

©1993

## СТАТИСТИКА КОНФИГУРАЦИИ В НЕОБРАТИМОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА

*Г.И.Сандаков, А.К.Хитрин*

Численное моделирование для квадратной решетки подтвердило справедливость предложенного ранее статистического подхода к описанию кинетики необратимых превращений в твердых телах.

Одним из наиболее сложных моментов при описании кинетики необратимых превращений в твердых телах (химических реакций, процессов механической и термической деструкции и т.п.) является учет возникающих пространственных корреляций в скоростях элементарных актов.

Далее превращение в какой-либо точке образца мы будем условно называть образованием дефекта. Это может быть, например, разрыв химической связи или конформационный переход в молекуле. Скорость (вероятность в единицу времени) образования таких дефектов обычно сильно зависит от конфигурации окружения. Это влияние может быть как близкодействующим, так и далекодействующим, как например, в случае механического разрушения нагруженного образца. Такая зависимость может привести к тому, что даже в первоначально однородном образце развиваются пространственные неоднородности, крайним проявлением которых является локализация процесса (образование очагов реакции, трещин и др.).

Ясно, что для описания подобных явлений необходима высокая степень детализации при учете различных пространственных конфигураций. Такие огрубленные переменные, как концентрация, здесь малопригодны. Они хороши лишь для систем с сильным перемешиванием, устраняющим многочастичные корреляции. Более детальное описание в принципе могут дать кластерные подходы, основанные на уравнениях типа уравнений коагуляции Смолуховского [1]. Однако и в них невозможно учесть все геометрическое разнообразие конфигураций, и, кроме того, такие уравнения могут быть решены лишь в некоторых простейших случаях.

Идеальным вариантом явился бы учет настоящих микроскопических конфигураций всего образца без какого-либо предварительного огрубления. При этом для большой системы центральным вопросом становится определение статистических весов состояний, возникающих в ходе необратимой кинетической эволюции. Подход к решению этой проблемы был предложен в [2]. Он состоит в построении для данной необратимой кинетической модели ее равновесного аналога, т.е. такой системы, у ко-

торой равновесные статистические веса конфигураций такие же, как и у необратимой системы при данной глубине превращения.

В настоящей работе с помощью численного моделирования на квадратной решетке исследуется простейшая из таких моделей. Если представить образование дефекта как переворот спина в узле, то спины в ней переворачиваются случайным образом и необратимо, причем переворот одного спина изменяет вероятности переворота соседей. Влияние на соседей специально выбрано в таком виде, чтобы равновесным аналогом этой системы была обычная равновесная модель Изинга. В отличие от глауберовской кинетики каждый спин может повернуться только один раз. Таким образом, если в начальном состоянии все спины были повернуты вверх (дефекты отсутствуют), то в конечном состоянии все спины повернуты вниз. Основной нашей целью являлась непосредственная проверка степени эквивалентности статистических свойств рассматриваемой необратимой кинетической модели и равновесной модели Изинга.

Напомним кратко основную идею работы [2]. Для определенности рассмотрим процесс с одним типом дефектов на решетке. Конфигурация (состояние) системы определяется указанием узлов решетки, в которых находятся дефекты. При моделировании многих процессов влияние окружения может быть записано в мультипликативной форме

$$W_i = \prod_j W_{ij}. \quad (1)$$

Здесь  $W_i$  — вероятность (в единицу времени) образования дефекта в узле  $i$ ; произведение берется по узлам, занятым дефектами, и, таким образом,  $W_{ij}$  показывает, во сколько раз дефект в узле  $j$  меняет скорость образования дефекта в узле  $i$  (эта величина является некоторой функцией расстояния между узлами  $i$  и  $j$ ). Скорость образования дефекта в отсутствие других дефектов принята за единицу, что соответствует переходу к безразмерному времени.

