

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО В СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

И. З. Фишер

1. ВВЕДЕНИЕ

Применение строгих методов статистической физики к классическим конденсированным системам, как хорошо известно, встречает очень большие затруднения в связи с необходимостью подсчета или асимптотической оценки (при $N, V \rightarrow \infty$) конфигурационного интеграла

$$Q_N = \int \int \dots \int_{(V)} \exp \{ -U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT \} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (1)$$

где $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — энергия взаимодействия частиц системы, которая предполагается известной, и N очень велико. В варианте теории, построенном на изучении интегральных уравнений для коррелятивных функций группы частиц¹, возникает эквивалентная трудность в виде необходимости решать систему N интегро-дифференциальных уравнений для N неизвестных функций при $N \rightarrow \infty$. В современных теориях жидкостей и плотных газов эти затруднения преодолеваются или приближенной оценкой Q_N по методу теории свободного объема², или же путем обрыва цепочки уравнений для коррелятивных функций с помощью «суперпозиционного приближения»^{1,3}. В обоих случаях получаются очень приближенные теории. Хотя на таком пути и были достигнуты заметные успехи, задача создания более совершенных теорий остается актуальной.

Кирквудом⁴ и Майером^{5,6} были предложены новые варианты теории, основывающейся на методе интегральных уравнений для коррелятивных функций. Хотя здесь путем решения конечных систем интегральных уравнений можно было бы, в принципе, получить результаты более совершенные, чем в теории, основывающейся на «суперпозиционном приближении», однако необычайные сложность и громоздкость этих теорий делают их, по-видимому, практически малополезными. Пока в этом направлении никаких конкретных результатов не было получено.

Существенно новые идеи и новые результаты появились в последние годы в связи с привлечением в теорию методов, опирающихся на машинную математику, в первую очередь — «метода Монте-Карло». Идея метода в применении к задачам статистической физики была высказана впервые Майером (см. ⁷) и сперва применена в работах ^{7,8} для очень упрощенных моделей систем частиц, а затем в работах ^{9,10,11}, после значительного усовершенствования метода, к более сложным и интересным системам.

¹ УФН, т. LXIX, вып. 3

«Метод Монте-Карло» вообще означает метод численного расчета, в котором вводятся специфические вероятностные элементы, в противоположность классической технике счета, состоящей в последовательном развертывании полностью детерминированных алгебраических операций. В различных своих вариантах этот метод уже получил в последнее время применение ко многим задачам физики, техники и т. д. В нашем случае речь идет главным образом о подсчете многократных интегралов типа (1) путем численного интегрирования по случайному набору точек (при некоторых специальных правилах отбора этих точек) вместо обычного интегрирования по регулярному множеству точек. Более подробно сущность нового метода будет разобрана ниже.

Полученные до сих пор по новому методу результаты хотя и очень интересны для статистической физики, но все же остаются довольно скромными. Однако надо учесть, что опубликованные пока первые работы преследовали главным образом цель проверки пригодности самого метода и его усовершенствования, а не получение новых результатов. В настоящее время следует признать, что метод себя вполне оправдал и после дальнейшего усовершенствования может оказаться весьма перспективным не только для задач теории жидкостей, но и для многих других задач статистической физики. Если учесть бурный рост технических средств и методов вычислительной математики, то эти надежды оказываются тем более реальными и оправданными. Нам представляется, что именно в этом направлении в ближайшем будущем следует ожидать наибольших успехов статистической физики, по крайней мере в области классической теории. Кроме того, многие из идей, возникших в новом методе (например, идея о введении периодических граничных условий для неупорядоченной системы, см. ниже), могут оказаться полезными в статистической физике вне зависимости от данного метода.

В существующем варианте новый метод применим только к классическим системам, так как в нем явно используются численные значения энергии системы в различных ее состояниях. В квантовых системах отыскание собственных значений энергии как раз и представляет главную трудность.

В настоящем обзоре мы кратко изложим основные идеи метода Монте-Карло и полученные им к настоящему времени результаты в применении к теории кристаллов, жидкостей и плотных газов. Вопросы обоснования метода еще нуждаются в более тщательной разработке, и на них мы остановимся лишь очень бегло. Последний раздел обзора не связан с методом Монте-Карло. Но его содержание также целиком основано на применении современной машинной математики к статистической физике и по многим пунктам соприкасается с содержанием остальной части обзора.

2. ИДЕЯ МЕТОДА

Основная идея нового метода состоит в замене прямого многократного интегрирования в (1) или в аналогичных интегральных выражениях, определяющих средние значения функций от координат:

$$\bar{F} = Q_N^{-1} \int \int \dots \int_{(V)} F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \exp \{ -U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/kT \} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (2)$$

усреднением по множеству случайных событий (конфигураций), образующих цепь Маркова с постоянными вероятностями переходов.

Рассмотрим $3N$ -мерное конфигурационное пространство изучаемой системы и сделаем его дискретным путем подразделения на произвольно большое число s равных по объему ячеек. Пусть все ячейки в каком-

либо порядке занумерованы. Будем говорить, что система находится в i -м состоянии, если ее изображающая точка находится в i -й ячейке. В каждом состоянии мы можем приписать системе определенное численное значение F_i любой функции координат системы $F(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, взяв значения $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, соответствующие, например, центрам ячеек. В частности, и энергия взаимодействия частиц системы теперь изображается набором ее возможных значений U_i , $i=1, 2, \dots, s$. Ясно, что если s достаточно велико, то замена непрерывного конфигурационного пространства дискретным практически не отразится на оценке средних значений функций от координат. Тогда вместо (1) и (2) будем иметь

$$Q_N \sim Q'_N = \sum_{i=1}^s \exp \{-U_i/kT\}, \quad (3)$$

$$\bar{F} = Q_N'^{-1} \sum_{i=1}^s F_i \exp \{-U_i/kT\}. \quad (4)$$

Обратимся теперь к следующей формальной схеме. Будем рассматривать совокупность всех s возможных состояний системы как набор случайных событий A_i , образующих цепь Маркова с постоянными вероятностями переходов $A_i \rightarrow A_j$, равными $p_{ij} \geq 0$ и удовлетворяющими условию нормировки

$$\sum_{j=1}^s p_{ij} = 1, \quad i=1, 2, \dots, s. \quad (5)$$

В дальнейшем нам нужны будут некоторые простые сведения из теории однородных марковских цепей (см., например,¹²⁾. Обозначим через $p_{ij}^{(n)}$ вероятность реализации перехода $A_i \rightarrow A_j$ за n шагов (так что $p_{ij}^{(1)} \equiv p_{ij}$). Если все A_i , $i=1, 2, \dots, s$, образуют один эргодический класс, т. е. все состояния A_i не периодические, и из любого состояния A_i достижимо любое состояние A_j при некотором конечном числе переходов n , то существуют предельные вероятности

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{ij}^{(n)} = u_j, \quad j=1, 2, \dots, s \quad (6)$$

для всех i , и при этом

$$u_j > 0, \quad \sum_{j=1}^s u_j = 1, \quad (7)$$

так что u_j реализуют некоторое распределение вероятностей для A_j . Кроме того, в теории цепей Маркова доказывается, что величины u_j однозначно определяются при соблюдении нормировки (7) значениями величин p_{ij} из системы линейных уравнений

$$u_j = \sum_{i=1}^s u_i p_{ij}, \quad j=1, 2, \dots, s \quad (8)$$

и что распределение, определяемое числами u_j , есть стационарное распределение вероятностей событий A_j , т. е. такое их распределение, которое, будучи принятое за начальное, не изменялось бы в ходе изучаемого марковского процесса. Уравнения (6) выражают собой стремление системы к стационарному состоянию независимо от выбора начального состояния.

Если поэтому рассматривать цепь с неограниченным числом шагов, то среднее значение от некоторой функции состояния F_i , взятое вдоль

цепи, в пределе будет, очевидно, равно

$$\bar{F} = \sum_{i=1}^s F_i u_i. \quad (9)$$

Если мы выберем

$$u_i = Q_N^{-1} \exp \{-U_i/kT\}, \quad (10)$$

то предельное среднее от F_i вдоль неограниченной цепи Маркова совпадет со средним каноническим значением функции F по (4).

