

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ ДИСКОВ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

И.Н.Зряков*, В.К.Федянин

Приводятся соотношения для расчета статистической суммы и уравнение состояния для систем твердых частиц, полученные с использованием функции распределения случайных плотноупакованных конфигураций. Проведено исследование этой функции методом Монте-Карло для системы твердых дисков. Определены координаты фазового перехода, который в данном подходе — переход 1-го рода.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

State Equation for the System of Hard Discs near the Liquid-Solid Phase Transition

I.N.Zryakov, V.K.Fedyanin

Calculational formulae for the statistical sum and the state equation for the system of rigid particles obtained by using the distribution function of random dense packed configurations are presented. This function was investigated by the Monte-Carlo method for the system of hard discs. The coordinates of a phase transition, which is the first-order transition in our approach, are determined.

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

1. ОСНОВНЫЕ ИДЕИ И СООТНОШЕНИЯ

В работах ^{1,2/} при исследовании свойств модельных систем точный расчет статистической суммы проводился для специального ансамбля состояний. Такой подход дает возможность последовательного учета несвязанных областей фазового пространства и оценки числа состояний в каждой из этих областей в зависимости от объема V , занимаемого системой N -частиц. Существо метода наиболее наглядно проявляется в геометрической интерпретации.

На рис.1 схематически представлена структура фазового пространства системы твердых частиц. Состояния характеризуют-

*ВНИИПКнефтехим Киевского НПО "Масма", Киев

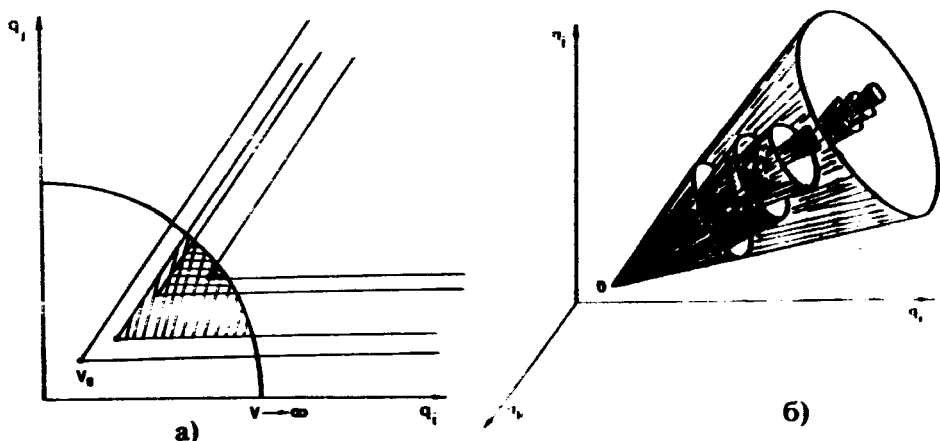


Рис.1. Структура фазового пространства системы твердых частиц. Вершины вложенных друг в друга треугольников (а), конусов (б) соответствуют плотноупакованным состояниям — конденсатам V_k , $k = 0, 1, \dots$.

ся только одним макроскопическим параметром — "объемом". Это состояния с равным объемом, равноудаленные от центра 0. Вершины многомерных концов представляют такие конфигурации, которые не допускают смещения частиц в координатном пространстве без перестройки всей конфигурации. Такие состояния можно отнести к классу случайно плотноупакованных ^{/3/}. Мы будем называть их конденсатом (объем V_k). Для твердых дисков с диаметром, равным 1, наименьшим объемом обладает конденсат с гексагональной плотной упаковкой, $V_k = V_0 = N \cdot \sqrt{3}/2$ (центры дисков размещаются в узлах параллелограммов, построенных из равносторонних треугольников с площадью $S_{\Delta} = \sqrt{3}/4$, и при $N \rightarrow \infty$ площади дисков мало отличаются от площади параллелограмма $\sqrt{3}/2^{/4/}$).

Расчет статистической суммы сводится к определению вероятности образования конденсата (комбинированный фактор) и числа состояний, доступных системе в этих условиях при увеличении объема от V_k до V (геометрический фактор). На рис.1 это заштрихованные области. Важно отметить, что внутри области сохраняется относительное расположение частиц, характерное для ее вершины — конденсата, хотя существует возможность перехода из одного типа конфигураций в другой при достаточно больших V . Вклад в статистическую сумму в этом случае определяется произведением $p_k \cdot (V - V_k)^N$, где p_k — вероятность образования конденсата данного типа. Полагая распределение конденсата в фазовом пространстве непрерывной функцией $\Omega(V_k)$, получим

$$P_k = \Omega(V_k) / \int_{V_0}^V \Omega(V_k) dV_k. \quad (1)$$

При сжатии системы твердых частиц уменьшается доступная область фазового пространства для всех типов конфигураций, затем начинают выключаться отдельные типы конфигураций. При предельно больших плотностях основную роль играют конфигурации, близкие к плотной гексагональной решетке. Определяющим критерием типа конфигурации в данном рассмотрении является макроскопическая величина V_k — объем конденсата.