Введем числа  $n_i = 1$ , если узел  $i$  занят дефектом,  $n_i = 0$ , если свободен, и определим для каждой конфигурации потенциал

$$E(\Omega) = \sum_{(i,j)} \varepsilon_{ij} n_i n_j, \quad (2)$$

где

$$\varepsilon_{ij} = -\ln W_{ij}. \quad (3)$$

Основной результат, полученный в [2], состоит в том, что если в начальном состоянии дефекты отсутствовали, то при данной глубине превращения (данном количестве дефектов) относительные статистические веса конфигураций с заданным количеством дефектов определяются распределением Гиббса с потенциалом (2)

$$P(\Omega) \propto \exp(-E(\Omega)). \quad (4)$$

Таким образом, для необратимой кинетической задачи мы можем подобрать потенциал (гамильтониан) (2), (3), для которого равновесные

статистические веса конфигураций те же, что и возникающие в ходе необратимой кинетической эволюции. Это позволяет для вычисления средних в кинетических задачах применять хорошо развитые методы равновесной статистической физики. Если существующий дефект увеличивает скорость образования дефектов поблизости, то это соответствует потенциалу с притяжением между дефектами. Так, например, в [2] образование трещин при хрупком разрушении нагруженного образца было описано как конденсация газа дефектов.

## 1. Модель

Рассмотрим квадратную решетку, для которой вероятность (в единицу времени) образования дефекта в свободном узле определяется лишь общим числом дефектов в четырех соседних узлах

$$W_i = \exp(\gamma m_i) \quad (5)$$

и принимает одно из возможных пяти значений ( $m_i = 0, 1, \dots, 4$  — число дефектов в узлах, соседних с  $i$ ). Гамильтониан (2) в этом случае

$$E(\Omega) = -\gamma \sum_{(i,j)} n_i n_j \quad (6)$$

представляет собой гамильтониан решеточного газа с притяжением (при  $\gamma > 0$ ) между ближайшими соседями (суммирование проводится по парам соседних узлов).

Рассматриваемая равновесная задача о решеточном газе эквивалентна модели Изинга [3]. Соответственно, если назвать появление дефекта переворотом спина в узле, предполагаемую кинетическую модель можно считать разновидностью кинетической модели Изинга. Начиная с работы Глаубера [4] такие кинетические модели широко применялись для моделирования методом Монте-Карло равновесных свойств модели Изинга, спиновых стекол (со случайными знакопеременными взаимодействиями). Модели с ограничениями [5] применялись для описания кинетических аномалий в стекующихся средах [6]. В этих моделях спины переворачиваются обратимым образом, а вероятность переворотов вверх и вниз специально выбирается так, чтобы удовлетворять детальному равновесию при заданной температуре, т.е. из любого начального состояния система термализуется (приходит в тепловое равновесие). Отличительной особенностью нашей модели является то, что мы рассматриваем принципиально необратимую ситуацию и каждый спин может перевернуться не более одного раза.

Численное моделирование проводили на квадратных решетках размером от  $10 \times 10$  до  $300 \times 300$  с периодически граничными условиями. Процесс моделировали не в реальном времени, а как последовательность шагов, за каждый из которых добавляется один дефект (переворачивается один спин). Первый дефект выбирали в случайном месте, у его соседей переопределяли вероятности образования дефектов, с учетом этих вероятностей случайным образом выбирали место второго дефекта, у его соседей переопределяли вероятности и т.д. При таком подходе время является статистической переменной (как функция числа дефектов). Приращение текущего времени может быть легко определено через соответствующие средние.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана типичная конфигурация для решетки  $300 \times 300$  при плотности дефектов  $n = 0.5$  и  $\gamma = 1.76$ . Из-за огромного числа состояний  $2^N$ , где  $N$  — число узлов решетки, непосредственная проверка выражения (4), т.е. вероятности попасть в данное состояние, не представляется возможной. Даже если следить за более грубой величиной — распределением «энергии»  $E$  при заданной плотности дефектов, — то придется ограничиться решетками небольшого размера. В формулах (2), (4), (6)  $E(\Omega)$  выражено в единицах «температуры». Для дальнейшего нам будет удобно вынести  $\gamma$  из определения энергии

$$\varepsilon(\Omega) = E(\Omega)/\gamma \quad (7)$$

и все величины рассматривать при фиксированной плотности дефектов ( $n = 0.5$ ). Тогда из (4) следует, что вероятность попасть в состояние с