Остается нужным образом подобрать вероятности переходов p_{ij} . Очевидно, что это можно сделать многими способами, так как при заданных u_j s^2 величин p_{ij} не определяются однозначно из $2s$ уравнений (5) и (8). Поэтому в пространстве наших событий существует большое число марковских цепей, обладающих требуемым предельным свойством (6) и (10). Заметим, что соотношения

$$u_i p_{ij} = u_j p_{ji}, \quad (11)$$

выражающие собой, очевидно, принцип микроскопической обратимости в системе, обращают уравнения (8) в тождества. Поэтому при практическом построении конкретного типа марковской цепи с нужным нам предельным свойством можно исходить из условий (5) и (11) вместо (5) и (8). В связи с (10) это даст нам соотношения для p_{ij} вида

$$p_{ij} \exp \{-U_i/kT\} = p_{ji} \exp \{-U_j/kT\}. \quad (12)$$

Таким образом, цепь Маркова, все состояния которой образуют один эргодический класс и вероятности переходов в которой удовлетворяют условиям (5) и (12), сходится к каноническому ансамблю Гиббса в том смысле, что при достаточно долгом продолжении длины цепи различные состояния стремятся появиться с частотами, пропорциональными больцмановским множителям $\exp \{-U_i/kT\}$. Сходимость не зависит от выбора начального состояния, и средние от функций состояния вдоль цепи стремятся к средним по каноническому ансамблю.

Обратимся теперь к конкретным физическим системам и рассмотрим для них вопрос о соблюдении требования эргодичности. Пусть для простоты полная энергия взаимодействия частиц системы может быть представлена в виде суммы парных взаимодействий

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ (i \neq k)}}^N \Phi(r_{ik}), \quad (13)$$

где $\Phi(r)$ — взаимный потенциал двух частиц, r_{ik} — расстояние между i -й и k -й частицами. Если потенциал $\Phi(r)$ нигде не обращается в $+\infty$, то величины $\exp \{-U_i/kT\}$ в (10) нигде не обращаются в нуль, так что все u_j в (6) также отличны от нуля. Поэтому для любого перехода $A_i \rightarrow A_j$ между состояниями в дискретном конфигурационном пространстве существует ненулевая вероятность реализации $p_{ij}^{(n)}$ при некотором конечном числе шагов n . Все состояния системы оказываются, таким образом, достижимыми друг из друга, и их совокупность образует один эргодический класс¹². В таком случае любая цепь Маркова с вероятностями переходов, определенными по (5) и (12), сходится к каноническому ансамблю в указанном выше смысле.

В приложениях статистической физики часто используются модельные межмолекулярные потенциалы $\Phi(r)$, обращающиеся при $r=0$

в $+\infty$. Например, таков степенной потенциал

$$\Phi(r) = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}, \quad A, B > 0, \quad m > n, \quad (14)$$

широко используемый в теории реальных газов и жидкостей. В этом случае $\exp\{-U_i/kT\} = 0$ для конфигураций, при которых положения хотя бы двух частиц системы полностью совмещаются. Тогда для этих конфигураций и $u_i = 0$. Если исключить конечное число всех этих особых состояний, то цепь Маркова, образованная переходами между всеми остальными состояниями системы в дискретном конфигурационном пространстве, опять будет обладать свойством эргодичности. (В непрерывном конфигурационном пространстве множество точек, где $U_N = +\infty$, обладает нулевой мерой, и поэтому несущественно.)

Трудность с эргодичностью может наступить лишь в случае, если $\Phi(r)$ обращается в $+\infty$ в конечной области. Так, например, в модели «твердых шариков» диаметра a имеем

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty & \text{при } r < a, \\ 0 & \text{при } r > a, \end{cases} \quad (15)$$

и то же самое будет в любой модели частиц с «твердой» сердцевиной: при $r < a$ сохраняется первое уравнение (15). При очень больших плотностях, близких к максимально возможным для твердых частиц заданного диаметра, перестановки частиц могут оказаться невозможными, и тогда можно ожидать появления конфигураций системы, между которыми нет переходов (например, две конфигурации, точно или почти соответствующие гексагональной или же кубической гранецентрированной плотнейшим упаковкам шаров). Если это имеет место, то множество всех возможных состояний системы разобьется на изолированные эргодические классы без переходов между ними, и тогда предельное поведение некоторой определенной цепи Маркова, описанной выше, будет зависеть от того, к какому из эргодических классов принадлежит начальное состояние этой цепи. Эквивалентность предельного поведения цепи Маркова и канонического ансамбля Гиббса в таком случае будет потеряна. Однако необходимо отметить, что эта возможная трудность связана не с введением в рассмотрение цепей Маркова, а со свойствами самой изучаемой системы и касается фундаментальных вопросов обоснования классической статистической физики. В самом деле, если мы перейдем от описания состояний в конфигурационном пространстве к динамическому описанию поведения системы в полном фазовом пространстве, то та же трудность переносится и сюда. Появившейся многосвязности конфигурационного пространства будет соответствовать определенная многосвязность и фазового пространства, и следует заново проанализировать законность канонического распределения для ансамбля таких систем.

Таким образом, мы здесь встречаемся с фундаментальным вопросом о достижимости состояний в статистической физике. Эти вопросы требуют дальнейшего изучения, и здесь мы на них не будем останавливаться. Во всяком случае ясно, что трудности с эргодичностью интересующих нас цепей Маркова могут возникнуть только для очень специальных видов межмолекулярного потенциала $\Phi(r)$, и притом для очень больших плотностей, соответствующих крайне сжатому кристаллическому состоянию системы.

Отметим в заключение, что допущение о парности межмолекулярных сил в системе (13) не является обязательным. Изложенный выше метод Монте-Карло справедлив при любом законе взаимодействия частиц,

зависящем только от конфигураций частиц, если при этом соблюдено требование эргодичности.

Следует также отметить, что если отбросить сомнительные случаи, где, возможно, нарушается условие эргодичности, то эквивалентность предельного поведения изученных выше цепей Маркова и канонического ансамбля Гиббса оказывается точной. Поэтому конкретные физические результаты, которые могут быть получены на этой основе (при достаточно точной практической реализации метода), помимо обычных статистических ошибок, никаких других неточностей не будут содержать. Этим изложенный новый метод принципиально отличается, например, от методов теории свободного объема или теории, основанной на суперпозиционном приближении. Обе эти теории являются приближенными по своему существу, и притом так, что степень приближения наперед даже невозможно оценить.

3. РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА

Изложенная выше идея о сведении канонического усреднения к усреднению вдоль некоторой цепи Маркова при некоторых дополнительных ограничениях может быть действительно реализована путем воспроизведения соответствующих марковских цепей на быстродействующих математических машинах. В упоминавшихся работах ^{7,8,9,10,11} такая программа была фактически реализована для нескольких простых моделей систем.

Первое и главное затруднение, которое при этом возникает, — это практическая невозможность реализовать расчет для системы с числом частиц порядка числа Авогадро, как это было бы желательно. Если задаться разумным временем работы машины и потребовать при этом генерирования машиной достаточно длинной цепи, чтобы статистические ошибки оказались также в разумных пределах, то действительные возможности в настоящее время не превышают, самое большее, расчета системы с несколькими сотнями частиц. В типичном случае приходится ограничиваться еще меньшими числами частиц. Это может привести к заметным искажениям ожидаемых результатов не только вследствие недостаточности самой статистики, но также и вследствие большой роли поверхностных эффектов, особенно в конденсированном состоянии системы.

Выход из положения был указан еще в первой работе ⁷ и заключается в наложении на границы рассматриваемого небольшого объема с небольшим числом частиц периодических граничных условий. Все трехмерное пространство разбивается на равные ячейки объема V с N частицами в каждой. Одна из них условно считается основной, и имеющие в ней место относительные конфигурации и движения частиц повторяются во всех остальных ячейках, так что смещение всей системы на расстояние длины ребра основной ячейки вдоль этого ребра ничего не меняет в общей конфигурации системы. При этом оказывается, что если одна из частиц основной ячейки вследствие своего движения выходит из этой ячейки через определенную грань, то одновременно она опять входит в эту же ячейку через противоположную грань (и то же самое во всех ячейках). Таким образом, хотя речь идет о неограниченной системе, счетная машина должна учитывать только движение N молекул из основной ячейки, поскольку вместе с этим движением задано движение во всей системе в целом. При этом предполагается, что подсчет энергии любой конфигурации производится суммированием взаимодействий всех частиц системы в целом, а не только взаимодействий частиц основной ячейки. В реализованных до сих пор расчетах основная ячейка выбиралась в виде куба с 32, или 108, или 256 частицами.

