

A-21-7
K-g-164
K-g-156

ADAM SAMBORSKI

MECHANIKA STATYSTYCZNA UPORZADKOWANIA W CIECZY

Praca doktorska
została wykonana pod kierunkiem
Prof.dr hab. Jana Steckiego
w Instytucie Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.285/91



6000000028779

WARSZAWA 1990



B 285/91

Podziękowanie

Panu Profesorowi dr hab. Janowi Steckiemu
pragnę bardzo podziękować za wskazanie tematu pracy,
za szereg cennych rad oraz pomoc w trakcie jej pisania.

Dziękuję także Panu Doktorowi Andrzejowi Kloczkowskiemu
za współpracę, dzięki której powstała część przedstawionych
tutaj wyników.

SPIS TRESCI

1. CEL PRACY	6
2. STRUKTURA CIECZY W FAZIE OBJĘTOŚCIOWEJ	7
3. STRUKTURA CIECZY OPISANA PRZY POMOCY WIELOŚCIANÓW WORONOJA- DIRICHLETA	11
3.1. Zasada konstrukcji wielościanów Woronoja-Dirichleta	11
3.2. Algorytm budowy wielościanów Woronoja-Dirichleta	14
3.3. Parametry charakterystyczne wielościanów Woronoja- Dirichleta	17
3.4. Histogramy dla wielościanów Woronoja-Dirichleta	19
3.5. Reguły sum dla wielościanów Woronoja-Dirichleta	20
3.6. Określenie modelu badanego układu	22
3.7. Dyskusja wyników dla wyższej temperatury	24
3.8. Dyskusja wyników dla niższej temperatury	29
4. SYMULACJE MONTE CARLO W ROZTWORZE NIESKOŃCZENIE ROZCIENIONYM	34
4.1. Opis symulacji Monte Carlo	34
4.1.1. Symulacje w zespole kanonicznym (T,V,N)	36
4.1.2. Symulacje w zespole stałego ciśnienia (T,p,N)	40
4.2. Obliczanie przyrostów potencjału chemicznego cząsteczki rozpuszczonej	41

4.3.	Dyskusja wyników dla wyższej i niższej temperatury . . .	46
4.4.	Oddziaływanie długozasięgowe uwzględniające rozmiary cząsteczki centralnej	56
5.	ZASTOSOWANIE TEORII BIFURKACJI DO PRZEJŚĆ FAZOWYCH	62
5.1.	Orientacyjne przejście fazowe typu "herringbone", liniowych cząsteczek na dwuwymiarowej sieci trójkątnej	67
5.2.	Równania na parametry uporządkowania układu, w przybliżeniu pola średniego	69
5.3.	Punkty bifurkacji jako zagadnienie własne	72
5.4.	Model liniowych kwadrupoli na trójkątnej sieci, zaadsorbowanych na graficie	74
5.4.1.	Kwadrupole w dwóch wymiarach bez translacyjnych stopni swobody	76
5.4.2.	Kwadrupole w trzech wymiarach bez translacyjnych stopni swobody	78
5.4.3.	Kwadrupole w trzech wymiarach z jednym translacyjnym stopniem swobody	79
DODATEK 5.	86
6.	TEORIA KRYSZTAŁIZACJI TWARDYCH KUL Z MIĘKKIM POTENCJAŁEM YUKAWY	88
6.1.	Teoria krystalizacji Ramakrishnana-Yussouffa-Haymeta- Oxtobye'go	91
6.2.	Przybliżenie średnie sferyczne (MSA-mean spherical approximation) w modelu twardych kul z potencjałem Yukawy	98

6.3. Wybór sieci, w której krystalizuje układ twardych kul z potencjałem Yukawy	100
6.4. Krystalizacja płynu twardych kul z dołączonym potencjałem Yukawy (Obliczenia dla potencjału przyciągającego i odpychającego o dużym i małym zasięgu)	105
6.5. Wyniki oraz dyskusja	110
DODATEK 6.	115
7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY ORAZ DYSKUSJA	120
7.1. Zestawienie najważniejszych wyników pracy	120
7.2. Dyskusja	122
LITERATURA	123

1. CEL PRACY

Mechanika statystyczna cieczy jest działem fizyki statystycznej, który zajmuje się między innymi opisem struktury cieczy, oraz obliczaniem wielkości termodynamicznych. Jednym z aktualnych badań jest uporządkowanie krótkiego zasięgu w cieczy oraz przejścia fazowe nieporządek-porządek.

