна строка). В вероятности одношаговых переходов p_{ij} входит отношение u_j/u_i , поэтому будем рассматривать лишь его.

Пусть произошло изменение некоторой координаты

$$q_{i\alpha}^k(i) \rightarrow q_{i\alpha}^k(j) = q_{i\alpha}^k(i) + \xi_{\alpha} \delta,$$

где $q_{i\alpha}^k$ есть α -я декартова координата k -й точки на i -й траектории матрицы (9.13); $\alpha = 1, 2, 3$; ξ_{α} — три случайных числа, $-1 < \xi_{\alpha} < 1$. Все остальные элементы матрицы (9.13) остаются неизменными. Тогда

$$\ln(u_j/u_i) = -\pi \lambda_{\Delta}^{-2} \{ |q_i^{k-1}(i) - q_i^{(k)}(j)|^2 + |q_i^k(j) - q_i^{k+1}(i)|^2 - \\ - |q_i^{k-1}(i) - q_i^k(i)|^2 - |q_i^k(i) - q_i^{k+1}(i)|^2 \} - \\ - \beta n^{-1} \{ U(q^k(j)) - U(q^k(i)) \}. \quad (9.17)$$

Правая часть состоит из двух слагаемых. Первое слагаемое определяется разностью квадратов соседних (по вертикали) элементов матрицы (9.13); условно можно говорить, что это слагаемое учитывает изменение кинетической энергии при переходе $A_i \rightarrow A_j$. Второе слагаемое учитывает изменение потенциальной энергии и зависит лишь от элементов k -й строки (9.13).

Выражение (9.17) записано для случая изменения элементов из промежуточных строк матрицы (9.13). Если изменяется элемент первой строки, то надо помнить, что он представляется и элементом из последней строки.

Как и в методе Монте-Карло, в классической статистике вводятся периодические граничные условия. Все трехмерное пространство разбивается на равные ячейки объема V с N частицами в каждой. Одна из ячеек условно считается основной, и имеющиеся в ней конфигурации частиц и траекторий повторяются во всех остальных ячейках, причем сами траектории могут выходить за пределы основной ячейки. При введении периодических граничных условий, как и в (2.12), предполагается, что подсчет энергии

любой конфигурации частиц и траекторий производится суммированием взаимодействий всех частиц системы в целом, а не только взаимодействий частиц основной ячейки. Для упрощения расчетов используется метод ближайшего образа, а также приближение (для нейтральных систем), в котором парный потенциал $\Phi(r)$ заменяется обрезанным потенциалом, обращающимся в нуль при $r > L/2$. В рассчитанные методом Монте-Карло термодинамические величины могут быть внесены поправки, приближенно учитывающие отброшенное дальнедействующее взаимодействие.

Если какая-либо точка траектории на единичном шаге выходит за пределы ячейки Монте-Карло, то соответствующий образ входит в ячейку через противоположную грань. Сама же траектория может занимать разные ячейки.

9.3. Бозе-системы

В этом случае надо пользоваться общим выражением (9.11). Матрица траекторий, характеризующая состояние цепи Маркова, примет вид

$$A = \begin{pmatrix} q_1^1 & \dots & q_N^1 \\ \dots & \dots & \dots \\ q_1^n & \dots & q_N^n \\ Pq_1^1 & \dots & Pq_N^1 \end{pmatrix} \quad (9.18)$$

Совокупность событий A_j теперь отличается друг от друга не только значениями координат, но и перестановками в последней строке матрицы (9.18). Так, что суммы (9.14) — (9.15) берутся не только по всем значениям координат q_i^k , но и по всем перестановкам в последней строке матрицы (9.18).

Для реализации цепи Маркова достаточно ввести два простейших типа единичных переходов $A_i \rightarrow A_j$: 1) изменение значения одной случайной выбранной координаты в матрице (9.18) (при этом первая и последняя строчки в (9.18) считаются как одна строка); 2) перестановка координат в последней строке матрицы (9.18) при сохранении неизменными всех значений координат в остальных строках (обменный шаг). Доля обменных шагов $0 < \alpha < 1$ является произвольным параметром задачи. Очевидно, что такой выбор шагов является достаточным, чтобы обеспечить достижимость любого состояния из любого другого, произвольно выбранного. Как и раньше, будем обсуждать лишь отношение u_j/u_i .

Рассмотрим шаг первого типа. Пусть произошло изменение координаты q_i^k . Все остальные элементы матрицы (9.18) остаются неизменными. В этом случае $\ln u_j/u_i$ имеет вид как в соотношении (9.17). Выражение (9.17) для $\ln u_j/u_i$ является правильным для изменения элементов из промежуточных строк матрицы (9.18). В случае изменения элемента из первой строки (9.18) следует

учесть, что тот же самый элемент находится и в последней строке матрицы, но, возможно, в другом столбце. Пусть изменится значение q_i^1 , причем $q_i^1 = Pq_i^1$, тогда «кинетическое» слагаемое в (9.17) следует переписать в виде

$$-\pi\lambda\Delta^{-2} \{ |q_i^n(i) - Pq_i^1(j)|^2 + |q_i^1(j) - q_i^2(i)|^2 - |q_i^n(i) - Pq_i^1(i)|^2 - |q_i^1(i) - q_i^2(i)|^2 \}. \quad (9.19)$$

При геометрической интерпретации (рис. 9.1) шага, связанного с изменением координат, разница между (9.17) и (9.19) пропадает. Так, если $1 \equiv q_i^{k-1}$, $2 \equiv q_i^k$ и $3 \equiv q_i^{k+1}$, то рис. 9.1 соответствует ситуации (9.17), если же $1 \equiv q_i^n$, $2 \equiv Pq_i^1 \equiv q_i^1$ и $3 \equiv q_i^1$, то рис. 9.1 соответствует (9.19). Стрелка вдоль траектории на рис. 9.1—9.5 соответствует продвижению сверху вниз по столбцу матрицы (9.18).

Рассмотрим обменный шаг. Пусть произошла перестановка концов траекторий частиц l и m : $Pq_l^1(j) = Pq_m^1(i) \equiv y_m$; $Pq_m^1(j) = Pq_l^1(i) \equiv y_i$; тогда

$$\ln(u_j/u_i) = \pi\lambda\Delta^{-2} \{ |y_l - q_l^n|^2 + |y_m - q_m^n|^2 - |y_m - q_l^n|^2 - |y_l - q_m^n|^2 \}. \quad (9.20)$$

Ситуация поясняется на рис. 9.2 для случая $n = 3$: в состоянии A_i имеются две замкнутые траектории — 1231 и 4564, а в состоянии A_j — траектория 1234561, охватывающая два столбца матрицы (9.18) — 1234, и 4561. Цифрами обозначены элементы матрицы (9.18), при этом $1 \equiv y_l$, $4 \equiv y_m$, $3 \equiv q_l^n$, $6 \equiv q_m^n$. Отметим, что в (9.20) не вошла потенциальная энергия, это объясняется тем, что при обменном шаге не происходит изменения координат и, таким образом, энергия взаимодействия не меняется.

При обменном шаге частицы l и m выбираются случайным образом. Поэтому вероятность обменного шага, следующая из (9.20), может оказаться очень малой, если, грубо говоря, $|y_m - y_l| \gg \lambda$. Чтобы увеличить долю принятых обменных шагов, целесообразно ограничить круг частиц, между которыми возможен обмен. Можно, например, поступить следующим образом. Выбрав случайным образом номер частицы l , допустить выбор номера m не среди всех оставшихся $N - 1$ частиц, а лишь из числа тех p частиц, для которых $|y_p - y_l| < r_0$. Расстояние r_0 является свободным параметром задачи; как следует из (9.20), разумно выбрать

$$r_0^2 \sim \lambda^2/\pi n. \quad (9.21)$$

Периодические граничные условия поясняются на рис. 9.3, где траектории, соответствующие матрице (9.18), отмечены стрелками. Траектории могут пересекать границы ячеек. Вычисление потенциальной энергии ничем не отличается от аналогичного вычисления в методе Монте-Карло для классических систем и может производиться методом ближайшего образа.

Если ограничиться перестановками в последней строке матрицы (9.18), то в случае такого обменного шага проявляются поверхностные эффекты из-за неравноправности между частицами в ячейке Монте-Карло, с которыми обмен возможен, и частицами вне ее.

Поэтому периодические граничные условия следует учитывать при обменных шагах, разрешив обмен с частицами соседних ячеек.

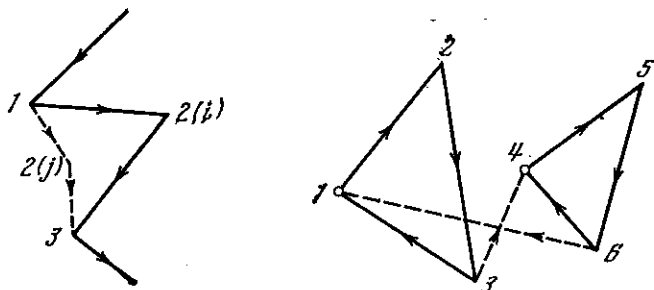


Рис. 9.1. Изменение координаты на одном шаге $A_i \rightarrow A_j$, связанном с движением [272]

Рис. 9.2. Пример обменного шага для случая двукратного разбиения ($n = 3$) [272]

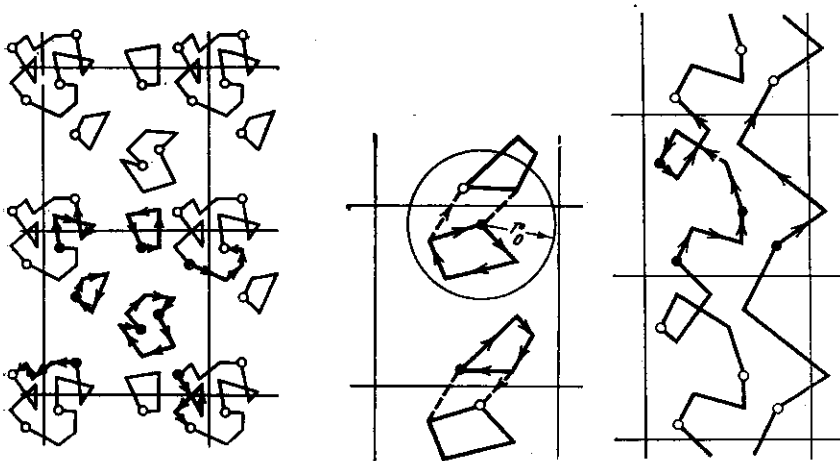


Рис. 9.3. Периодические граничные условия
Сплошными кружками даны частицы основной ячейки [272]

Рис. 9.4. Пример обмена с ближайшим образом
Дополнительно показана r_0 -сфера [272]

Рис. 9.5. Примеры разомкнутых траекторий
Обозначения те же, что и на рис. 9.3 [272]

Все u_p , попавшие внутрь сферы радиуса r_0 , о которой шла речь раньше, должны считаться равноправными при розыгрыше обменного шага, вне зависимости от того, принадлежат ли они основной ячейке или нет. Можно сказать, что обмен следует производить с ближайшими образами, т. е. ситуация при обмене аналогична ситуации при подсчете энергии взаимодействия. Пример обмена с ближайшим образом представлен на рис. 9.4. Отметим, что $r_0 < L/2$ (это следует из (9.21), если учесть, что, по-видимому, всегда следует выбирать $\lambda < L$), поэтому обмен возможен не со всеми ближайшими образами, а лишь с теми из них, которые попали внутрь сферы радиуса r_0 . Понятие ближайшего образа можно уточнить, связав его с частицей, для которой минимально значение величины $(y_m - q_i^n)^2 + (y_l - q_m^n)^2$ в формуле (9.20).

Периодические граничные условия приводят к появлению разомкнутых траекторий, проходящих через частицу основной ячейки и ее образы в других ячейках. Такие траектории могут появиться после нескольких обменных шагов с участием образов частиц в соседних ячейках. Примеры разомкнутых траекторий, охватывающих один и три столбца матрицы (9.18), представлены на рис. 9.5.

Основное оригинальное содержание метода [272] заключается в том, что цепь Маркова рассматривается не только в пространстве координат, но и в пространстве перестановок. Непосредственное суммирование вкладов от всех $N!$ перестановок практически неосуществимо. Использование же существенной выборки, реализованной с помощью описанной цепи Маркова, позволяет ограничиться лишь вкладами наиболее существенных перестановок.

Описанная процедура вряд ли может быть применена для больших кратностей интегралов n . Это видно из выражения (9.24), которое показывает, что радиус сферы r_0 , внутри которой происходит обмен, убывает как n^{-1} . Видимо, в этом случае более эффективным окажется способ, когда при обменном шаге изменяется вся траектория. Для такого выбора обменного шага в вероятности переходов p_{ij} войдет кроме изменения «кинетической» энергии также изменение и потенциальной энергии.

9.4. Ферми-системы

Метод Монте-Карло, позволивший рассмотреть ферми-системы, был разработан в [279, 282] для исследования мультипликативной модели двухкомпонентной плазмы, состоящей из электронов и протонов [281]. В данном разделе на примере однокомпонентной системы частиц (бесспиновых фермионов) кратко рассмотрена основная идея этого метода. Более подробному изложению посвящена глава 10, где рассмотрены также двухкомпонентные системы, учет спина электрона и метод расчета в рамках большого канонического ансамбля.

Формулу (9.11) с учетом (9.6) можно переписать в виде

$$\rho(q, q, \beta) = \exp[-\beta U(q)] \prod_{i=1}^{n-1} \prod_{j=1}^N \varphi_{ij}^i \det \|\varphi_{ii}^n\|, \quad (9.22)$$

где $q \equiv \{q^1, \dots, q^n\}$, $U(q) = n^{-1} \sum_{k=1}^n U(q^k)$, $U(q^k) = \sum_{l < t} \Phi(r_{lt}^k)$ — энергия взаимодействия N частиц в k -х вершинах траекторий,

$$\varphi_{jj}^k = \lambda_{\Delta}^{-3} \exp[-\pi |q_j^k - q^{k+1}|^2 / \lambda_{\Delta}],$$

$$\varphi_{ii}^n = \lambda_{\Delta}^{-3} \exp[-\pi |q_i^n - q_i^1|^2 / \lambda_{\Delta}^2],$$

$\det \|\varphi_{ii}^n\|$ — определитель матрицы.

Подставляя (9.22) в (9.2) и переходя к интегральным суммам, можно представить $Z(N, V; \beta)$ в виде суммы по состояниям A_i , т. е. в стандартном виде, рассмотренном в главе 1. Каждое состояние характеризуется матрицей траекторий, такой же, как (9.13). Антисимметризация учтена определителем в (9.22).

В [282, 283] показано, что вычисление Z можно провести по состояниям A_i , для которых $\det \|\varphi_{ii}^n\| > 0$, поэтому с точностью до константы в качестве предельных вероятностей цепи Маркова u_i можно взять значения матрицы плотности $\rho(A_i, \beta)$, т. е. $u_i \sim \rho(A_i, \beta)$. Имея определение состояний и зная предельные вероятности, можно в соответствии с формальной схемой, изложенной в главе 1, найти вероятности одношаговых переходов цепи Маркова p_{ij} . Вероятности p_{ij} пропорциональны отношению предельных вероятностей $u_j/u_i = \rho(A_j, \beta)/\rho(A_i, \beta)$.

В величину $\rho(A_i, \beta)$ входят определители N -го порядка, прямой расчет которых на каждом шаге траектории цепи Маркова нереален. Метод расчета значений u_j/u_i был разработан в [282], где было использовано экспоненциальное убывание функций φ_{ii}^n , свойства определителей и предложено рассчитывать только отношение определителей, без вычисления их значений.

Функции $\varphi_{ii}^n(x)$ можно приравнять нулю, для $x > \lambda$, т. е. для $|q_i^n - q_i^1| > \lambda_{\Delta}$. Частицы перенумеровываются таким образом, что не нулевые элементы матрицы расположатся вдоль главной диагонали и матрица распадется на несколько не нулевых блоков. Определитель при этом не меняется и величина его теперь равна произведению определителей блоков, составляющих матрицу.

Если два следующих одно за другим состояния A_i и A_{i+1} выбирать таким образом, что соответствующие определители будут отличаться лишь несколькими блоками, то переходные вероятности будут пропорциональны отношению определителей именно этих блоков. Поскольку порядок блока значительно меньше порядка

матрицы, вычисление определителей блоков не требует больших затрат времени работы ЭВМ и генерация траектории цепи Маркова становится возможной. Практически такому выбору состояний A_i и A_{i+1} соответствует изменение координат $\{q_i^1, \dots, q_i^n\}$ одной l -й частицы. Данный метод эффективен, если порядки блоков, на которые распадается матрица, не превосходят нескольких единиц.

9.5. Существенная выборка для бозе- и ферми-статистик

Сравним методы расчета, изложенные в разделах 9.3 и 9.4. В каждом из них статистическая сумма заменяется набором слагаемых, каждое из которых можно характеризовать дискретной конфигурацией частиц. Применение метода Монте-Карло позволяет провести существенную выборку в этой сумме и ограничиться при вычислении термодинамических величин доступным для электронной вычислительной машины числом слагаемых.

Было предложено два варианта существенной выборки. В методе, изложенном в разделе 9.3, цепь Маркова осуществляет существенную выборку как по конфигурациям, так и по перестановкам частиц. Применение этого метода к ферми-системам, по-видимому, невозможно. Это связано с тем, что предельные вероятности такой цепи Маркова не чувствительны к четности перестановок, т. е. эта цепь Маркова соответствует бозе-статистике. Поэтому существенная выборка производится в части конфигурационного пространства, дающей главный вклад в статистическую сумму системы частиц, подчиняющихся бозе-статистике.

Для того чтобы обеспечить существенную выборку, соответствующую ферми-статистике, необходимо, чтобы предельные вероятности цепи Маркова были чувствительны к четности перестановок. Такого рода метод исследования обсуждается в разделе 9.4, где существенная выборка конфигураций осуществлялась с помощью метода Монте-Карло, а существенная выборка перестановок была осуществлена аналитически. Для этого соответствующие слагаемые в (9.11) были объединены в определители, а функции φ_{ii}^n , входящие в определители, обрезались на расстоянии λ_{Δ} . Затем частицы перенумеровывались таким образом, чтобы не нулевые элементы матрицы $\|\varphi_{ii}^n\|$ располагались вдоль главной диагонали, при этом матрица распадалась на несколько не нулевых блоков.

Состояния траектории цепи Маркова, следующие друг за другом, выбирались всегда таким образом, чтобы они могли отличаться всего двумя-тремя блоками. Расчет вероятностей переходов между состояниями не был трудоемок, так как величины вероятностей зависели лишь от отношения определителей этих блоков. Этот метод заведомо позволяет исследовать неидеальные ферми-системы в условиях слабого вырождения.

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКЕ ФЕРМИ-СИСТЕМ

С увеличением степени вырождения для того, чтобы количество нулевых элементов в матрице определителя оставалось велико, необходимо увеличение n так, чтобы сохранялось $\lambda_{\Delta} \lesssim v^{-1/2}$. При выполнении этого условия метод может сохранить эффективность, если имеет место быстрая сходимость разложения термодинамических величин неидеальных систем ферми-частиц по обменному параметру. В этом случае основной вклад дадут состояния, которым соответствуют матрицы, распадающиеся на блоки малого размера. Более полный учет квантовых эффектов во взаимодействии частиц при $\lambda^3/v > 1$, как было отмечено в 9.1, также приводит к необходимости увеличения n .

Метод существенной выборки перестановок, развитый в [282] для ферми-систем, может быть распространен и на бозе-системы. При этом определители заменяются на перманенты.

В разделе 9.4 кратко изложена модификация метода Монте-Карло [282], позволяющая исследовать термодинамику неидеальных ферми-систем. В настоящей главе изложение этого метода проведено на примере модели неидеальной плазмы [281], в которой частицы одного сорта (ионы) подчинены статистике Больцмана, частицы другого сорта (электроны) подчинены статистике Ферми, а частицы третьего сорта (атомы) находятся в ионизационном равновесии с первыми двумя. Квантовые эффекты учтены во взаимодействии электронов и ионов, а также электронов между собой.

Использование большого канонического ансамбля позволяет рассмотреть химические реакции в неидеальных ферми-системах. В примере, рассматриваемом в данной главе, — это ионизационное равновесие.

Данный метод позволяет также получать результаты одновременно для нескольких моделей плазмы, если свойства моделей не сильно отличаются. Таким образом, можно контролировать начало проявления новых квантовых эффектов с ростом плотности и переходить при расчетах к более полным и сложным моделям по мере необходимости.

10.1. Исходные соотношения и цепь Маркова

Статистическая сумма $Z(\mu, V, T)$ системы электронов и ионов имеет вид [281]

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} (z_e z_i)^N Z(N, V, T) / N_e! N_i! \quad (10.1)$$

где $N = N_e = N_i$; $z_e = \exp(\beta\mu_e)$; $z_i = \exp(\beta\mu_i)$; $\mu_{e(i)}$ — химический потенциал электронов (ионов); $\lambda_{\Delta} = (2\pi\hbar^2\beta/nm_e)^{1/2}$; $\lambda_i = (2\pi\hbar^2\beta/m_i)^{1/2}$; $y \equiv \{y_i^1, y_e^1, \dots, y_e^n\}$; $y_i^1 \equiv \{q_i^1/\lambda_i, \dots, q_i^1/\lambda_i\}$; $y_e^k \equiv \{q_i^k/\lambda_{\Delta}, \dots, q_i^k/\lambda_{\Delta}\}$. Ограничимся $n = 2$, хотя все рассуждения легко переносятся на произвольное n . $Z(N, V, \beta)$ определяется формулой (9.2), причем

$$\rho(y, y, \beta) = \exp[-\beta U(y, \beta)] \prod_{p=1}^N \Phi_{pp}^{21} \sum_{s=0}^N (C_N^s / 2^N) \det \|\Phi_{pr}^{1s}\|_s \quad (10.2)$$

где

$$U(y, \beta) = U_i(y_i^1) + \sum_{k=1}^2 U_e(y_e^k)/2 + \sum_{p,r} \Phi_{ei}(\mathbf{q}_{pr}^1, \mathbf{q}_{pr}^2, \beta);$$

$U_{e(i)}$ — кулоновская энергия взаимодействия одноименных зарядов; Φ_{ei} — псевдопотенциал взаимодействия электрона и иона [281]; $\Phi_{pr}^{\alpha} = \exp(-\pi |\mathbf{q}_p^{\alpha} - \mathbf{q}_r^{\alpha}|^2 / \lambda_{\Delta}^2)$; s — число электронов, имеющих одинаковое направление спина; C_N^s — число сочетаний из N по s ; $\|\Phi_{pr}^{12}\|_s$ — матрица с двумя нулевыми блоками на пересечении первых s строк и последних $(N-s)$ столбцов и соответственно последних $(N-s)$ строк и первых s столбцов. Усложнение выражения (10.2) по сравнению с (9.22) связано с рассмотрением двухкомпонентной системы частиц, для одной из которых (электронов) необходим учет эффектов, связанных со спином. Переход к безразмерным координатам y_e^k и y_i^1 более удобен.

Функции Φ_{pr}^{α} зависят от разности координат, поэтому вместо y_e^2 введем новую совокупность координат электронов $\tilde{y}_e^2 = y_e^2 - y_e^1$. Функции Φ_{pr}^{α} экспоненциально убывают. Ограничим область интегрирования по \tilde{y}_e^2 $3N$ -мерным кубом с центром в y_e^1 и ребром $2\lambda_{\Delta}$.

Разобьем объем V на B элементарных ячеек объема Δq и пусть теперь координаты y могут принимать лишь дискретные значения. Тогда $Z(\mu, V, T)$ можно записать в виде суммы

$$Z(\mu, V, T) \simeq \sum_{\{A_m\}} w_m g_m. \quad (10.3)$$

Рассмотрим две модели плазмы. В первой электроны будем считать бесспиновыми фермионами, а во второй — фермионами со спином $\hbar/2$. С помощью метода Монте-Карло свойства этих моделей можно рассчитывать одновременно. Для этого усредняемые вдоль траектории цепи Маркова термодинамические величины нужно брать с разными весовыми множителями g_m . Если для первой модели принять

$$g_m \equiv 1, \quad (10.4)$$

а для второй модели

$$g_m = \det \|\Phi_{pr}^{12}\|_s / \det \|\Phi_{pr}^{12}\|, \quad (10.5)$$

то выражение (10.3) будет равно статистическим суммам этих моделей. При этом w_m , как будет видно из дальнейшего, удобно представить в виде произведения $w_m = u_m f_m$, где

$$u_m = N_0^N (N!)^{-2} \exp[-\beta U(A_m)] B^{-2N}, \quad (10.6)$$

$$f_m = (2\sqrt{2})^{3N} \prod_{p=1}^N \Phi_{pp}^{21} \det \|\Phi_{pr}^{12}\| C^{-N} (C_N^s / 2^N), \quad (10.7)$$

а $N_0 = z_e z_i V^2 \lambda_e \lambda_i$; $C = (2\lambda_{\Delta})^3 / \Delta q$.

В главе 1 уже говорилось, что если случайная величина ξ распределена с вероятностями $w_m Q^{-1}$, где $Q = \sum_{A_m} w_m$, то на основании закона больших чисел для термодинамической величины \bar{F} будем иметь

$$\bar{F} \simeq S^{-1} \sum_{i=1}^M F(A_{m_i}) g_{m_i}, \quad (10.8)$$

где $S = \sum_{i=1}^M g_{m_i}$, M — большое число, а A_{m_1}, \dots, A_{m_M} — последовательность значений ξ .

Разбиение (10.6), (10.7) было введено для удобства, так как оно позволяет, не меняя программу для ЭВМ, рассчитать термодинамические величины при различных значениях n . При этом если $n = 1$ и $f_m \equiv 1$, то электроны подчинены статистике Больцмана, если же

$$f_m \equiv (C_N^s / 2^N) \det \|\Phi_{pr}^{11}\|, \quad (10.9)$$

то электроны подчиняются статистике Ферми. В (10.5) при $n = 1$ индексы 1 и 2 также совпадают.

Рассмотрим состояния системы A_m , по которым в (10.3) проводится суммирование. Состояние A_m наглядно можно представить в виде следующего набора: $\{N, s, Q\}$. Здесь N — число электронов (ионов) в объеме V , s — количество электронов, имеющих одинаковое направление спина ($N-s$ электронов имеет противоположное направление спина), Q — матрица векторов всех координат частиц:

$$Q = \begin{vmatrix} \mathbf{q}_1^1 / \lambda_i, \dots, \mathbf{q}_N^1 / \lambda_i \\ \mathbf{q}_1^1 / \lambda_{\Delta}, \dots, \mathbf{q}_N^1 / \lambda_{\Delta} \\ \mathbf{q}_1^2 / \lambda_{\Delta}, \dots, \mathbf{q}_N^2 / \lambda_{\Delta} \end{vmatrix}$$

Здесь в верхней строке стоят безразмерные векторы координат протонов, в остальных двух строчках — безразмерные векторы координат электронов. Если $n = 1$, то две нижние строки совпадают.

Суммирование в (10.3) проводится по всем состояниям A_m , для которых $\det \|\Phi_{pr}^{12}\| > 0$ или же $\det \|\Phi_{pr}^{12}\|_s > 0$. Эти условия, как показали расчеты [283], эквивалентны при определенных плотностях и температурах.

Итак, за счет изменения вида f_m и g_m , $\beta\Phi_{ei}$ и $\beta\Phi_{ee}$ при $n = 1$ и 2 можно рассчитать термодинамические величины нескольких моделей плазмы, которые представлены в табл. 10.1.

Одновременный расчет средних F по формуле (10.8) возможен лишь, когда дисперсии DF величин F , вычисленных со спином, равным 0 и $\hbar/2$, отличаются незначительно. Это связано с тем, что

Таблица 10.1

Функции	Невырожденная плазма. Вид функций при $n=1$	Вырожденная плазма. Вид функций для электронов как ферми-частиц со спином x при разных n			
		$n=1$		$n=2$	
		$x=0$	$x=\hbar/2$	$x=0$	$x=\hbar/2$
g_m	(10.4)	(10.4)	(10.5)	(10.4)	(10.5)
f_m	$\equiv 1$	(10.9)		(10.7)	
$\beta\Phi_{ei}^*$	$\beta\Phi_{ei}(\mathbf{q}_{pr}^1, \beta)$	$\beta\Phi_{ei}(\mathbf{q}_{pr}^1, \beta)$		$\beta\Phi_{ei}(\mathbf{q}_{pr}^1, \mathbf{q}_{pr}^2, \beta)$	
$\beta\Phi_{ee}$	$\beta e^2 / \mathbf{q}_{pi}^1 $	$\beta e^2 / \mathbf{q}_{pi}^1 $		$\sum_{k=1}^2 \beta e^2 / 2 \mathbf{q}_p^k - \mathbf{q}_i^k $	
A_m	$\{N, Q\}$	$\{N, s, Q\}$			

* Простейший вид аппроксимация $\beta\Phi_{ei}$ рассмотрен в [281].

эффективность существенной выборки обратно пропорциональна DF . Следовательно, формулу (10.8) можно использовать лишь, когда влияние спина электронов невелико. В противном случае g_m необходимо включить в вероятности w_m .