Ясно, что методом периодических граничных условий для всей системы в целом учитывается лишь небольшая часть всех возможных конфигураций частиц. Все эти неучитываемые конфигурации для системы в целом можно, грубо говоря, разбить на две группы, соответственно тому, будут ли числа частиц и конфигурации частиц в каждой ячейке близки или далеки от числа частиц и возможных конфигураций в основной ячейке. В первом случае статистические веса неучитываемых конфигураций близки к статистическим весам учитываемых конфигураций, и тем самым в изложенном методе их приближенный учет производится. Во втором случае мы имеем дело с «крупномасштабными» флуктуациями плотности в объемах, сравнимых или превышающих объем элементарной ячейки V , и с амплитудой, сравнимой или превышающей среднее значение плотности N/V . Если размеры основной ячейки и число частиц в ней N не слишком малы, то такие флуктуации представляют собой сравнительно маловероятные события (для системы в целом) и их вклад в статистический интеграл и в оценку средних равновесных значений физических величин ничтожен. Что же касается «мелкомасштабных» флуктуаций плотности, то при не слишком малых N , V они в изложенном методе учитываются. Поэтому можно думать, что метод периодических граничных условий, примененный для не очень малых основных ячеек и не очень малых чисел частиц в них, должен привести к достаточно надежным результатам. Этот очень интересный вопрос требует дальнейшего изучения.

Предварительные данные в этом направлении были получены в работе¹³, где исследовалось влияние периодических граничных условий на свойства газовой системы. Для второго и третьего вириальных коэффициентов было получено:

$$B_N = B_\infty (1 - 1/N), \quad (16)$$

$$C_N = C_\infty (1 + 1/5N - 6/5N^2), \quad (17)$$

где индексы ∞ и N относятся к обычной неограниченной системе и к такой же системе с периодическими граничными условиями при N частицах в основной ячейке соответственно. Для конденсированной системы вопрос остается неисследованным.

С необходимостью работать с небольшим объемом элементарной ячейки V и небольшим числом частиц N в ней связано также то затруднение, что в случае «твердых» частиц обсуждавшиеся выше возможные трудности с эргодичностью могут наступить при меньших средних плотностях, чем в системе очень больших размеров. Например, при большой плотности твердых шаров в небольшом жестком объеме перестановки шаров могут оказаться невозможными, хотя в большем объеме и при той же средней плотности они были бы облегчены вследствие флуктуаций плотности. Однако и теперь, если N не очень мало, скажем, порядка нескольких сотен, то это затруднение относится лишь к крайне уплотненным кристаллическим состояниям системы.

Большую серьезность, по-видимому, представляет то, что авторы работы⁹ называют «квазиэргодической» проблемой. Это вопрос о возможности в некоторых случаях появления в конфигурационном пространстве интересующей нас системы двух или больше областей, вносящих сравнимые вклады в полный конфигурационный интеграл, но таких, что хотя они формально и являются членами одного и того же эргодического класса состояний, но вероятности переходов между ними очень малы (по крайней мере при заданной длине цепи). Поскольку любая практически реализуемая цепь Маркова должна быть конечной, то в случае, если такая ситуация наступит, изложенный метод Монте-Карло может привести к ложным результатам. Если эта трудность действительно

существует, то ясно, что она также должна относиться к очень уплотненным состояниям изучаемой системы и, скорее всего, к случаю «твердых» частиц. Практическими мерами по устранению этой возможной трудности могут быть или удлинение цепи Маркова, насколько это возможно, или вариации в некоторых пределах начального состояния цепи (путем реализации серии цепей вместо одной).

Остановимся теперь на вопросе о конкретном построении интересующих нас цепей Маркова. В выполненных до сих пор работах одношаговые вероятности переходов выбирались следующим образом. Пусть $x_r^{\alpha(i)}$, где

$$\alpha = 1, 2, 3; \quad r = 1, 2, \dots, N; \quad i = 1, 2, \dots, s,$$

означает α -ю декартову координату r -й частицы в i -м состоянии (конфигурации) системы. Декартовы оси выбраны вдоль ребер основной ячейки. Единичный шаг в цепи Маркова заключается в перемещении на некоторое расстояние только одной частицы, так что

$$p_{ij} = 0, \quad (18)$$

если конфигурации i и j различаются положениями двух или более частиц. Далее вводится некоторая произвольная (но фиксированная) длина δ , заметно меньшая длины ребра основной ячейки, ограничивающая величину возможного перемещения одной частицы за единичный шаг. Уравнение (18) опять имеет место, если длина перемещения частицы, реализующей смену конфигураций в заданном переходе такова, что $|x_r^{\alpha(i)} - x_r^{\alpha(j)}| > \delta$.

Если же

$$\left. \begin{aligned} |x_r^{\alpha(i)} - x_r^{\alpha(j)}| &\leq \delta, \\ x_s^{\beta(i)} - x_s^{\beta(j)} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

причем

$$\alpha, \beta = 1, 2, 3; \quad r = 1, 2, \dots, N; \quad s = 1, 2, \dots, r-1, r+1, \dots, N,$$

то вероятность одношагового перехода выбирается равной

$$\left. \begin{aligned} p_{ij} &= C \quad \text{при} \quad U_j \leq U_i, \\ p_{ij} &= C \exp\{-(U_j - U_i)/kT\} \quad \text{при} \quad U_j > U_i, \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

если $j \neq i$, и равной

$$p_{ii} = 1 - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^s p_{ij}, \quad (21)$$

если $j = i$. Легко видеть, что основные уравнения (5) и (12) для p_{ij} удовлетворяются при этом тождественно при любом выборе постоянной C , не приводящем к $p_{ii} < 0$. В действительности выбор C производится так, чтобы при отбрасывании экспоненциального весового множителя в (20) выражение $p_{ij} = C$, допущенное для всех i и j , включая случай $j = i$, с правильной нормировкой отражало бы равновероятность всех переходов любой частицы в пределах куба объемом $(2\delta)^3$ (см. ниже).

Практически это осуществляется следующим образом^{7, 9}. Пусть i -е состояние системы фиксировано. Специальное устройство в счетной машине производит произвольный выбор трех независимых случайных величин ξ^{α} , $\alpha = 1, 2, 3$, значения которых могут изменяться в интервале $-1 \leq \xi^{\alpha} \leq 1$, и произвольный выбор целого числа r , могущего принимать значения $r = 1, 2, \dots, N$. Результату этих случайных событий

сопоставляется возможное перемещение r -й частицы в новое положение:

$$x_r^{\alpha(i)} \rightarrow x_r^{\alpha(j)} = x_r^{\alpha(i)} + \xi^{\alpha} \delta, \quad (22)$$

и подсчитывается энергия U_j в этом возможном состоянии. Если $U_j \leq U_i$, то r -й частице приписываются новые координаты, стоящие справа в (22), и система считается перешедшей в новое, j -е состояние. Если же $U_j > U_i$, то на машине производится дополнительный произвольный выбор еще одной случайной величины, ξ^4 , изменяющейся в интервале $0 \leq \xi^4 \leq 1$, и результат выбора сравнивается с величиной $\exp\{-(U_j - U_i)/kT\}$. Если $\xi^4 < \exp\{-(U_j - U_i)/kT\}$, то производится переход системы в новое, j -е состояние по (22), если же окажется, что $\xi^4 > \exp\{-(U_j - U_i)/kT\}$, то r -я частица остается на своем старом месте, перехода в j -е состояние не происходит. Однако в последнем случае считается, что в цепи Маркова имел место один шаг $A_i \rightarrow A_j$ с вероятностью p_{ii} . После этого вся процедура повторяется сначала, исходя уже из нового, j -го состояния, если переход имел место.