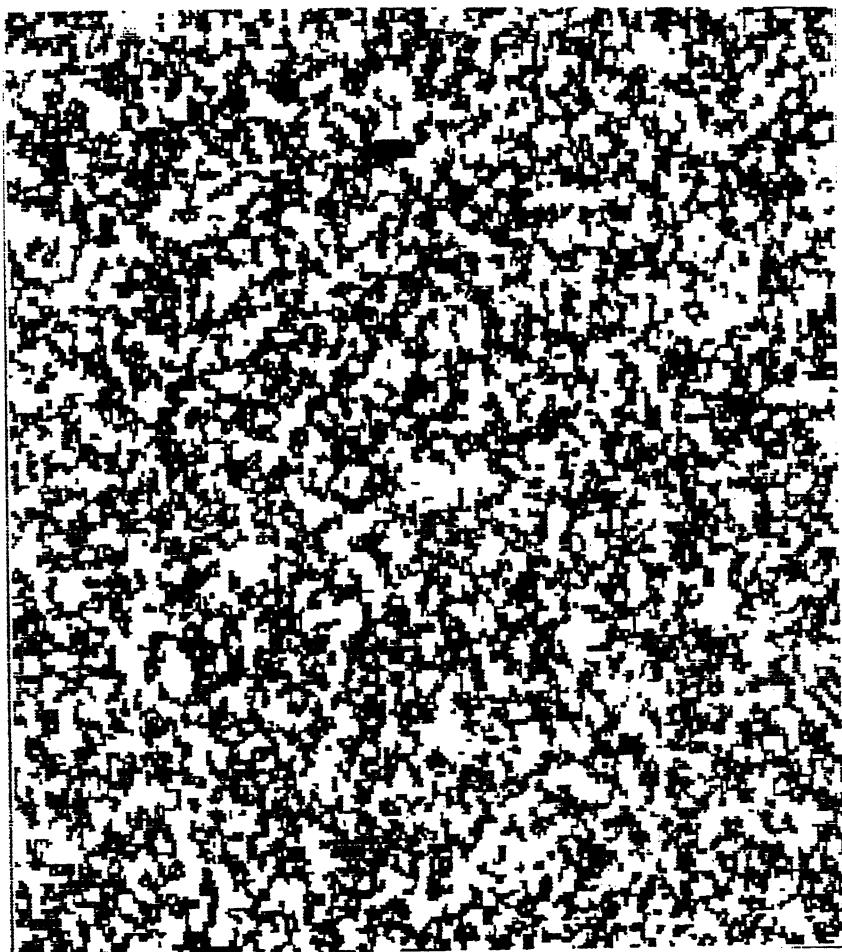


Рис. 1. Конфигурация системы на решетке  $300 \times 300$  при  $n = 0.5$  и  $\gamma = 1.76$ .

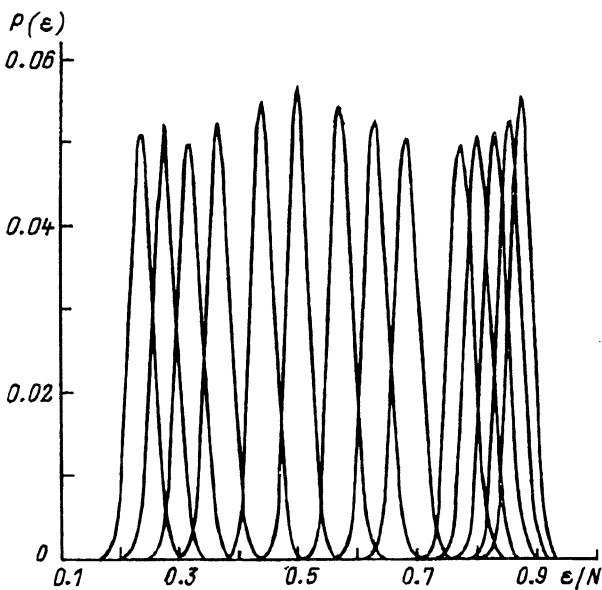


Рис. 2. Распределение по энергиям для решетки  $20 \times 20$  при  $n = 0.5$  и значениях  $\gamma$ :  $-1.7, -1.3, -1.0, -0.7, -0.4, 0, 0.3, 0.7, 1.0, 1.7, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2$ .

данной энергией  $P(\varepsilon)$  можно представить как

$$P(\varepsilon) \propto \rho(\varepsilon) \exp(-\gamma\varepsilon), \quad (8)$$

где  $\rho(\varepsilon)$  — плотность состояний (число состояний с данным значением  $\varepsilon$ ).