В табл. 10.1 в вероятности f_m входит множитель $(C_N^s/2^N)$ (формулы (10.7), (10.9)), поэтому состояния $A_m \equiv \{N, s, Q\}$ зависят от величины s . Пусть вероятности f_m определены (10.7), (10.9), но не содержат множитель $(C_N^s/2^N)$, тогда состояния цепи Маркова $\tilde{A}_m \equiv \{N, Q\}$ не зависят от s . Из закона больших чисел следует, что расчет средних \bar{F} для модели бесспиновых электронов ($g_m \equiv 1$) по двум цепям Маркова (A_m и \tilde{A}_m) дает одни и те же результаты, т. е. зависимости состояний $A_m \equiv \{N, s, Q\}$ от s не искажает расчет средних \bar{F} для модели бесспиновых электронов и, следовательно, цепи Маркова по A_m и \tilde{A}_m эквивалентны.

10.2. Одношаговые вероятности переходов

Будем считать (см. главу 1), что последовательность состояний A_{m1}, \dots, A_{mM} в (10.8) образует траекторию цепи Маркова, при этом элементы переходной стохастической матрицы p_{ml} должны удовлетворять соотношениям $p_{ml} \geq 0, \sum_l p_{ml} = 1$ для любого m и $w_m p_{ml} = w_l p_{lm}$. Выберем p_{ml} , пока лишь с точностью до множителей, следующим образом:

$$\tilde{p}_{ml} = \begin{cases} 1 & \text{при } u_l \geq u_m, f_l \geq f_m, \\ u_l/u_m & \text{при } u_l < u_m, f_l \geq f_m, \\ f_l/f_m & \text{при } u_l \geq u_m, f_l < f_m, \\ u_l f_l / u_m f_m & \text{при } u_l < u_m, f_l < f_m. \end{cases} \quad (10.10)$$

Траектория цепи Маркова строится из следующих типов единичных переходов (шагов) из состояния $A_m = \{N_m, s_m, Q_m\}$ в состояние $A_l \equiv \{N_l, s_l, Q_l\}$: 1) изменение s при фиксированных N, Q , 2) изменение всех координат лишь одной случайно выбранной частицы при фиксированных координатах остальных частиц, N и s , 3) увеличение или уменьшение на единицу N , при этом матрица Q увеличивается или уменьшается на один столбец (остальные столбцы не меняются), а s фиксировано.

Вероятность шага первого типа с учетом всех множителей согласно (10.10) равна

$$p_{ml} = \begin{cases} 0,5\alpha_s, & C_{N_l}^s \geq C_{N_m}^s, \\ 0,5\alpha_s C_{N_l}^s / C_{N_m}^s, & C_{N_l}^s < C_{N_m}^s, \end{cases}$$

где 0,5 — вероятность увеличения (уменьшения) s , а α_s — вероятность шага с изменением s .

Для второго типа шагов (см. главу 2) вероятность изменения координат иона равна:

$$p_{ml} = \begin{cases} \alpha_i \Delta q / 8N\delta^3, & \text{если } u_l \geq u_m, \\ \alpha_i (\Delta q / 8N\delta^3) u_l / u_m, & \text{если } u_l < u_m, \end{cases}$$

где α_i — вероятность движения иона; δ — величина максимального смещения частицы. Расчет вероятности изменения координат электрона несколько сложнее:

$$p_{ml} = \alpha_e (\Delta q / 8N\delta^3) C^{-1} \tilde{p}_{ml},$$

где α_e — вероятность движения электрона, а множитель $(\Delta q / 8N\delta^3) C^{-1}$ обусловлен тем, что такой шаг происходит в два этапа. Сначала изменяется первая координата электрона, а затем в кубе с центром в новом положении первой координаты и ребром $2\lambda_\Delta$ равномерно выбирается положение второй координаты ($C = (2\lambda_\Delta)^3 / \Delta q$).

Перейдем к шагам третьего типа. Пусть состояние A_l имеет на один ион и один электрон больше, чем $A_m, N_l = N_m + 1$, тогда вероятность $p_{ml} = \alpha^+ (B^2 C (N_m + 1)^2)^{-1} \tilde{p}_{ml}$, где \tilde{p}_{ml} вычисляется по формулам (10.10), но вместо u_m и f_m берутся вероятности $\tilde{u}_m = u_m B^{2N_m}$ и $\tilde{f}_m = \tilde{f}_m C^{N_m}$. Как и в [27, 239], α^+ — вероятность шага увеличения числа частиц, B^{-1} — вероятность поместить ион или первую координату электрона в данную элементарную ячейку, $(N_m + 1)^2$ — вероятность присвоить вновь появившимся частицам $(N_m + 1)$ -е номера. Новый по сравнению с [27, 239] множитель C^{-1} связан с тем, что вторая координата электрона равновероятно выбирается в кубической окрестности λ_Δ первой координаты. Для p_{lm} , где $N_m = N_l - 1$, аналогично имеем $p_{lm} = \alpha^- N_l^{-2} \tilde{p}_{lm}$, где α^- — вероятность шага уменьшения числа ча-

стиц, N_i^{-2} — вероятность выбора одного иона и одного электрона [27]. Очевидно, что должны выполняться равенства $\alpha^+ = \alpha^-$ и $\alpha_s + \alpha_i + \alpha_e + \alpha^+ + \alpha^- = 1$.

В случае $n = 1$ для шагов второго и третьего типа множители перед \bar{p}_{m_i} и \bar{p}_{m_i} не отличаются от [27, 239] ($C = 1$). При этом переход к статистике Больцмана для электронов связан с изменением \bar{j}_m и A_m .

Основная трудность, возникающая при исследовании ферми-систем, заключается в том, что вычисление суммы по всем перестановкам или, что то же самое, детерминантов в (10.5), (10.7), (10.9) требует слишком много времени работы ЭВМ. Способ преодоления этой трудности был уже рассмотрен в разделе 9.4. Этот способ позволяет также рассчитать определители, соответствующие всем состояниям траектории цепи Маркова. Для этого начальное состояние A_1 выбиралось обычно таким образом, чтобы матрица $\|\Phi_{pr}^{12}\|$ была единичной ($\Phi_{pr}^{12} = \delta_{pr}$). Отношения детерминантов двух последующих состояний A_{m_k} и $A_{m_{k+1}}$ позволяют вычислить детерминант матрицы для любого состояния цепи Маркова.

При написании конкретной программы для ЭВМ необходимо ограничить количество электронов, которые могут образовать блок матрицы. В работе [283] реализован алгоритм, в котором учитывались блоки, состоящие из одного, двух и трех электронов. Состояния, в которых четыре электрона могли образовать блок матрицы, в процессе генерации траектории цепи Маркова отвергались. Отношение числа отвергнутых A_m к общему числу шагов является критерием применимости такой реализации по параметру $n_e \lambda_e^3$.

Число электронов, образующих блок, и их номера заносились в целочисленную матрицу $R = \|R_{rp}\|$. Электрону с номером p соответствовал столбец матрицы R , в котором R_{1p} равно количеству электронов, образующих блок, а элементы R_{2p} и R_{3p} равны номерам этих электронов, например:

$$p = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ \dots,$$

$$R = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 1 & 2 & 1 & 3 & 2 & 2 & 1 & 3 & 1 & 3 & \dots \\ 0 & 4 & 0 & 2 & 0 & 12 & 8 & 7 & 0 & 6 & 0 & 10 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10 & 0 & 0 & 0 & 12 & 0 & 6 & \dots \end{vmatrix}$$

В данной матрице первый, третий, пятый, девятый и одиннадцатый электроны образуют блоки первого порядка, электроны второй и четвертый, а также седьмой и восьмой образуют блоки второго порядка, а шестой, десятый и двенадцатый электроны образуют блок третьего порядка.

Информация матрицы R позволяет проводить вычисления детерминантов блоков. Величины детерминантов запоминались в строке $D = \|D_1, \dots, D_N\|$. Строка D , соответствующая матрице R , имеет вид

$$p = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9 \ 10 \ 11 \ 12 \ \dots,$$

$$D = \|D_1, D_2, D_3, D_2, D_4, D_5, D_6, D_6, D_7, D_5, D_8, D_5, \dots\|.$$

В соответствии с информацией матрицы R величины детерминантов с номерами электронов, образующих блок, равны друг другу — D_2 — для второго и четвертого электронов, D_6 — для седьмого и восьмого, D_5 — для шестого, десятого и двенадцатого.

10.3. Вычисление средних

Вычисление средних величин \bar{F} проводилось с помощью следующих рекуррентных соотношений. Пусть $s_M = S_M/g_{A_M}$, где

$$S_M = \sum_{k=1}^M g_{m_k}, \text{ тогда } s_{M+1} = s_M g_{A_M} / g_{A_{M+1}} + 1. \text{ Среднее } \bar{F}_{M+1} \text{ за } M+1 \text{ шаг теперь равно:}$$

$$\bar{F}_{M+1} = \bar{F}_M + (F(A_{M+1}) - \bar{F}_M) / s_{M+1}. \quad (10.11)$$

Матрицы $\|\Phi_{pr}^{12}\|_s$ и $\|\Phi_{pr}^{12}\|$ отличаются блоками, электроны которых имеют равное направление спина, поэтому функции g_m в (10.11) равны отношению детерминантов таких блоков в $\|\Phi_{pr}^{12}\|_s$ и $\|\Phi_{pr}^{12}\|$. Зависимость детерминантов в g_m от s несколько увеличивает время расчета шага, поэтому соответствующая «измерительная» часть программы включалась лишь через каждые M_1 шагов. ($M_1 = 10$ или 20 [283]).

При реализации метода Монте-Карло вводились периодические граничные условия. Расчет показателя больцмановской экс-

поненты, $\prod_{p=1}^N \Phi_{pr}^{21}$ и детерминантов проводился с использованием метода ближайшего образа. Вводились также скачкообразные изменения объема ячейки [27], которые приводили к тому, что на стационарном участке траектории цепи Маркова, где скачки отсутствуют, число частиц в ячейке могло колебаться в пределах от 20 до 200. Отношение вероятностей u_i/u_m рассчитывалось через приращение показателя больцмановской экспоненты, $F(A_m)$ вычислялось через приращения ΔF на каждом шаге, Δq определялось максимальным числовым разрядом ЭВМ.

Проверка надежности статистики при вычислении средних для сравнительно небольшого числа состояний (M/M_1) проводилась следующим образом. Параллельно вычислялись среднее число частиц и показатель больцмановской экспоненты для $g_m \equiv 1$ и по всем шагам. Если соответствующие средние и их дисперсии совпадали, то считалось, что число состояний (M/M_1) достаточно для получения всех средних. Помимо этого оценки погрешности полученных средних проводились, как обычно, на основании теоремы Ляпунова. Полученные функции распределения для числа частиц хорошо аппроксимировали гауссовское распределение с той же величиной отношения \bar{N}/DN .

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕИДЕАЛЬНЫХ НЕВЫРОЖДЕННЫХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

11.1. Системы из двух и трех частиц

Результаты вычислений слетеровских сумм W_2 и W_3 могут быть использованы для вычисления вириальных коэффициентов и радиальной функции распределения. Радиальная функция распределения $g(r_{12})$, нормированная так, что $g(r_{12}) \rightarrow 1$, когда $r_{12} \rightarrow \infty$, выражается в виде ряда по плотности $n = N/V$ соотношением

$$g(r_{12}) = W_2(1, 2) \left[1 + \sum_{i=1}^{\infty} (N/V)^i g_i(r_{12}) \right], \quad (11.1)$$

где коэффициент в члене, линейном по плотности, равен

$$g_1(r_{12}) = W_2^{-1}(1, 2) \int [W_3(1, 2, 3) - W_2(1, 2)W_2(1, 3) - W_2(1, 2)W_2(2, 3) + W_2(1, 2)] d3,$$

Второй и третий вириальные коэффициенты $B(T)$ и $C(T)$ даются соотношениями:

$$B(T) = -2\pi N_A \int_0^{\infty} (W_2(r_{12}) - 1) r_{12}^2 dr_{12}, \quad (11.2)$$

$$C(T) = \frac{N_A^2}{3} \left\{ \left[\int (W_2(1, 2) - 1) d2 \right]^2 - \int g_1(r_{12}) W_2(1, 2) d2 \right\}, \quad (11.3)$$

где N_A — число Авогадро.

При вычислении W_2 встречаются два, а для вычисления W_3 — шесть матричных элементов от $\exp(-\beta \hat{H})$, где \hat{H} — двух- и трехчастичные гамильтонианы:

$$W_2(1, 2) = W_2^{\text{np}} \pm W_2^{\text{обм}} = \langle 1, 2 | e^{-\beta \hat{H}_2} | 1, 2 \rangle \pm \langle 1, 2 | e^{-\beta \hat{H}_2} | 2, 1 \rangle, \quad (11.4)$$

$$W_3(1, 2, 3) = \langle 1, 2, 3 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle \pm \langle 2, 1, 3 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle \pm \langle 3, 2, 1 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle \pm \langle 1, 3, 2 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle + \langle 2, 3, 1 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle + \langle 3, 1, 2 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle, \quad (11.5)$$

где, например, $\langle 3, 1, 2 | e^{-\beta \hat{H}_3} | 1, 2, 3 \rangle$ обозначает, что мы вычисляем континуальный интеграл по таким трем траекториям, одна из которых начинается в точке 1 с координатой q_1 , а кончается в точке 3 с координатой q_3 , траектория второй частицы начинается

в точке 2, а кончается в точке 1, траектория третьей частицы начинается в точке 3, а кончается в точке 2. Здесь верхний (нижний) знак относится к бозе(ферми)-системам.

W_2 для потенциала Леннарда — Джонса. Расчеты двухчастичной слетеровской суммы W_2 для He-4 в интервале температур от 2 до 273° К были проведены методом Монте-Карло в [270]. Потенциал взаимодействия между двумя атомами гелия предполагался в форме Леннарда — Джонса с параметрами $\epsilon = 14,04 \cdot 10^{-16}$ эрг, $\sigma = 2,56$ Å. Результаты для некоторых температур представлены на рис. 11.1. Лишь кривая для $T = 2^\circ$ К включает обменный член. Действительно, при высоких температурах обменное слагаемое $W_2^{\text{обм}}$ становится малым. Легко оценить верхнюю границу для него следующим образом. Положим $\Phi(r) = \infty$ для $r < \sigma$, тогда подынтегральное выражение в (11.4) не превышает $\exp \beta \epsilon$ и $W_2^{\text{обм}}$ удовлетворяет неравенству $W_2^{\text{обм}} \leq \exp(\beta \epsilon - 2\pi \sigma^2 / \lambda^2)$. Откуда следует, что обменный член следует удерживать лишь при $T < 3^\circ$ К. Для $T = 2^\circ$ К на рис. 11.1 приведено обменное слагаемое $W_2^{\text{обм}}$ (кривая 6). При $T = 5^\circ$ К прямым расчетом было найдено, что обменное слагаемое пренебрежимо мало по сравнению с безобменным.

Величина статистической ошибки, обусловленной конечностью числа испытаний, изображена на рис. 11.1 для 2 и 5° К. Длина вертикальной линии соответствует двум стандартным отклонениям.

На рис. 11.1 результаты расчетов [270] сравниваются с классическим приближением (кривая 8)

$$W_2^{\text{кл}} = \exp[-\beta \Phi(r)] \quad (11.6)$$

и с приближением, следующим из разложения Вигнера — Кирквуда (кривая 7) [23]:

$$W_2^{\text{вк}} = \exp \left[-\beta \left(\Phi(r) + \frac{\lambda^2}{24\pi} \nabla^2 \Phi \right) \right] \quad (11.7)$$

для $T = 10^\circ$ К. Лишь на больших расстояниях результаты точных расчетов близки к этим приближениям. На промежуточных и малых расстояниях необходим последовательный квантовомеханический расчет.

Сравнение результатов [270] с экспериментальными данными можно провести, предположив, что $W_2(r)$ есть парная корреляционная функция $g(r)$. В табл. 11.1 приводятся значения r_1 — расстояния, где $g(r)$ начинает отличаться от нуля, r_2 — положения максимума $g(r)$ и g_m — величина максимума $g(r)$. Функция $W_2(r)$, не зависящая от плотности, неплохо согласуется с экспериментальной корреляционной функцией; отметим лишь противоположные зависимости r_2 от T и разницу в значениях g_m . Измерения [291] выполнены для $T = 2,2^\circ$ К при $\rho = 0,146$ г/см³ и для $T = 5,04^\circ$ К при $\rho = 0,095$ г/см³.

Таблица 11.1 [270]

T, °K	r ₁ , Å		r ₂ , Å		ε _m	
	[270]	[291]	[270]	[291]	[270]	[291]
2	2,1	2,25	3,89	3,70	1,94	1,4
5	2,1	2,20	3,74	3,94	1,55	1,3

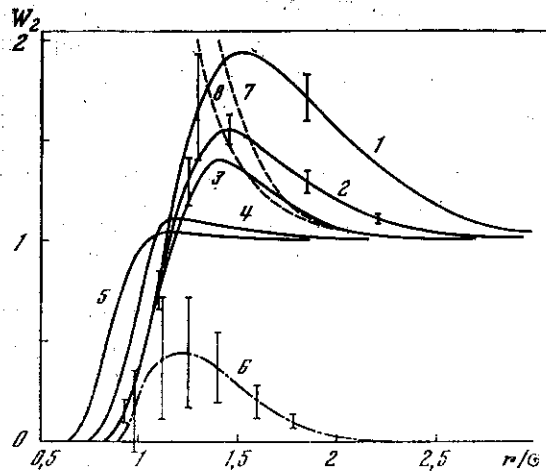


Рис. 11.1. Результаты расчета величины W_2 методом Монте-Карло [270] для различных температур

1 — $T=2^\circ\text{K}$; 2 — 5° ; 3 — 10° ; 4 — 75° ; 5 — $273,18^\circ$; 6 — обменное слагаемое для 2°K . Для температур 2 и 5°K результаты расчетов приведены с характерными статистическими ошибками, полная длина вертикальной линии соответствует двум стандартным отклонениям. Аналитические приближения: 7 — (11.7); 8 — (11.8).

Эффективный парный потенциал. Второй вириальный коэффициент. Для системы взаимодействующих атомов гелия имеется значительная неопределенность в потенциале взаимодействия. Так, величина минимума ϵ меняется в пределах от 5 до 14°K , а положение минимума r_{\min} — от $2,8$ до $3,3$ Å. При этом следует различать потенциалы, вычисленные теоретически, от эмпирических потенциалов, которые подбираются так, чтобы наилучшим образом описать определенную совокупность экспериментальных данных, например данных по вириальным коэффициентам. Отметим, что значительное разнообразие в параметрах потенциалов наблюдается именно у эмпирических потенциалов. Теоретические потенциалы довольно близки друг к другу.

Получение эмпирического потенциала с помощью данных по второму вириальному коэффициенту производится с помощью соотношения $B(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [\exp(-\beta\Phi(r)) - 1] r^2 dr$ с учетом кванто-

вомеханических поправок к нему. Правильное квантовомеханическое выражение для второго вириального коэффициента дается соотношением (11.2), которое совпадает с классическими выражениями, если ввести эффективный парный потенциал $\tilde{\Phi}(r, \beta)$, определяемый через слетеровскую сумму соотношением

$$W_2 \equiv \exp(-\beta\tilde{\Phi}(r, \beta)).$$

Как и W_2 , $\tilde{\Phi}(r, \beta)$ зависит от температуры. В [273] методом Монте-Карло были рассчитаны $\tilde{\Phi}(r, \beta)$ для потенциала Слетера — Кирквуда [293]

$$\Phi(r) = 5,58 \cdot 10^6 \exp(-4,6 r) - 1,08 \cdot 10^6 r^{-6} \quad (11.8)$$

для $T = 5, 10, 50$ и 100°K . Результаты приведены на рис. 11.2. Интересно отметить, что на малых расстояниях $\tilde{\Phi}(r, \beta)$ становится меньше $\Phi(r)$. Расчет же $\tilde{\Phi}(r, \beta)$ в квазиклассическом приближении (см. (11.7)) приводит к $\tilde{\Phi}(r, \beta) = \Phi(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\beta}{6} \nabla^2 \Phi$, что дает на малых расстояниях всегда превышение над $\Phi(r)$. Этот результат показывает неприменимость квазиклассического при-

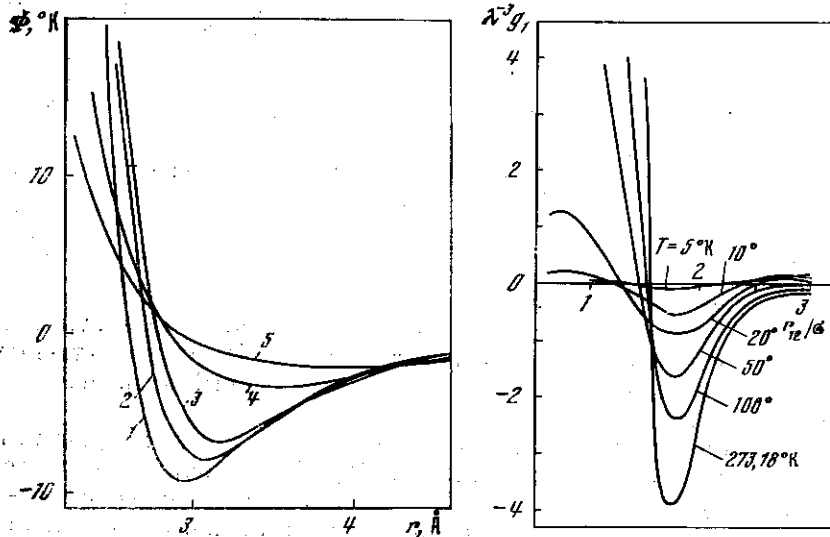


Рис. 11.2. Потенциалы взаимодействия атомов He-4 [273]

1 — потенциал Слетера — Кирквуда; эффективные парные потенциалы для различных температур: 2 — $T = 100^\circ\text{K}$; 3 — 50° ; 4 — 10° ; 5 — 5°

Рис. 11.3. Зависимость $\lambda^{-3}g_1(r_{12})$ от r_{12}/σ для различных температур [271]

Таблица 11.2

T, °K	Эксп.	[273]	[270]	[292]
5	-62,2	-60,0	-59,41	-59,14
10	-23,4	-22,0	-21,30	-21,34
50	8,06	8,10	8,26	8,16
100	11,85	11,6	11,08	11,02

ближения для $\Phi(r, \beta)$ на промежуточных и малых расстояниях и необходимость последовательного квантовомеханического расчета.

Второй вириальный коэффициент $B(T)$, вычисленный с помощью потенциала Слетера — Кирквуда, сравнивается в табл. 11.2 с вычислениями [270, 292] и с экспериментальными данными [294—297].

Результаты расчетов второго вириального коэффициента показывают, что вычисления с потенциалом взаимодействия Слетера — Кирквуда лучше описывают экспериментальные данные, нежели вычисления с потенциалом Леннарда — Джонса, которые приведены в четвертой и пятой колонке табл. 11.2.

Последовательная квантовомеханическая обработка экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту может быть выполнена с помощью формализма фазовых сдвигов [292, 298]. Однако этот формализм может быть применен лишь при довольно низких температурах, при повышении температуры он становится практически неприемлемым из-за своей трудоемкости, в этой области хорошо работает метод Монте-Карло.

Система из электрона и протона. Классическое вычисление радиальной функции распределения приводит к расходимости вида $\exp(\beta e^2/r)$ на малых расстояниях. Использование квантовомеханических расчетов устраняет эту расходимость.

В главе 9 было отмечено, что обычная аппроксимация континуального интеграла многократным (9.5) для кулоновского потенциала притяжением не подходит. Для устранения этой трудности в [275, 281] была развита мультипликативная модель и было показано, как можно ввести конечномерную аппроксимацию для этого случая. Рецепт состоит лишь в некотором переопределении $\Phi(r)$. Таким образом, сама схема метода Монте-Карло остается неизменной.

Сторер [249] вычислил $W(r)$, используя такой же мультипликативный подход, взяв за основу выражение, подобное (9.4):

$$\rho(r_1, r_2, 2\beta) = \int dq \rho(r_1, q, \beta) \rho(q, r_2, \beta).$$

Зная $\rho(\beta)$, можно найти $\rho(2\beta)$, вычислив $\rho(2\beta)$, можно найти $\rho(4\beta)$ и т. д. Воспользовавшись такой итерационной процедурой, Сторер вычислил $W(r)$. В отличие от [275, 281] в качестве потенциала в

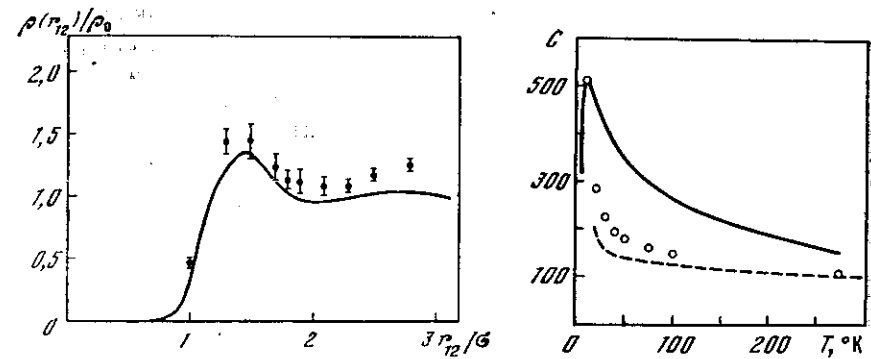


Рис. 11.4. Парная функция распределения для плотности $\rho = 0,095 \text{ г/см}^3$ и $T = 5^\circ \text{ К}$ [271]

Сплошная линия — измерения [291]; $\rho = 0,095 \text{ г/см}^3$, $T = 5,04^\circ \text{ К}$

Рис. 11.5. Сравнение вычисленного в [271] третьего вириального коэффициента (точки) с классическими [293] (пунктир) и экспериментальными значениями [296] (сплошная кривая)

исходном высокотемпературном приближении для ρ в [249] выбирался кулоновский потенциал, обрезанный на расстояниях, меньших борковского радиуса. Исследовалась зависимость от параметра обрезания. Отметим, что в методе [249] необходимо знать матрицы плотности в большом количестве точек для различных промежуточных температур.

Результаты расчета методом Монте-Карло [273] и [249] хорошо совпадают с расчетами, основанными на непосредственном суммировании волновых функций, выполненных в [248].

Три атома гелия. Функция $g_1(r_{12})$ (см. (11.1)) вычислена в [271] для $T = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100$ и $273, 18^\circ \text{ К}$ и величин r_{12} в области $0,6 \leq r_{12}/\sigma \leq 4$. Сводные результаты приведены на рис. 11.3.

На рис. 11.4. изображена парная корреляционная функция в приближении, когда в ряду (11.1) удерживается лишь первое слагаемое

$$W_2(r_{12})[1 + Ng_1(r_{12})/V] = \rho(r_{12})/\rho_0$$

для $T = 5^\circ \text{ К}$ и плотности $\rho_0 = 0,095 \text{ г/см}^3$ вместе с экспериментальными данными [291] для той же плотности. Некоторое отличие теоретической кривой от экспериментальных данных обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, в [271] использовался потенциал Леннарда — Джонса, который не является точным межмолекулярным потенциалом для гелия. Во-вторых, использовалось групповое разложение, оборванное на втором члене. Справедливость этого приближения для плотности, соответствующей жидкому гелию, вызывает сомнение.

На рис. 11.5 результаты [271] для третьего вириального коэффициента $C(T)$ сравниваются с экспериментальными значениями [296] и со значениями $C(T)$, вычисленными классически с потенциалом Леннарда — Джонса [293]. Почти для всего температурного интервала вычисленный $C(T)$ находится значительно ниже экспериментальных результатов. Таким образом, выбор потенциала Леннарда — Джонса как межмолекулярного потенциала для расчета третьего вириального коэффициента является неудовлетворительным.

11.2. Область применимости метода для систем многих частиц

Область применимости метода, предложенного для невырожденных систем, рассмотрим на примере гелия, молекулярного водорода и плазмы, для объяснения свойств которых существенными являются квантовые эффекты.

Рассмотрим область, в которой He-4 можно считать невырожденным. На рис. 11.6, а приведена фазовая диаграмма He-4 в координатах плотность (ρ) — температура (T). Для разреженного газа при $\lambda^3 < v$ систему можно считать невырожденной. Вырождение в идеальном бозе-газе приводит к фазовому переходу. λ -переход в жидком гелии, по-видимому, также обусловлен вырождением. Сопоставляя положения линии 4 и λ -линии, можно заключить, что при повышении плотности линия, характеризующая вырождение, отклоняется от линии 4 вверх и переходит в λ -линию, отличающуюся даже наклоном. Таким образом, вследствие неидеальности область, в которой гелий остается невырожденным, увеличивается.

Такой же вывод следует и из теоретических работ. В твердом гелии обменный параметр мал и при вычислении энергии основного состояния вклад, обусловленный обменом, незначителен [299, 300]. Изучение зависимости температуры λ -перехода, обусловленного статистикой частиц, от плотности жидкости показало [301], что линия этого перехода имеет вид, аналогичный экстраполяции λ -линии (пунктир на рис. 11.6, а) в области перегретой и переохлажденной жидкости. Таким образом, в большей части своей фазовой диаграммы гелий можно считать невырожденным.

Для водорода соответствующая фазовая диаграмма приведена на рис. 11.6, б. Из-за того, что в твердой фазе статистика не играет никакой роли, водород практически везде можно исследовать методом, рассмотренным в разделе 9.2.