Celem naszym było zbadanie powstawania faz z parametrem uporządkowania w wyniku przejść fazowych porządek-nieporządek na dwu wybranych przykładach.

Celem naszym było także zbadanie krótkiego zasięgu tzn. geometrycznej struktury cieczy, zaburzonej obecnością jednej molekuly o innych rozmiarach.

2. STRUKTURA CIECZY W FAZIE OBJETOSCIOWEJ

Historycznie, ciecze traktowano jako substancję ciągłą /1/. Z przyjęciem takiego obrazu związane były nazwiska Newtona, Eulera, D. Bernoulliego, którzy budowali jej pierwsze modele, dając podstawy do opisu hydrodynamicznego.

Dopiero od Laplace'a na ciecze zaczęto patrzeć jako na dyskretny zbiór molekuł. W takim modelu własności makroskopowe cieczy opisane są w języku oddziaływań pomiędzy molekułami. Na podstawie doświadczeń określono w przybliżeniu, jak wygląda kształt oddziaływań pomiędzy molekułami w funkcji ich wzajemnej odległości. Z eksperymentu wiadano, że potencjał oddziaływania jest silnie odpychający na małych odległościach oraz przyciągający na dużych odległościach (w porównaniu z rozmiarami układu). Przykładem takim jest potencjał Lennarda-Jonesa /2,3,7/ stosowany jako potencjał modelowy w wielu obliczeniach.

$$\phi^{LJ}(r_{12}) = 4\epsilon \left\{ \left[\frac{\sigma}{r_{12}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r_{12}} \right]^6 \right\}$$

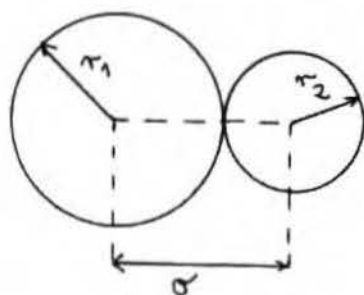
$$\phi(r_{12} = \sigma) = 0$$

$$\phi(r_{12} = \sigma 2^{1/6}) = -\epsilon$$

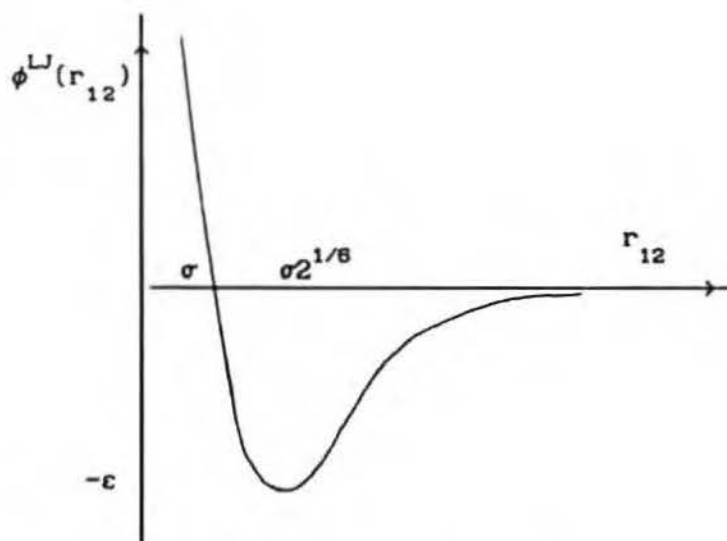
σ -parametr zbliżenia

r_{12} - odległość między molekułami 1 i 2

ϵ -minimalna energia



$$\sigma = r_1 + r_2$$



(RYS. 1)

Potencjał Lennarda-Jonesa

Przy jego tworzeniu przyjęto, że proste idealne ciecze (tzw. niepolarne-nie pokazują specyficznych wiązań homeopolarnych oraz natury wiązań wodorowych /4/), składają się z pojedynczych molekuł oddziałujących radialnie symetrycznym potencjałem (w naturze ciecze te są realizowane przez ciekłe metale i ciekłe rzadkie gazy).