На рис. 2 для решетки  $20 \times 20$ ,  $n = 0.5$  и различных значений  $\gamma$  (от  $-1.7$  до  $3.2$ ) приведены функции распределения по энергиям (на рисунке — на узел). Для каждого значения  $\gamma$  функцию распределения получали в результате 200 000 независимых реализаций. Распределение при  $\gamma = 0$ , согласно (8), представляет собой энергетическую плотность состояний. Эти функции имеют вид узких пиков, и вероятность попасть в состояние с энергией, сильно отличающейся от среднего значения, практически равна нулю. Однако с помощью огромного экспоненциального множителя в (8) (напомним, что  $\varepsilon$  — энергия всей системы) при различных значениях  $\gamma$  можно «прозондировать» любые участки функции плотности состояний. Мы попытались из кривых (рис. 2) восстановить плотность состояний в широком интервале энергий путем совмещения перекрывающихся участков кривых. Результат такого восстановления показан на рис. 3. То, что участки, полученные из распределений при различных  $\gamma$ , хорошо ложатся на одну кривую, подтверждает справедливость (8) и косвенным образом распределение (4).

Еще одним подтверждением справедливости рассматриваемого подхода явилось бы наблюдение критического поведения необратимой кинетической модели. Для равновесного аналога — решеточного газа — критические значения  $n = 0.5$  и  $\gamma \approx 1.76$  (это численное значение в 4 раза больше, чем для соответствующей модели Изинга из-за вдвое меньшей амплитуды «спиновой» переменной). При подходе к критической точке должен наблюдаться рост флуктуаций энергии или ее дисперсии  $\sigma\varepsilon = \langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2$ .

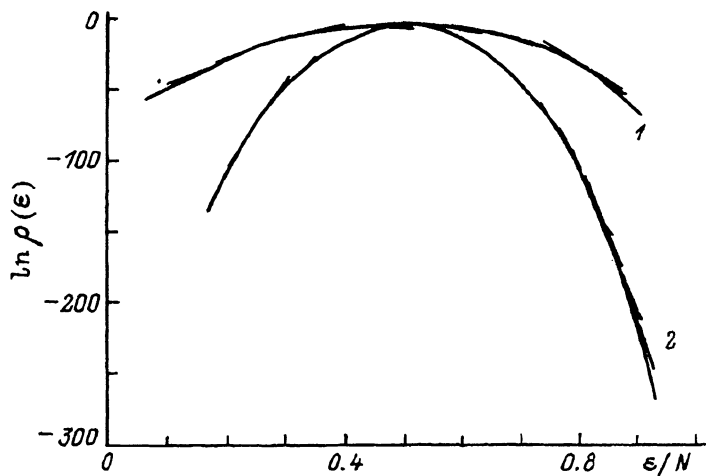


Рис. 3. Логарифм энергетической плотности состояний для матриц  $10 \times 10$  (1) и  $20 \times 20$  (2).

Как видно из рис. 4, такое поведение действительно имеет место. Наиболее ярким проявлением критического поведения является рост радиуса корреляции.

Парные корреляционные функции (рис. 5) получены путем усреднения на решетке  $300 \times 300$  и по одной независимой реализации. Чтобы не загромождать рисунок, приведены корреляционные функции лишь для трех значений  $\gamma$ . Если корреляция на близких расстояниях монотонно возрастает с ростом  $\gamma$ , то «хвосты» корреляционных функций ведут себя немонотонно. В данном случае максимально длинный «хвост» получили при значении  $\gamma = 1.78$ . Аналогичные результаты были получены и для решетки  $150 \times 150$  с числом независимых реализаций 150.

Большинство численных расчетов равновесной модели Изинга на конечных решетках, как и точное решение для бесконечной, выполнено для

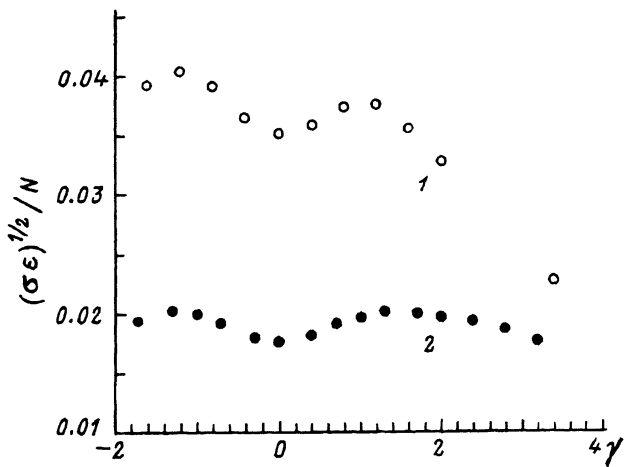


Рис. 4. Дисперсия энергии (на узел) для матриц  $10 \times 10$  (1) и  $20 \times 20$  (2) как функция  $\gamma$ .