Набор возможных значений параметров ξ^{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) дискретен, и их густота определяет число s подразделений полного конфигурационного пространства системы на дискретные ячейки, о которых говорилось в предыдущем разделе. Что касается выбора постоянного параметра δ , то он произволен, так как вероятности переходов (18) — (21) удовлетворяют основным уравнениям (5) и (12) независимо от конкретного значения δ . Однако практически удачный выбор δ очень важен, так как слишком малые значения δ приведут к очень мелким шагам и необходимости генерировать очень длинные цепи, а при больших значениях δ и заданном наборе возможных значений ξ^{α} многие состояния системы могут оказаться пропущенными.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ С ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕНАРД-ДЖОНСА

Изучение методом Монте-Карло модели реальной системы путем выбора потенциала межмолекулярных сил в форме Ленард-Джонса

$$\Phi(r) = \varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\} \quad (23)$$

представляет большой интерес из-за его «реалистичности» и для двухмерного случая было произведено еще в одной из ранних работ⁷. В работах^{9,11} исследовался более интересный, трехмерный случай. Для возможности сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными для постоянных ε и a в (23) были выбраны значения

$$\varepsilon = 1,653 \cdot 10^{-14} \text{ эрг}, \quad a = 3,822 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad (24)$$

вытекающие из исследований второго вириального коэффициента для аргона¹⁴. Сопоставление с данными для других благородных газов может быть произведено по принципу соответственных состояний². Заметим, что длина a в (23) есть, очевидно, расстояние до минимума $\Phi(r)$, а не «диаметр» молекулы.

В работах^{9,11} изучались цепи Маркова для систем с 32 и 108 молекулами в основной ячейке. Все расчеты велись для одной лишь изотермы $T = 328^\circ \text{ К}$, что примерно соответствует удвоенной критической температуре аргона, и в интервале приведенных объемов от $v/v^* = 0,75$ до $v/v^* = 7,5$. Здесь v — объем на частицу в системе и $v^* = a^3/\sqrt{2}$ — объем на частицу в плотноупакованной системе шаров диаметра a . Всего была

реализована 31 цепь Маркова для 13 значений приведенного объема. Длина цепи в различных случаях колебалась от трех десятков тысяч до почти полумиллиона переходов. В 13 случаях длина цепи превышала сто тысяч переходов. Семь цепей соответствовали 108 частицам в основной ячейке, остальные — 32 частицам в ячейке.

Наибольшую трудность, имеющую и принципиальное значение, представляла оценка полной энергии взаимодействия молекул по (13) и (23). Если подсчитывать энергию взаимодействия одной молекулы со всеми остальными, начиная с наиболее близких соседей и переходя затем к все более удаленным, то из-за наличия члена с r^{-6} в (23) такая сумма будет сходиться очень медленно. Конечная скорость работы счетной машины и необходимость реализовать весь расчет цепи за не слишком большое время серьезно ограничивают точность подсчета этих сумм, которые при каждом переходе в цепи приходится подсчитывать заново. Фактически эти суммы обрывались на небольшом числе членов, учитывающих взаимодействие нескольких слоев ближайших соседей каждой частицы (в различных случаях это соответствовало учету от 12 до 54 взаимодействий для одной частицы), и затем вводились разного рода поправки с целью исправить результат. Более подробные сведения об этом имеются в оригинальной работе⁹. Отметим только, что суммирование взаимодействий распространялось не только на частицы основной ячейки, но для каждой частицы учитывались ее соседи и в смежных ячейках.

Знание в каждой конфигурации энергии взаимодействия частиц позволяет определить все термодинамические характеристики системы. Средняя молярная внутренняя энергия системы получается непосредственно из (13) в виде

$$E = N_A \left\{ \frac{3}{2} kT + \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^N \Phi(r_{ik}) \right\}, \quad (25)$$

где N_A — число Авогадро, N — число частиц в основной ячейке и черта означает усреднение вдоль длины цепи. Первый член в (25) обязан кинетической энергии частиц. Молярная теплоемкость c_v может быть определена по известной флуктуационной формуле

$$c_v = \frac{3}{2} R + \frac{1}{kT^2} \left\{ \overline{U_{N_A}^2} - \left(E - \frac{3}{2} RT \right)^2 \right\}, \quad (26)$$

где $\overline{U_{N_A}^2}$ — среднее вдоль длины цепи значение квадрата энергии взаимодействия частиц (13) в расчете на N_A частиц и R — газовая постоянная: $R = N_A k$. Давление в системе можно подсчитать по уравнению

$$pV = kT - \frac{1}{6N} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq i)}}^N r_{ik} \frac{d\Phi(r_{ik})}{dr_{ik}}. \quad (27)$$

вытекающему из теоремы вириала. Практически, как уже говорилось, бесконечные суммы в (25), (26) и (27) подсчитывались приближенно, путем учета небольшого числа членов и внесения дополнительных поправок.

Для каждой конфигурации системы подсчитывалось также полное число частиц $N_i(r)$, содержащееся в сфере заданного радиуса r возле

каждой i -й частицы, и составлялась средняя интегральная функция распределения числа частиц

$$N(r) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N N_i(r). \quad (28)$$

Эти подсчеты велись для густого набора значений r от нуля до нескольких a . Отсюда обычная радиальная функция распределения частиц $g(r)$ получается дифференцированием:

$$g(r) = \frac{v}{4\pi r^2} \frac{dN(r)}{dr}. \quad (29)$$

В случае газа или жидкости функции $N(r)$ и $g(r)$ дают полное знание молекулярной структуры системы.

Знание функций $\Phi(r)$ и $g(r)$ позволяет независимым путем определить энергию E и давление p в системе по известным из теории жидкостей уравнениям^{1,3}. Сравнение результатов обоих методов подсчета позволяет вносить дополнительные коррективы в ход расчетов, в частности в подсчет суммы энергий взаимодействия частиц.

Результаты расчетов представлены в^{9,11} в виде таблиц и графиков. Для иллюстрации на рис. 1, заимствованном из работы¹¹, приведены

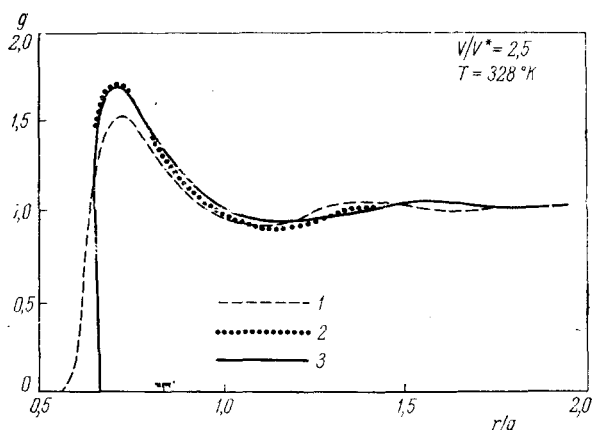


Рис. 1. Теоретические радиальные функции распределения.

1—метод Монте-Карло, потенциал (23); 2—метод Монте-Карло, потенциал (30); 3—суперпозиционное приближение 15, потенциал (30).

три теоретические радиальные функции распределения для значения приведенного объема $v/v^* = 2,5$. Экспериментальные радиальные функции распределения в этой области температур ($T = 328^\circ \text{K}$) и плотностей для аргона отсутствуют. Одна из изображенных кривых найдена Кирквудом с сотрудниками в работе¹⁵ на основе суперпозиционного приближения для системы с видоизмененным потенциалом Ленард-Джонса:

$$\left. \begin{aligned} \Phi^*(r) &= +\infty && \text{при } r < 2^{-1/6}a, \\ \Phi^*(r) &= \varepsilon \left\{ \left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right\} && \text{при } r > 2^{-1/6}a. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Две остальные кривые получены по методу Монте-Карло для этого же видоизмененного потенциала и для потенциала (23). Из рисунка видно, что введение твердой «сердцевинки» молекулы заметно искажает ход радиальной функции распределения. При одинаковом потенциале межмолекулярных сил результаты теории, построенной на суперпозиционном приближении, несколько отклоняются от результатов излагаемой теории, которые должны рассматриваться как более строгие. Данные рис. 1 относятся к системе со сравнительно небольшой плотностью. Из других графиков работы⁹ видно, что при возрастании плотности это расхождение между результатами обеих теорий все больше увеличивается.