В плазме увеличение неидеальности также приводит к расширению границ применимости статистики Больцмана по сравнению с идеальной системой зарядов. Уменьшение вероятности обменного взаимодействия связано с кулоновским отталкиванием электронов. Этот вопрос, а также результаты расчетов методом Монте-

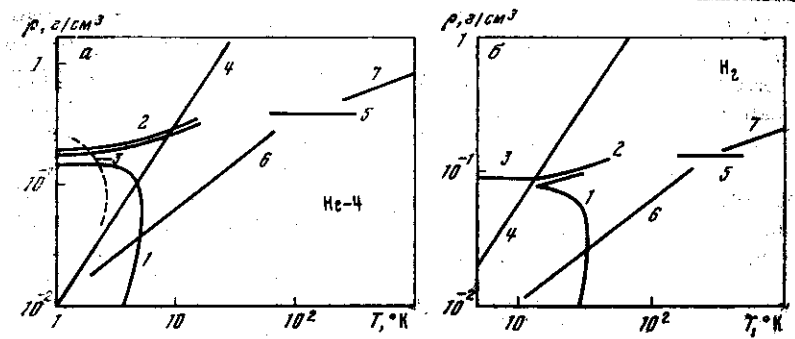


Рис. 11.6. Фазовые диаграммы He-4 (а) и молекулярного водорода (б)

1 — кривая сосуществования газ — жидкость, 2 — двухфазная область жидкость — твердое тело; 3 — λ -кривая (а), кривая сосуществования твердое тело — газ (б); 4 — линия $\lambda^3 = v$; 5 — $\sigma^3 = v$; 6 — (11.10); 7 — (11.9)

Карло, на основании которых сделан этот вывод, обсуждаются в разделе 12.3.

Таким образом, при описании неидеальной квантовой системы зачастую необходим учет квантовых эффектов только во взаимодействии частиц. С увеличением плотности наряду с парными появляются и многочастичные квантовые эффекты. Для их учета развит подход, основанный на групповом тождестве, позволяющем представить матрицу плотности в виде произведения высокотемпературных сомножителей (глава 9).

Важным обстоятельством, ограничивающим со стороны низких температур область применимости такого подхода, является выбор кратности интегралов. Возможности ЭВМ не позволяют чрезмерно увеличивать число элементов в матрице (9.13). С другой стороны, для каждой температуры можно оценить кратность интеграла, т. е. число строк в (9.13), обеспечивающую требуемую точность. Выше были получены оценки точности выбора кратности n . Подстановка в (9.8), (9.7) характерного значения r , равного $r_{\text{ср}} \approx v^{-1/3}$, приводит к зависимости оценок от плотности. Следовательно, для потенциала Леннарда — Джонса можно получить условия

$$48\beta en^{-1/2} (\sigma^3/v)^{-1/2} (\lambda/\sigma) = 1, \quad (11.9)$$

$$120\beta en^{-1} (\sigma^3/v)^{1/2} (\lambda/\sigma)^2 = 1, \quad (11.10)$$

которые при $n = 1$ характеризуют границу появления квантовых эффектов во взаимодействии частиц при $\sigma^3/v > 1$ и $\sigma^3/v < 1$ соответственно. На фазовых диаграммах гелия (рис. 11.6, а) и водорода (рис. 11.6, б) условия (11.9) и (11.10) обозначены линиями 7 и 6.

Оценки (11.9) и (11.10) показывают очень слабую зависимость неравенств (9.7), (9.8) от n по сравнению с зависимостями от σ^3/v

или T , поэтому с увеличением плотности или уменьшением температуры для сохранения справедливости неравенств необходимо значительное увеличение n . Этот вывод подтверждается результатами расчета методом Монте-Карло. На примере гелия изучалась зависимость результатов расчета от кратности разбиения n при $T = 13,5^\circ \text{K}$ и $\rho = 0,244 \text{ г/см}^3$. На рис. 11.7 треугольниками обозначены результаты расчета давления в системе частиц, взаимодействующих по потенциалу Слетера — Кирквуда при различных n . Крестиком на рис. 11.7 обозначено экспериментальное значение давления $p = 363 \text{ кг/см}^2$. Треугольники и крестик в соответствии с оценкой (11.10) с хорошей степенью точности ложатся на прямую линию. Из наклона линии следует, что для получения надежных результатов кратность разбиения n должна быть порядка нескольких десятков, что согласуется с выводом о слабой зависимости от n , следующей из (11.10).

Повышение точности без увеличения кратности n возможно, если использовать уточненное выражение для высокотемпературной матрицы плотности. Применение эффективных парных потенциалов позволяет на порядок уменьшить необходимые кратности n . Отметим, что точный расчет методом Монте-Карло эффективных парных потенциалов, как следует из раздела 11.1, является вполне реальной задачей. На рис. 11.7 кружочками обозначены результаты расчетов давления в системе частиц, взаимодействующих с эффективными парными потенциалами. Из рис. 11.7 следует, что для надежного расчета давления в этом случае n должно быть порядка нескольких единиц.

Перейдем к рассмотрению плазмы. Модель плазмы, рассмотренная в главе 10, получена при условии справедливости неравенства [281]

$$\beta \Delta U_{\lambda_\Delta} / 4\pi \ll r_{\text{ср}} / \lambda_\Delta, \quad (11.11)$$

где $\Delta U_{\lambda_\Delta}$ — разность потенциалов микрополя на длине λ_Δ . Неравенство (11.11) согласуется с оценкой (9.7). Из соображений размерности (11.11) можно привести к виду $(kT/Ry)\gamma^3/n \ll 1$, где $\gamma^3 = \beta^2 e^6 (n_e + n_i)$. Из данной оценки следует, что с увеличением n_e или уменьшением T требуемая кратность увеличивается слабее, чем в случае нейтральных систем.

В [283] был предложен также прямой способ проверки правильности выбора n . Дело в том, что в процессе самого расчета методом Монте-Карло выполнение (11.11) можно контролировать, анализируя функцию распределения вероятностей $P_1(r)$ расстояний r между промежуточными координатами одного и того же электрона q_j^k и q_j^{k+1} ; $r = |q_j^k - q_j^{k+1}|$. В случае, когда возмущающее действие микрополей малоб, т. е. справедливо (11.11), функция $P_1(r)$ должна иметь вид, совпадающий с функцией $P_1^0(r)$ для идеальной плазмы. Отклонение P от $P_1^0(r)$ говорит о нарушении (11.11).

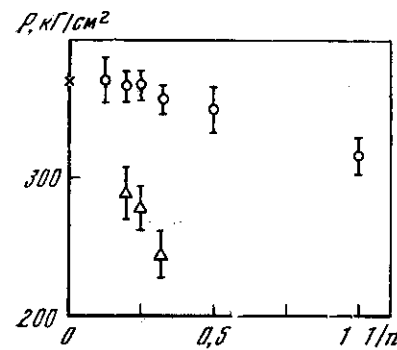


Рис. 11.7. Результаты расчета давления в зависимости от кратности многократного интеграла [273]

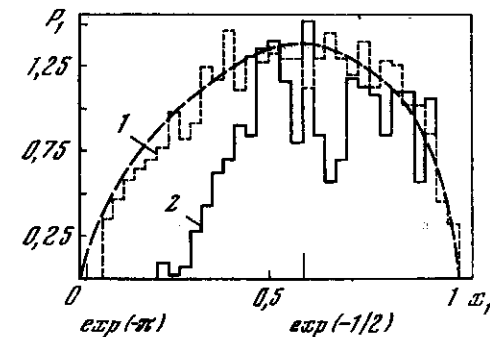


Рис. 11.8. Функции распределения $P_1(x)$ для $\gamma^3 = 0,5$ (линия 1) и $\gamma^3 = 5$ (линия 2) при $n = 2$

Пунктир — функция $P_1^0(x)$ [283]

В идеальном случае плотность вероятности $P_1^0(r)$ того, что $r = |q_j^k - q_j^{k+1}|$ пропорциональна $4\pi r^2 \exp(-2\pi r^2 / \lambda_\Delta^2)$. От переменной r удобно перейти к переменной $x = \exp(-\pi r^2 / \lambda_\Delta^2)$, тогда $P_1^0(x) = 4x(\ln(1/x)/2\pi)^{1/2}$,

$$\text{где } \int_0^1 P_1^0(x) dx = \lambda_\Delta^{-3} (2\pi)^{3/2} \int_0^\infty \exp(-2\pi r^2 / \lambda_\Delta^2) 4\pi r^2 dr = 1.$$

На рис. 11.8 представлены функции $P_1(x)$, полученные методом Монте-Карло для $n = 2$ для двух значений γ^3 и $P_1^0(x)$. Функция $P_1(x)$ для $\gamma^3 \approx 0,5$ довольно точно аппроксимирует $P_1^0(x)$. На оси x вертикальными черточками отмечены максимум функции ($r_m = \lambda_\Delta (2\pi)^{-1/2}$) и величина $r = \lambda_\Delta$, на которой при расчете Монте-Карло обрезаются функции $\varphi_{it}^2 = \exp(-\pi |q_i^1 - q_i^2|^2 / \lambda_\Delta^2)$. Заметим, что $x = 1$ при $r = 0$ и $x < \exp(-\pi)$ при $r > \lambda_\Delta$. Вероятность последнего события, как следует из вида $P_1^0(x)$ и $P_1(x)$, пренебрежимо мала.

Влияние сильной неидеальности на функцию распределения $P_1(x)$ также можно проследить на рис. 11.8. Функция $P_1(x)$ для $\gamma^3 \approx 5$ при $x < 0,3$ резко убывает, что указывает на преобладание электронов с меньшими r . Отметим, что это хорошо согласуется с оценкой (11.11).

Таким образом, можно сделать вывод, что неравенство (11.11) при $n = 2$ заведомо справедливо при достаточно высоких температурах и модель [281] может быть использована для исследования плазмы в области, ограниченной неравенством $\gamma^3 < 1$. Непосредственные расчеты методом Монте-Карло показывают, что при $\gamma^3 <$

< 1 расхождение плотностей γ^3 для $n = 1$ и 2 для фиксированных μ и T практически отсутствует. Отличие проявляется при дальнейшем увеличении γ^3 . Отметим, что область применимости модели [281] нельзя описать с помощью классических неравенств. Неравенство $\gamma^3 < 1$ является не буквенным, а численным критерием, следующим из квантового неравенства (11.11) в рассмотренном диапазоне параметров.

Для того чтобы исследовать область $\gamma^3 > 1$, где функция $P_1(x)$ отличается от аналитической идеальной функции, необходимо увеличение n до тех пор, пока функция распределения вероятностей расстояний между «промежуточными» координатами электронов не примет вид функции для идеальной системы. Отметим, использование функции $P_1(x)$ можно распространить и на нейтральные системы.

Выше рассматривались системы, потенциальная энергия которых в гамильтониане может быть записана в парно-аддитивном виде. Это всегда справедливо для системы электронов и протонов. Если рассматриваются атомарные или молекулярные системы, то при повышении плотности начинает сказываться вклад неаддитивных поправок в гамильтониане (см. формулу (3.15)). Для гелия эти поправки обсуждаются в [302, 303]. Более существенны они для молекулярного водорода: в [304] показано, что ими можно пренебречь для $\rho \lesssim 0,3 \text{ г/см}^3$.

Применение сферически симметричного потенциала взаимодействия для молекулярного водорода также, вообще говоря, ограничено со стороны высоких плотностей. При низких температурах изолированные молекулы пара- H_2 находятся в состоянии с угловым моментом $J = 0$. В этом состоянии все положения оси молекулы равновероятны и потенциал их взаимодействия оказывается сферически симметричным. С увеличением плотности взаимодействия молекул с соседями приводит к тому, что волновая функция основного состояния превращается в суперпозицию волновых функций с $J = 0, 2, 4$ и т. д. Примесь состояний $J > 0$ остается малой, пока энергия возмущения меньше энергии $6\hbar^2/2I = 510^\circ \text{ К}$ перехода $J = 0 \rightarrow J = 2$ (I — момент инерции H_2). Оценки показывают, что это дает ограничение $\rho \lesssim 0,3 \text{ г/см}^3$. По-видимому, роль несферичности мала и для $J > 0$. Об этом говорит, в частности, независимость теплоты плавления от орто-парасостава. Заметим, что мультипликативную модель и метод Монте-Карло можно обобщить и на случай несферического потенциала взаимодействия.

11.3. Гелий-4

Расчеты термодинамических свойств гелия методом Монте-Карло в рамках мультипликативной модели проведены в [273, 290]. Генерировались траектории цепей Маркова длиной $\sim 300\,000$ шагов. Расчеты проводились с эффективными парными потенциалами, соответствующими потенциалу (11.8). Выбор потенциала (11.8) об-

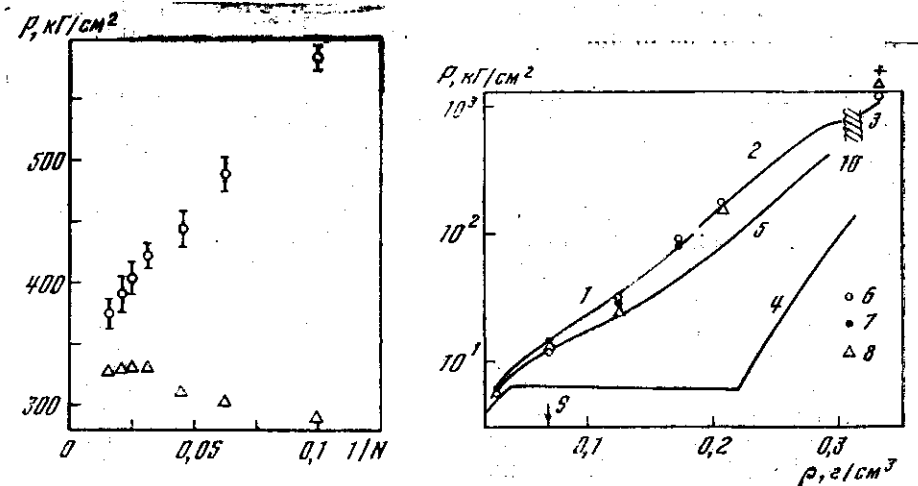


Рис. 11.9. Зависимость давления He-4 от числа частиц в ячейке Монте-Карло при $\rho = 0,244 \text{ г/см}^3$ и $T = 13,5^\circ \text{ К}$, для $n=4$ и потенциала Майсона—Райса

Рис. 11.10. Изотерма $P(\rho)$ для He-4 при 12° К

Экспериментальные результаты: 1 — [307]; 2 — [305]; 3 — [306]. Расчетные результаты: 4 — классическая система частиц с массой и потенциалом взаимодействия для He-4; 5 — система частиц с массой и эффективным парным потенциалом ($T = 12^\circ \text{ К}$) для He-4; 6 — 8 — данные метода Монте-Карло для мультипликативной модели при $N = 32, 40$ и 64 соответственно; 9 — критическая плотность; 10 — область перехода жидкость — твердое тело

суждался выше, в разделе 11.1. Напомним, что если проводится расчет для температуры T и кратности интеграла $n = 1$ в (9.4), то эффективный парный потенциал берется для температуры nT . Как показано в разделе 11.2, для исследуемого диапазона параметров можно ограничиться кратностью $n = 4$.

Зависимость результатов расчета давления от числа частиц в ячейке Монте-Карло представлена на рис. 11.9 для $\rho = 0,244 \text{ г/см}^3$ и $T = 13,5^\circ \text{ К}$. Там же приведены давления, вычисленные с учетом поправок на взаимодействие с частицами, находящимися на расстояниях, превышающих половину ребра ячейки. Видно, что эта погрешность в данном случае является основной, при этом для числа частиц $N \geq 32$ результаты расчета с поправкой на взаимодействие вне ячейки Монте-Карло практически совпадают с экстраполяцией на $N = \infty$. Отметим, что такое совпадение имеет место не для любых ρ и T , в особенности вблизи критической точки. Кроме того, по-видимому, зависимость от N^{-1} не всегда является гладкой, в частности для твердого тела, где различным N соответствуют разные кристаллические решетки.

Статистическая ошибка, обусловленная конечностью числа испытаний M , вычисляется в процессе генерации цепи Маркова. На

рисунках она отмечена вертикальной линией. Отметим, что давление выходит на стационарное значение за 150 000—200 000 шагов.

Были проведены расчеты от плотностей $0,0275 \text{ г/см}^3$ вплоть до $\rho = 0,334 \text{ г/см}^3$, от газовой до твердой фазы. Расчеты проводились с 32, 40 и 64 частицами в ячейке Монте-Карло. Поскольку результаты не являются гладкими в зависимости от N^{-1} , экстраполяция на $N = \infty$ не проводилась. Результаты расчета приведены на рис. 11.10 вместе с экспериментальными данными. Имеет место удовлетворительное согласие с экспериментом в широкой области изменения давления.

Расчет изотермы $T = 12^\circ \text{ К}$ проведен в области, где квантовые эффекты во взаимодействии играют существенную роль в объяснении свойств He-4 . Представляет определенный интерес сравнить полученное уравнение состояния квантового He-4 с уравнением состояния гипотетической классической системы с массой, равной массе He-4 . На рис. 11.10 приведено уравнение состояния аргона, пересчитанное по закону соответственных состояний на $T = 12^\circ \text{ К}$ и систему с массой He-4 по формулам

$$T = T' e/e', \quad \rho = \rho' \sigma'^3 m/\sigma^3 m', \quad p = p' \sigma'^3 e/\sigma^3 e';$$

здесь величины со штрихами относятся к аргону, величины без штрихов — к гелию; σ и e — параметры потенциала Леннарда — Джонса.

Из рис. 11.10 видно, что свойства He-4 существенно отличаются от поведения классической системы. Так, например, давления отличаются на порядок величины. Для классической системы при $T = 12^\circ \text{ К}$ наблюдается фазовый переход газ — жидкость, отсутствующий в этой области у гелия. Переход жидкость — твердое тело, наблюдающийся у гелия, в классической системе сдвинуто в гораздо большие плотности.

Машинный эксперимент позволяет проанализировать, какие именно квантовые эффекты являются определяющими в этих условиях. Кривая 5 на рис. 11.10 получена для $n = 1$ с эффективным парным потенциалом для 12° К , т. е. эта кривая учитывает все классическое взаимодействие и парные квантовые эффекты. Видно, что кривая 5 ближе к экспериментальным данным, чем кривая 4. Как и для гелия, в этом случае отсутствует переход пар — жидкость для 12° К . Но отличие кривой 5 от данных эксперимента все же значительно. Это отличие обусловлено многочастичными неаддитивными эффектами, которые можно учесть, лишь применяя мультипликативную модель.

Значительную трудность в методе Монте-Карло представляет выяснение вопроса о том, в какой фазе находится система. Некоторую дополнительную информацию можно получить, исследуя перемещения частиц вдоль траектории цепи Маркова. На рис. 11.11 приведены примеры таких перемещений для координат первой строки матрицы (9.13). Точки, указанные на рисунках, выбраны

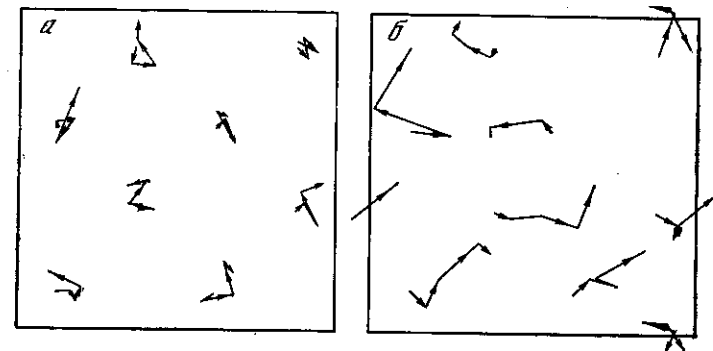


Рис. 11.11. Проекция конфигураций частиц в ячейке Монте-Карло на плоскость xy

а — для $\rho = 0,3336 \text{ г/см}^3$, $T = 12^\circ \text{ К}$; б — для $\rho = 0,244 \text{ г/см}^3$, $T = 13,5^\circ \text{ К}$

через 47 000 шагов. Рис. 11.11, а отвечает плотности $\rho = 0,3336 \text{ г/см}^3$, которая соответствует твердому телу. На рис. 11.11, б изображена конфигурация для плотного газовой фазы при плотности $\rho = 0,244 \text{ г/см}^3$. Сравнение рисунков показывает, что при плотностях, отвечающих твердому телу, конфигурации частиц не сильно отличаются от упорядоченного расположения, соответствующего некоторой решетчатой структуре. В плотного газовой же фазе частицы в состоянии совершать блуждания по ячейке.

11.4. Молекулярный водород

Уравнение состояния молекулярного водорода для твердой и жидкой фазы было рассчитано в [273, 289] методом Монте-Карло в рамках мультипликативной модели для температур $20-1000^\circ \text{ К}$. Генерировались траектории цепи Маркова длиной $\sim 300\,000$ шагов. Кратность разбиения в (9.4) менялась от 5 для 20° К до 2 для 1000° К .

Потенциал взаимодействия двух молекул водорода удобно представить в виде трех составляющих:

$$\Phi = \Phi^{\text{вал}} + \Phi^{\text{QQ}} + \Phi^{\text{дисп}};$$

здесь $\Phi^{\text{вал}}$ — химическая или валентная энергия, возникающая вследствие перекрытия волновых функций, Φ^{QQ} — электростатическое квадруполь-квадрупольное взаимодействие между молекулами; $\Phi^{\text{дисп}}$ — дисперсионное притяжение между молекулами, возникающее за счет взаимодействия наведенных диполей и квадрупольей (диполь-дипольное взаимодействие убывает, как r^{-6} , и диполь-квадрупольное убывает, как r^{-8}). Если усреднить потенциал взаимодействия по всевозможным взаимным ориентациям молекул, то квадруполь-квадрупольная составляющая обращается в нуль; поэтому она в дальнейшем не рассматривается.

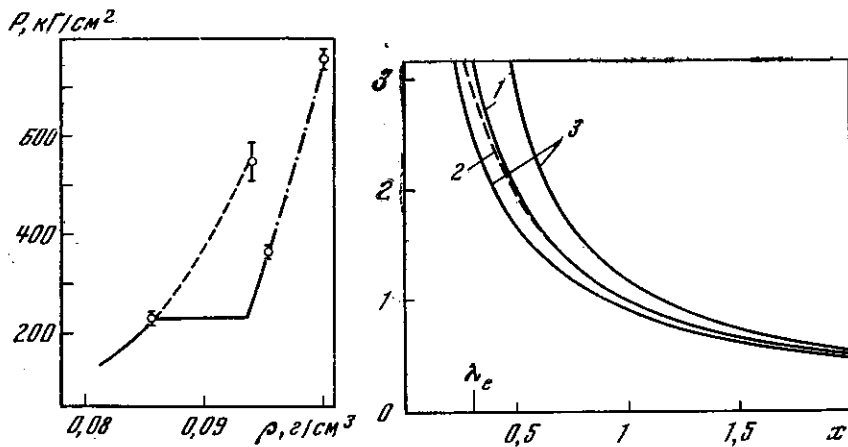


Рис. 11.12. Изотерма $P(\rho)$ для молекулярного водорода при $19,97^\circ \text{K}$. Точки — результаты расчета методом Монте-Карло; сплошная кривая — экспериментальные данные [311]; пунктир — экстраполяция уравнения Гудвина — Роджера [311] в область метастабильной жидкости; штрих-пунктир — экстраполяция экспериментальных данных для твердого тела

Рис. 11.13. Псевдопотенциалы электрон-электронного взаимодействия [283] $1 - 1/x$; $2 - [248]$; $3 - [283]$. $T = 10\,000^\circ \text{K}$, $x = r/\beta e^2$

Если интересоваться различными статистическими характеристиками системы, например энергией основного состояния водорода, то основной вклад от потенциала взаимодействия дают области расстояний от 3,5 до 15 боровских радиусов; детальная структура потенциала взаимодействия вне этой области представляет меньший интерес.

Дисперсионная составляющая $\Phi_{\text{дисп}}$ потенциала взаимодействия известна довольно хорошо [303]. Вычисление валентной энергии $\Phi_{\text{вал}}$ представляет наиболее трудную часть расчета энергии взаимодействия двух молекул водорода. Вид ее как функции расстояния и относительных ориентаций исследовался во многих работах (см. обзор [308] и содержащиеся там ссылки). В [273, 289] использовался потенциал, предложенный в [309, 310]:

$$\Phi(r) = 2,59 \cdot 10^6 \exp(-3,3 r) - 9 \cdot 10^4 r^{-6} \exp(-400/r^6).$$

Расчеты проводились с 32 частицами в ячейке Монте-Карло. Результаты представлены в табл. 11.3.

Результаты расчетов сопоставляются в [273, 289] с экспериментальными данными [311—313]. Изотерма $19,97^\circ \text{K}$ представлена на рис. 11.12. Имеет место хорошее согласие как для жидкой, так и для твердой фазы. Как часто бывает при исследовании классических систем (раздел 4.4), расчетная точка в двухфазной области соответствует однородному метастабильному состоянию. Это обусловлено выбором начальной конфигурации при расчете. Расчеты

Таблица 11.3

$T, ^\circ\text{K}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P, \text{атм}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$P, \text{атм}$
19,97	0,0854	230 ± 15	38	0,095	770 ± 50
	0,094	550 ± 50		0,1	970 ± 50
	0,0953	364 ± 10		0,118	2200 ± 100
	0,1	760 ± 20		0,125	2610 ± 100
	0,125	2000 ± 150		100	0,1
1000	0,1	8500 ± 100	0,125		3910 ± 200
	0,2	$44\,100 \pm 1000$	0,18		$14\,600 \pm 300$
	0,3	$131\,000 \pm 5000$	0,2		$19\,900 \pm 500$

для различных начальных конфигураций в [273, 289] не проводились. Имеющиеся отдельные экспериментальные точки для 38°K [312], 100 и 1000°K [313] хорошо согласуются с результатами расчетов.

11.5. Квантовые эффекты во взаимодействии электронов

В работах [276, 283, 285] показано, что в неидеальной плазме помимо квантовых эффектов во взаимодействии электронов и протонов необходимо учитывать и квантовые эффекты во взаимодействии электронов друг с другом. Учет квантовых поправок в электрон-электронном взаимодействии эффективно приводит к притяжению электронов друг к другу, т. е. результирующее отталкивание меньше кулоновского. Физическая интерпретация этого явления, по-видимому, связана с возможностью нахождения электронов в классически запрещенных областях. Существование эффективного притяжения следует из вида парного псевдопотенциала, полученного в [248, 281, 314]. Кривая 2 идет ниже кулоновской зависимости 1 (рис. 11.13, $x = r/\beta e^2$, r — расстояние между электронами).

Модель плазмы, развитая в [281], основана на групповом тождестве (9.3). При $n = 1$ взаимодействие электронов друг с другом рассматривается классически. При $n \geq 2$ учитывается квантовое притяжение между электронами. Взаимодействие двух электронов при $n = 2$ определяется псевдопотенциалом $\beta\Phi_{ee} = 1/2x_1 + 1/2x_2$, где $x_1 = |q_i^1 - q_i^1|/\beta e^2$, а $x_2 = |q_i^2 - q_i^2|/\beta e^2$. Сравним данный псевдопотенциал с кулоновским потенциалом. Вид функции распределения вероятностей для $|q_i^1 - q_i^2|$ на рис. 11.8 указывает на то, что для большинства электронов $|q_i^1 - q_i^2| \simeq \simeq \lambda_\Delta (2\pi)^{-1/2}$. Эту величину примем в качестве характерного значения $|q_i^1 - q_i^2|$. Теперь оценим характерную верхнюю и нижнюю границу $\beta\Phi_{ee}$. Зафиксируем $x_1 = x$, тогда имеем $\beta\Phi_{ee}(x) =$

$= 1/2x + 1/2 |x \pm (\beta Ry)^{-1/2}|$. На рис. 11.13 коридор между верхней и нижней границами $\beta\tilde{\Phi}_{ee}$ представлен линиями 3. Оценка нижней и верхней границ $\beta\Phi_{ee}$ несправедлива в окрестности нуля. Здесь необходим учет квантовых поправок более высокого порядка. Оценка нижней границы $\beta\Phi_{ee}$ неплохо совпадает с точным псевдопотенциалом [248]. Заметим, что при $n = 2$ наиболее вероятно взаимодействие (ориентация координат) электронов соответствует псевдопотенциалу, расположенному ближе к нижней границе $\beta\tilde{\Phi}_{ee}$. Об этом свидетельствует также анализ конфигураций зарядов. Таким образом, увеличение n эффективно приводит к уменьшению отталкивания электронов по сравнению с кулоновским взаимодействием. Кроме того, увеличение n приводит к учету многочастичных квантовых эффектов, поэтому подход [281] более точен, чем [248].

Заметим также, что применение электрон-протонного псевдопотенциала [275, 248, 249] к исследованию плазмы наталкивается на значительные трудности. Дело в том, что эффективный потенциал на малых расстояниях имеет очень узкую и глубокую яму, обусловленную главным образом вкладом основного состояния. Такое поведение потенциала приводит к резкому уменьшению скорости сходимости цепи Маркова и делает вычисления для плазмы практически невозможными.

Выход, предложенный в работе [281], заключается в разделении дискретного спектра на две части. Вводится псевдопотенциал «свободных» электронов и протонов, который определяется непрерывным спектром и дискретными уровнями верхней части. Вклад дискретных уровней нижней части учитывается как вклад «атомов», находящихся в ионизационном равновесии со «свободными» зарядами. Сочетание мультипликативного подхода с условным разделением на подсистемы «атомов» и «свободных» зарядов позволило преодолеть в [283] трудности сходимости цепей Маркова.