Для статистической суммы тогда получим

$$Q(V) = \frac{1}{N!} \int_{V_0}^V (V - V_k)^N \Omega(V_k) dV_k / \int_{V_0}^V \Omega(V_k) dV_k \quad (2)$$

Расчет давления в системе проводится по следующему соотношению:

$$\beta p = N \int_{V_0}^V (V - V_k)^{N-1} \Omega(V_k) dV_k / \int_{V_0}^V (V - V_k)^N \Omega(V_k) dV_k - \frac{\Omega(V)}{\int_{V_0}^V \Omega(V_k) dV_k} \quad (3)$$

Функция $\Omega(V_k)$ точно определена для модельных систем /1-3/. В случае твердых дисков такой расчет не представляется возможным, поэтому для оценки $\Omega(V_k)$ нами использован метод Монте-Карло.

2. МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОСТРОЕНИЮ СЛУЧАЙНО ПЛОТНОУПАКОВАННОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Для построения конденсата твердых дисков предлагается процедура, сходная с методикой формирования случайно плотноупакованной конфигурации /5/. Частицы добавляются к группе так, чтобы каждая в итоге касалась одновременно минимум двух частиц на поверхности группы. Рост конденсата происходит последовательными слоями координационными сферами. Присоединение частицы к группе n заканчивается, если сдвиг внутри соответствующего $(n+1)$ -слоя невозможен. Последующие слои, дополняя конденсат по такому принципу, занимают диски с наружной стороны.

Получающиеся конфигурации характеризуются тем свойством, что любая из частиц имеет 4-5 соседей, прилегающих вплотную

к ней. При добавлении слоя из n частиц образуется от n до $2n$ вакансий для частиц следующего слоя. Они заполнялись случайным образом. Естественно, что заполнение одной вакансии зачастую приводило к тому, что в соседнюю с ней уже нельзя было поместить частицу этого же слоя.

В ^{5/} при построении случайно плотноупакованной конфигурации твердых шаров предлагается, наращивая систему, помещать частицу в углубление на поверхности, ближайшее к центру системы, затем все более удаляясь от него. Поскольку в реальной системе многих частиц нет выделенного центра, нами этот прием не использовался.

Процесс формирования конденсата начинается с формирования первой координационной сферы вокруг частицы путем случайно задаваемых угловых координат ее соседей. Заполнение проводится до тех пор, пока есть вакансии на поверхности центральной частицы. Первая координационная сфера может состоять из 4 или 5 частиц. В точках пересечения окружностей, проведенных из центров частиц первой координационной сферы радиусом, равным диаметру частицы, помещаются частицы второй сферы и т.д.

Сделан подсчет числа частиц, заполнивших некоторую площадь на плоскости (основную ячейку). Количество частиц, поместившихся в основную ячейку, и определяло плотность конденсата.

Результаты определения функции $\Omega(V_k)$ представлены на рис.2. Легко видеть, что так же, как и в ^{1, 2/}, она моделирует нормальное распределение объема конденсата и может быть представлена в виде

$$\Omega(V_k) = \exp\left[-\frac{\alpha}{N}(V_k - V_r)^2\right], \quad (4)$$

где V_r — "объем" наиболее вероятного конденсата. Задача наших исследований — определение α и V_r . Напомним, что для модели ^{1/} $\alpha=1$, $V_r=1,5V_0$; в ^{2/} $\alpha=1$, $V_r=1,3V_0$. Численные эксперименты проводились для ячеек различного размера и формы.

Для круга радиусом 5,171 было

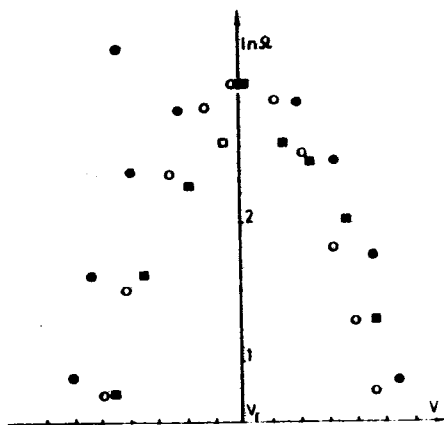


Рис.2. Функция распределения объема конденсата $\Omega(V_k)$ (цена деления $0,01V_0$). ■ — данные для 116 частиц в круглой основной ячейке, ○ — для 88 частиц в круглой основной ячейке, ● — для 73 частиц в шестиугольной основной ячейке.