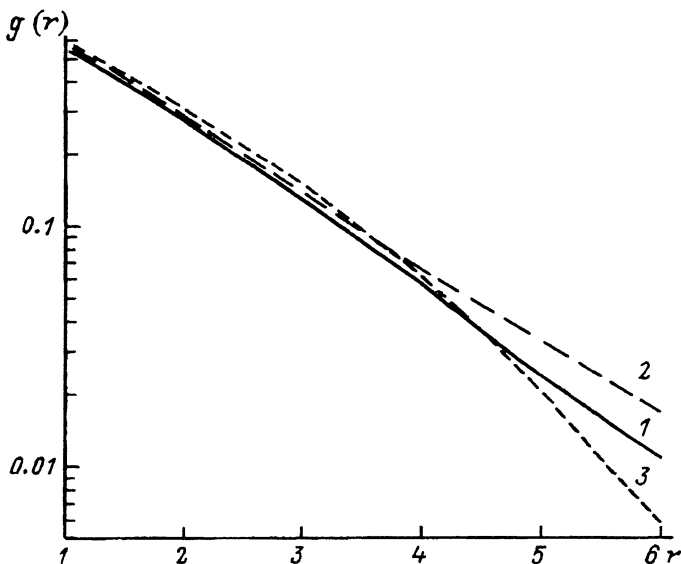


Рис. 5. Парные корреляционные функции для решетки  $300 \times 300$  при  $n = 0.5$  и  $\gamma = 1.70$  (1), 1.78 (2), 1.84 (3).

фиксированной величины внешнего магнитного поля  $B = 0$ . В нашем случае все средние вычисляли при фиксированном значении параметра порядка  $n = 0.5$  (намагниченность  $M = 0$ ). Хотя в термодинамическом пределе канонический и большой канонический ансамбли эквивалентны, для конечных решеток результаты могут отличаться. В частности, корреляционные функции в нашем случае должны спасть быстрее. По той же причине трудно провести и детальное сравнение теплоемкостей (флуктуаций энергии). Тем не менее полученные результаты достаточно определенно показывают, что рассмотренная необратимая кинетическая модель обнаруживает черты критического поведения при тех же значениях параметров, что и соответствующая равновесная модель.

Таким образом, нами исследована простейшая модель необратимого кинетического процесса, в ходе которого развиваются пространственные корреляции. Численное моделирование подтвердило справедливость подхода, в котором для вычисления средних кинетическая модель заменяется на равновесную, дающую такие же статистические веса конфигураций. Такой подход может послужить шагом вперед в детализации описания необратимых процессов типа химических реакций в твердом теле. Использование хорошо развитых точных и приближенных (типа среднего поля) методов равновесной статистической физики может существенно облегчить решение кинетических задач.

Еще одним важным моментом может стать то, что рассмотренный метод позволяет очень быстро генерировать равновесные конфигурации (каждый спин переворачивается не более одного раза), в то время как при глауберовской кинетике [4] время термализации при приближении к критической точке сильно возрастает (в термодинамическом пределе — расходится), что заставляет использовать специальные алгоритмы [7] для частичного преодоления этой трудности. Наш подход может ока-

заться полезным при моделировании методом Монте-Карло равновесных критических явлений.

Авторы благодарны В.Б.Андрейченко за полезное обсуждение.

### Список литературы

- [1] Эрнст М. // Сб. «Фракталы в физике». М.: Мир, 1988. С. 399.
- [2] Хитрин А.К. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 11. С. 3024.
- [3] Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966.
- [4] Glauber R.J. // J. Math. Phys. 1963. V. 4. P. 294.
- [5] Fredrickson G.H., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 5822.
- [6] Butler S., Harrowel P. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 4454.
- [7] Swendsen R.H., Wang J.-S. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 86.

Институт химической физики РАН  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
29 октября 1992 г.  
В окончательной редакции  
2 марта 1993 г.