11.6. О фазовом переходе в неидеальной плазме

В [237] высказано предположение, что конкуренция кулоновского притяжения и эффективного квантового отталкивания между свободными зарядами в неидеальной плазме может привести к фазовому переходу первого рода типа пар — жидкость. На аналогичную возможность указывается также в [247, 315, 316]. Однако аналитические модели плазмы, использованные в [237, 247, 315, 316], недостаточно достоверны, чтобы решить, реализуется ли в действительности предположение о фазовом переходе.

В [276, 283, 285] использован для этой цели метод Монте-Карло. Расчеты проводились для мультипликативной модели плазмы [281] для $n = 1$ и 2. В этой модели исходная система зарядов условно представлена в виде подсистемы идеальных атомов с химическим потенциалом μ_a^0 и подсистемы свободных зарядов с хими-

ческим потенциалом $\mu_e + \mu_i$, причем $\mu_a^0 = \mu_e + \mu_i$. Термодинамические величины равны сумме вкладов атомов и свободных зарядов. Вместо $n_e + n_i$ и $\mu_e + \mu_i$, как и в главе 8, используем безразмерные переменные γ^3 и γ_0^3 .

В области изменения параметра $\gamma^3 < 1$ ($\gamma_0^3 < 0,2$) поведение траекторий цепи Маркова практически нечувствительно к выбору n (1 или 2). Однако дальнейшее увеличение γ^3 ($\gamma_0^3 > 0,2$) приводит к качественному различию в поведении траекторий цепи Маркова при $n = 1$ и 2. При $n = 2$ увеличение неидеальности приводит

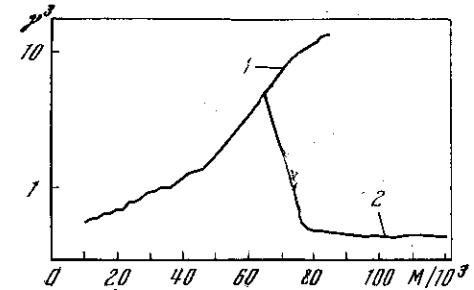


Рис. 11.14. Поведение траекторий цепи Маркова [283]

1 — $n = 2$, 2 — $n = 1$

к потере стабилизации и сходимости траекторий цепи Маркова, в то время как при $n = 1$ такого явления не происходит.

На рис. 11.14 дано поведение двух траекторий цепей Маркова при одной и той же температуре T и одинаковом γ_0^3 . Линии 1 и 2 соответствуют разным значениям n . При $n = 2$ стабилизация не наступила даже через 64 000 шагов (линия 1), после чего последняя конфигурация зарядов была взята в качестве начальной конфигурации двух новых траекторий цепи Маркова. Для одной n по-прежнему равнялось двум и стабилизация так и не была достигнута за 90 000 шагов, для другой n равнялось единице и траектория цепи Маркова довольно быстро стабилизировалась (линия 2). При $n = 1$ потери стабилизации вообще не наблюдались. Уменьшение глубины псевдопотенциала взаимодействия электронов и ионов ϵ при $n = 2$ приводит лишь к смещению границы потери сходимости ($\gamma_0^3 = 0,4$ вместо $\gamma_0^3 = 0,2$).

Отметим также, что при $\gamma_0^3 = 0,2$ и $n = 2$ за счет изменения ϵ и подбора начальной конфигурации удалось добиться стабилизации при $\gamma^3 = 5$. Таким образом, для одних и тех же значений γ_0^3 и температуры получено два стабильных значения γ^3 (0,5 и 5). Аналогично удалось получить два стабильных значения γ^3 при $n = 2$ и $\gamma_0^3 = 0,126$. Различия величин γ^3 в этом случае невелики и составляет примерно 20%.

Нарушение стабилизации траектории цепи Маркова и появление двух стабильных плотностей γ^3 при одних и тех же исходных данных (γ_0^3 и T) интерпретируется при расчетах методом Монте-

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫРОЖДЕННЫХ СИСТЕМ

Карло как указание на возможность фазового перехода в исследуемой модели. Таким образом, применение метода Монте-Карло позволяет говорить о существовании фазового перехода в неидеальной плазме более определенно.

Сопоставление результатов расчета при $n = 1$ и 2 позволяет сделать вывод, что эффективное квантовое отталкивание в электронном взаимодействии обеспечивает термодинамическую устойчивость плазмы в области $\gamma \simeq 1$, если электрон-электронное взаимодействие рассматривать классически. Причиной появления фазового перехода в этой области является эффективное квантовое притяжение электронов, обусловленное возможностью нахождения электронов в классически запрещенных областях. Этот фактор не зависит от химического элемента и может иметь место как при частичной, так и при полной ионизации. Этот фактор, по-видимому, должен проявиться и в многократно ионизированной плазме. Обе фазы оказываются сильно неидеальными в отличие от газа нейтральных частиц, где состояние насыщенного пара может быть близко к идеально газовому. Это согласуется с короткодействующим характером эффективного взаимодействия зарядов в неидеальной плазме, отмеченным в [256]. Физический смысл обсуждаемого фазового перехода отличен от [237, 247, 315, 316].

Фазовые переходы в плазме можно исследовать по разгрузке вещества, предварительно сжатого сильной ударной волной [317]. Русаков [318] истолковывает результаты своих измерений такого рода как указание на плазменный фазовый переход. Оценки показывают, что фазовый переход в условиях [318] наблюдается в многократно ионизированной плазме. Расчеты [283, 285] пока проведены только для однократной ионизации. Прямое сопоставление расчетных данных с экспериментом может быть проведено для гидрида лития LiH, который и при высоких температурах, $\sim 50\,000^\circ\text{K}$, в условиях $\gamma^3 \simeq 1$ в основном состоит из электронов, однократных ионов Li^+ и H^+ и атомов водорода [286].

Еще одно экспериментальное указание на существование фазового перехода в сильно неидеальной многократно ионизированной плазме получено в работе [319], где исследовалась плазма в миллиарном разряде с испаряющейся стенкой. Получена изотерма $T \simeq 40\,000^\circ\text{K}$ с характерным для фазового перехода плоским участком зависимости P от v . Экспериментальные данные [318, 319] не являются окончательными, необходимы дальнейшие исследования.

12.1. Идеальный бозе-газ

В разделе 9.4 были введены цепи Маркова с обменными шагами. Реализация таких цепей выполнена в [272] для идеального бозе-газа. Для идеального газа известны значения всех термодинамических величин (см., например, [29]), что позволяет проверить точность результатов, полученных методом Монте-Карло.

В качестве примера был рассмотрен газ с массой частиц, равной массе He^4 , и плотностью $\rho = 0,17\text{ г/см}^3$. Расчеты проводились для температур $1,5\text{--}5^\circ\text{K}$, т. е. в районе бозе-конденсации ($T_c = 3,348^\circ\text{K}$ для выбранной плотности). Для каждой T генерировались около 10^6 шагов, вычислялись P , C_V и $\partial C_V/\partial T$. Были выбраны следующие свободные параметры: число частиц в основной ячейке $N = 32$ ($L = 11\text{ \AA}$), кратность разбиения $n = 1$, максимальное смещение $\delta = 0,1 L$, вероятность обменного шага $\alpha = 1/3$, радиус $r_0 = 0,25 L$. Выбор этих значений и их варьирование обсуждается в [272].

Начальные конфигурации и траектории задаются произвольно. В [272] q_i выбраны равномерно распределенными по объему V , а начальные траектории задавались точечными, без обмена: $q_i = q_i^k = Pq_i$. Давление выходит на стационарный участок менее чем за 10^6 шагов. Для теплоемкости и в особенности для произвольной $\partial C_V/\partial T$, как и следовало ожидать, флуктуации значительно больше.

В случае идеального газа все вычисляемые функционалы определяются в конечном счете только значением $\sum_i (Pq_i - q_i)^2$. Таким

Таблица 12.1

$T, ^\circ\text{K}$	$l=1$	2	3	4	5	6	11	13	20
1,5	1	2	1	1	—	—	—	—	1
2,75	7	2	1	—	1	—	—	1	—
3,25	12	2	—	—	1	—	1	—	—
3,348	13	3	1	1	—	1	—	—	—
3,5	15	4	1	—	—	1	—	—	—
4	16	3	—	1	—	1	—	—	—
5	23	1	1	1	—	—	—	—	—

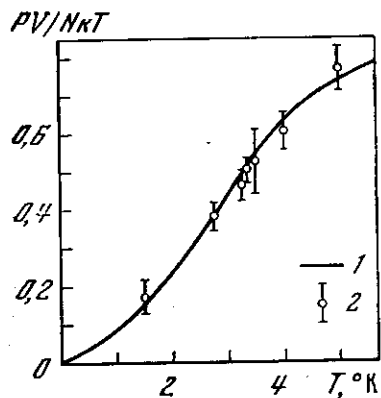


Рис. 12.1. Уравнение состояния идеального бозе-газа при $\rho = 0,17 \text{ в/см}^3$
1 — теоретическая кривая; 2 — результаты расчетов методом Монте-Карло (указаны вычисленные значения и их погрешности) [272]

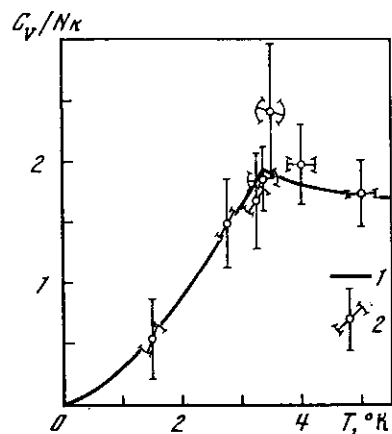


Рис. 12.2. Зависимость теплоемкости идеального бозе-газа от температуры при $\rho = 0,17 \text{ в/см}^3$
1 — теоретическая кривая; 2 — результаты расчетов методом Монте-Карло [272]. Точки — значения C_V ; отрезки прямой проведены через эти точки под углом, соответствующим значениям $\partial C_V / \partial T$. Как для C_V , так и для $\partial C_V / \partial T$ указаны погрешности вычислений

образом, выход на стационарный участок определяется в первую очередь обменными шагами и движением концов траекторий.

На рис. 12.1 и 12.2 представлены окончательные результаты для зависимостей давления и теплоемкости от температуры, хорошо согласующиеся с теоретическими кривыми. Отметим, что погрешность $\partial C_V / \partial T$ есть погрешность для тангенса, а не для угла наклона, поэтому пределы для углов, указанные на рис. 12.2, являются несимметричными.

В [265] отмечалось, что при вырождении газа важную роль начинают играть перестановки большого числа частиц. Расчеты [272] также подтверждают это, как видно из табл. 12.1, где приводится число различных циклов для типичных состояний A_j , l — число частиц в цикле (число столбцов в (9.18), составляющих одау траекторию). Как видно из табл. 12.1, при понижении температуры появляются циклы, охватывающие все большее и большее число частиц.

12.2. Квазиэргодическая проблема

В главе 9 была описана схема обменных шагов в цепи Маркова, когда обменный шаг состоял лишь в перестановке последних элементов в матрице (9.18). Такого сорта обменный шаг приводит к тому, что обмен будет возможен лишь между частицами, отстоящими друг от друга на расстояниях $r \sim \lambda n^{-1/2}$. Но если частицы

отталкиваются на малых расстояниях, то такое сближение частиц практически невозможно для больших n и обменные шаги не будут происходить.

Можно рассмотреть другой вариант обменного шага, когда изменяются все элементы матрицы (9.18) для частиц, между которыми происходит обмен. При этом будем обсуждать лишь систему твердых сфер диаметра σ . Для простоты предположим, что центры твердых сфер образуют гексагональную плотноупакованную структуру. Рассмотрим обменные траектории двух ближайших частиц, отстоящих друг от друга на расстоянии a . При достаточно малых расстояниях между соседями будем предполагать, что траектория каждой частицы расположена внутри сферы радиуса $(a - \sigma)/2$ возле своего узла в решетке. Обменные траектории соседних частиц также должны занять некоторый объем, учитывающий отталкивание между этими частицами. В условиях больших плотностей этот объем практически не может появиться из-за отталкивания от частиц, окружающих выделенную пару. Из геометрических соображений следует, что при $a \leq a_2 = 4\sigma/(1 + \sqrt{3})$ обмен между двумя частицами становится невозможным.

Таким образом, при плотностях, когда расстояния между частицами становятся меньше a_2 , парный обменный шаг не реализуется. Тем не менее при этих плотностях возможен обмен между тремя частицами. При увеличении плотности наступает такая ситуация, когда из-за чисто геометрических соображений становится невозможным обмен между тремя ближайшими частицами. Это произойдет при $a \leq a_3 = \sigma(3\sqrt{3} + 2)/(4 + \sqrt{3})$. При увеличении плотности в качестве элементарного шага приходится допускать обмен между все большим и большим числом частиц.

Отметим, что даже для плотностей, при которых возможен парный обмен, вероятность такого обменного шага оказывается довольно мала. Довольно грубая оценка показывает, что вероятность обмена между двумя частицами $W < \exp\{-\pi\lambda^{-2}(r - \sigma + \pi\sigma/2)^2\}$. Это приводит к тому, что нужны слишком длинные цепи, чтобы проявились обменные эффекты.

Одним из возможных путей преодоления квазиэргодических трудностей при исследовании идеальных бозе-систем является распространение на эти системы метода [282].

12.3. Влияние неидеальности плазмы на вырождение электронов

Аналитические исследования вырожденной плазмы [320—323] даже в случае слабой неидеальности сопряжены с большими трудностями. В [320] были получены поправки, учитывающие влияние неидеальности в условиях $n_e \lambda_e^3 \gg 1$. В работах [246, 247, 321] исследовалась слабо неидеальная плазма, в которой учитывались лишь парные обменные взаимодействия при $n_e \lambda_e^3 \ll 1$. Результа-

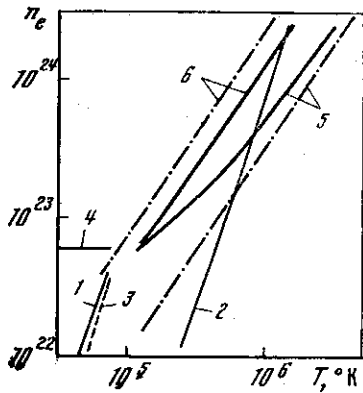


Рис. 12.3. Водородная плазма [283]

1 — $\gamma^3 = 1$; 2 — $\gamma^3 = 8,85 \cdot 10^{-3}$ ($\zeta = 1$); 3 — $n_e/n_a = 1$; 4 — $e^2 n_e^{1/3} / \varepsilon_F = 1$; 5 — $n_e/n_e^B = 0,95$; 6 — $n_e/n_e^B = 0,76$. Штрих-пунктир — идеальная система зарядов

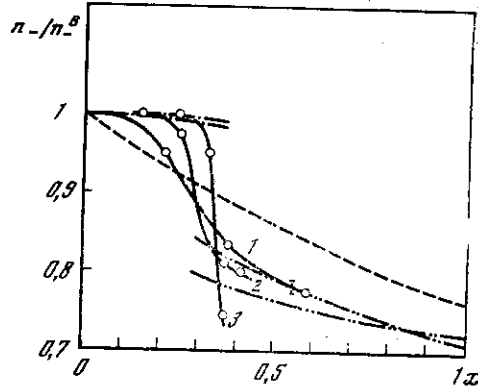
Рис. 12.4. Влияние неидеальности на вырождение электронов [283, 284]

Сплошные линии — расчет Монте-Карло; пунктир — идеальная система зарядов; штрих-пунктир — [246, 247, 321], дважды штрих-пунктир — [320]. Кружочки — рассчитанные значения; вертикальный отрезок — статистическая ошибка

ты [322, 323] позволяют в принципе установить связь между результатами [320] и [246, 247, 321]. Использование метода Монте-Карло, предложенного в [282], позволило выйти за границы слабой неидеальности и исследовать вырождение электронов в неидеальной плазме [283, 284].

Неидеальная ($\gamma^3 \sim 1$) вырожденная ($n_e \lambda_e^3 \sim 1$) плазма существует лишь при высоких температурах $T \sim Ry$, поскольку имеет место соотношение $n_e \lambda_e^3 = (\gamma^3/2)(\pi/\beta Ry)^{3/2}$. Следовательно, модель однократно ионизированной плазмы [281] может использоваться для описания вырожденной водородной плазмы.

Рассмотрим $n_e - T$ -диаграмму для водородной плазмы. На рис. 12.3 линии 1 и 2 характеризуют неидеальность в плазме. Правее линии 2 ($\zeta = 1$, ζ — число зарядов в дебаевской сфере) неидеальность в плазме может быть описана приближением Дебая — Хюккеля, левее же — разложение по параметру неидеальности начинает вызывать сомнение. В области, ограниченной слева линией 3, плазма сильно ионизована. Неидеальность электронов в вырожденной плазме характеризуется линией 4, для которой средняя кулоновская энергия взаимодействия равна энергии Ферми. Штрих-пунктирная линия 5 выбрана в качестве условной границы применимости статистики Больцмана при исследовании идеальной системы электронов и протонов. Ниже этой линии $n_0/n_0^B > 0,95$, где n_0 и n_0^B соответствуют одним и тем же значениям T и μ , но n_0^B вычислена по формулам идеальной классической системы зарядов,



а n_0 — с учетом вырождения электронов [29]. Для штрих-пунктирной линии 6 $n_0/n_0^B = 0,76$, что соответствует $x = 1$ на рис. 12.4.

Неидеальность смещает положение линий 5 и 6. Результаты расчетов методом Монте-Карло [283] представлены сплошными линиями 5 и 6, для которых $n_e/n_e^B = 0,95$ и $0,76$, соответственно. Значения n_e и n_e^B вычислены при тех же фиксированных значениях T и μ в рамках моделей неидеальной плазмы, в которых электроны являются бoльцмановскими и фермиевскими частицами. Подчеркнем, что по сравнению с идеальной системой граница применимости статистики Больцмана поднимается вверх, в то время как линия 6, для которой $n_e/n_e^B = 0,76$, смещается вниз. Линии 5 и 6 для слабо неидеальной системы с ростом T асимптотически приближаются к соответствующим линиям для идеальной системы.

Результаты расчетов, на основании которых построены линии 5 и 6, представлены на рис. 12.4. Заметим, что расчеты были проведены для двух моделей плазмы, в которых электроны рассматривались как бесспиновые фермионы ($s = 0$) и фермионы со спином $\hbar/2$ ($s = 1/2$). В интервале по $n_e \lambda_e^3$ от $2 \cdot 10^{-4}$ до $0,6$, в котором были выполнены все вычисления, роль спина электронов незначительна. Для конкретности приведенные результаты соответствуют случаю $s = 0$.

Сплошные линии 1, 2, 3 на рис. 12.4 соединяют точки, для которых $\gamma_0^3 = 0,01$; $6,32 \cdot 10^{-2}$; $0,2$, $x = \exp(\beta\mu) = \gamma_0^3 (\pi/\beta Ry)^{3/2}/2$. Соответствующие значения $\gamma_B^3 = 1,2 \cdot 10^{-2}$; $0,1$; $0,5$ ($\gamma_B^3 = 2n_e^B (\beta e^2)^3$) [252, 254]. Пунктирная линия построена для идеальной системы зарядов ($\gamma^3 \rightarrow \gamma_0^3 \rightarrow 0$). Поведение семейства линий n_e/n_e^B позволяет проанализировать влияние неидеальности на вырождение электронов.

Качественное объяснение смещения линий 5 и 6 на рис. 12.3 или, что то же самое, поведения линий 1—3 на рис. 12.4 можно провести следующим образом. Сначала объясним смещение линии 5 вверх, которое происходит в условиях преобладания парного обмена ($x \ll 1$). В невырожденной неидеальной плазме парная электрон-электронная корреляционная функция $g_{ee}(r)$ при изменении r от 0 до $r_{cp} \approx n_e^{-1/3}$ плавно возрастает от 0 до 1, в то время как в идеальной классической системе такая функция тождественно равна единице. Для линии $n_e/n_e^B = 0,95$ $g_{ee}(\lambda_e) < 1$ ($\lambda_e < r_{cp}$, λ_e — характеризует область действия обменных сил), поэтому в неидеальной системе вероятность обменного взаимодействия электронов меньше, чем в идеальной. Иными словами, кулоновское отталкивание в условиях преобладания парного обмена уменьшает вероятность обменного взаимодействия электронов и граница применимости статистики Больцмана смещается вверх.

Сплошные линии 1 и 2 на рис. 12.4 при $x \rightarrow 0$ приближаются к соответствующим штрих-пунктирным линиям 1, 2, вычисленным по вириальным функциям Эбелинга [246, 247, 321]. Областью при-

КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ ПРИ $T = 0$

менности результатов [246, 247, 321] следует считать $x \lesssim 0,1$.

Переходим к случаю $\lambda_e \simeq r_{cp}$ ($x \rightarrow 1$). Теперь становятся существенными обменные взаимодействия с участием трех и более электронов, при этом в области действия обменных сил всегда оказываются протоны, взаимодействие с которыми эквивалентно эффективному притяжению электронов друг к другу. Таким образом, в неидеальной системе зарядов в условиях $\lambda_e \sim r_{cp}$ ($g_{ee}(\lambda_e) \simeq 1$) вероятность обменного взаимодействия выше, чем в идеальной системе, и в результате линии $n_e/n_e^B = \text{const}$ должны смещаться вниз по сравнению с идеальной системой.

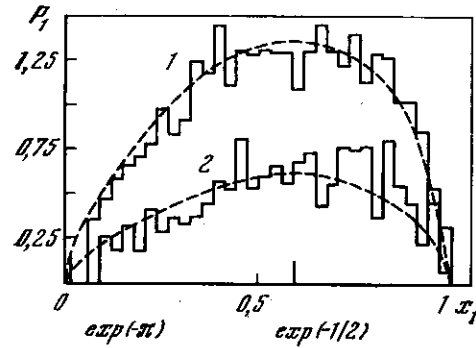


Рис. 12.5. Функции распределения $P_1(x)$ (сплошные линии) и $P_1^0(x)$ (пунктир) для $\gamma^3 = 0,1$ и $n = 2$ в невырожденном (1) и вырожденном (2) случаях

Дважды штрих-пунктирные линии 1, 2 на рис. 12.4 построены по результатам работы Веденова [320]. С увеличением x сплошная линия 1 приближается к соответствующей линии Веденова и затем с ней совпадает; область применимости результатов работы [320] следует считать $x \gtrsim 0,5$. Аналогично ведет себя сплошная линия 2.

Поведение сплошных линий 1, 2 при изменении x от 0 до 1 согласуется с результатами работ [322, 323]. Для сплошной линии 3 неидеальность велика, поэтому результаты работ [246, 247, 320—323] заведомо неприменимы.

Резкое увеличение вероятности обменного взаимодействия электронов по сравнению с идеальным случаем, полученное в [283, 284], не имеет места в модели, где вместо протонов рассмотрен положительный компенсирующий фон.

Выбор числа сомножителей в тождестве $\exp[-\beta H] \equiv \exp[-(\beta/n)H]^n$ в невырожденном случае уже подробно обсуждался в разделе 11.2. Все выводы, сформулированные в 11.2, переносятся и на вырожденный случай. На рис. 12.5 приведена функция $P_1(x)$ в вырожденном случае при значении параметра неидеальности $\gamma^3 \simeq 0,1$ (линия 2). Функция $P_1(x)$ близка к $P_1^0(x)$, т. е. $n = 2$ достаточно для описания плазмы в этих условиях. Заметим, что нормировка функции $P_1(x)$ позволяет оценить долю электронов, для которых обменное взаимодействие пренебрежимо мало. В рассмотренном примере для 43% электронов можно пренебречь обменным взаимодействием. Линия 1 соответствует невырожденному случаю также при $\gamma^3 \simeq 0,1$.

Исследование квантовых систем при нулевой температуре сводится к решению уравнения Шредингера. В литературе были предложены варианты метода Монте-Карло для нахождения энергии основного состояния [324—326] и волновой функции [327], основанные как на дифференциальном стационарном уравнении, так и на интегральном [328—329], эквивалентном уравнению Шредингера со временем.

Наибольшее количество работ относится к вариационным расчетам энергии основного состояния многих взаимодействующих частиц. В отличие от предыдущих методов вариационный подход по самой своей постановке является приближенным и его успех зависит от удачного выбора вариационных волновых функций. Был предложен также метод для расчета спектра элементарных возбуждений в бозе-системах [330], вариационное выражение для которого было получено Фейнманом. В данной главе рассматриваются лишь вариационные подходы, так как они наиболее близки общему методу, описанному в главе 1.

13.1. Бозе-системы

Метод исследования. Рассмотрим систему N частиц с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N \Phi(r_{ij}), \quad (13.1)$$

где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Для системы сильно взаимодействующих частиц, таких, как гелий и водород, эффекты корреляции в положении частиц очень сильны. Поэтому N -частичная волновая функция для твердого тела берется в виде

$$\Psi = \prod_{i<j} f(r_{ij}) \prod_i \varphi(\mathbf{r}_i), \quad (13.2)$$

где $f(r_{ij})$ — сферически-симметричная функция корреляции двух частиц; $\varphi(\mathbf{r}_i)$ — одночастичная волновая функция, центрированная возле узла решетки \mathbf{R}_i .

Волновая функция (13.2) — не является ни симметричной, ни антисимметричной. Тем самым в расчетах отсутствуют эффекты,

обусловленные обменной энергией. Но это не столь плохо для твердых тел, так как атомы в них достаточно сильно локализованы возле решеточных узлов, и, следовательно, можно ожидать, что обменная энергия на несколько порядков величины меньше, чем энергия основного состояния. Это подтверждает и эксперимент для гелия [331]. Отметим, что для жидкости в волновой функции остается лишь первый множитель, который обладает нужными свойствами симметрии для бозе-систем.

На функцию корреляции накладываются условия быстрого убывания в нуле и $f(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$, что отвечает условию отсутствия корреляций на больших расстояниях. Обычно $f(r)$ выбирают в виде, зависящем от двух параметров:

$$f(r) = \exp\{-1/2 u(r)\}, \quad (13.3)$$

$$u(r) = (B/r)^n, \quad (13.4)$$

а одночастичную функцию $\phi(r)$ выбирают в гауссовой форме

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \exp\{-1/2 A (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i)^2\}, \quad (13.5)$$

B , n и A — вариационные параметры.

Для фиксированных B , n , A ожидаемое значение энергии

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle, \quad (13.6)$$

где $\langle K \rangle$ и $\langle U \rangle$ — соответственно средняя кинетическая и потенциальная энергии:

$$\langle K \rangle = N \frac{3\hbar^2}{4m} A + \frac{\hbar^2}{4m} \sum_{i < j} \int \psi^2 \nabla_{ij}^2 u(r_{ij}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \left/ \int \psi^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right., \quad (13.7)$$

$$\langle U \rangle = \sum_{i < j} \int \psi^2 \Phi(r_{ij}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \left/ \int \psi^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \right. \quad (13.8)$$

Формулы (13.7) и (13.8) аналогичны (1.2). ψ^2 можно формально отождествить с бальцмановским множителем для фиктивной системы, атомы которой взаимодействуют с «потенциалом» $\tilde{\Phi}(r) = kTu(r)$ и находятся во внешнем квадратичном поле $kTA(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2$. Таким образом, квантовомеханическая задача вычисления ожидаемого значения энергии в состоянии, описываемом волновой функцией ψ , формально эквивалентна классическим вычислениям среднего значения в каноническом ансамбле для фиктивной системы с произвольной «температурой» T .

Таким образом, для различных значений вариационных параметров используется метод Монте-Карло для вычисления $E_N(B, n, A)$ при определенной плотности. Лучшей является та система параметров B , n , A , которая минимизирует E .

Двухчастичная функция распределения вычисляется по формуле

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \int \psi^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N / \rho^2 \int \psi^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (13.9)$$

где $\rho = N/V$. Эта функция позволяет вычислить давление при $T = 0$ на основе вириальной теоремы

$$P = \rho \left\{ \frac{2}{3} \langle K \rangle - \frac{\rho}{6} \int g(r) \frac{d\Phi}{dr} r d^3r \right\}, \quad (13.10)$$

которая удобна для вычисления давления для потенциалов с разрывом. Давление можно получить также на основе термодинамического равенства

$$P = -dE/dV = \rho^2 dE/d\rho. \quad (13.11)$$

Вириальное давление дает разумные результаты, только если волновая функция близка к точной волновой функции. Близость вириального и термодинамических давлений показывает, насколько удачным является выбор пробной волновой функции.

Отметим также, что, используя эквивалентность канонического ансамбля микроканоническому и предполагая эргодичность, можно вычислить (13.6) и (13.9) усреднением по времени для фиктивной системы частиц, взаимодействующих с «потенциалом» $\tilde{\Phi}(r)$, т. е. методом молекулярной динамики. «Температура» T этой системы определяется как средняя кинетическая энергия. Такие расчеты для гелия были проведены в [332].

Результаты вариационных расчетов. Были исследованы свойства таких квантовых систем, как гелий, водород, бозе-системы твердых сфер, система заряженных бозе-частиц на компенсирующем фоне. Изучались также свойства твердого неона, в котором квантовые эффекты могут играть определенную роль.