сгенерировано 6000 конфигураций, для круга радиусом 5,917 — 5000. Время, затрачиваемое на генерацию 1000 конденсатов, составляет примерно 1 час на ЭВМ ЕС 1055. Наиболее вероятные числа частиц, заполнивших эти ячейки, — 88 и 116 соответственно. Кроме того, было проведено 3000 экспериментов по заполнению ячейки в форме правильного шестиугольника с наибольшей диагональю 10,015. В этом случае наиболее вероятен конденсат с $N = 73$. Очевидно, что во всех этих случаях "удельный объем" не может быть определен простым делением площади основной ячейки на число заполнивших ее частиц. Мы решили проблему "граничных условий", вводя коррекцию при расчете удельного объема, определяемую для правильной решетки. В случае гексагональной плотноупакованной решетки в ячейке в форме правильного шестиугольника с наибольшей диагональю 6,8, 10 и 12 помещаются соответственно 37, 61, 91 и 127 частиц. Легко рассчитать, что удельный объем в этих случаях должен определяться по формуле $v = S/N + \delta$, где S — площадь шестиугольника, а δ — поправка, равная 0,27, 0,213, 0,176 и 0,15 соответственно. Таким образом, для любого числа можно воспользоваться аппроксимацией этой зависимости. Описанные выше эксперименты дали следующие результаты для V_r : $V_r = 1,27V_0$; $1,24V_0$, $1,25V_0$. Оценки для α получены путем обработки всех данных, представленных на рис.2, в предположении $N \approx 100$. Подводя итоги моделирования, получим

$$V_r = (1,25 \pm 0,02) V_0, \quad \alpha = 27 \pm 5. \quad (5)$$

3. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Соотношения (3), (4) и (5) позволяют рассчитывать давление в системе при любых плотностях. Первый член в правой части (3) может быть представлен как $N \cdot (V - V_k^*)$, где V_k^* определяется из условия максимума по V_k произведения

$$(V - V_k)^N \exp\left[-\frac{\alpha}{N} (V_k - V_r)^2\right],$$

а второй член легко вычислить, используя асимптотику интеграла вероятностей. Переходя к приведенным величинам $^{[1,2]}r = V/V_0$ и $\pi = \beta p v_0$, $\beta = (k_0 - T)^{-1}$, получим

$$\pi(r) = \begin{cases} (r - b(r))^{-1} + 2\alpha v_0^2 (r - r_r), & r \leq r_r; \\ (r - b(r))^{-1}, & r \geq r_r, \quad v_0^2 = 3/4, \end{cases} \quad (6)$$

где $b(\tau)$ определяется следующим образом:

$$b(\tau) = \begin{cases} 1, & \tau \leq 1 + [2\alpha v_0^2(\tau_r - 1)]^{-1}, \\ \frac{\tau + \tau_r}{2} - \left[\left(\frac{\tau - \tau_r}{2} \right)^2 + \frac{1}{2\alpha v_0^2} \right]^{1/2}, & \tau \geq 1 + [2\alpha v_0^2(\tau_r - 1)]^{-1}. \end{cases} \quad (7)$$

Легко видеть, что $\pi(\tau)$, будучи непрерывной в области $1 \leq \tau < \infty$, имеет излом при τ_r : $(\partial \pi / \partial \tau)_{\beta} = -\alpha v_0^2$ при $\tau \rightarrow \tau_r + 0$, при $\tau \rightarrow \tau_r - 0$

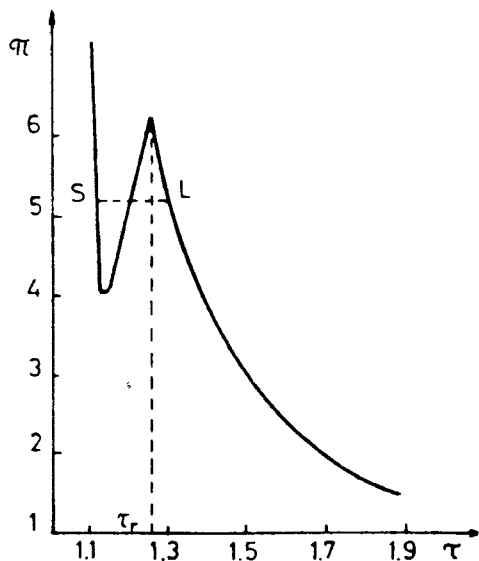


Рис.3. Уравнение состояния системы твердых дисков, $\tau_r = 1,25 + 0,02$.

$(\partial \pi / \partial \tau)_{\beta} = +\alpha v_0^2$; $\pi(\tau_r) = v_0 \sqrt{2\alpha}$ (рис.3), и во многих чертах совпадает с результатами расчетов в рамках классического метода Монте-Карло^{6/}. Отметим характерную особенность — симметрию в точке формирования наиболее вероятной случайной плотноупакованной структуры $\tau = \tau_r$. Результаты нашего подхода, описанного выше, свидетельствуют о том, что в системе твердых дисков имеет место фазовый переход первого рода. (В модели^{1,2/} — второго).

Используя построение Максвелла, можно точно определить координаты перехода (см. рис.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Зряков И.Н., Федянин В.К. — Журн. физ. химии, 1985, т.59, №2, с.507.
2. Зряков И.Н., Федянин В.К. — Журн. физ. химии, 1986, т.60, №2, с.486.
3. Finney J.L. — Proc. Soc. Lond., 1970, A319, p.479.
4. Гильберт, Кон-Фоссен, Наглядная геометрия ОНТИ НКТП СССР, 1936.
5. Matheson A.J. — J.Phys.C.: Solid State Phys., 1974, 7, p.2569.
6. Alder B.J., Wainwright T.E. — J.Chem.Phys., 1967, v.46, p.686.

Рукопись поступила 11 марта 1988 года.