Для возможности сравнения теории с экспериментом в работе¹¹ была специально рассчитана по методу Монте-Карло с 32 частотами в основной ячейке радиальная функция распределения для системы с потенциалом (23) — (24) при $T = 126,7^\circ \text{K}$ и $v/v^* = 1,528$.

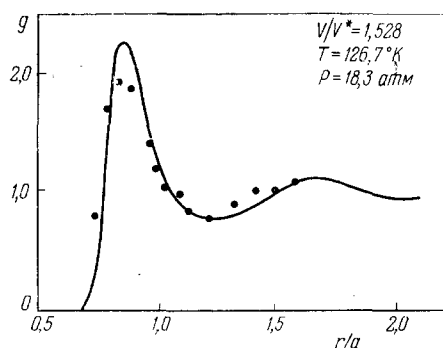


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и теоретическая по методу Монте-Карло (сплошная линия) радиальные функции распределения для аргона.

На рис. 2 результаты этих расчетов сравниваются с экспериментальной радиальной функцией распределения для жидкого аргона при тех же значениях термодинамических параметров, полученной в работе¹⁶. Как видно из рисунка, качественное совпадение результатов вполне удовлетворительное. Расхождение в деталях обеих кривых авторы работы¹¹ объясняют главным образом грубостью практического фурье-отображения экспериментальной кривой угловой зависимости интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкостью на радиальную функцию распределения частиц. Остальная, и по-видимому меньшая, часть расхождения

кривых на рис. 2 связана с неточностью потенциала Ленард-Джонса и статистическими ошибками метода Монте-Карло.

Из термодинамических результатов остановимся на уравнении состояния рассматриваемой системы. На рис. 3, заимствованном из работы⁹, изображены результаты расчетов уравнения состояния при $T^* = 328^\circ \text{K}$ по излагаемой теории, по теории свободного объема и по теории, основанной на суперпозиционном приближении. Здесь же изображены экспериментальные результаты для аргона из работ¹⁴ и ¹⁷. Одновременно рисунок иллюстрирует величину статистических ошибок метода Монте-Карло. В различных случаях эти ошибки оказались весьма различающимися между собой вследствие различий в длине цепей Маркова. В случае достаточно длинных цепей эти ошибки очень малы. Как видно из рисунка, в области объемов, больших $1,5 v^*$, согласие результатов метода Монте-Карло с экспериментальными данными из¹⁴ очень хорошее. Согласие с экспериментальными данными из¹⁷ при меньших объемах не столь хорошее. Возможно, что результаты старой работы¹⁷ нуждаются в пересмотре. Сравнение трех теоретических результатов между собой показывает несостоятельность теории свободного объема при средних и больших удельных объемах системы и суперпозиционного приближения — при малых.

Наиболее интересной особенностью результатов метода Монте-Карло, представленных на рис. 3, является появление в области между $v/v^* =$

$\approx 0,90$ и $0,95$ излома в ходе изотермы давления. Такая же особенность имеется и на изотерме внутренней энергии системы⁹. Это должно быть интерпретировано как указание на фазовый переход из плотно-газового в кристаллическое состояние. Хотя ход изотермы давления в окрестности области перехода не был, к сожалению, исследован более подробно, сомневаться в самом факте наличия фазового перехода невозможно. Это дополнительно подтверждается сопоставлением радиальных функций распределения, относящихся к состояниям, лежащим по обе стороны от переходной области. В одном случае эти функции имеют типично «кристаллический» вид, с резкими пиками, разделенными глубокими минимумами, в другом — типично «жидкостный» вид, с размазанными и плохо разделенными пиками (см.⁹). Кроме того, специальный анализ конфигураций частиц системы вдоль цепей Маркова по обе стороны от переходной области показал, что справа от излома изотермы на рис. 3 имеет место хорошо развитая самодиффузия частиц, слева же самодиффузия практически отсутствует.

Таким образом, метод МонтеКарло на модели реальной системы впервые и явным образом продемонстрировал содержащийся в гиббсовской статистической физике фазовый переход жидкость — кристалл и одновременно описал обе фазы.

На рис. 4 изображена изотерма «потенциальной» части теплоемкости системы, подсчитанной с помощью второго члена правой части уравнения (26). Видны хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными там, где последние имеются, и большой разброс значений теплоемкости в переходной области.

Мы не будем здесь останавливаться на других термодинамических результатах метода МонтеКарло в применении к рассматриваемой системе, содержащихся в работах^{9,11}. Отметим только

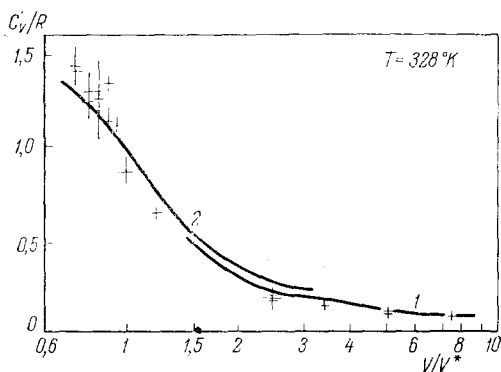


Рис. 4. «Потенциальная» часть теплоемкости аргона.

1—экспериментальные данные по 11; 2—теория свободного объема; крестинки—метод МонтеКарло, как на рис. 3.

интересный и довольно неожиданный факт, что результаты, полученные для систем с 32 или же 108 молекулами в основной ячейке, почти не различаются между собой.

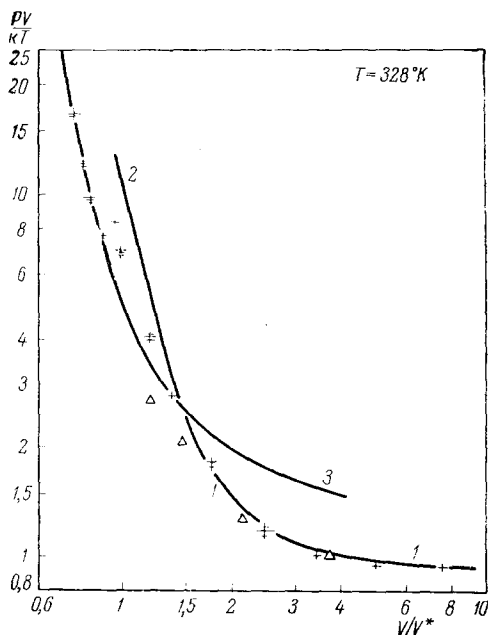


Рис. 3. Уравнение состояния аргона.

1—экспериментальные данные по 14; 2—экспериментальные данные по 17; 3—теория свободного объема. Горизонтальные черточки—метод МонтеКарло (короткие—для 108 и длинные—для 32 частиц в ячейке). Вертикальные черточки изображают вероятную ошибку метода МонтеКарло.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ ШАРИКОВ

Большое место в теории жидкостей и газов занимает изучение простейшей возможной модели системы — системы твердых не взаимодействующих шариков, описываемой межмолекулярным потенциалом (15). Поэтому естественно было и в методе Монте-Карло обратиться к изучению такой системы. Это было сделано еще в первой работе⁷ для двухмерного случая и затем в работах^{8,10,11} для более интересного, трехмерного случая. В работе⁸ изучалась система с $N=256$ шариками в основной ячейке. При столь сравнительно большом N можно было ожидать получения результатов очень высокой точности. Но нетрудно видеть, что для получения надежных результатов при переходе к большому N одновременно требуется существенное увеличение длины цепей Маркова. В работе⁸ это не было сделано, и из-за недостаточной длины реализованных цепей Маркова результаты оказались не вполне точными. В частности, не был обнаружен фазовый переход между упорядоченной и неупорядоченной фазами. В работах^{10,11}, на которые мы будем ниже главным образом ссылаться, в основной ячейке содержалось только по 32 частицы, однако большая тщательность расчетов привела к более надежным и более интересным результатам. Отметим, кстати, что задача о твердых не взаимодействующих шариках сама по себе допускает в методе Монте-Карло достижение большей точности результатов, чем в случае притягивающихся частиц, так как отпадает сложный вопрос о надежном суммировании взаимодействий в системе.