Первые такие расчеты для жидкого гелия провел Мак-Миллан [333]. Для жидкости вариационный параметр $A = 0$ и энергия зависит лишь от B и n . Мак-Миллан рассматривал систему с $N = 32$ и 108 частицами в кубическом объеме V . Выполнив серию расчетов с различными B и n , он нашел оптимальные величины этих параметров для жидкого He-4, находящегося при нулевом давлении при экспериментальном значении плотности. Эти значения составляют $B = 2,6 \text{ \AA}^2$, $n = 5$. Соответствующее минимальное значение энергии примерно на 18% превышает экспериментальное. Параметр n почти не меняется при изменении плотности. Отметим, что $n = 5$ соответствует решению двухчастичного уравнения Шредингера для относительного движения с потенциалом Леннарда — Джонса в пределе $r \rightarrow 0$ [274]. Мак-Миллан провел расчет с $n = 5$ при изменении плотности вплоть до плотности, отвечающей переходу жидкость — твердое тело. Разрыв в зависимости B от плотности интерпретировался как фазовый переход из жидкого состояния в твердое.

На рис. 13.2 представлена радиальная функция распределения при плотности, отвечающей нулевому давлению. Там же изображены экспериментальные данные. Согласие весьма удовлетворительное.

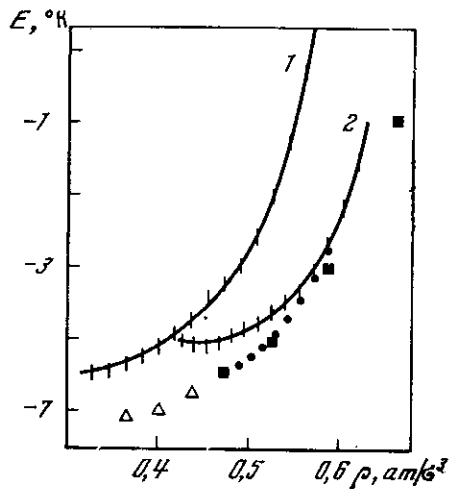


Рис. 13.1. Энергия основного состояния He-4 в зависимости от плотности [334]

Расчет методом Монте-Карло: 1 — для жидкого состояния [332]; 2 — для твердого [334]. Треугольники — экспериментальные данные для жидкости [332]. Экспериментальные данные для твердого He-4: квадратики — [348] точки — [349]

Рис. 13.2. Сравнение радиальной функции распределения жидкого He-4, вычисленной методом Монте-Карло (сплошная кривая), с экспериментальными данными (точки) при 0° К и нулевом давлении, полученными методом дифракции рентгеновских лучей (1) и нейтронов (2) [333]

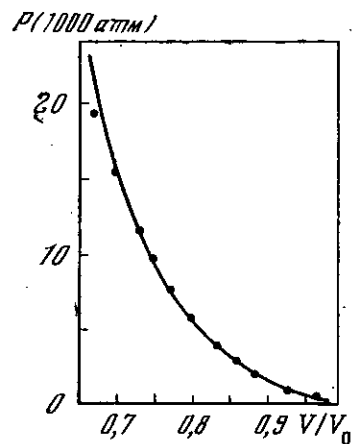
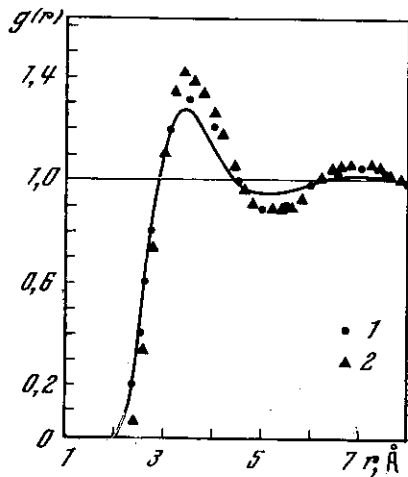


Рис. 13.3. Уравнение состояния неона при 0° К

Точки — экспериментальные данные, сплошная кривая — расчет методом Монте-Карло [335]

Подобные расчеты, но с большим количеством атомов ($N = 864$) проведены для твердого He-4 [334] — рис. 13.1 и твердого неона [335] — рис. 13.3. Большое количество атомов и длинные цепи были использованы, чтобы уменьшить статистические флуктуации вычисленных ожидаемых значений (они были порядка 0,5%) и определить переход жидкость — твердое тело более точно. Проведены вычисления для гелия для различных систем параметров B и A (n было выбрано равным 5) при двух плотностях [334]. Результаты вычислений можно пересчитать на другие плотности

с помощью соотношений подобия

$$S = (\rho'/\rho)^{1/2}, \quad A' = AS^2, \quad B' = B/S$$

и для энергии основного состояния

$$E(\rho', B', A') = 4\epsilon \langle 1/r^{12} \rangle_{A,B,\rho} S^{12} - \langle 1/r^6 \rangle_{A,B,\rho} S^6 + \langle K \rangle_{A,B,\rho} S^2,$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначает квантовомеханическое среднее с волновой функцией (13.2) и плотностью ρ . Аналогичные формулы можно записать для давления P и $g(r)$.

Эти расчеты при фиксированной плотности показывают, что наблюдается лишь пренебрежимая разница между энергиями основного состояния, вычисленными для различных решетчатых структур. Поэтому расчеты были проведены как для гелия, так и для неона для гранецентрированной кубической решетки.

Энергии, вычисленные в [334, 335], находятся в еще лучшем согласии с экспериментом, чем [333]. Так, для He-4 вычисленное значение энергии на частицу составляет $-5,2^\circ \text{K}$ по сравнению с экспериментальной $-6,0^\circ \text{K}$ при плотности $\rho = 0,468 \text{ атом}/\sigma^3$. Для неона $E = -223^\circ \text{K}$ для $\sigma = 2,744 \text{ \AA}$, $\epsilon = 36,2^\circ \text{K}$ и $E = -228^\circ \text{K}$ для $\sigma = 2,786 \text{ \AA}$, $\epsilon = 36,76^\circ \text{K}$ по сравнению с экспериментальным значением энергии $E_{\text{экс}} = -227 \pm 5^\circ \text{K}$ [335]. Для твердого неона были проведены также расчеты скорости звука для молярных объемов от 12,5 до 13,5 $\text{см}^3/\text{моль}$ [336].

Результаты, полученные методом Монте-Карло, значительно лучше данных, полученных Носановым [337, 338] с помощью вариационных вычислений для твердого тела, основанных на приближенном выражении для ожидаемого значения энергии, полученном с помощью кластерного разложения.

В гелии имеется значительная неопределенность в выборе потенциала взаимодействия. В этой связи вариационные методы были использованы для попытки определения потенциала взаимодействия, наилучшим образом описывающего как данные по жидкости [339], так и по твердому телу [340]. По-видимому, обоснованный выбор потенциала из этих расчетов сделать невозможно. Во-первых, рассматривался лишь узкий класс потенциалов, а во-вторых, что, видимо, более важно, авторы [339, 340] обсуждают только эмпирические потенциалы, надежность получения которых из экспериментальных данных невысока (см. раздел 11.1).

Вариационные расчеты для твердого молекулярного водорода были проведены в работе [341]. Расчеты проводились как с потенциалом Леннарда — Джонса, так и с потенциалом Букингема с волновой функцией (13.2) — (13.5) с $n = 5$. В табл. 13.1 приведены средние значения кинетической K , потенциальной U и полной E энергии в $^\circ \text{K}$, а также вириального P_1 и термодинамического P_2 давлений как функций плотности ρ (молек/ σ^3) для потенциала Леннарда — Джонса для гранецентрированной решетки.

Выбор пробной волновой функции в виде (13.2), в которой учитываются лишь парные корреляции, видимо, является удов-

Таблица 13.1 [341]

ρ	K	U	E	$P_1, \text{кэс/см}^3$	$P_2, \text{кэс/см}^3$	Объем, $\text{см}^3/\text{моль}$
0,676	76,4427	-161,919	-85,4714	-2,0	1,4	23,08
0,77	103,058	-183,078	-80,02	331,4	315,7	20,26
0,87	152,239	-212,639	-60,40	1042	1061	17,93
0,97	154,842	-178,792	-23,95	2702	2449	16,08
1,07	226,353	-189,183	37,17	4354	4751	14,58
1,17	229,950	-100,240	129,71	8425	8265	13,33
1,27	277,140	-11,340	265,80	13559	13319	12,28
1,37	333,273	112,067	445,34	20578	20300	11,39
1,47	457,195	220,195	677,39	28303	29708	10,61
1,57	477,701	481,109	958,81	41934	42252	9,94
1,67	497,776	821,614	1319,39	60091	58991	9,34
1,77	593,518	1170,73	1764,25	80907	81516	8,81
1,87	615,667	1685,163	2300,83	110190	112210	8,34

Таблица 13.2 [341]

ρ	K/E	$10^3 P, \text{кэс/см}^3$	ρ	K/E	$10^3 P, \text{кэс/см}^3$	ρ	K/E	$10^3 P, \text{кэс/см}^3$
1,37	0,75	21	2,07	0,18	193	2,77	0,066	903
1,47	0,68	28	2,17	0,15	249	2,87	0,058	1087
1,57	0,50	42	2,27	0,122	318	2,97	0,051	1300
1,67	0,38	60	2,37	0,119	396	3,07	0,045	1545
1,77	0,34	81	2,47	0,101	493	3,17	0,040	1824
1,87	0,27	110	2,57	0,088	608	3,27	0,036	2143
1,97	0,22	147	2,67	0,076	744			

Таблица 13.3

r_s	E [345]	E [346, 347]	r_s	E [345]	E [346, 347]
0,5	$-1,3248 \pm 0,0691$	—	5	$-0,2435 \pm 0,0022$	$-0,2159$
1	$-0,8074 \pm 0,0117$	$-0,7767$	6	$-0,2081 \pm 0,0018$	$-0,1857$
2	$-0,4788 \pm 0,0015$	$-0,4516$	10	$-0,1338 \pm 0,0007$	$-0,1209$
3	$-0,3645 \pm 0,0033$	$-0,3270$	20	$-0,0725 \pm 0,0007$	$-0,06626$
4	$-0,2928 \pm 0,0025$	$-0,2591$			

летворительным для качественного описания системы, что следует из сравнения вириального и термодинамического давлений. Чтобы улучшить результаты расчетов, предпринимались попытки модифицировать корреляционную функцию $f(r)$ [342]. Дополнительно в пробной волновой функции можно учесть многочастичные корреляционные эффекты.

При увеличении давления перекрытие волновой функции между соседними решеточными узлами уменьшается и частицы становятся все более локализованными. Это приводит к тому, что поведение водорода при высоких давлениях приближается к поведению классической системы. Действительно, как видно из табл. 13.1. при высоких давлениях основной вклад в полную энергию дает потенциальная энергия, а кинетическая, которая определяется квантовыми эффектами, мала по сравнению с потенциальной.

Потенциал Леннарда — Джонса слишком быстро растет на малых расстояниях, неправильно описывая поведение энергии взаимодействия. Поэтому при высоких давлениях использование потенциала Леннарда — Джонса приводит к завышению давления. Результаты для потенциала Букингема лучше при высоких плотностях, значения давления и K/E приведены в табл. 13.2. Энергия E ($^\circ K$) на одну молекулу для потенциала Букингема составляет $-88,28$; $-54,68$; $164,74$ и $896,4$ для плотностей $0,694$; $0,9$; $1,2$ и $1,6$ соответственно [341].

Результаты вариационных расчетов лежат выше экспериментальных данных [343] при объемах, меньших $16 \text{ см}^3/\text{моль}$. Это может отражать то обстоятельство, что в расчетах был использован сферически-симметричный потенциал взаимодействия, т. е. исследование относится к той модификации, когда молекулы водорода свободно вращаются. При высоких плотностях может реализовываться ситуация, когда молекулы не вращаются, а совершают осцилляции возле некоторых избранных направлений, либо, во всяком случае, вращение их не является свободным. Расчеты с потенциалом, зависящим от относительной ориентации молекул, обсуждаются в [344]. Кроме того, при высоких плотностях надо учитывать неаддитивность во взаимодействии.

Энергия основного состояния газа заряженных бозонов на нейтрализующем фоне была рассмотрена в работе [345]. Волновая функция основного состояния бралась в форме $\prod_{i < j} f(r_{ij})$, $f(r) = \exp[u(r)/2]$, где $u(r) = (a/r) \{1 - \exp(-br)\}$, с вариационными параметрами a и b . Для такого выбора $u(r)$ необходимо учитывать взаимодействие с частицами, находящимися далеко от основной ячейки из-за медленного убывания $u(r)$. Использовалась техника решеточного суммирования [70]. Расчеты проводились для плотностей $0,5 < r_s < 20$, где $4/3 \cdot \pi (r_s a_0)^3 = \rho^{-1}$, a_0 — боровский радиус. В табл. 13.3 проведены результаты расчета энергии основного состояния. Энергии даны в ридбергах на

частицу. Результирующая энергия основного состояния лежит ниже результатов, полученных ранее [346, 347]. Тем самым можно рассматривать результаты, полученные методом Монте-Карло, как наилучшую верхнюю границу точной энергии основного состояния системы заряженных бозонов.

Выше рассматривались результаты, полученные для однородных фаз различных систем частиц. Наряду с этим проводились исследования и фазовых переходов. Плотности сосуществующих фаз определяются по правилу двойной касательной. Расчет для гелия проведен в [334], при этом использовались данные для жидкой фазы [332]. Получено изменение объема при кристаллизации $6 \text{ см}^3/\text{моль}$, что больше, чем экспериментальное значение $2 \text{ см}^3/\text{моль}$. Давление перехода, даваемое наклоном общей касательной, равно 8 атм , что меньше экспериментального. Полученное значение плотности твердой фазы, равное $0,45 \text{ атом}/\sigma^3$, находится в хорошем согласии с экспериментальным значением $0,468 \text{ атом}/\sigma^3$. На рис. 13.1 приведены вычисленные значения энергии основного состояния для гелия.

Фазовый переход жидкость — твердое тело изучался в бозе-системе твердых сфер [350]. Для твердых сфер диаметра σ функция корреляции бралась в виде

$$f(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \leq \sigma \\ \text{th} \{[(r/\sigma)^m - 1] b^{-m}\} & \text{при } r > \sigma \end{cases}$$

где m и b — вариационные параметры. Величина b менялась между $0,8$ и $1,6$, а m — между 2 и 6 . Наблюдался фазовый переход жидкость — твердое тело с $\rho_{\text{жидк}} = 0,23 \pm 0,02 \text{ атом}/\sigma^3$ и $\rho_{\text{тв.т}} = 0,25 \pm 0,02 \text{ атом}/\sigma^3$.

В работах [332, 333] была вычислена также одночастичная приведенная матрица плотности, определяемая соотношением

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = N \int \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N / \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Для больших величин r $\rho^{(1)}(r)$ стремится к n_0 — плотности частиц, сконденсировавшихся в состояние с нулевым импульсом. В [351] показано, что сверхтекучая фаза бозонной системы характеризуется тем, что n_0 составляет некоторую конечную часть от плотности частиц ρ , и найдено $n_0 \simeq 0,08 \rho$. В [333] вычислено $\rho^{(1)}(r)$ и определена асимптотическая величина $n_0 = 0,11 \rho$.

Вариационные вычисления [352] спектра элементарных возбуждений в сверхтекучем гелии дали первое детальное исследование структуры ротонов и влияния взаимодействия атомов гелия на свойства энергетического спектра. В [330] был предложен метод Монте-Карло для вычисления спектра возбуждений; использовался вариационный метод и пробная волновая функция Фейнмана — Коэна, но никаких дополнительных предположений в отличие от [352] не далось. Мы не будем входить в детали этих вы-

числений, которые можно найти в оригинальной работе. Отметим, что был получен энергетический спектр для трех плотностей: $\rho = \rho_0, 1,1 \rho_0, 1,2 \rho_0$; где $\rho_0 = 0,02185/\text{Å}^3$ — равновесная плотность. Вычисленный энергетический спектр приведен на рис. 13.4 вместе с экспериментальными данными. Найдены ротонные параметры при $\rho = \rho_0$: $\Delta = 11,2 \pm 0,5 \text{ °K}$ и $k_0 = 1,75 \pm 0,05 \text{ Å}^{-1}$,

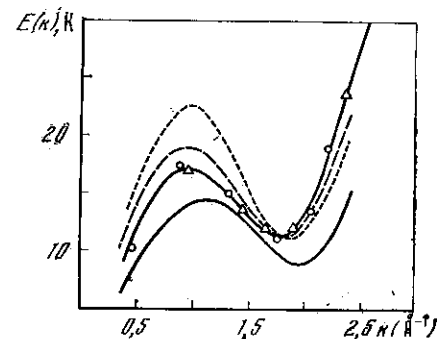


Рис. 13.4. Спектр элементарных возбуждений, вычисленный в [330]

Сплошная линия — $\rho = \rho_0$, штриховая — $\rho = 1,1 \rho_0$, точечная линия — $\rho = 1,2 \rho_0$; нижняя сплошная кривая — экспериментальные данные

которые отличаются от значений $\Delta = 11,5 \pm 0,5 \text{ °K}$ и $k_0 = 1,85 \text{ Å}^{-1}$ [352]. Вычисленная зависимость Δ от плотности противоречит экспериментальному поведению и в точке затвердевания на 50% выше, чем эксперимент. Следовательно, волновая функция Фейнмана — Коэна не является вполне удовлетворительной. Сам метод Монте-Карло, однако, дает возможность исследовать более реалистические волновые функции.

13.2. Ферми-системы

Для ферми-систем, таких, как жидкий гелий-3 и электроны в металле, обменные эффекты играют существенную роль. Поэтому выбор волновой функции в виде (13.2) не является больше подходящим. Волновую функцию, удовлетворяющую требованиям симметрии, можно взять в виде

$$\Psi_F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = D \prod_{i < j} f(\mathbf{r}_{ij}) = D \Psi_B \quad (13.12)$$

где D — слетеровский детерминант, составленный из плоских волн и спиновых функций, заполняющих две сферы ферми-радиуса $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$:

$$D = \text{Det} \{ \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j) \chi_l(\sigma_j) \},$$

а Ψ_B — бозовская волновая функция с $f(r)$ в виде (13.3). Для волновой функции (13.12) аналогия с классической статистической механикой больше не имеет места. В [353] развита полезная система аппроксимаций для нахождения энергии основного состояния и парной функции распределения ферми-систем с волно-

ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО И ЕГО РЕАЛИЗАЦИЙ

вой функцией (13.12). Метод основан на точном рассмотрении волновой функции Ψ_B и на кластерном разложении, учитывающем влияние ферми-статистики. Определенным оправданием этой процедуры является тот факт, что из-за сильного возрастания потенциала в нуле функция корреляции определяется в основном поведением потенциала, а влияние принципа Паули обуславливает лишь малые поправки к «динамическим» корреляциям. Дополнительным количественным аргументом служит то обстоятельство, что сходимость ряда довольно быстра.

В каждом порядке кластерного разложения величины, относящиеся к фермионной волновой функции Ψ_B , выражены через величины, относящиеся к бозонной волновой функции, и соответствующие поправки.

Нулевой порядок разложения [353] получится, если полностью пренебречь влиянием принципа Паули. Первый порядок получается, если рассмотреть лишь те члены разложения, в которых принцип Паули действует лишь на пару частиц.

Вычисления производятся следующим образом. Вначале определяется радиальная функция распределения, соответствующая системе бозонов с волновой функцией Ψ_B методом Монте-Карло. Это делается для нескольких величин вариационных параметров. Затем для каждой величины этих параметров вычисляется энергия.

Для жидкого He-3 описанным способом были проведены вычисления энергии основного состояния, парной функции распределения, структурного фактора на основе метода молекулярной динамики [332]. Для энергии основного состояния было получено $E = -1,35^\circ \text{K/атом}$ по сравнению с экспериментальным значением $E_{\text{эксп}} = -2,52^\circ \text{K/атом}$. Вариационная функция была выбрана в виде (13.2) с $u(r) = (b/r)^5$, $A = 0$. Рассматривались числа частиц $N = 864$. Потенциал взаимодействия был выбран в форме Леннарда — Джонса.

Методом Монте-Карло была изучена система электронов на нейтрализующем положительном фоне при металлических плотностях [345]. Вариационная волновая функция была выбрана с $u(r) = (a/r)(1 - \exp(-br))$, где a и b — два вариационных параметра. Дальнейшие корреляции учитывались с помощью техники решеточного суммирования [70]. В окончательных расчетах рассматривались системы с $N = 108$. Результирующая корреляционная энергия лежит между величинами, полученными из интерполяционной формулы Нозьера-Пайнса, и результатами [354], полученными с помощью диэлектрического формализма. Соответствующая парная функция распределения положительна на всех расстояниях, но не удовлетворяет условиям нормировки. Отметим, что для исследованной системы, видимо, будут важны обмены высшего порядка в волновой функции, что приведет к понижению корреляционной энергии.

Надежность результатов, получаемых методом Монте-Карло, зависит от точности самого метода и от того, насколько исследуемая модель соответствует реальной системе. Последнее зависит от того, правильно ли описано взаимодействие частиц друг с другом, как учтены квантовые эффекты и связанные состояния и т. д. Все эти вопросы, относящиеся к построению микроскопических моделей реальных систем, лежат вне рамок данной книги и заслуживают отдельного рассмотрения. В данной главе рассматривается лишь точность, с которой методом Монте-Карло могут быть получены результаты для заданной модели.

При анализе точности метода Монте-Карло следует различать статистическую погрешность, обусловленную конечностью числа испытаний M , и систематическую погрешность, обусловленную конечностью числа частиц, периодическими граничными условиями и приближениями при подсчете энергии. Поясним характер этих погрешностей на примере вычисления энергии по выборочной последовательности (1.5)

$$A_{i_1}, A_{i_2}, \dots, A_{i_M}. \quad (14.1)$$

В пределе $M \rightarrow \infty$ среднее значение энергии есть

$$E_\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M E(A_{i_k}) = \lim_{M \rightarrow \infty} E_M.$$

При конечной длине последовательности (14.1) значение E_M несколько отличается от E_∞ . Погрешность $E_M - E_\infty$ называется статистической. Для различных последовательностей (14.1), даже при одной и той же длине M величина $E_M - E_\infty$ может быть и положительной, и отрицательной. Ее вычисление обсуждается в следующем разделе.

Фактически последовательность (14.1) генерируется для системы с периодическими граничными условиями и вводится обрезание при подсчете энергии взаимодействия частиц. О связанной с этим погрешности удобно говорить как о погрешности, обусловленной конечностью числа частиц N (хотя, как было отмечено в главе 1, сама по себе малость N не является еще причиной погрешности). Таким образом, энергию, вычисляемую вдоль (14.1), можно обозначить как $E_M(N)$ и точное значение есть $E_\infty(\infty) =$

$= \lim_{N \rightarrow \infty} E_{\infty}(N)$. Причины, приводящие к отличию $E_{\infty}(N)$ от $E_{\infty}(\infty)$, обсуждаются в разделе 14.2. Отметим, что величина $E_{\infty}(N) - E_{\infty}(\infty)$ имеет вполне определенное значение и знак для каждой конкретной системы и выбранного N , т. е. эта погрешность является систематической. Этим величина $E_{\infty}(N) - E_{\infty}(\infty)$ принципиально отличается от величины $E_M(N) - E_{\infty}(N)$, которая является случайной.

14.1. Статистическая погрешность

Анализ этой погрешности подробно рассмотрен в обзоре [18]. Поэтому ограничимся кратким обсуждением и некоторыми дополнительными замечаниями.

Величина E_M является случайной величиной, распределенной по Гауссу около E_{∞} с некоторой средней квадратичной флуктуацией ΔE_M^2 . Пусть $\Delta M = M/m$, тогда величина $E_{\Delta M}$ также является случайной величиной, распределенной по Гауссу около E_{∞} со средней квадратичной флуктуацией:

$$\Delta E_{\Delta M}^2 = m \Delta E_M^2. \quad (14.2)$$

Величина ΔE_M^2 приближенно определяется следующим способом. Практически мы имеем только одну реализацию (14.1). Эта последовательность разбивается на m частей, перенумеруем их индексом j ; предполагается, что эти части статистически независимы, и усреднением по ним находятся значения случайной величины $E_{\Delta M, j}$ (частичные средние) и величина $\Delta E_{\Delta M}^2$:

$$E_{\Delta M, j} = \frac{1}{\Delta M} \sum_{i=1}^{\Delta M} E(A_{ik_j+i}), \quad E_M = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m E_{\Delta M, j}, \quad (14.3)$$

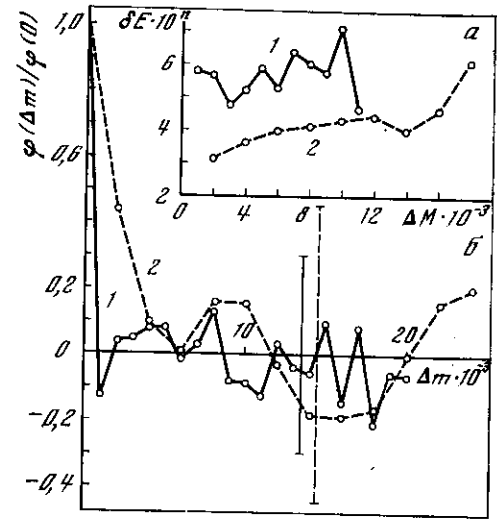
$$\Delta E_{\Delta M}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (E_{\Delta M, j} - E_M)^2.$$

Величина ΔE_M^2 находится затем по (14.2). В случае, когда $E_{\Delta M, j}$ получены для независимых реализаций, формулы (14.2) и (14.3) не вызывают сомнений. Если же $E_{\Delta M, j}$ получены от одной реализации путем ее разбиения на m частей, то целесообразны дополнительные проверки статистической независимости этих частей. Поясним это на примере результатов [252, 95, 256], полученных для модели неидеальной плазмы и обсуждавшихся в главе 8.

Целесообразно провести расчет при нескольких значениях ΔM . На рисунке 14.1, а приводятся вычисленные таким образом относительные величины $\delta E = (\Delta E_M^2)^{1/2}/E_M$ при $N = 40$, $M = 80\,000$, $\epsilon = 3$ и двух значениях $\gamma^3 = 0,01$ и 1. Из рис. 14.1, а видно, что значение δE практически не зависит от ΔM при $\Delta M \geq 6000$ для $\gamma^3 = 0,01$ и при $\Delta M \geq 1000$ для $\gamma^3 = 1$. При больших значениях

Рис. 14.1. а: 1 — $\gamma^3 = 1$ ($n = 3$), 2 — $\gamma^3 = 0,01$ ($n = 2$); б: 1 — $\gamma^3 = 1$, 2 — $\gamma^3 = 0,01$

Вертикальные отрезки дают $\pm 3\delta\Phi_0$, где $\delta\Phi_0 = (\Delta\Phi_0^2)^{1/2}/\Phi_0$, $\Phi_0 = \Phi(\Delta m)/\Phi(0)$. Значения $\delta\Phi_0$ приблизительно одинаковы для разных Δm



ΔM величина δE начинает испытывать резкие флуктуации в силу малости m и недостаточной статистики.

Наличие статистической независимости непосредственно проверяется по автокорреляционным функциям для частичных средних

$$\Phi(\Delta m) = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K (E_{\Delta M, j} - E_M)(E_{\Delta M, j'} - E_M),$$

где $j' = j + \Delta m/\Delta M$; $K = m - \Delta m/\Delta M$. На рис. 14.1, б построены графики $\Phi(\Delta m)$, нормированные на единицу. Из рисунка видно, что значения $E_{\Delta M}$, вычисляемые для $\gamma^3 = 1$ с интервалом 1000 шагов, являются некоррелированными. В то же время для $\gamma^3 = 0,01$ корреляция величин E_{2000} пропадает лишь для $\Delta m \cong 6000$ шагов. Это согласуется с выводами, сделанными из рассмотрения рис. 14.1, а. Уменьшение длины корреляции Δm с увеличением γ при $N = \text{const}$ можно связать с уменьшением корреляционного радиуса в кулоновских системах при увеличении γ , обсуждавшимся в разделе 3.5 и главе 8.

Ошибка вычисления некоторых парциальных вкладов (по расстояниям) может быть несколько выше, чем для E . Это видно, например, из анализа функций $g_{\pm}(x)$, $u(x)$ и $w(x)$, обсуждавшихся в разделе 8.4. Наиболее трудным оказывается набор требуемой статистики на малых ($x < e^{-1}$) и больших ($x \geq x_D$) расстояниях. Как видно из рис. 8.5, вполне удовлетворительными результатами для $x > e^{-1}$ при $\gamma^3 = 0,01$ можно признать лишь результаты для $N = 20$, $M = 10^5$; для $N = 40$ и 80 имеют место неоправданные провалы в $g_{\pm}(x)$. Из рис. 8.6 видно, что длина генерированной цепочки ($5 \cdot 10^4$) для $N = 80$, по-видимому, оказа-

лась недостаточной для набора хорошей статистики в области $x > 1$ при $\gamma^3 = 0,01$. Еще большая длина цепи требуется для уверенного расчета функции $w(x)$.