Ciecz jest stanem pośrednim pomiędzy gazem i ciałem stałym. Ze względu na trudności w zbudowaniu modelu cieczy, który dawałby opis zgodny z obrazem rzeczywistym, równoległe zaczęto stosować dwie metody opisu.

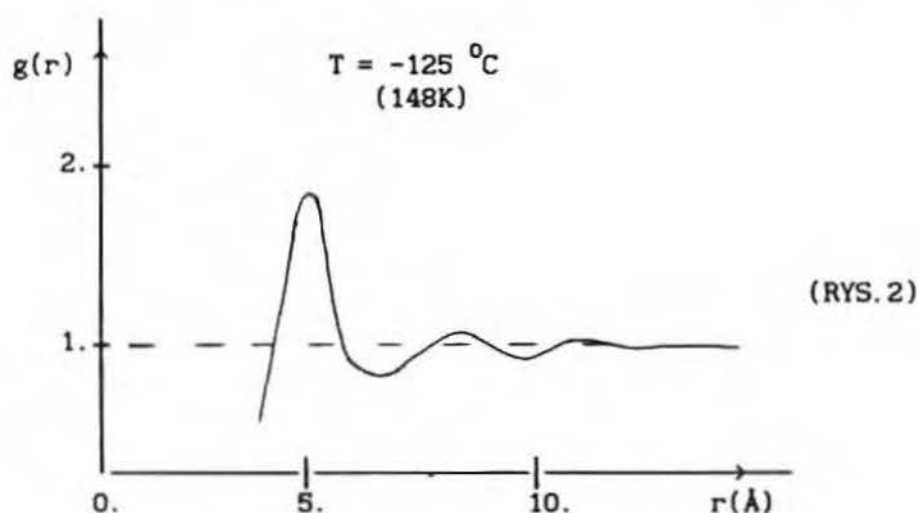
Pierwsza metoda przybliżała ciecz poprzez gaz, druga przez ciało stałe. Przy czym gęste gazy lepiej opisywały ciecze o małych gęstościach, natomiast ciało stałe lepiej opisywało ciecze o dużych gęstościach. W obu przypadkach gaz i ciało stałe traktowane były jako stany początkowe, w oparciu, o które budowano przybliżony opis struktury i własności cieczy. Takie patrzenie na ciecze sugerowały podobieństwa własności fizycznych cieczy, gazów i ciał stałych. Podobieństwo cieczy do gazów wynikało głównie z podstawowej własności cieczy, jaką jest jej płynność. Molekuły w cieczy mają dużą średnią drogę swobodną pomiędzy zderzeniami. Zderzenia te są głównie dwuciałowe, co wynika z małej liczby sąsiadów (oczywiście

dla niezbyt dużych gęstości).

Ruch molekuł w cieczy oraz teoria van der Waalsa /2,6/ stały się podstawą do przybliżonego opisu własności oraz struktury cieczy poprzez gazy.

Również za wyjściem od opisu gazu do opisu cieczy przemawiało to, że przejście fazowe gaz-ciecz ma charakter ciągły /choć towarzyszą temu duże zmiany gęstości/, tak że można stosować do obu tych stanów te same grupy symetrii.

Z kolei doświadczenia nad dyfrakcją promieni rentgena oraz rozpraszania neutronów w cieczach, uwypuklały podobieństwo cieczy do ciał stałych. Eksperymenty te mówiły o istnieniu w cieczach krótkozasięgowego porządku, tzn., że w ograniczonych obszarach cieczy istnieje coś na kształt lokalnego uporządkowania struktury. Uwidacznia się to w kształcie radialnej funkcji rozkładu $g(r)$ /1,2/



Krzywa experimentalna $g(r)$ dla argonu /2/

Maksima $g(r)$ stają się wyraźniejsze przy zbliżaniu do punktu topnienia i rozmywają się w miarę wzrostu temperatury a głównie w miarę obniżania gęstości. Uważa się, że oscylacje te są rozmytą pozostałością stref koordynacyjnych kryształu /2,3/. Podobnie jest przecież w ciele stałym. Z tym tylko, że uporządkowanie w ciałach

stałych jest uporządkowaniem dalekiego zasięgu i jest wynikiem istnienia periodycznej struktury sieciowej.