Поскольку теперь в (20) для любых U_i и U_j $\exp\{-(U_j - U_i)/kT\} = 0$ или 1, то все переходы, определяемые уравнениями (19) и (22), равновероятны, если только они не приводят к перекрыванию частиц-шариков, и переходы запрещены в противном случае. Поэтому реализация марковских цепей сильно упрощается: при любом выборе случайных величин γ и ξ^α , $\alpha = 1, 2, 3$, не приводящем к перекрыванию частиц, переход (22) осуществляется, в противном случае γ -я частица возвращается на старое место (см. выше, раздел 3). На тех же машинах и при той же длительности счета, что и в предыдущей задаче, это позволяет реализовать много более длинные цепи Маркова. В работах^{10,11} многие цепи достигали длины в миллион или даже несколько миллионов переходов.

Во всех названных работах сначала рассчитывались радиальные функции распределения, как описано выше, в п. 4, и затем определялось давление по известному уравнению^{1,3}

$$\frac{pv}{kT} = 1 + \frac{2\pi V^2}{3} \frac{v_0}{v} g(a), \quad (31)$$

где $v_0 = a^3/\sqrt{2}$ — объем на частицу в плотнейшеупакованной системе шаров диаметра a и $g(a) = g(a+0)$ — значение радиальной функции распределения на расстоянии диаметра частицы с внешней стороны. Во всех работах все цепи Маркова имели своим начальным состоянием упорядоченное кубическо-гранцентрированное распределение частиц или слегка возмущенное такое распределение (в случаях контрольных цепей).

На рис. 5, заимствованном из работ^{10,11}, изображены уравнения состояния системы твердых шариков по различным теориям и по методу Монте-Карло. Крестиками отмечены результаты динамического расчета, описанного в следующем разделе, и к этой же работе относятся две более жирные линии на рисунке. Видно, что результаты теории свободного объема и теории, основанной на суперпозиционном приближении, сильно отклоняются от более точных результатов метода Монте-Карло по работам^{10,11}. Пятичленное вириальное уравнение состояния, найденное в ра-

боте⁸, при больших объемах оказывается более точным, чем суперпозиционное приближение и теория свободного объема. Кажущаяся из рисунка превосходная точность пятичленного вириального уравнения состояния при очень малых объемах является, как мы ниже увидим, иллюзорной.

Наиболее замечательной особенностью рис. 5 является появление на нем двух ветвей изотермы с разрывом между ними, несомненно свидетельствующих о фазовом переходе в системе. Как и в случае частиц с потенциалом Ленарда-Джонса, исследование вида радиальных функций распределения и самодиффузии частиц по обе стороны от области перехода свидетельствует о переходе плотный газ — кристалл. Теория свободного объема и пятичленное вириальное уравнение состояния, как видно из рисунка, не содержат даже намека на фазовый переход, что является их существенным недостатком. Отсюда также ясно, что хорошие результаты пятичленного вириального уравнения состояния являются чистой случайностью, так как это уравнение по смыслу своему может относиться только к газу, а совпадение давлений лежит в кристаллической области. В противоположность этому суперпозиционное приближение в теории жидкостей, хотя оно и дает заниженные значения давления, но правильно предсказывает существование предела устойчивости жидкой или газовой фазы. По этой теории предел устойчивости однородной фазы в системе твердых шариков имеет место при объеме на частицу, вдвое превышающем собственный объем частицы^{3,18}. В обозначениях, принятых на рис. 5, это соответствует значению $v/v_0 = 1,48$, что довольно хорошо согласуется с результатами метода Монте-Карло, хотя и несколько преуменьшено. Согласно работе¹¹ переходная область между фазами в системе невзаимодействующих шариков лежит по обе стороны от значения $v/v_0 = 1,55$.

Интересно подчеркнуть, что рис. 5 не оставляет сомнений в том, что переход между упорядоченной и неупорядоченной фазами в системе твердых невзаимодействующих шариков является обычным фазовым переходом первого рода. На рисунке явно видны «перегретые» и «переохлажденные» состояния. Между тем в литературе имелись высказывания, что этот переход может быть только переходом второго рода, так как из-за отсутствия взаимодействия частиц должна также отсутствовать

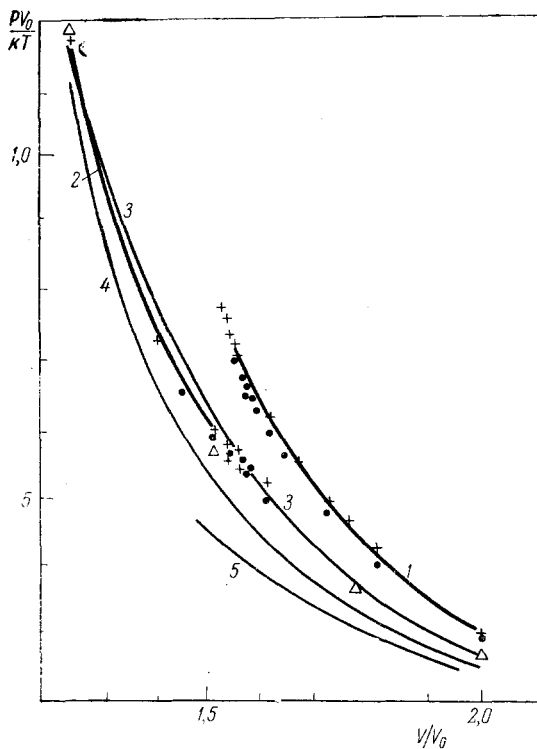


Рис. 5. Уравнение состояния системы твердых шариков.

1 и 2 — результаты динамического расчета^{19, 20} для 108 частиц в ячейке; крестик — то же для 32 частиц в ячейке; 3 — пятичленное вириальное уравнение состояния; 4 — теория свободного объема; 5 — суперпозиционное приближение¹⁸; Δ — метод Монте-Карло по 8; • — метод Монте-Карло по 10, 11.

скрытая теплота перехода¹⁸. Ошибочность такого заключения была разъяснена еще в работе³, где было указано на возможность появления скрытой теплоты перехода в качестве чисто энтропийного эффекта, а не энергетического. Тогда известные термодинамические соображения с необходимостью приводят также к появлению скачка плотности (удельного объема) при переходе. Рис. 5 подтверждает это.

В строгой теории следовало бы ожидать появления горизонтального участка изотермы давления в области фазового перехода. В работах^{10,11} это не было получено. Причиной является очень медленная сходимость цепей Маркова вблизи области перехода. Представление об этом дает рис. 6, заимствованный нами из¹¹, где изображено среднее число N_1 молекул в очень тонком сферическом слое непосредственно возле некоторой произвольно выбранной молекулы в различных конфигурациях системы для двух марковских цепей при $v/v_0 = 1,55$. Качественно согласно

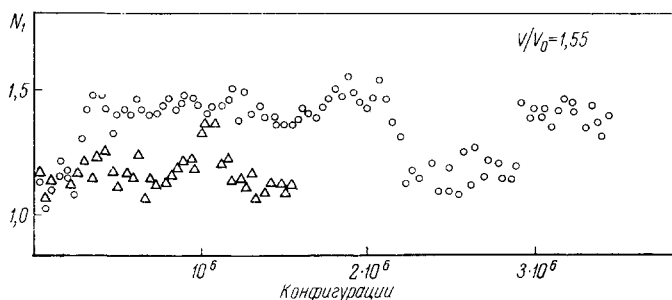


Рис. 6. Сходимость двух (треугольники и кружочки) марковских цепей в переходной области.