Анализ вычисляемых функций $g_{\pm}(x)$, $u(x)$ и $w(x)$ позволяет выбирать также оптимальные значения свободных параметров задачи. Были проведены расчеты для различных длин δ максимального смещения частицы на одном шаге марковской цепи при одних и тех же значениях $N = 20$, $M = 5 \cdot 10^4$, $\epsilon = 3$ и $\gamma^3 = 10^{-2}$. Оказалось, что оптимальным является $\delta/\sigma \cong 1 \div 2$. При больших значениях $\delta/\sigma \cong 10$ функция $u(x)$ вычисляется с очень большим разбросом в области больших и малых x , а для меньших δ в $u(x)$ появляются неоправданные осцилляции; для их сглаживания требуются более длинные траектории цепи Маркова.

14.2. Систематическая погрешность

Погрешность реализации метода Монте-Карло (как и метода молекулярной динамики) обусловлена не малым числом частиц, а тем, что при конкретной реализации благодаря периодическим граничным условиям подавляется некоторая часть флуктуаций, возможных в реальной системе, и вносятся нефизические корреляции на больших расстояниях. Аналитическое определение этих погрешностей пока провести не удалось несмотря на интерес, проявленный к этой задаче [355—358, 28]. Показано только, что для второго вириального коэффициента в однокомпонентной системе с потенциалом конечного радиуса погрешность $\sim N^{-1}$ [355, 357]. В одномерной системе того же типа уравнение состояния имеет погрешность $\sim N^{-1}$ [356].

При анализе погрешностей реализации, по-видимому, следует различать три фактора: а) При работе в каноническом ансамбле число частиц в объеме ячейки V фиксируется и, таким образом, исключается возможность флуктуаций числа частиц в объеме V . б) При подсчете энергии взаимодействия методом ближайшего образа не учитываются взаимодействия на расстояниях, больших $\pm L/2$ по каждой оси. в) Периодические граничные условия вносят в систему нефизические корреляции на больших расстояниях. Рассмотрим каждый из этих факторов в отдельности.

а) статистическая сумма N' частиц, находящихся в объеме V' при температуре T :

$$Z(N', V', T) = Q(N', V', T) / \lambda^{3N'} N'^!,$$

где конфигурационный интеграл Q является интегралом по всему объему V' :

$$Q(N', V', T) = \int_{V'} \exp[-\beta U_{N'}(q)] d^{N'}q. \quad (14.4)$$

Разобьем объем V' на m ячеек объема $V = V'/m$. Когда N_1 молекул закрепляется за ячейкой V_1 , N_2 молекул — за ячейкой

V_2 и т. д., конфигурационный интеграл будет иметь вид

$$Q(N_1, \dots, N_m, V', T) = \int_{V_1} d^{N_1}q \int_{V_2} \dots \int_{V_m} d^{N_m}q \exp[-\beta U_{N'}(q)],$$

где $N_1 + N_2 + \dots + N_m = N'$. Тогда конфигурационный интеграл (14.4) запишется как

$$Q(N') = \sum_{N_1} \dots \sum_{N_m} Q(N_1, \dots, N_m) N'^! / N_1! \dots N_m!, \quad (14.5)$$

так как существует $N'^! / N_1! \dots N_m!$ способов распределения N_1 частиц в ячейку V_1 , N_2 частиц — в ячейку V_2 и т. д.

Функция $Q(N_1, \dots, N_m)$ является симметричной функцией N_1, \dots, N_m . Как функция N_i , она имеет максимум. Ясно, что для однородной однофазной системы один из максимумов у $Q(N_1, \dots, N_m)$ будет наблюдаться, когда все N_i равны друг другу и равны N'/m . Отметим, что максимальное значение $N'^! / N_1! \dots N_m!$ также будет при $N_1 = \dots = N_m = N'/m = N$. Возьмем лишь один максимальный член в сумме (14.5), пренебрегая тем самым возможными флуктуациями плотности в объемах, превышающих V . Тогда для $Z(N')$ справедливо неравенство

$Q(N, \dots, N) (N!)^{-m} \leq \lambda^{3N'} Z(N') \leq m^{N'} Q(N, \dots, N) / N'^!$
Для $\ln Z(N') / N'$ отсюда имеем

$$-\frac{\ln N}{N} \leq \frac{\ln Z(N') - \ln [\lambda^{3N'} Q(N, \dots, N)]}{N'} + \ln N - 1 \leq -\frac{\ln(m/N)}{2mN}.$$

Левая и правая части неравенства отличаются друг от друга на члены порядка $\ln N/N$, не исчезающие при $m \rightarrow \infty$. Следовательно, погрешность в вычислении термодинамических величин, обусловленная тем, что во всех ячейках фиксируется N частиц, порядка $\ln N/N$.

б) поправки, обусловленные обрезанием потенциала взаимодействия на некотором расстоянии R_m , можно оценить по термодинамической теории возмущений. Эти поправки зависят от характера сил, действующих между частицами. Для однокомпонентной системы с потенциалом, имеющим асимптотику $\Phi(r) = 4\epsilon (\sigma/r)^6$, можно получить

$$\Delta P / nkT = \frac{n}{2} \int_{R_m}^{\infty} \beta \Phi 4\pi r^2 dr \sim \beta \epsilon n \sigma^6 R_m^{-3}. \quad (14.6)$$

Для двухкомпонентной модели неидеальной плазмы, рассмотренной в главе 8, формула имеет другой вид (при соблюдении электронейтральности при обрезании потенциала):

$$\Delta P / nkT = 2\pi \gamma^3 \int_{R_m}^{\infty} u(x) dx \sim \gamma'^2 \exp(-2\pi^{1/2} \gamma'^2 R_m / \beta e^2). \quad (14.7)$$

Из (14.6) и (14.7) видно, что для различных потенциалов взаимодействия погрешность по-разному зависит от R_m . Если радиус R_m увеличивать с увеличением N , $N \sim R_m^3$, то из (14.6) следует, что погрешность убывает с ростом N как N^{-1} , а для (14.7) эта погрешность убывает экспоненциально.

Погрешность этого рода можно учесть, добавляя к результатам численного расчета вклад, определяемый по формулам типа (14.6) или (14.7). Этот вопрос обсуждался, в частности, в разделе 3.7.

Выражения (14.6) и (14.7) записаны для случая, когда взаимодействия учитываются внутри сферы радиуса R_m . В методе ближайшего образа учитываются взаимодействия внутри куба со стороной, равной ребру ячейки Монте-Карло. Расчетные формулы при этом несколько видоизменяются.

в) погрешность, обусловленную периодическими граничными условиями, выделить в виде явной зависимости от N пока не удалось.

В целом можно предположить, что результат машинного эксперимента будет практически точным, если размер ячейки в несколько раз превышает радиус корреляции в системе. Поскольку радиус корреляции может быть заранее неизвестен, то следует проводить расчеты для нескольких значений N .

В качестве примера рассмотрим некоторые из результатов, полученных для модели плазмы, обсуждавшейся в главе 8. На рис. 14.2 представлены значения энергии, рассчитанные для $2N = 10, 20, 40$ и 80 при $\gamma^3 = 0,01$ и 1 . Для удобства сравнения график построен для относительных величин $E(2N)/E(\infty)$ (значения $E(\infty)$ получены экстраполяцией). Значение M во всех расчетах составляло $80\,000$. Соответствующая статистическая погрешность $3\delta E$ указана на рисунке вертикальными отрезками.

Из рис. 14.2 следует, что зависимость от N с ростом γ убывает и при $\gamma = 1$ оказывается весьма слабой вплоть до $2N = 10$. Это объясняется тем, что неидеальная плазма, как показано в разделе 8.4, является системой с короткодействующим характером сил межчастичного взаимодействия, а радиус корреляции оказывается порядка среднего расстояния между частицами и убывает при возрастании γ^3 от $0,01$ к 1 . Экспоненциальный спад функции $u(x)$, характеризующей эффективное взаимодействие частиц, позволяет получать в неидеальной плазме достоверные результаты с относительно малым числом частиц.

Систематические погрешности можно анализировать не только для термодинамических величин, но и для функций, характеризующих структуру. Из рис. 8.6 видно, что, начиная с $x \cong 4 \div 6$ функция $u(x)$ вычисляется все менее надежно; при больших x $u(x)$ становится даже отрицательной. Такое поведение $u(x)$ показывает, что, по-видимому, корреляция в положении частиц на расстояниях $x > x_0 \cong (L/3\beta e^2)$, где L — длина ребра ячейки Монте-Карло, учитывается не вполне точно. Как следует из результатов [95, 256], значение $(x_0\beta e^2/L) \cong 1/3$ почти не зависит от γ

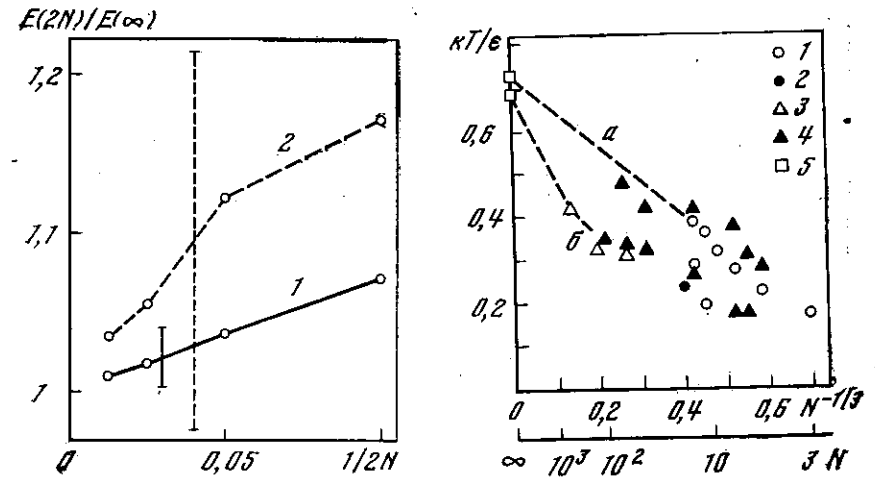


Рис. 14.2. 1 — $\gamma^3 = 1$; 2 — $\gamma^3 = 0,01$

Рис. 14.3. Зависимости температуры испарения (а) и плавления (б) от числа частиц в кластере

1 — метод Монте-Карло [191]; 2 — метод молекулярной динамики — [192]; 3 — [198]; 4 — [197]; 5 — экспериментальные данные [191]. ϵ — глубина потенциала Леннарда — Джонса

в рассмотренном диапазоне $\gamma^3 = 0,01 - 1$. Это дает дополнительное основание для выбора размера ячейки, обеспечивающего заданную точность. Как видно из рис. 8.6, с ростом N значения $u(x)$ оказываются близкими к асимптотике (8.10) в большем диапазоне x , что говорит, по-видимому, о справедливости (8.10) для $x \rightarrow \infty$.

Как уже отмечалось в разделе 7.1, экстраполяцию термодинамических величин к $N \rightarrow \infty$ можно в принципе проводить и по данным, полученным для малых систем, заключенных в ограничивающий объем, без наложения периодических граничных условий. Погрешность таких данных имеет порядок $N^{-1/3}$. Характер зависимости от N иллюстрируется на рис. 14.3, а также на рис. 7.7 и 7.8. Видно, что для надежного определения предела при $N \rightarrow \infty$ в этом случае требуется рассматривать системы из значительно большего числа частиц: 10^3 и выше.

14.3. Критерии достоверности

Программы, с помощью которых были получены на ЭВМ результаты, описанные в этой книге, являются достаточно сложными. В связи с этим возникает вопрос о достоверности этих результатов. Чтобы исключить возможность каких-либо ошибок, принимаются различные меры.

а) Непосредственная проверка. Для контрольных вариантов с малым числом частиц выводится информация о результатах промежуточных вычислений и эти результаты проверяются ручным счетом. При этом контроль проводится по всем возможным путям выполнения программы. Осуществляется также проверка правильности выполнения условных операторов.

б) Контрольные тесты. Примером такого теста может быть контроль обязательного выполнения для двухкомпонентных кулоновских систем тождества

$$n_0 \int_V dx dy dz (g_+ - g_-) \equiv 1.$$

В качестве теста может использоваться параллельный подсчет двумя способами одной и той же величины и т. д. Контроль по давлению выполнялся для *NPT*-ансамбля [88].

в) Самосогласованность результатов. Необходимо проверять также самосогласованность полученных результатов. Так, например, в двухкомпонентных кулоновских системах энергия взаимодействия подсчитывается, как обычно, непосредственным суммированием всех парных взаимодействий и усреднением полученных результатов по марковской цепи. Наряду с этим энергию можно оценить, используя вычисленную функцию $u(x)$.

В [81, 88] проводились расчеты объема, теплоемкости и сжимаемости по различным соотношениям, которые должны давать согласие в пределах статистической погрешности.

г) Дублирование результатов. Результаты для выборочных точек воспроизводятся с помощью независимо написанных программ, имеющих разные цели и возможности. В группе работ [252, 256, 257, 283], посвященных неидеальной плазме, результаты для уравнения состояния невырожденной плазмы дублировались с помощью программ 1 и 2, написанных для канонического и большого канонического ансамблей, т. е. для постоянного и переменного числа частиц в ячейке Монте-Карло. Результаты для уравнения ионизационного равновесия в невырожденной плазме были получены по программе 2 и воспроизведены в отдельных точках на программе 3, написанной по алгоритму, учитывающему вырождение, но использованной в режиме, когда вырождение должно быть несущественно. Наконец, результаты для энергии дублировались на всех трех программах. Дополнительное дублирование уравнения состояния, энергии и корреляционных функций проводилось по программе 4, написанной для исследования двухкомпонентной плазмы, состоящей из электронов и Z -кратных ионов, когда полагалось $Z = 1$. В этих работах использовался датчик случайных чисел [359].

В [25, 103] проводятся расчеты с разными датчиками случайных чисел. В [103] одни и те же результаты воспроизводятся на ЭВМ разных систем. Для классических систем можно взаимно контролировать результаты, получая их с помощью методов Монте-

Карло и молекулярной динамики (см., например, [56]). Результаты для *NPT*-ансамбля [88] контролировались расчетами в *NVT*-ансамбле.

д) Сопоставление с предельными аналитическими выражениями. В условиях слабой неидеальности справедливы строгие теории, основанные на разложениях по малому параметру; существуют также модельные задачи, имеющие точные решения. Расчеты методом Монте-Карло для таких случаев позволяют проверить надежность получаемых результатов. Такие расчеты, в дополнение к специальным тестам, необходимы и для проверки используемого датчика псевдослучайных чисел.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод Монте-Карло исходит из основных соотношений статистической физики. При вычислениях этим методом не требуется предположения о малости параметра взаимодействия, в отличие от большинства других методов статистической физики. Поэтому полученные с его помощью результаты часто называют точными. Результаты расчетов, выполненных методом Монте-Карло, используются как эталон при проверке различных приближенных теорий жидкостей и других неидеальных систем.

Погрешности результатов, полученных методом Монте-Карло, можно разделить на две группы. Первая связана с практической реализацией метода: выбором числа частиц в системе, конечностью траекторий цепи Маркова и др. Эти погрешности могут быть оценены в рамках самого метода Монте-Карло. Способы оценки, как правило, хорошо разработаны.

Второй класс погрешностей связан с построением моделей исследуемых систем. Эти погрешности лежат вне собственно метода Монте-Карло, основной трудностью при дальнейшем использовании которого для изучения классических систем может стать неясность законов взаимодействия частиц. Потенциалы взаимодействия с учетом многочастичных вкладов еще плохо изучены.

Для квантовых систем необходимо развитие способов построения исходных выражений, которые можно использовать в расчетах методом Монте-Карло. Нам представляется, что наиболее перспективными направлениями являются использование эффективных потенциалов взаимодействия и разработка мультипликативных моделей.

Что касается самого метода Монте-Карло для квантовых систем, то уже разработаны достаточно эффективные варианты для невырожденных систем, где квантовые эффекты проявляются во взаимодействии частиц, но несущественны в статистике. Неидеальные вырожденные системы рассмотрены пока только в случае слабого вырождения.

Наряду с методом Монте-Карло, успешно развивается и другой метод машинного эксперимента — метод молекулярной динамики. При исследовании термодинамики классических систем из частиц с близкими массами эти методы в основном имеют одинаковые возможности. Для систем с резко различными массами метод Монте-Карло более эффективен. Совпадение результатов, полученных двумя методами, является очень хорошей проверкой

правильности этих результатов. Отметим, что метод Монте-Карло обладает более широкими возможностями при исследовании термодинамики фазовых переходов (не все способы, рассмотренные в главе 4, можно применить в методе молекулярной динамики). Преимущества метода Монте-Карло заключаются также в возможности использования метода интегрирования по энергиям, а также изотермически-изобарического и большого канонического ансамблей. Последний, в частности, позволяет проводить прямой расчет энтропии и исследовать химически реагирующие системы. Методы молекулярной динамики и Монте-Карло взаимно дополняют друг друга при исследовании метастабильных состояний. При исследовании кинетических свойств значительно более широкими возможностями обладает метод молекулярной динамики.

В статистической теории квантовых систем метод молекулярной динамики пока слабо развит. Существенно большие результаты достигнуты с помощью метода Монте-Карло. Исследовались модели ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и других систем, для которых гамильтониан приближенно может быть записан в специальном виде. Проводились также расчеты для некоторых простейших систем ($He-4$, водородная плазма), причем использовались общие выражения для гамильтониана и статистической суммы. Метод молекулярной динамики пока позволяет рассчитывать только поправки в разложениях термодинамических величин по степеням \hbar . Для $T = 0$, т. е. для расчета основного состояния, методы Монте-Карло и молекулярной динамики обладают близкими возможностями.

Метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики позволяют построить статистическую теорию таких неидеальных систем, которые невозможно исследовать какими-либо иными известными в настоящее время методами теоретической физики

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы Монте-Карло в вычислительной математике и математической физике. Под ред. акад. Г. И. Марчука. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1974, 1976. Статистическое моделирование в математической физике. Под ред. акад. Г. И. Марчука. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1976.
2. *J. M. Hammersley, D. C. Handscomb.* Monte Carlo Methods. London, Methuen, 1964.
3. *Г. И. Марчук, Г. А. Михайлов, М. А. Назаралиев, Р. А. Дарбинян.* Решение прямых и некоторых обратных задач атмосферной оптики методом Монте-Карло. Новосибирск, «Наука», 1968; *Г. И. Марчук, Г. А. Михайлов, М. А. Назаралиев* и др. Метод Монте-Карло в атмосферной оптике. Новосибирск, «Наука», 1976.
4. *В. Г. Золотухин, В. А. Климанов, О. И. Лейпунский* и др. Прохождение излучений через неоднородности в защите. М., Атомиздат, 1968; *А. Д. Франк-Каменицкий.* Применение метода Монте-Карло для многогруппового расчета реакторов. — Атомная энергия, 1964, т. 16, № 2; *Р. Спанье, З. Гелбард.* Методы Монте-Карло и задачи переноса нейтронов. М., Атомиздат, 1972.
5. *Г. И. Копылов.* Основы кинематики резонансов. М., «Наука», 1970; *Г. И. Копылов, В. Н. Ренев, Yu. V. Tevzadze, A. I. Shkovaika.* A Monte Carlo Method for Multi-Regge Reactions. — Nucl. Phys., 1971, v. B30, N2; *Г. И. Копылов, А. В. Никитин, V. M. Popova.* — Random Star Generation by Expanding of Multilaterals. — Nucl. Phys., 1972, v. B48, N 1; *Г. И. Копылов, В. Н. Ренев, А. И. Шклова.* Моделирование инклюзивных процессов. Дубна, ОИЯИ, Р1-7696, 1974; *Е. Бюклинг, К. Каэрти.* Кинематика элементарных частиц. М., «Мир», 1975.
6. Применение вычислительной математики в физической и химической кинетике. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1969.
7. *С. М. Ермаков.* Методы Монте-Карло и смежные вопросы. М., «Наука», 1971.
8. *И. М. Соболев.* Численные методы Монте-Карло. М., «Наука», 1973.
9. *Г. А. Михайлов.* Некоторые вопросы теории методов Монте-Карло. Новосибирск, «Наука», 1974.
10. *Б. В. Алексеев, Г. В. Нестеров.* Расчет релаксации заряженных частиц в скрепляющихся электрическом и магнитном полях. — ТВТ, 1974, т. 12, № 4; Математическое моделирование процессов переноса в плазмотронных установках при наличии неупругих столкновений. — ТВТ, 1975, т. 13, № 1; О стационарном состоянии электронов в сильном электрическом поле. — ДАН СССР, 1974, т. 215, № 2; Релаксация релятивистского электронного пучка в плотном газе. — ДАН СССР, 1975, т. 222, № 1; Стационарное состояние электронов в частично ионизированном газе при наличии сильного электрического поля. Численное моделирование релаксации высокотемпературного пучка электронов в плотном газе. — В сб.: Математическое

- моделирование аэротермохимических явлений. М., ВЦ АН СССР, 1974; *А. Ф. Аккерман, Ю. М. Никитушев, В. А. Ботвин.* Решение методом Монте-Карло задач переноса быстрых электронов в веществе. Алма-Ата, «Наука», КазССР, 1972.
11. *N. Metropolis, M. Rosenbluth, A. Rosenbluth,* et al. Equation of State Calculations by fast Computing Machines. — J. Chem. Phys., 1953, v. 21, N 6.
 12. *M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth.* Further Results on Monte Carlo Equations of State. — J. Chem. Phys., 1954, v. 22, N 5.
 13. *W. W. Wood, F. R. Parker.* Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard — Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about twice the Critical Temperature. — J. Chem. Phys., 1957, v. 27, N 3.
 14. *W. W. Wood, J. D. Jacobson.* Preliminary Results from a Recalculation of the Monte Carlo Equation of State of Hard Spheres. — J. Chem. Phys., 1957, v. 27, N 5.
 15. *W. W. Wood, F. R. Parker, J. D. Jacobson.* Recent Monte Carlo Calculations of the Equation of State of Lennard — Jones and Hard Sphere Molecules. — Nuovo cimento, suppl., 1958, v. 9, N 10.
 16. *И. З. Фишер.* Применение метода Монте-Карло в статистической физике. — УФН, 1959, т. 69, № 3; Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
 17. *M. A. D. Fluendy, E. B. Smith.* The Application of Monte Carlo Methods to Physicochemical Problems. — Quart. Rev., 1962, v. 16, N 3.
 18. *В. Буд.* Исследование моделей жидкостей методом Монте-Карло. — В кн.: Физика простых жидкостей, экспериментальное исследование. М., «Мир», 1973.
 19. *А. М. Ельяшевич.* Теоретическое исследование растворов полиэлектролитов с применением метода Монте-Карло. Канд. дис. Л., ИВС АН СССР, 1967.
 20. *П. Н. Воронцов-Вельяминов.* Теоретическое исследование сильных электролитов методом Монте-Карло. — Канд. дис. ЛГУ, 1968.
 21. *В. Феллер.* Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М., ИЛ, 1952.
 22. *Н. П. Бусленко, Д. И. Голенко, И. М. Соболев* и др. Метод статистических испытаний (метод Монте-Карло). Ред. Ю. А. Шрейдер. серия СМБ. М., Физматгиз, 1962.
 23. *Т. Хилл.* Статистическая механика. М., ИЛ, 1960.
 24. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
 25. *W. W. Wood.* Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal — Isobaric Ensemble. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, N 1.
 26. *А. А. Barker.* Monte Carlo Calculations of the Radial Distribution Functions for a Proton — Electron Plasma. — Austral. J. Phys., 1965, v. 18, N 2.
 27. *Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Исследование фазовых переходов с помощью метода Монте-Карло. — ТВТ, 1969, т. 7, № 2.
 28. *D. A. Chesnut, Z. W. Salsburg.* Monte Carlo Procedure for Statistical Mechanical Calculations in a Grand Canonical Ensemble of Lattice Systems. — J. Chem. Phys., 1963, v. 38, N 12.
 29. *К. Хуан.* Статистическая механика. М., «Мир», 1966.
 30. *D. J. Adams.* Chemical Potential of Hard-Sphere fluids by Monte Carlo Methods. — Mol. Phys., 1974, v. 28, N 5.
 31. *D. J. Adams.* Grand Canonical Ensemble Monte Carlo for a Lennard — Jones Fluid. — Mol. Phys., 1975, v. 29, N 1.
 32. *W. Matthes.* Model Calculation of Phase Transitions with Monte Carlo. — J. Comput. Phys., 1969, v. 4, N 4.
 33. *П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, Л. А. Морганштейн, В. П. Часовских.* Исследование фазовых переходов в аргоне и кулоновском газе

- методом Монте-Карло с использованием изотермически-изобарического ансамбля. — ТВТ, 1970, т. 8, № 2.
34. R. A. Sack. Pressure-Dependent Partition Functions. — Mol. Phys. 1959, v. 2, N 1.
 35. I. R. McDonald, K. Singer. Calculation of Thermodynamic Properties of Liquid Argon from Lennard — Jones Parameters by a Monte Carlo Method. — Disc. Faraday Soc., 1967, N 43.
 36. I. R. McDonald, K. Singer. Machine Calculation of Thermodynamic Properties of Simple Fluid at Supercritical Temperatures. — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 11.
 37. I. R. McDonald, K. Singer. Examination of the Adequacy of the 12-6 Potential for Liquid Argon by means of Monte Carlo Calculations. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 6; Erratum. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 4.
 38. Н. К. Вологин, И. Н. Зряков. Применение метода Монте-Карло в молекулярной физике. II. Разработка нового варианта метода для леннард-джонсовского флюида. — Укр. физ. журн., 1975, т. 20, № 6.
 39. И. Н. Зряков, Н. К. Вологин. Модификация метода Монте-Карло для леннард-джонсовского флюида. — ТВТ, 1976, т. 14, № 1.
 40. И. Н. Зряков, В. К. Федянин. Исследование фазовых переходов методом Монте-Карло. Дубна, ОИЯИ, Г4-8794, 1975.
 41. J. A. Barker, M. Rigby, E. B. Smith. Pseudo-potential Model for Hard Sphere Mixtures. — Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, N 527, pt 11.
 42. W. W. Wood. Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble. — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, N 1.
 43. D. C. Chae, F. H. Ree, T. Ree. Radial Distribution Function and Equation of State of the Hard-Disks Fluid. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 4.
 44. W. W. Wood. NPT-Ensemble Monte Carlo Calculations for the Hard-Disk Fluid. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 2.
 45. R. L. Coldwell. Monte Carlo Evaluation of the Partition Function for a Hard-Disks System. — Phys. Rev., 1973, v. A7, N 1.
 46. B. J. Alder, C. E. Hecht. Studies in Molecular Dynamics. VII. Hard — Sphere Distribution Functions and an Augmented van der Waals Theory. — J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 5.
 47. W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson. e. a. Soft-Sphere Equation of State. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 10.
 48. D. Levesque, L. Verlet. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. — Phys. Rev., 1969, v. 182, N 1.
 49. W. G. Hoover, S. G. Gray, H. W. Johnson. Thermodynamic Properties of the Fluid and Solid Phases for Inverse Power Potentials. — J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 3.
 50. L. D. Fosdick. Monte Carlo Computations on the Ising Lattice. — In: Methods in Computational Physics, v. 1. B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg (Eds). New York, Acad. Press, 1963.
 51. D. A. Chesnut. Monte Carlo Calculations of the Two-Dimensional Triangular Lattice Gas: Supercritical Region. — J. Chem. Phys., 1963, v. 39, N 8.
 52. R. Friedberg, J. E. Cameron. Test of the Monte Carlo Method: Fast Simulation of a Small Ising Lattice. — J. Chem. Phys. 1970, v. 52, N 12.
 53. M. Ross, B. J. Alder. Melting Curve at High Pressure. — Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, N 24.
 54. M. Ross, B. Alder. Shock Compression of Argon. II. Nonadditive Repulsive Potential. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, N 11.
 55. L. Verlet, D. Levesque. On the Theory of Classical Fluids. VI. — Physica, 1967, v. 36, N 2.
 56. J. A. Barker, R. A. Fisher, R. O. Watts. Liquid Argon: Monte Carlo and Molecular Dynamics Calculations. — Mol. Phys., 1971, v. 21, N 4.
 57. W. B. Street, H. J. Reveche, R. D. Mountain. Monte Carlo Studies of the Fluid-Solid Phase Transition in the Lennard — Jones System. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, N 5.
 58. H. J. Reveche, R. D. Mountain, W. B. Street. Freezing and Melting Properties of the Lennard — Jones System. — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, N 5.
 59. F. Tsiern, J. P. Valleau. A Monte Carlo Study of the Two-Dimensional Lennard — Jones System. — Mol. Phys., 1974, v. 27, N 1.
 60. K. Singer. Monte Carlo Calculations of the Thermodynamic Properties of Mixtures of Lennard — Jones Liquids. — Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, N 3.
 61. D. Schiff. Computer «Experiments» on Liquid Metals. — Phys. Rev., 1969, v. 186, N 1.
 62. R. H. Fowler. Structure of Liquid Sodium from Monte Carlo Calculations. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, N 6.
 63. R. D. Murphy, M. L. Klein. Radial Distribution Function of Liquid Sodium. — Phys. Rev., 1973, v. A8, N 5.
 64. D. R. Squire, A. C. Holt, W. G. Hoover. Isothermal Elastic Constants for Argon. Theory and Monte Carlo Calculations. Physica, 1969, v. 42, N 3.
 65. W. G. Hoover, A. C. Holt, D. R. Squire. Adiabatic Elastic Constants for Argon. Theory and Monte Carlo Calculations. — Physica, 1969, v. 44, N 3.
 66. W. G. Hoover, A. C. Holt, D. R. Shortle, S. G. Gray. Comparison of Lennard — Jones and Exponential — Six Pair Potentials for Solid Argon at Low Pressure. — J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 4.
 67. A. C. Holt, M. Ross. Calculations of the Gruneisen Parameter for Some Models of the Solid. — Phys. Rev., 1970, v. B1, N 6.
 68. D. R. Squire, W. G. Hoover. Monte Carlo Simulation of Vacancies in Rare-Gas Crystals. — J. Chem. Phys., 1969, v. 10, N 2.
 69. D. D. Carley. Recent Studies of the Classical Electron Gas. — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, N 10.
 70. S. G. Brush, H. L. Sahltn, E. Teller. Monte Carlo Study of a One-Component Plasma I. — J. Chem. Phys., 1966, v. 45, N 6.
 71. J. P. Hansen. Crystallization of the Classical One-Component Plasma. — Phys. Lett., 1972, v. A41, N 3.
 72. J. P. Hansen. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. I. Equilibrium Properties of the Classical One-Component Plasms. — Phys. Rev., 1973, v. A8, N 6.
 73. E. L. Pollock, J. P. Hansen. Statistical Mechanics of Dense Ionized Matter. II. Equilibrium Properties and Melting Transition of the Crystallized One-Component Plasma. — Phys. Rev., 1973, v. A8, N 6.
 74. W. B. Hubbard, W. L. Slattery. Statistical Mechanics of Light Elements at High Pressure. I. Theory and Results for Metallic Hydrogen with Simple Screening. — Astrophys. J., 1971, v. 168, N 1, pt 1.
 75. W. B. Hubbard. Statistical Mechanics of Light Elements at High Pressure. II. Hydrogen and Helium Alloys. — Astrophys. J., 1972, v. 176, N 2, pt 1.
 76. A. Gervat, D. Rossignol-Guzzi. Monte Carlo Study of Stark Fields in Dense Plasmas. — Astron. Astrophys., 1969, v. 3, N 1.
 77. П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельшиевич. Теоретическое исследование термодинамических свойств растворов сильных электролитов методом Монте-Карло. II. — Электрохимия, 1968, т. 4, № 12.
 78. П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельшиевич. Результаты расчета бинарных функций распределения и термодинамических характеристик водных растворов сильных электролитов методом Монте-Карло. — В сб.: Структура и роль воды в жидком организме, т. 2. Л., Изд-во ЛГУ, 1968.
 79. D. N. Card, J. P. Valleau. Monte Carlo Study of the Thermodynamics of Electrolyte Solutions. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 12.