(31) величина N_1 примерно соответствует давлению в системе, так как она пропорциональна $g(a)$. Видно, что все значения N_1 группируются возле двух уровней, соответствующих двум ветвям изотермы на рис. 5. В случае более короткой цепи при полутора миллионах переходов имевшие место значения N_1 довольно устойчиво колебались возле нижнего уровня значений, за исключением одного скачка к верхнему уровню значений N_1 , которые наблюдались примерно в течение 10^5 переходов в цепи. Во второй, более длинной цепи при более трех миллионов переходов попеременно наблюдались значения N_1 верхнего и нижнего уровней (преимущественно верхнего) с тремя скачками между ними. Ясно, что усреднение по более короткой цепи приведет довольно точно к величине давления при $v/v_0 = 1,55$ в кристаллической фазе системы, усреднение же по более длинной цепи приведет к результату, который будет очень сильно отличаться как от давления в каждой из метастабильных фаз при $v/v_0 = 1,55$, так и от значения давления в равновесной двухфазной системе. Для получения одного из первых результатов цепь слишком длинна, для второго — слишком коротка. Расчет давления в равновесной двухфазной системе, нуждающийся в усреднении по обеим группам уровней, потребовал бы генерирования цепи, не менее чем в десять раз еще более длинной, чем наиболее длинная из изображенных на рисунке. Однако в настоящее время это совершенно нереально, если учесть, что длинная цепь на рис. 6 генерировалась на очень совершенной машине в течение примерно 40 часов.

Изображенные на рис. 5 данные для давления в окрестности $v/v_0 = 1,55$ были получены авторами работ^{10,11} усреднением только по одной группе уровней N_1 , вследствие чего и возникла возможность выделить в чистом виде каждую из метастабильных фаз, оказавшихся продолжен-

ными вплоть до точки $v/v_0 = 1,55$. При таком способе счета заключенный внутри переходной области участок, где каждая из фаз по отдельности абсолютно неустойчива, не появился. (Возможно, что система твердых шариков является исключением из общих термодинамических правил, и такой участок здесь и не должен появляться.)

6. ДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ ШАРИКОВ

В этом разделе мы кратко рассмотрим результаты двух очень интересных работ^{10,20}, в которых на быстродействующих счетных машинах были проинтегрированы классические уравнения движения для системы многих частиц в виде твердых невзаимодействующих шариков. Метод Монте-Карло здесь не применялся, однако мы решили включить этот материал в обзор из-за его исключительного интереса для статистической физики, а также из-за тесной связи полученных при этом результатов с результатами метода Монте-Карло. Кроме того, оба метода роднит существенное использование современных быстродействующих машин и использование идеи о введении периодических граничных условий в задаче многих тел. Близость работ обоих направлений подчеркивается также в^{10,11}.

Как и в методе Монте-Карло, рассматривались системы N частиц-шариков, занимающих объем в виде куба с периодическими граничными условиями на его гранях, так что фактически изучались неограниченные системы. При малых средних плотностях изучались случаи $N=32$ и 100, при больших плотностях — случаи $N=32, 108, 256$ и 500 частиц в основной ячейке, т. е. случаи $N=4n^3$, допускающие плотнейшую кубически-гранецентрированную упаковку шаров в кубе. Кроме того, в нескольких случаях при больших плотностях изучалась система с 96 частицами в основной ячейке в виде прямоугольного параллелепипеда с отношением сторон, допускающим плотнейшую гексагональную упаковку шаров. Результаты последних случаев не отличаются от предыдущих. Как и в методе Монте-Карло, требования разумной длительности работы машины и набора достаточной статистики к концу ее работы приводят в настоящее время к предпочтительности систем с небольшими значениями N в основной ячейке. Наиболее надежные результаты были получены в случаях $N=32, 100$ и 108; при этом контрольные расчеты показали, что результаты, относящиеся к статистическим характеристикам системы в целом, в случае $N=32$ не отличаются сколько-нибудь заметно от результатов в случае $N=108$.

В начальный момент для каждой системы все частицы основной ячейки располагались по узлам кубической гранецентрированной решетки (или плотнейшей гексагональной в случае $N=96$), равномерно распределенной на весь объем ячейки, и все имели одинаковые по величине, но различные по направлениям скорости. Распределение по направлениям начальных скоростей разных частиц было случайным. Интегрирование уравнений движения для последующих времен сводилось к тому, что все частицы равномерно и прямолинейно перемещались в направлении их начальных скоростей до момента первого столкновения пары частиц системы. Затем по законам упругого столкновения твердых шаров рассчитывались скорости соответствующей пары частиц после столкновения, и вся система частиц опять перемещалась равномерно и прямолинейно с этими новыми скоростями до следующего столкновения какой-либо пары частиц и т. д. Таким путем были рассчитаны движения в большом числе систем, относящихся к 24 значениям средней плотности частиц, и для многих из них результаты повторно подсчитывались при различных значениях N . Протяженность исследованного движения во всех

случаях была очень большой и во многих случаях достигала полумиллиона и более столкновений в основной ячейке.

Для каждой системы в памяти машины сохранялись значения координат и скоростей частиц основной ячейки в ходе всего движения (т. е. для всех столкновений), и затем по этим данным рассчитывались статистические характеристики системы. Таким путем было исследовано большое число как кинетических, так и равновесно-статистических свойств системы шариков.

На кинетических свойствах изученной системы остановимся здесь очень кратко. Прежде всего, хотя начальное распределение скоростей было резко неравновесным, их равновесное — максвелловское — распределение достигалось очень скоро и затем сохранялось неизменным. Соответствующее время релаксации оказалось очень малым — порядка времени, нужного для достижения, в среднем на одну частицу, от двух до четырех столкновений, в зависимости от средней плотности изучаемой системы. Тот же результат получается из исследования временного хода H -функции Больцмана. Во всех случаях H -функция монотонно убывала и после двух-четырех столкновений на частицу достигала постоянного значения, возле которого испытывала лишь очень слабые колебания, связанные с малостью числа частиц в системе. По этой же причине максвелловское распределение для скоростей достигалось лишь в области малых и средних значений скоростей. За небольшое время работы машины и при малом числе частиц в основной ячейке «хвост» максвелловского распределения для очень больших скоростей не мог, естественно, наблюдаться.

Рассчитывалась также автокорреляционная функция для скоростей:

$$\varrho(\tau) \sim \overline{(u(t) - \bar{u})(u(t + \tau) - \bar{u})}, \quad (32)$$

где \bar{u} — средняя скорость. При малых плотностях $\varrho(\tau)$ имеет обычный, известный из теории газов, экспоненциальный вид

$$\varrho(\tau) = e^{-\beta\tau}, \quad (33)$$

где $1/\beta$ — время релаксации для скоростей. Однако при больших плотностях появляются заметные отклонения автокорреляционной функции от простой экспоненты вследствие наличия заметной корреляции между настоящим и прошедшим состояниями частицы, осуществляемой через соседние частицы.

Наконец, был также рассчитан коэффициент самодиффузии в системе твердых шариков при различных плотностях. При этом расчет велся одновременно несколькими разными способами и было дано критическое сопоставление результатов между собой, а также с результатами теории реальных газов.

В²⁰ все упоминавшиеся выше результаты, связанные с неравновесными свойствами системы шариков, представлены в виде таблиц и графиков. Туда же следует обратиться за дальнейшими подробностями. Ниже мы перейдем к полученным в^{19,20} результатам, относящимся к равновесным свойствам изучавшихся систем.

Давление во всех исследованных системах рассчитывалось двумя способами: через радиальную функцию распределения по уравнению (31) и по теореме вириала, путем замены в «вириале» силы, действующей между частицами, на изменение импульса сталкивающихся частиц. В пределах достигнутой точности счета во всех случаях результаты обоих методов совпадали между собой. Полученное таким путем уравнение состояния системы твердых невзаимодействующих шариков изображено на

рис. 5 в виде двух жирных линий для случая системы с 108 частицами в основной ячейке и крестиками — для системы с 32 частицами в основной ячейке. Как видно из рисунка, имеет место хорошее совпадение этих результатов с результатами метода Монте-Карло для такой же системы частиц. Наличие фазового перехода первого рода типа кристаллизация — плавления полностью подтверждается и в излагаемом здесь методе. Идентификация типа перехода совершенно однозначная, если привлечь данные по значению коэффициента самодиффузии по обе стороны от переходной области.

Согласно^{19,20} переходная область между фазами простирается от $v/v_0=1,525$ до примерно $v/v_0=1,7$. Сам факт существования двух фаз и переходной области между ними проявлялся в описываемом динамическом методе примерно так же, как и в методе Монте-Карло: при соответствующих плотностях система с течением времени попеременно пребывала в двух различных состояниях. Скачки между обоими состояниями имели место довольно редко, и при конечной длине прослеженной эволюции системы полное временное усреднение здесь не приводило ни к каким определенным и разумным значениям давления. Пришлось, как и в методе Монте-Карло, всякий раз отделять оба типа состояний друг от друга и производить усреднения для каждого из них по отдельности. Так были получены данные для переходной области, изображенные на рис. 5.