80. J. P. Valleau, D. N. Card. Monte Carlo Estimation of the Free Energy by Multistage Sampling.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, N 12.
81. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, А. Н. Нуруллаев. Исследование равновесных свойств кулоновской системы в закритической области методом Монте-Карло в NPT -ансамбле.— Докл. АН ТаджССР, 1973, т. 16, № 2.
82. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич. Исследование температурной зависимости радиальных функций распределения кулоновской системы твердых сфер при расчетах методом Монте-Карло в NPT -ансамбле.— Докл. АН ТаджССР, 1973, т. 16, № 5.
83. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич. Исследование фазового перехода в системе твердых заряженных сфер методом Монте-Карло с использованием NPT -ансамбля.— Докл. АН ТаджССР, 1973, т. 16, № 10.
84. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. П. Часовских. Критическая точка в ионной системе по результатам математического эксперимента. Сопоставление с расплавами солей.— ТВТ, 1975, т. 13, № 6.
85. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов. Внутренняя энергия ионной системы — функция параметра Дебая в широкой области температуры и объемов. Данные расчетов методом Монте-Карло.— ТВТ, 1976, т. 14, № 1.
86. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. П. Часовских. Немонотонность термодинамических коэффициентов при изобарном изменении температуры в системе твердых заряженных шаров в области наименьших корреляций. Расчет методом Монте-Карло в NPT -ансамбле.— Вестн. ЛГУ, 1975, № 10.
87. В. П. Часовских, П. Н. Воронцов-Вельяминов. Граница области ионных пар для модельной ионной системы. Данные математического эксперимента.— ТВТ, 1976, т. 14, № 2.
88. В. П. Часовских. Исследование равновесных свойств, структуры и фазовых переходов в ионной системе методом Монте-Карло с использованием изотермически-изобарического ансамбля. Канд. дис. ЛГУ, 1974.
89. П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. П. Часовских, А. Н. Нуруллаев, В. К. Шифф. Немонотонность температурного хода термодинамических коэффициентов в ионной системе в области наименьших корреляций. Расчет методом Монте-Карло.— Тезисы докл. X Всесоюз. конф. по физике жидкого состояния веществ. Самарканд, Изд-во Сам. ГУ, 1974.
90. В. А. Зейгарник, Г. А. Кобзев, Ю. К. Куриленков, Г. Э. Норман. К термодинамике сильно-неидеальной ионной плазмы.— ТВТ, 1972, т. 10, № 4.
91. P. N. Vorontsov-Velaminov, A. M. Eliashevich, J. C. Rasaiah, H. L. Friedman. Comparison of Hypermetted Chain Equation and Monte Carlo Results for a System of Charged Hard Spheres.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, N 2.
92. J. C. Rasaiah. Computations for Higher Valence Electrolytes in the Restricted Primitive Model.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, N 6.
93. B. Larsen. Monte Carlo Calculations on a Charged Hard Sphere Model.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 27, N 1.
94. E. Waisman, J. L. Lebowitz. Mean spherical Model Integral Equation for Charged Hard Spheres. II. Results.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, № 6.
95. В. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов. Термодинамика и корреляционные функции слабонеидеальных недебаевских кулоновских систем.— ТВТ, 1973, т. 11в № 5.
96. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев. Функции распределения для классического электронного газа.— ДАН СССР, 1957, т. 114, № 6; К классической теории сильных электролитов.— Науч. докл. высш. школы. Физмат. науки, 1958, № 1.
97. J. Krogh-Moe, T. Ostvold, T. Förland. Monte Carlo Studies on Fused Salts. II. Calculations on a Model of Fused Lithium Chloride at 1073° K.— Acta chem. scand., 1969, v. 23, N 7.
98. L. V. Woodcock, K. Singer. Thermodynamic and Structural Properties of Liquid Ionic Salts Obtained by Monte Carlo Computations. Part I. Potassium Chloride.— Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, N 577, pt. 1.
99. B. Larsen, T. Forland, K. Singer. A Monte Carlo Calculation of Thermodynamic Properties for the Liquid NaCl + KCl Mixture.— Mol. Phys., 1973, v. 26, N 6.
100. R. J. Beshinske, M. H. Lietzke. Monte Carlo Calculation of Some Thermodynamic Properties of Steam Using a Dipole-Quadrupole Potential.— J. Chem. Phys., 1969, v. 51, N 5.
101. J. A. Barker, R. O. Watts. Structure of Water; A Monte Carlo Calculation.— Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, N 3.
102. J. A. Barker, R. O. Watts. Monte Carlo Studies of the Dielectric Properties of Water-Like Models.— Mol. Phys., 1973, v. 26, N 3.
103. R. O. Watts. Monte Carlo Studies of Liquid Water.— Mol. Phys., 1974, v. 28, N 4.
104. H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, R. O. Watts. Study of the Structure of Molecular Complexes. VII Effect of Correlation Energy Corrections to the Hartree — Fock Water — Water Potential on Monte Carlo Simulations of Liquid Water.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 11.
105. H. Popkie, H. Kistenmacher, E. Clementi. Study of the Structure of Molecular Complexes. IV. The Hartree — Fock Potential for the Water Dimer and its Applications to the Liquid State.— J. Chem. Phys., 1973, v. 59, N 3.
106. Г. Н. Саркисов, В. Г. Дашевский. Расчет термодинамических свойств воды методом Монте-Карло.— Журн. структурной химии, 1972, т. 13, № 1.
107. G. N. Sarkisov, V. G. Dashevsky, G. G. Malenkov. The Thermodynamics and Structure of Liquid Water. The Monte Carlo Method.— Mol. Phys., 1974, v. 27, N 5.
108. V. G. Dashevsky, G. N. Sarkisov. The Solvation and Hydrophobic Interaction of Non-Polar Molecules in Water in the Approximation of Interatomic Potentials. The Monte Carlo Method.— Mol. Phys., 1974, v. 27, N 5.
109. П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, И. А. Фазорский. Расчет решеточной модели диэлектрика методом Монте-Карло.— ФТТ, 1970, т. 12, № 12.
110. П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, И. А. Фазорский. Влияние диполь-дипольного взаимодействия на релаксационные свойства простой модели диэлектрика.— ФТТ, 1975, т. 17, № 3.
111. И. А. Фазорский. Исследование равновесных и кинетических свойств решеточной модели диэлектрика методом Монте-Карло. Канд. дис. ЛГУ, 1973.
112. П. Н. Воронцов-Вельяминов, И. А. Фазорский. Фазовый переход в модели Изинга с чисто дипольным взаимодействием.— ФТТ, 1973, т. 15, № 10.
113. K. Binder. Monte Carlo Computer Experiments on Critical Phenomena and Metastable States.— Adv. Phys., 1974, v. 23, N 6.
114. G. A. Neece, F. J. Rogers, W. G. Hoover. Thermodynamic Properties of Compressed Solid Hydrogen.— J. Comput. Phys. 1971, v. 7, N 3.
115. M. J. Mandell. Computer Study of a Classical Quadrupole Solid.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N. 4.
116. M. J. Mandell. Computer Study of a Classical Quadrupole Solid. II.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 12.

117. T. G. Gibbons, M. L. Klein. Thermodynamic Properties for a Simple Model of Solid Carbon Dioxide: Monte Carlo, Cell Model, and Quasiharmonic Calculations.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 1.
118. J. Vieillard-Baron. The Equation of State of a System of Hard Spherocylinders.— Mol. Phys., 1974, v. 28, N 3.
119. R. L. Coldwell, T. P. Henry, C. W. Woo. Free Energy of a System of Hard Spherocylinders Serving as a Simple Model of Liquid Crystals.— Phys. Rev., 1974, v. A10, N 3.
120. P. A. Lebwohl, G. Lasher. Nematic-Liquid-Crystal Order— A Monte Carlo Calculation.— Phys. Rev., 1972, v. A6, N 1.
121. G. N. Patey, J. P. Valleau. Dipolar Hard Spheres: Monte Carlo Study.— J. Chem. Phys., 1974, v. 61, N 2.
122. J. A. Barker, D. Henderson, W. R. Smith. Three-Body Forces in Dense Systems.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, N 3.
123. J. A. Barker, D. Henderson, W. R. Smith. Statistical Mechanics of Two- and Three-Body Interactions in Fluids.— J. Phys. Soc. of Japan, 1969, v. 26, Suppl.
124. J. A. Barker, D. Henderson, W. R. Smith. Pair and Triplet Interactions in Argon.— Mol. Phys., 1969, v. 17, N 6.
125. N. F. Carnahan, H. E. Starling. Thermodynamic Properties of a Rigid-Sphere Fluid.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, N 2.
126. Z. W. Salsburg, J. D. Jacobson, W. Fickett, W. W. Wood. Application of the Monte Carlo Method to the Lattice-Gas Model. I. Two-Dimensional Triangular Lattice.— J. Chem. Phys., 1959, v. 30, N 1.
127. А. И. Гаспарян, Г. И. Копылов, А. В. Никитин и др. Исследование стохастического метода розыгрыша случайных звезд.— Дубна, ОИЯИ, 1-6547, 1972.
128. W. B. Street, L. A. K. Staveley. Experimental Study of the Equation of State of Liquid Argon.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 6.
129. A. Rotenberg. Monte Carlo Equation of State for Hard Spheres in an Attractive Square Well.— J. Chem. Phys., 1965, v. 43, N 4.
130. F. Lado, W. W. Wood. N-Dependence in Monte Carlo Studies of the Square-Well System.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, N 9.
131. J. P. Hansen, L. Verlet. Phase Transition in Lennard-Jones System.— Phys. Rev., 1969, v. 184, N 1.
132. R. K. Crawford, W. B. Daniels. Equation of State Measurements in Compressed Argon.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, N 8.
133. Y. M. Cheng, W. B. Daniels, R. K. Crawford. Molar Volume of Argon Along the Melting Curve up to 10 kbar.— Phys. Lett., 1965, v. A43, N 2.
134. W. G. Hoover, F. H. Ree. Use of Computer Experiments to Locate the Melting Transition and Calculate the Entropy in the Solid Phase.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 12; W. G. Hoover, F. H. Ree. Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, N 8.
135. G. Torrie, J. P. Valleau, A. Bain. Monte Carlo Estimation of Communal Entropy.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, N 12.
136. L. Verlet, D. Levesque. On the Theory of Classical Fluids. VI.— Physica, 1967, v. 36, N 2.
137. A. Michels, J. M. Levelt, W. De Graaff. Compressibility Isotherms of Argon at Temperatures between -25°C and -155°C , and at Densities up to 640 amagat (Pressures up to 1050 Atmospheres)— Physica, 1958, v. 24, N 8.
138. W. van Witzenburg, J. C. Strijland. Density Measurements of Compressed Solid and Liquid Argon.— Canad. J. Phys., 1968, v. 46, N 7.
139. A. M. Clark, F. Don, J. Robb, A. Michels et al. The Vapour Pressure of Argon.— Physica, 1951, v. 17, N 10.
140. R. K. Crawford, W. D. Daniels. Melting in Argon at High Temperatures.— Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, N 6.
141. А. А. Вассерман, Я. З. Казачинский, В. А. Рабинович. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
142. K. S. Liu. Phase Separation of Lennard-Jones Systems: A Film in Equilibrium with Vapour.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 11.
143. D. Stansfield. The Surface Tensions of Liquid Argon and Nitrogen.— Proc. Phys. Soc., London, 1958, v. 72, N 467, pt. 5.
144. B. L. Smith, P. R. Gardner, E. H. C. Parker. Surface Tension and Energy of Liquid Xenon.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, N 3.
145. J. Zollweg, G. Hawkins, G. B. Benedek. Surface Tension and Viscosity of Xenon Near its Critical Point.— Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, N 18.
146. J. H. Lee, J. A. Barker, G. M. Pound. Surface Structure and Surface Tension: Perturbation Theory and Monte Carlo Calculation.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 5.
147. F. F. Abraham, D. E. Schreiber, J. A. Barker. On the Structure of a Free Surface of a Lennard-Jones Liquid: A Monte Carlo Calculation.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 5.
148. K. S. C. Freeman, I. R. McDonald. Molecular Theory of Surface Tension.— Mol. Phys., 1973, v. 26, N 3.
149. В. Г. Байдаков, С. П. Проценко, В. П. Скрипов. Фазовый переход жидкость—кристалл и граница термодинамической устойчивости аргона.— Труды МОПИ. М., Изд-во высш. школы, 1976.
150. С. П. Проценко, В. Г. Байдаков, В. П. Скрипов. Расчет теплофизических свойств перегретого и переохлажденного жидкого аргона методом Монте-Карло с использованием молекулярной модели.— В сб.: Теплофизические исследования жидкостей. Свердловск, УИЦ АН СССР, 1975.
151. В. П. Скрипов. Метастабильная жидкость. М., «Наука», 1972.
152. F. E. Andrews, J. M. Benson. Existence of Two Phases in One-Dimensional Classical Fluids.— Phys. Lett., 1966, v. 20, N 1.
153. A. Rotenberg. Monte Carlo Studies of Systems of Hard Spheres.— Report NYO-1480-3. New York, Courant Inst. Math. Sci., 1964.
154. B. J. Alder, T. E. Wainwright. Phase Transition in Elastic Disks.— Phys. Rev., 1962, v. 127, N 2.
155. F. H. Ree, W. G. Hoover. Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks.— J. Chem. Phys., 1964, v. 40, N 4.
156. J.-P. Hansen. Phase Transitions of the Lennard-Jones System. II. High-Temperature Limit.— Phys. Rev., 1970, v. A2, N 7.
157. R. W. Zwanzig. High-Temperature Equation of State by a Perturbation Method. I. Nonpolar Gas.— J. Chem. Phys., 1954, v. 22, N 8.
158. J.-P. Hansen, D. Schiff. Influence of Interatomic Repulsion on the Structure of Liquids at Melting.— Mol. Phys., 1973, v. 25, N 6.
159. V. A. Ivanov, I. N. Makarenko, A. M. Nikolaenko, S. M. Stishov. Thermodynamics of Melting of Sodium at High Pressures.— Phys. Lett., 1974, v. A47, N 1.
160. С. М. Стисов. Термодинамика плавления простых веществ.— УФН, 1974, т. 114, № 1.
161. Дж. Майер, М. Геннерт-Майер. Статистическая механика, М., ИЛ, 1952.
162. М. Фишер. Природа критического состояния, М., «Мир», 1968.
163. А. М. Есеев, В. Г. Червин. Исследование закритической области методом молекулярной динамики.— Журн. физ. хим., 1969, т. 43, № 3.
164. Справочник химика. Т. I. М., «Химия», 1971.
165. F. M. Clarke. An Empirical Relation between Melting Point and Critical Temperature.— Amer. Chem. J., 1896, v. 18, N 7.
166. П. Н. Воронцов-Вельяминов, Н. Б. Громова, И. А. Фаворский.

- Фазовая диаграмма трехмерной модели Изинга со взаимодействием первых и вторых соседей.— ФТТ, 1972, т. 14, № 2.
167. *N. W. Dalton, D. W. Wood.* Critical Point Behaviour of the Ising Model with Higher-Neighbour Interactions Present.— *J. Math. Phys.*, 1969, v. 10, N 7.
168. *D. ter Haar, M. E. Lines.* A Molecular-Field Theory of Anisotropic Ferromagnetics.— *Philos. Trans. Roy. Soc.*, 1962, v. A254, N 1046.
169. *D. P. Landau.* Properties of the Ising Square Lattice with Next-Nearest-Neighbour Interactions.— *J. Appl. Phys.*, 1971, v. 42, N 4.
170. *B. J. Hiley, G. S. Joyce.* The Ising Model with Long-Range Interactions.— *Proc. Phys. Soc., London*, 1965, v. 85, N 545, pt 3.
171. *П. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, И. А. Фаворский.* Исследование диэлектрических свойств систем частиц с дипольным взаимодействием методом Монте-Карло.— В сб.: Молекулярная физика и биофизика водных систем, вып. 1. Изд-во ЛГУ, 1973.
172. *П. Н. Воронцов-Вельяминов, Е. М. Ушакова, И. А. Фаворский.* Фазовые переходы в модели нитрата натрия.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т. 39, № 4.
173. *Y. Yamada, T. Yamada.* Inter-Dipolar Interaction in NaN_3 .— *J. Phys. Soc. of Japan*, 1966, v. 21, N 11.
174. *K. Hamano.* Spontaneous Polarization Measurement in NaN_3 .— *J. Phys. Soc. of Japan*, 1973, v. 35, N 1.
175. *D. P. Landau, B. E. Keen, B. Schneider, W. P. Wolf.* Magnetic and Thermal Properties of Dysprosium Aluminum Garnet. I. Experimental Results for the Two-Sublattice Phases.— *Phys. Rev.*, 1971, v. B3, N 7.
176. *A. Kasten, P. J. Becker.* Spectroscopic Investigation of a Metamagnetic Phase Transition in DyVO_4 .— *J. Phys.*, 1974, v. C7, N 17.
177. *Y. Fujii, Y. Yamada.* X-Ray Critical Scattering in Ferroelectric Tri-Glycine Sulphate.— *J. Phys. Soc. of Japan*, 1971, v. 30, N 6.
178. *B. D. Metcalf.* Phase Diagram of a Nearest Neighbour Triangular Antiferromagnet in an External Field.— *Phys. Lett.*, 1973, v. A45, N 1.
179. *K. Binder, H. Rauch.* Calculation of Spin-Correlation Functions in a Ferromagnet with a Monte-Carlo Method.— *Phys. Lett.*, 1968, v. A27, N 4; *K. Binder, H. Rauch.* Numerische Berechnung von Spin-Korrelations-Funktionen und Magnetisierungskurven von Ferromagnetics.— *Z. Phys.*, 1969, v. 219, N 3.
180. *K. Binder.* A Monte Carlo Method for the Calculation of the Magnetization of the Classical Heisenberg Model.— *Phys. Lett.*, 1969, v. A30, N 5.
181. *K. Binder, H. Rauch, V. Wildpaner.* Monte Carlo Calculation of the Magnetization of Superparamagnetic Particles.— *J. Phys. Chem. Solids.*, 1970, v. 31, N 2.
182. *K. Binder, H. Rauch.* Spin-Korrelationseffekte oberhalb des Curie-Punktes und ihre Wirkung auf Neutronen.— *Z. angew. Phys.*, 1970, v. 38, N 6.
183. *П. Н. Воронцов-Вельяминов, Е. М. Ушакова, И. А. Фаворский.* Модель Изинга с дипольным взаимодействием на простой кубической решетке во внешнем поле.— ФТТ, 1976, т. 18, № 2.
184. *R. B. Griffiths.* Thermodynamics Near the Two-Fluid Critical Mixing Point in He^3 - He^4 .— *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 24, N 13.
185. *J. F. Dillon, Jr., E. Yi. Chen, N. Giordano, W. P. Wolf.* Time-Reversed Antiferromagnetic States in Dysprosium Aluminum Garnet.— *Phys. Rev. Lett.*, 1974, v. 33, N 2.
186. *Г. Стенли.* Фазовые переходы и критические явления. М., «Мир», 1973.
187. *П. П. Кулик, Г. Э. Норман, Л. С. Полак.* Химические и физические кластеры.— *Химия высоких энергий*, 1976, т. 10, № 3.
188. *J. K. Lee, J. A. Barker, F. F. Abraham.* Theory and Monte Carlo Simulation of Physical Clusters in the Imperfect Vapour.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, N 8.
189. *F. F. Abraham, J. K. Lee, J. A. Barker.* Physical Cluster Free Energy from Liquid-State Perturbation Theory.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 1.
190. *F. F. Abraham.* Monte Carlo Simulation of Physical Cluster of Water Molecules.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, N 3.
191. *R. D. Eilers, J. Kaelberer.* Thermodynamic Properties of Small Aggregates of Rare-Gas Atoms.— *Phys. Rev.*, 1975, v. A11, N 3.
192. *П. Н. Воронцов-Вельяминов, В. А. Павлов.* Переходы «газ — капля» и «капля — кристалл» в малой системе. Расчет методом молекулярной динамики.— ТВТ, 1975, т. 13, № 2.
193. *D. J. McGinty.* Molecular Dynamics Studies of the Properties of Small Clusters of Argon Atoms.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, N 11.
194. *C. L. Briant, J. J. Burton.* Melting of a Small Cluster of Atoms.— *Nature Phys. Sci.*, 1973, v. 243, N 128.
195. *C. L. Briant, J. J. Burton.* Molecular Dynamics Study of the Structure and Thermodynamic Properties of Argon Microclusters.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, N 5.
196. *C. L. Briant, J. J. Burton.* Effective Potential for Water-Ion Interactions in Prenucleation Embryos.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 7.
197. *C. L. Briant, J. J. Burton.* Molecular Dynamics Study of Water Microclusters.— *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 63, N 8.
198. *W. D. Kristensen, E. J. Jensen, R. M. G. Cotterill.* Thermodynamics of Small Clusters of Atoms: A Molecular Dynamics Simulation.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 11.
199. *G. V. Bettoney, D. A. Huckaby.* Excess Entropy of Small Classical Crystals.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, N 7.
200. *M. R. Hoare, P. Pal.* Physical Cluster Mechanics: Statistical Thermodynamics and Nucleation Theory for Monatomic Systems.— *Adv. Phys.*, 1975, v. 24, N 5.
201. *В. Г. Дашевский.* Машинные эксперименты в конформационной статистике олигомеров и полимеров.— В сб.: Органическая химия (Итоги науки и техники), I. М., ВИНТИ, 1975.
202. *В. Г. Дашевский.* Конформации сахаров и полисахаридов.— В сб.: Органическая химия (Итоги науки и техники), I. М., ВИНТИ, 1975; *А. Э. Кустер, В. Г. Дашевский.* Конформационный анализ полинуклеотидов и нуклеиновых кислот.— В сб.: Органическая химия (Итоги науки и техники), I. М., ВИНТИ, 1975.
203. *П. Флори.* Статистическая механика макромолекул. М., «Мир», 1971.
204. *F. T. Wall, L. A. Hiller, Jr., D. J. Wheeler.* Statistical Computation of Mean Dimensions of Macromolecules. I.— *J. Chem. Phys.*, 1954, v. 22, N 6.
205. *F. T. Wall, R. J. Rubin, L. M. Isaacs.* Improved Statistical Method for Computing Mean Dimensions of Polymer Molecules.— *J. Chem. Phys.*, 1957, v. 27, N 1.
206. *J. Mazur, L. Joseph.* Statistical Computation of Configuration and Free Volume of a Polymer Molecule with Solvent Interaction.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, N 6.
207. *В. Г. Дашевский.* Моделирование коротких цепей на тетраэдрической решетке методом Монте-Карло.— ДАН СССР, 1974, т. 218, № 3.
208. *M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth.* Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains.— *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, N 2.
209. *F. T. Wall, J. J. Erpenbeck.* New Method for the Statistical Computation of Polymer Dimensions.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, N 3; *F. T. Wall, J. J. Erpenbeck.* Statistical Computation of Radii of Gyration and

- Mean Internal Dimensions of Polymer Molecules.— *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 30, N 3.
210. *P. J. Gans*. Self-Avoiding Random Walks. I. Simple Properties of Intermediate-Length Walks.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, N 12.
211. *Z. Alexandrowicz*. Monte Carlo of Chains with Excluded Volume: A Way to Evade Sample Attrition.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, N 2; *Z. Alexandrowicz*, *Y. Accad*. Monte Carlo of Long Lattice Chains. Variation of the Excluded Volume.— *Macromolecules*, 1973, v. 6, N 2.
212. *A. К. Крон*. Метод Монте-Карло для статистических расчетов макромолекул.— *Высокомолек. соед.*, 1965, т. 7, № 7.
213. *А. М. Ельяшевич*, *А. К. Крон*, *А. К. Федоров*. Расчет объемных эффектов в макромолекулах методом Монте-Карло для цепей на кубической решетке.— *Высокомолек. соед.*, 1969, т. А11, № 9.
214. *Л. А. Моргенштерн*, *А. М. Ельяшевич*. Расчет объемных эффектов в макромолекулах методом Монте-Карло для безрешеточной модели.— *Высокомолек. соед.*, 1969, т. А11, № 11.
215. *А. М. Ельяшевич*, *А. М. Скворцов*. Исследования конформационных свойств полимерных цепей различной жесткости методом Монте-Карло.— *Мол. биол.*, 1971, т. 5, № 2.
216. *F. T. Wall*, *J. Mazur*. Statistical Thermodynamics of Coiling-Type Polymers.— *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1961, v. 89, N 4; *J. Mazur*, *F. L. McCrackin*. Monte Carlo Studies of Configurational and Thermodynamic Properties of Self-Interacting Linear Polymer Chains.— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, N 2.
217. *F. L. McCrackin*, *J. Mazur*, *C. M. Guttman*. Monte Carlo Studies of Self-Interacting Polymer Chains with Excluded Volume. I. Squared Radii of Gyration and Mean-Square End-to-End Distances and Their Moments.— *Macromolecules*, 1973, v. 6, N 6.
218. *M. T. D. Fluendy*. Calculation of Cyclization Probabilities and Other Configurational Properties of Alkane-Type Chains by a Monte Carlo Method.— *Trans. Faraday Soc.*, 1963, v. 59, N 488, pt 8.
219. *S. Windwer*. Monte Carlo Generation of a Restricted Random Walk and the Excluded-Volume Problem.— *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, N 1; *E. Loftus*, *P. J. Gans*. Geometric Properties of Off-Lattice Self-Avoiding Random Walks.— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, N 9.
220. *S. D. Stellman*, *P. J. Gans*. Efficient Computer Simulation of Polymer Conformation. I. Geometric Properties of the Hard-Sphere Model.— *Macromolecules*, 1972, v. 5, N 4.
221. *R. Grishman*. Mean Square End Point Separation of Off-Lattice Self-Avoiding Walks.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, N 1.
222. *Т. М. Бирштейн*, *А. М. Скворцов*, *А. А. Сарибан*. Исследования конформационных характеристик молекулы блок-сополимера в растворе методом Монте-Карло.— *Высокомолек. соед.*, 1975, т. А17, № 12.
223. *I. Naghizadeh*, *H. Sotobayshi*. Monte Carlo Study of Ring Polymers.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 8.
224. *А. В. Вологодский*, *А. В. Лукашин*, *М. Д. Франк-Каменецкий*, *В. В. Анислевич*. Проблема узлов в статистической механике полимерных цепей.— *ЖЭТФ*, 1974, т. 66, № 6; *А. В. Вологодский*, *А. В. Лукашин*, *М. Д. Франк-Каменецкий*. Топологическое взаимодействие полимерных цепей.— *ЖЭТФ*, 1974, т. 67, № 5 (11).
225. *P. H. Verdier*. Monte Carlo Studies of Lattice-Model Polymer Chains. III. Relaxation of Rouse Coordinates.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, N 11.
226. *E. M. Simon*. Monte Carlo Simulation of the Unwinding of a DNA-like Helix. II. The Effect of Interstrand Forces.— *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, N 11.
227. *J. G. Gurro*. Computer Simulation of Multiple Chain Systems—the Effect of Density on the Average Chain Dimensions.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, N 3; *E. DeVos*, *A. Bellemans*. Mean Dimensions of a Polymer Chain in Athermal Solutions and in Bulk Phase.— *Macromolecules*, 1975, v. 8, N 5.
228. *Т. М. Бирштейн*, *А. М. Скворцов*, *А. А. Сарибан*. Изучение концентрированных растворов полимеров методом машинного эксперимента.— *ДАН СССР*, 1976, т. 229, № 6; *Т. М. Бирштейн*, *А. М. Скворцов*, *А. А. Сарибан*. Изучение концентрированных растворов полимеров методом машинного эксперимента. Конформации отдельных цепей.— *Высокомолек. соед.*, 1977, т. А19, № 17.
229. *W. Bruns*. Monte Carlo — Rechnungen an Makromolekülmodellen. 2. Mitt.: Quadratischer Mittelwert des Trägheitsradius und Expansionskoeffizient. — *Makromol. chem.*, 1970, Bd. 134; *R. J. Fleming*. Monte Carlo Studies of the Configurational Properties of Freely Rotating Polymer Chains Subject to Excluded Volume Conditions.— *Proc. Phys. Soc., London*, 1967, v. 90, pt 4, N 570.
230. *S. Tanaka*, *A. Nakajima*. Three-Dimensional Conformations of Polypeptide Chains by Monte Carlo Calculation. I. Model for Random-Coil Conformation.— *Macromolecules*, 1972, v. 5, N 2; *K. K. Knaell*, *R. A. Scott*. Monte Carlo Calculations on Polypeptide Chains. I. A Three-State Hard-Sphere Model for Randomly Coiling Poly-L-Alanine.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, N 2.
231. *M. Lal*, *D. Spencer*. «Monte Carlo» Computer Simulation of Chain Molecules. III. Simulation of n-Alkane Molecules.— *Mol. Phys.*, 1971, v. 22, N 4.
232. *K. Solc*, *W. H. Stockmayer*. Shape of a Random-Flight Chain.— *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54; N 6; *K. Solc*. Statistical Mechanics of Random-Flight Chains. IV. Size and Shape Parameters of Cyclic, Starlike and Comblike Chains.— *Macromolecules*, 1973, v. 6, N 3.
233. *Г. Н. Саркисов*, *В. Г. Дашевский*. Расчет энергии гидрофобного взаимодействия неполярных молекул методом Монте-Карло.— *Биофизика*, 1973, т. 18, вып. 6.
234. *S. Premilat*, *J. Hermans, Jr.*. Conformational Statistics of Short Chains of Poly (L-Alanine) and Poly (Glycine) Generated by Monte Carlo Method and the Partition Function of Chains with Constrained Ends.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 59, N 5.
235. *Т. М. Бирштейн*, *А. М. Скворцов*, *А. А. Сарибан*. Влияние асимметрии жесткого участка на свойства макромолекул.— *Высокомолек. соед.*, 1975, т. А17, № 8; Моделирование поведения макромолекул различной жесткости вблизи Θ -точки методом Монте-Карло.— *Высокомолек. соед.*, 1975, т. А17, № 9; Эффективный исключенный объем в макромолекулах различной жесткости.— *Высокомолек. соед.*, (Кр. сообщ.), 1975, т. Б17, № 8.
236. *M. Lal*, *D. Spencer*. «Monte Carlo» Computer Simulation of Chain Molecules. V. Flexibility of n-Alkane Molecules.— *Mol. Phys.*, 1973, v. 26, N 1.
237. *Г. Э. Норман*, *А. Н. Старостин*. Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы.— *ТВТ*, 1968, т. 6, № 3; Термодинамика сильно неидеальной плазмы.— *ТВТ*, 1970, т. 8, № 2.
238. *П. П. Кулик*, *Г. Э. Норман*, *Л. С. Полак*. Химические реакции в неидеальной плазме.— *Химия высоких энергий*, 1977, т. 11, № 2.
239. *В. С. Воробьев*, *Г. Э. Норман*, *В. С. Филинов*. К статистической теории плотной плазмы.— *ЖЭТФ*, 1969, т. 57, вып. 3.
240. *A. A. Barker*. Monte Carlo Study of a Hydrogenous Plasma near the Ionization Temperature.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 171, N 1.
241. *T. Movita*. Equation of State of High Temperature Plasma.— *Progr. Theor. Phys.*, 1959, v. 22, N 6.
242. *Б. А. Трубников*, *В. Ф. Елсин*. Квантовые корреляционные функции в максвелловой

- плазме.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, № 4.
243. *G. Kelbg.* Theorie des Quanten-Plasmas.— Ann. Physik, 1964, Bd. 12, N 3—4; *G. Kelbg.* Quantenstatistik der Gase mit Coulomb — Wechselwirkung.— Ann. Physik, 1964, Bd. 12, N 7—8.
244. *W. Ebeling.* Statistische Thermodynamik der gebundenen Zustände in Plasmen.— Ann. Physik, 1967, Bd. 19, N 1/2; *W. Ebeling.* Zur Quantenstatistik der Bindungszustände in Plasmen. I. Cluster-Entwicklungen.— Ann. Physik, 1969, Bd. 22, N 7/8; *W. Ebeling.* Zur Quantenstatistik der Bindungszustände in Plasmen. II. Berechnung der Cluster-Integrale.— Ann. Physik, 1969, Bd. 22, N 7/8; *W. Ebeling, W.-D. Kraeft, D. Kremp.* Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids. Berlin, Akademie-Verlag, 1976.
245. *Von K. Rohde, C. Kelbg, W. Ebeling.* Quantenstatistische Zustandsgleichung von stark ionisierten Wasserstoffplasmen mittlerer Dichte.— Ann. Physik, 1970, Bd. 25, N 1.
246. *W. Ebeling, W. D. Kraeft, D. Kremp.* Quantum Statistical Second Virial Coefficient for Real Gases and Plasmas.— Beitr. Plasmaphysik, 1970, Bd. 10, N 3.
247. *W. Ebeling, R. Sandig.* Theory of the Ionization Equilibrium in Dense Plasmas.— Ann. Physik, 1973, Bd. 28, N 4.
248. *A. A. Barker.* Effective Potentials between the Components of a Hydrogenous Plasma.— J. Chem. Phys., 1971, v. 55, N 4.
249. *R. G. Storer.* Path-Integral Calculation of the Quantum-Statistical Density Matrix for Attractive Coulomb Forces.— J. Math. Phys., 1968, v. 9, N 6.
250. *B. Davies, R. G. Storer.* Correlation Function in a Plasma at Zero Particle Separation.— Phys. Rev., 1968, v. 171, N 1; *R. G. Storer.* Radial Distribution Function for a Quantum Plasma.— Phys. Rev., 1968, v. 176, N 1.
251. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Об использовании псевдопотенциалов при вычислении термодинамических величин неидеальной плазмы.— В сб.: Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы. Алма-Ата, Изд-во Каз. Политех. ин-та, 1970.
252. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* К статистической теории неидеальной плазмы.— ТВТ, 1972, т. 10, № 6.
253. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Псевдопотенциальная модель неидеальной плазмы.— ТВТ, 1975, т. 13, № 4.
254. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Уравнение состояния и ионизационного равновесия неидеальной плазмы.— ТВТ, 1975, т. 13, № 5.
255. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Термодинамическая теория возмущений для систем с различными короткодействующими частями потенциалов межчастичного взаимодействия.— ТВТ, 1976, т. 14, № 3.
256. *Б. В. Зеленер, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Парные корреляционные функции в псевдопотенциальной модели неидеальной плазмы.— ТВТ, 1974, т. 12, № 2.
257. *А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* Псевдопотенциальная модель неидеальной многократно ионизованной плазмы и ее исследование методом Монте-Карло.— ТВТ, 1974, т. 12, № 5.
258. *Б. В. Зеленер, Ю. К. Куриленков, Г. Э. Норман.* К расчету состава неидеальной многокомпонентной плазмы.— Химия высоких энергий, 1976, т. 10, № 6.
259. *Е. В. Самуйлов, В. П. Шевелев.* Схема расчета свойств частично ионизованного водорода методом Монте-Карло.— ТВТ, 1969, т. 7, № 5.
260. *Г. Э. Норман.* Эффективные парные потенциалы в статистической термодинамике.— Пятое рабочее совещание по статистической физике. Львов, ИТФ АН УССР, 1974.
261. *Ю. К. Куриленков, В. С. Филинов.* К теории микрополя в неидеальной плазме.— ТВТ, 1976, т. 14, № 4.
262. *М. А. Pokrant, A. A. Broyles, T. Dunn.* Pair-Correlation Functions for Partially Ionized Hydrogen.— Phys. Rev., 1974, v. A10, N 1.
263. *D. C. Handscornb.* The Monte Carlo Method in quantum Statistical Mechanics.— Proc. Cambridge Philos. Soc., 1962, v. 58, N 4.
264. *D. C. Handscornb.* A Monte Carlo Method Applied to the Heisenberg Ferromagnet.— Proc. Cambridge Philos. Soc., 1964, v. 60, N 1.
265. *Р. Фейнман, А. Хиббс.* Квантовая механика и интегралы по траекториям. М., «Мир», 1968.
266. *И. М. Гельфанд, А. М. Яглом.* Интегрирование в функциональных пространствах и его применение в квантовой физике.— УМН, 1956, т. 11, вып. 1.
267. *И. М. Гельфанд, Н. Н. Ченцов.* Численное вычисление континуальных интегралов.— ЖЭТФ, 1956, т. 31, № 6.
268. *И. М. Гельфанд, А. С. Фролов, Н. Н. Ченцов.* Вычисление континуальных интегралов методом Монте-Карло.— Изв. вузов. Математика, 1958, № 6.
269. *L. D. Fosdick.* Numerical Estimation of the Partition Function in Quantum Statistics.— J. Math. Phys., 1962, v. 3, N 6.
270. *L. D. Fosdick, H. Jordan.* Path-Integral Calculation of the Two-Particle Slater Sum for He-4.— Phys. Rev., 1966, v. 143, N 1.
271. *H. Jordan, L. D. Fosdick.* Three-Particle Effects in the Pair Distribution Function for He-4 Gas.— Phys. Rev., 1968, v. 171, N 1.
272. *В. М. Замалин, Г. Э. Норман.* О методе Монте-Карло в фермиановской формулировке квантовой статистики.— ЖВМ и МФ, 1973, т. 13, № 2.
273. *В. М. Замалин.* Развитие метода Монте-Карло для квантовых систем и его применение к расчету термодинамических свойств гелия и молекулярного водорода.— Канд. дис. М., 1976.
274. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., «Наука», 1974.
275. *С. Я. Бронин, В. М. Замалин.* Об использовании континуальных интегралов в статистической теории кулоновских систем.— ТВТ, 1974, т. 12, № 4.
276. *В. С. Филинов.* Учет вырождения электронов в псевдопотенциальной модели неидеальной плазмы.— ТВТ, 1973, т. 11, № 4.
277. *С. В. Фомин.* О включении интеграла по мере Винера в общую теорию интеграла Лебега.— Науч. докл. высш. школы. Физ.-мат. науки, 1958, № 2.
278. *Е. В. Майков.* О неэквивалентности двух определений континуального интеграла.— Науч. докл. высш. школы. Физ.-мат. науки, 1958, № 3.
279. *В. С. Филинов.* Применение метода Монте-Карло к исследованию неидеальной слабо вырожденной плазмы.— В сб.: Методы Монте-Карло в вычислительной математике и математической физике. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1974.
280. *В. М. Замалин, Г. Э. Норман, В. С. Филинов.* О методе Монте-Карло для ферми-частиц в квантовой статистике.— В сб.: Методы Монте-Карло в вычислительной математике и математической физике. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1974.
281. *В. С. Филинов.* Псевдопотенциальная модель неидеальной вырожденной плазмы.— ТВТ, 1975, т. 13, № 2.
282. *В. С. Филинов.* Применение метода Монте-Карло к исследованию неидеальных слабо вырожденных ферми-систем.— ТВТ, 1975, т. 13, № 6.
283. *В. С. Филинов.* Влияние неидеальности плазмы на вырождение электронов.— ТВТ, 1976, т. 14, № 2.
284. *V. S. Filinov.* Degeneration of Electrons in Non-Ideal Plasma.— Phys. Lett., 1975, v. A54, N 3.
285. *V. S. Filinov, G. E. Norman.* On Phase Transition in Non-Ideal Plasma.— Phys. Lett., 1975, v. A55, N 4.

286. Г. Э. Норман, В. С. Филинов. Фазовый переход в плазме LiH. — ТВТ, 1977, т. 15, № 2.
287. В. М. Замалин, Г. Э. Норман. Исследование термодинамики квантовых жидкостей методом Монте-Карло. — XV Всесоюз. совещ. по физике низких температур. Тезисы докл. Тбилиси, ИФАН СССР, 1968.
288. В. М. Замалин, Г. Э. Норман. Исследование жидкого гелия методом Монте-Карло. — Советско-японская конф. по физике низких температур. Тезисы докл. Новосибирск, ИГГ СО АН СССР, 1969.
289. В. М. Замалин, Г. Э. Норман. Исследование термодинамики молекулярного водорода методом Монте-Карло. — В сб.: Статистическое моделирование в математической физике. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1976.
290. В. М. Замалин. К расчету уравнения состояния твердого и жидкого гелия-4 методом Монте-Карло. — ФНТ, 1977, т. 3, № 2.
291. D. G. Henshaw. Pressure Effect in the Atomic Distribution in Liquid Helium by Neutron Diffraction. — Phys. Rev., 1960, v. 119, N 1.
292. J. E. Kilpatrick, W. E. Keller, E. E. Hammel, N. Metropolis. Second Virial Coefficients of He-3 and He-4. — Phys. Rev., 1954, v. 94, N 5.
293. Дж. Гиршфельд, Ч. Кёртис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
294. W. E. Keller. Pressure-Volume Isotherms of He-4 below 4,2 K₀. — Phys. Rev., 1955, v. 97, N 1.
295. D. White, T. Rubin, P. Camky, H. L. Johnson. The Virial Coefficient of Helium from 20 to 300° K. — J. Phys. Chem., 1960, v. 64, N 11.
296. В. Кеэом. Гелий. М., ИЛ, 1949.
297. W. G. Schneider, J. A. H. Duffie. Compressibility of Gases at High Temperatures. II. The Second Virial Coefficient of Helium in the Temperature Range 0° C to 600° C. — J. Chem. Phys., 1949, v. 17, N 9.
298. S. Y. Larsen, K. Witte, J. E. Kilpatrick. On the Quantum-Mechanical Pair-Correlation Function of He-4 Gas at Low Temperatures. — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, N 1.
299. Р. Гюйе. Физика квантовых кристаллов. — В сб.: Квантовые кристаллы. М., «Мир», 1975.
300. L. H. Nosanow, W. J. Mullin. Study of the Exchange Integral of Crystalline He-3 at 0° K. — Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, N 5.
301. G. Chapline. Theory of the Superfluid Transition in Liquid Helium. — Phys. Rev., 1971, v. A3, N 5.
302. E. Feenberg. Microscopic Quantum Theory of Helium Liquids. — Amer. J. Phys., 1970, v. 38, N 6.
303. H. Margenau, N. R. Kestner. Theory of Intermolecular Forces. Oxford, Pergamon, 1971.
304. F. H. Ree, C. F. Bender. Nonadditive Interaction in Molecular Hydrogen at High Pressure. — Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, N 3.
305. A. P. M. Glassford, J. L. Smith Jr. Pressure — Volume — Temperature and Internal Energy Data for Helium from 4.2 to 20° K between 100 and 1300 atm. — Cryogenics, 1966, v. 6, N 4.
306. W. E. Keller. Helium-3 and Helium-4. New York, Plenum, 1969.
307. R. W. Hill, O. V. Lounasmaa. Thermodynamic Properties of Fluid Helium. — Philos. Trans. Roy. Soc., 1960, v. A252, N 1013.
308. А. К. McMachan, H. Beck, J. A. Krumhansl. Short-Range Interaction between Hydrogen Molecules. — Phys. Rev., 1974, v. A9, N 5; В. М. Замалин. Об уравнении состояния твердого молекулярного водорода. — В сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов, т. 10. М., Изд-во стандартов, 1976.
309. В. П. Трубицын. О силах Ван дер Ваальса при высоких давлениях. — ФТТ, 1965, т. 7, № 11; В. П. Трубицын. Уравнение состояния твердого водорода. — ФТТ, 1965, т. 7, № 11.
310. W. G. Hoover, M. Ross, C. F. Bender, et al. Correlation of Theory and Experiment for High-Pressure Hydrogen. — Phys. Earth Planet. Interiors, 1972, v. 6, N 1.
311. Б. Н. Есельсон, Ю. П. Благой, В. Н. Григорьев и др. Свойства жидкого и твердого водорода. М., Изд-во стандартов, 1969.
312. P. L. Lagus, T. J. Ahrens. Shock Wave Measurement of Solid Hydrogen and Argon. — J. Chem. Phys., 1973, v. 59, N 7.
313. M. van Thiel, B. J. Alder. Shock Wave Compression of Liquid Hydrogen. — Mol. Phys., 1966, v. 10, N 5.
314. T. Dunn, A. A. Broyles. Method for Determining the Thermodynamic Properties of the Quantum Electron Gas. — Phys. Rev., 1967, v. 157, N 1.
315. В. М. Ковалев, П. П. Кулик. Определение электропроводности плазмы. — Докл. научн.-техн. конф. студентов вузов г. Москвы. М., Моск. горный ин-т, 1968.
316. А. Т. Рахимов, Ф. Р. Улинич. О возможности существования сильно неидеальной плазмы. — ЖЭТФ, 1969, т. 57, № 4.
317. В. Е. Фортнов. Гидродинамические эффекты в неидеальной плазме. — ТВТ, 1972, т. 10, № 1.
318. М. М. Русаков. Исследование расширения вещества при разлете после прохождения мощной ударной волны. — ТВТ, 1975, т. 13, № 1.
319. Н. Н. Огурцова, И. В. Подмошенский, В. Л. Смирнов. Наблюдение фазового перехода в сильно неидеальной плазме. — Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, вып. 11.
320. А. А. Веденов. Термодинамические свойства вырожденной плазмы. — ЖЭТФ, 1959, т. 36, № 2.
321. W. Ebeling. Quantum Statistics of Ionization and Shielding Effects in Non-Degenerate Moderately Doped Semiconductors. — Phys. Status Solidi (b), 1971, v. 46, N 1.
322. Ю. Л. Климонтович, В. Д. Крафт. Обменные эффекты в квантовых кинетических уравнениях для неидеального газа и неидеальной плазмы. — ТМФ, 1974, т. 19, № 3.
323. Ю. Л. Климонтович, В. Эбелинг. Квантовые кинетические уравнения для неидеального га-
- за и неидеальной плазмы. — ЖЭТФ, 1972, т. 63, № 3.
324. M. H. Kalos. Monte Carlo Calculation of the Ground State of Three- and Four-Body Nuclei. — Phys. Rev., 1962, v. 128, N 4.
325. M. H. Kalos. Stochastic Wave Functions for Atomic Helium. — J. Comput. Phys., 1966, v. 2, N 2.
326. M. H. Kalos. Energy of a Boson Fluid with Lennard-Jones Potentials. — Phys. Rev., 1970, v. A2, N 1.
327. M. D. Kostin, K. Steiglitz. Stochastic Method for Calculating Wave Functions. — Phys. Rev., 1967, v. 159, N 1.
328. И. Г. Дядькин, С. А. Жукова. О постановке задачи и алгоритме решения уравнения Шредингера методом Монте-Карло. — ЖВМиМФ, 1968, т. 8, № 1.
329. И. Г. Дядькин. Уравнение Фейнмана — Шредингера и метод статистических возмущений. — ЖВМиМФ, 1968, т. 8, № 6.
330. T. C. Padmore, G. K. Chester. Monte Carlo Calculation of the Feynman — Cohen Excitation Spectrum for Helium. — Phys. Rev., 1974, v. A9, N 4.
331. R. L. Garwin, A. Landesman. The Ground State of Solid He³ and the Exchange Interactions between Nuclear Spins of He³. — Physics, 1965, v. 2, N 3.
332. D. Schiff, L. Verlet. Ground State of Liquid Helium-4 and Helium-3. — Phys. Rev., 1967, v. 160, N 1.
333. W. L. McMillan. Ground State of Liquid He-4. — Phys. Rev., 1965, v. 138, N 2.
334. J.-P. Hansen, D. Levesque. Ground State of Solid Helium-4 and -3. — Phys. Rev., 1968, v. 165, N 1.
335. J.-P. Hansen. Ground State of Solid Neon. — Phys. Rev., 1968, v. 172, N 3.
336. G. Meissner, J.-P. Hansen. Monte Carlo calculation of the density dependence of sound velocities in solid neon. — Phys. Lett. 1969, v. A30, N 1.
337. L. H. Nosanow. Theory of Crystalline He-3 at 0° K. — Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13, N 8.

338. *J. H. Hetherington, W. J. Mullin, L. H. Nosanow.* Theory of Quantum Crystals. II. Three-Body Term in the Cluster Expansion.— *Phys. Rev.*, 1967, v. 154, N 1.
339. *R. D. Murphy.* Use of Ground-State Energy Calculations in Determining the Helium-Helium Interaction.— *Phys. Rev.*, 1972, v. A5, N 1.
340. *J.-P. Hansen.* Influence of Two-Body Potential on the Ground-State Properties of Solid Helium.— *Phys. Lett.*, 1971, v. A34, N 1.
341. *T. A. Bruce.* Equation of State for Solid Hydrogen.— *Phys. Rev.*, 1972, v. B5, N 10.
342. *J. A. Krumhansl, S. Y. Wu.* Quantum Theory of the Equation of State for Solid Hydrogen.— *Phys. Rev.*, 1972, v. B5, N 10.
343. *J. W. Stewart.* Compression of Solidified Gases to 20000 kg/cm² at Low Temperature.— *J. Phys. Chem. Solids.*, 1956, v. 1, N 1.
344. *С. И. Анисимов, Ю. П. Петроп.* Уравнение состояния молекулярного водорода при $T = 0$.— Всесоюз. конф. по физике высоких давлений. Изд-во МГУ, 1975.
345. *R. Monnier.* Monte Carlo Approach to the Correlation Energy of the Electron Gas.— *Phys. Rev.*, 1972, v. A6, N 1.
346. *D. K. Lee.* Variational Analysis of the Ground State of a Charged-Boson System.— *Phys. Rev.*, 1970, v. A2, N 2.
347. *D. K. Lee, F. H. Ree.* Corrections to the Variational Ground State of a Charged-Boson Gas.— *Phys. Rev.*, 1972, v. A5, N 2.
348. *J. de Boer.* Quantum Effects and Exchange Effects on the Thermodynamic Properties of Liquid Helium.— *Progr. Low Temp. Phys.*, 1957, v. 2, N 1.
349. *D. O. Edwards, R. C. Pandorf.* Heat Capacity and Other Properties of Hexagonal Close-Packed Helium-4.— *Phys. Rev.*, 1965, v. 140, N 3.
350. *J.-P. Hansen, D. Levesque, D. Schiff.* Fluid—Solid Phase Transition of a Hard-Sphere Bose System.— *Phys. Rev.*, 1971, v. A3, N 2.
351. *O. Penrose, L. Onsager.* Bose—Einstein Condensation and Liquid Helium.— *Phys. Rev.*, 1956, v. 104, N 3.
352. *R. P. Feynmann, M. Cohen.* Energy Spectrum of the Excitations in Liquid Helium.— *Phys. Rev.*, 1956, v. 102, N 5.
353. *F. V. Wu, E. Feenberg.* Theory of the Fermion Liquid.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 128, N 2.
354. *K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, A. Sjolander.* Electron Correlations at Metallic Densities. IV.— *Phys. Rev.*, 1970, v. B1, N 3; *K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, A. Sjolander.* Electron Correlations at Metallic Densities.— *Phys. Rev.*, 1968, v. 176, N 2.
355. *I. Oppenheim, P. Mazur.* Density Expansions of Distribution Functions. I.— *Physica*, 1957, v. 23, N 3.
356. *И. З. Фишер.* О периодических граничных условиях в статистической физике.— ДАН БССР, 1960, т. 4, № 4.
357. *I. L. Lebowitz, J. K. Percus.* Long-Range Correlations in a Closed System with Applications to Nonuniform Fluids.— *Phys. Rev.*, 1961, v. 122, N 6; *I. L. Lebowitz, J. K. Percus.* Thermodynamic Properties of Small System.— *Phys. Rev.*, 1961, v. 124, N 6.
358. *J. E. Mayer.* Heat Capacity and Open and Closed Ensemble Averages.— *J. Phys. Chem.*, 1962, v. 66, N 4.
359. *Э. А. Королев, Г. А. Мизайлов.* Оптимальные процедуры моделирования некоторых случайных величин. Новосибирск, ВЦ СО АН СССР, 1969.

Введение	3
Глава 1. Основная идея метода	7
1.1 Метод марковских цепей	8
1.2 Выбор числа частиц	13
Глава 2. Метод Монте-Карло в классической статистике	15
2.1 Канонический ансамбль	15
2.2 Периодические граничные условия	18
2.3 Большой канонический ансамбль	19
2.4 Изотермически-изобарический ансамбль	23
2.5 Метод интегрирования по энергиям	25
Глава 3. Исследования однородных фаз	31
3.1 Простейшие модели	31
3.2 Однокомпонентные простые жидкости и газы	33
3.3 Однокомпонентные простые твердые тела	37
3.4 Система зарядов на нейтрализующем фоне	40
3.5 Система заряженных шаров	44
3.6 Системы с несферическим потенциалом	53
3.7 Неаддитивность потенциалов межатомного взаимодействия	58
3.8 Вычисление свободной энергии и энтропии	64
Глава 4. Методы исследования фазовых переходов первого рода	68
4.1 Типичные результаты для двухфазной системы	69
4.2 Способы локализации точки фазового перехода	72
4.3 Разделение фаз и поверхностное натяжение	85
4.4 Метастабильные состояния	89
Глава 5. Основные результаты по фазовым переходам первого рода	94
5.1 Простейшие системы	94
5.2 Леннард-джонсовская система	96
5.3 Кулоновские системы	98
Глава 6. Фазовые переходы второго рода	103
6.1 Модели твердого тела	103
6.2 Переходы во внешнем поле	111
6.3 Неупорядоченные системы	112
Глава 7. Малые системы	116
7.1 Кластеры	116
7.2 Макромолекулы	124
Глава 8. Химическое и ионизационное равновесия	129
8.1 Химическое равновесие	129
8.2 Модель эффективных парных потенциалов для неидеальной невырожденной плазмы	130
8.3 Уравнения состояния и ионизационного равновесия для модели плазмы	132
8.4 Корреляционные функции для модели плазмы	136

Глава 9. Метод Монте-Карло в квантовой статистике	143
9.1 Групповое свойство матрицы плотности. Мультипликативная модель	143
9.2 Невырожденные системы	148
9.3 Бозе-системы	150
9.4 Ферми-системы	153
9.5 Существенная выборка для бозе- и ферми-статистик	155
Глава 10. Метод Монте-Карло в квантовой статистике ферми-систем	157
10.1 Исходные соотношения и цепь Маркова	157
10.2 Одношаговые вероятности перехода	160
10.3 Вычисление средних	163
Глава 11. Исследования неидеальных невырожденных квантовых систем	164
11.1 Системы из двух и трех частиц	164
11.2 Область применимости метода для систем многих частиц	170
11.3 Гелий-4	174
11.4 Молекулярный водород	177
11.5 Квантовые эффекты во взаимодействии электронов	179
11.6 О фазовом переходе в неидеальной плазме	180
Глава 12. Исследования вырожденных систем	183
12.1 Идеальный бозе-газ	183
12.2 Квазиэргодическая проблема	184
12.3 Влияние неидеальности плазмы на вырождение электронов	185
Глава 13. Квантовые системы при $T = 0$	189
13.1 Бозе-системы	189
13.2 Ферми-системы	197
Глава 14. Погрешности метода Монте-Карло и его реализаций	199
14.1 Статистическая погрешность	200
14.2 Систематическая погрешность	202
14.3 Критерии достоверности	205
Заключение	208
Литература	210

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
13	1 св.	единиц	частиц
149	8 сн.	, в классической статистике	в классической статистике,
151	6 св.	$-q_i^2(i) ^2$	$-q_i^2(i) ^2$
151	10 св.	q_i^1 , то рис...	q_i^2 , то рис...
161	9 сн.	$\tilde{f}_m = \tilde{f}_m \dots$	$\tilde{f}_m = f_m \dots$
214	5 сн.	11в	11,
221	19 св.	А 19, № 17	А 19, № 1.
198	11 св.	Ψ_b	Ψ_P

Вадим Моисеевич Замалин, Генри Эдгарович Норман,
Владимир Сергеевич Филинов

МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Утверждено к печати Институтом высоких температур

Редактор издательства В. М. Соколов. Художественный редактор Н. Н. Власик
Художник В. В. Фирсова. Технический редактор И. Н. Жмурина
Корректор Н. И. Кодыкова

Сдано в набор 29/XI 1976 г. Подписано к печати 3/III 1977 г. Формат бумаги 60×90^{1/16}.
Бумага № 1. Усл. печ. л. 14,25. Уч.-изд. л. 15. Тираж 2000 экз.
Г-00751. Тип. зак. 1513. Цена 1 р. 33 к.

Издательство «Наука». 103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука». 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10