Таким образом, из-за крайней малости числа частиц в основной ячейке ($N=32$ или 108) фазовый переход плотный газ — кристалл наблюдался не в виде одновременно сосуществующих двух фаз, а в виде попеременных флуктуаций системы между этими фазами. Однако авторы работы²⁰ считают, что уже при $N=500$ была бы возможной реализация в каждой ячейке одновременно сосуществующих двух фаз с переходным слоем между ними.

Для того чтобы сделать наглядным способ движения частиц в системе, к счетной машине был присоединен многолучевой осциллограф, на экран которого одновременно проектировались x, y -координаты некоторых 16 частиц системы, подсчитываемые машиной. Рис. 7 и 8 дают представление о полученных результатах. Оба они относятся к системе с 32 частицами в основной ячейке при $v/v_0=1,525$. На рис. 7 изображены проекции следов частиц в течение 1000 столкновений (во всей ячейке). В течение этого времени система «плавилась», т. е. переходила из упорядоченной фазы в неупорядоченную. На рис. 8 изображены проекции следов частиц

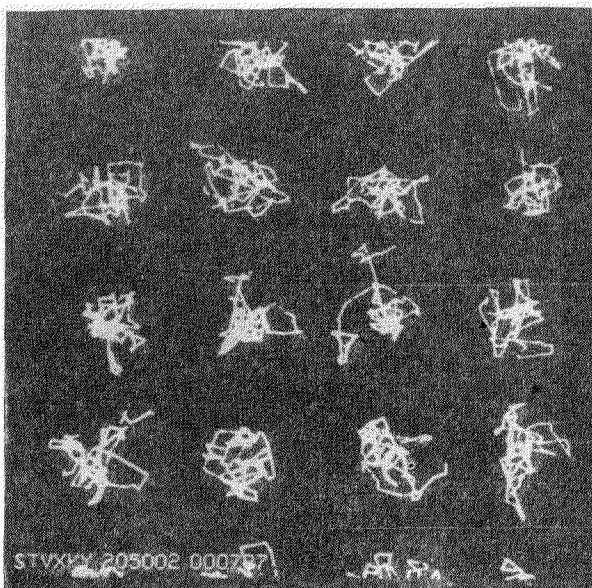


Рис. 7. Плоские проекции движения 16 частиц по²⁰ в системе 32 частиц в ячейке при $v/v_0=1,525$. Изображено 1000 столкновений на ячейку, во время которых система «плавилась».

в течение следующих 3000 столкновений, когда система находилась в «жидком» состоянии. В²⁰ имеется много других фотографий такого рода, часть которых относится к чисто «кристаллической» фазе, когда след каждой частицы образует небольшой клубок, резко отделенный от таких же клубков следов других частиц.

Рис. 8 во многих отношениях очень интересен для теории жидкостей. Прежде всего, на нем отчетливо видна кинетика молекулярного движения

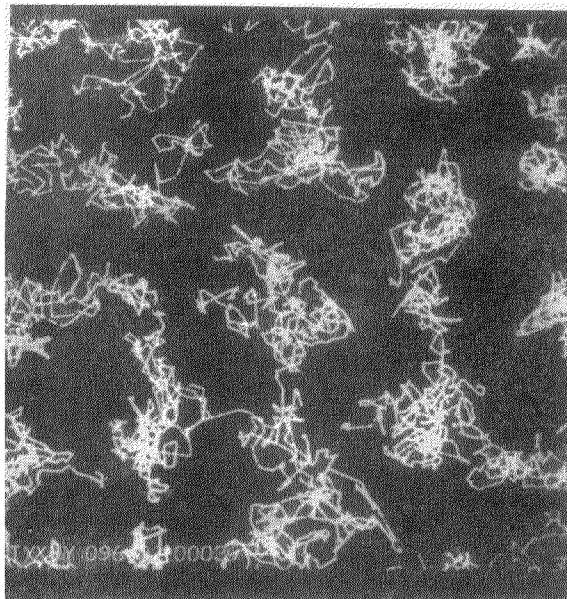


Рис. 8. То же, что на рис. 7, но в течение последующих 3000 столкновений на ячейку. Система находится в «жидком» состоянии.

в жидкости. В полном соответствии с введенными Я. И. Френкелем представлениями о тепловом движении молекул в жидкости на рисунке ясно видны совершающиеся с большой частотой нерегулярные колебания частиц в пределах их «свободных объемов» и более редкие скачки частиц из одних квазиравновесных положений в другие. Совершенно очевидно, что в рассматриваемом примере твердых невзаимодействующих частиц соответствующая этим скачкам энергия активации целиком энтропийного, а не энергетического происхождения.

Рис. 8 хорошо иллюстрирует также и современные взгляды на природу ближнего порядка в жидкости. Если отвлечься от имеющих здесь следов дальнего порядка, вызванных большой средней плотностью частиц при их небольшом числе в малом объеме, то ясно видно, что следует различать мгновенную и среднюю ближнюю упорядоченность. Взаимные положения средних объемов колебаний частиц сравнительно высоко упорядочены. Это есть как раз тот средний ближний порядок в жидкости, о котором свидетельствуют экспериментально получаемые радиальные функции распределения $g(r)$. Однако из рисунка также хорошо видно, что средние амплитуды нерегулярных колебаний частиц возле их квазиравновесных положений примерно такие же по величине, как и средние расстояния между частицами, поэтому упорядоченность в мгновенных положениях

ниях частиц отсутствует даже у самой небольшой группы частиц. При этом следует учесть, что рис. 8 относится непосредственно к точке плавления, где, согласно идеям ближнего порядка в жидкости, следовало бы ожидать ее наибольшей «квазикристалличности». Если отойти от точки плавления, то отсутствие порядка в мгновенных положениях частиц станет еще более резким, хотя порядок в расположении ближних объемов колебаний в какой-то мере сохранится.

Вопрос о различии мгновенной и средней упорядоченности частиц в жидкости имеет принципиальное значение для теории электрических свойств жидких электроных проводников и полупроводников. Например, для движения электрона в жидкости в силу известных условий адиабатичности, связанных с медленностью перемещений атомов, существенно как раз мгновенное расположение частиц, а не среднее.

Из приведенного обзора выполненных пока первых работ по применению методов современной машинной математики к статистической физике видно, сколь плодотворны и эффективны эти методы. Можно надеяться, что дальнейшее их развитие приведет к большим результатам.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
2. Ж. де Бур, УФН 51, 40 (1953).
3. Н. З. Финшер, УФН 51, 71 (1953).
4. J. Kirkwood, Disc. Faraday Soc. 15, 35 (1953).
5. L. Sarolea, J. Mayer, Phys. Rev. 101, 1627 (1956).
6. L. Sarolea, Supl. al v. IX, Nuovo cimento, № 1, 189 (1958).
7. N. Metropolis, M. Rosenbluth, A. Rosenbluth, A. Teller and E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
8. M. Rosenbluth and A. Rosenbluth, J. Chem. Phys. 22, 881 (1954).
9. W. Wood and F. Parker, J. Chem. Phys. 27, 720 (1957).
10. W. Wood and J. Jacobson, J. Chem. Phys. 27, 1207 (1957).
11. W. Wood, F. Parker and J. Jacobson, Supl. al. v. IX, Nuovo cimento № 1, 133 (1958).
12. В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, ИЛ, 1952.
13. I. Oppenheim and P. Mazur, Physica 23, 197 (1957).
14. A. Michels, H. Wijkер and Hk. Wijkер, Physica 15, 627 (1949).
15. J. Kirkwood, V. Levinson and B. Alder, J. Chem. Phys. 20, 929 (1952).
16. A. Eisenstein and N. Gingrich, Phys. Rev. 62, 261 (1942).
17. P. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 70, 1 (1935).
18. J. Kirkwood, E. Mann and B. Alder, J. Chem. Phys. 18, 1040 (1950).
19. B. Alder and T. Wainwright, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957).
20. T. Wainwright and B. Alder, Supl. al. v. IX, Nuovo cimento, № 1, 116 (1958).