Występowanie lokalnego uporządkowania w cieczach nie sugeruje jednak istnienia w nich jakiegokolwiek struktury sieciowej /1,4/. Również makroskopowy obraz cieczy mówił o podobieństwach do ciał stałych. Nie ma znacznych różnic pomiędzy ciepłem właściwym cieczy i ciał stałych. Choć przejście fazowe ciecz-ciało stałe nie jest ciągłe (pierwszego rodzaju), to zmiany objętości przy topnieniu nie są tak duże, jak przy przejściu od cieczy do gazu /4/. Te podobieństwa sugerowały, by ciecze rozpatrywać jako stopione ciała stałe, choć takie przybliżenie zaniedbuje wewnętrzne nieregularności cieczy, oraz jest niezgodne ze zmianami entropii dla cieczy i stopionych ciał stałych /5/.

Lokalne uporządkowanie w cieczy skłoniło, by do badania jej struktury zastosować opis geometryczny, taki jak przy badaniu struktur ciał stałych /12-14/. Geometryczną strukturę ciała stałego opisuje się, budując tzw. komórki Wignera-Seitza. Odpowiednikami ich przy opisie cieczy są wielościany Woronoja-Dirichleta /4,5,10-16/, którymi można wypełnić całą przestrzeń /4,6,10-16/. Wielościany te poprzez swój rodzaj i kształt dają nam informację o lokalnej strukturze w cieczy.

Innym sposobem badania struktury cieczy jest metoda niezmienników orientacyjnych /10-12,21/. Daje ona podobne rezultaty do uzyskanych metodą wielościanów Woronoja-Dirichleta /10,11,21/ (na przykład przy badaniu przejścia od cieczy do ciała stałego uzyskano takie same informacje na temat struktury cieczy).

W rozdziale 3 do badania lokalnej struktury przyjętego modelu cieczy zastosowaliśmy opis geometryczny, bazujący na metodzie wielościanów Woronoja-Dirichleta.

3. STRUKTURA CIECZY OPISANA PRZY POMOCY WIEŁOSCIANÓW WORONOJA-DIRICHLETA

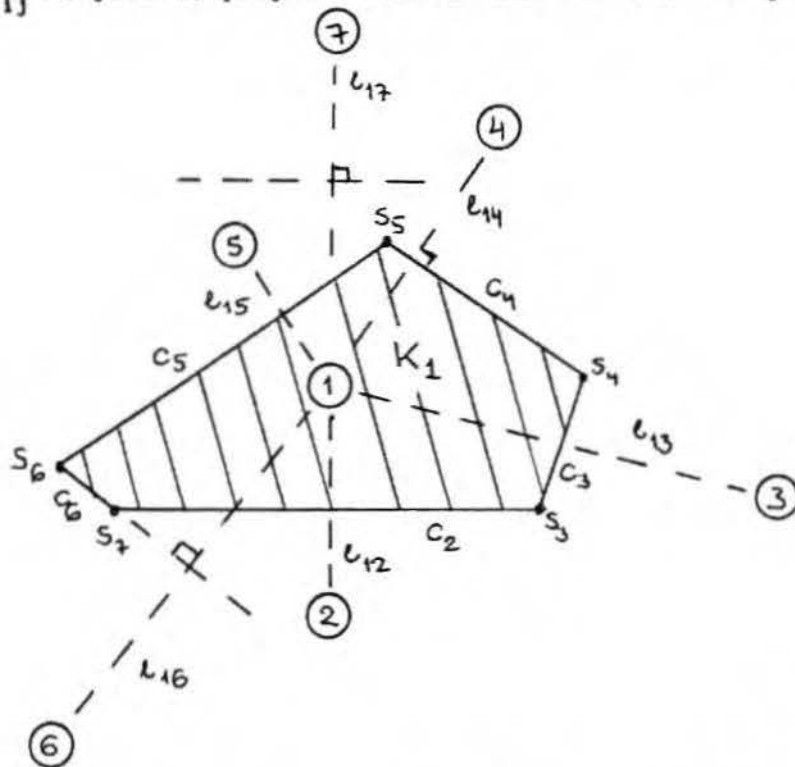
Z doświadczeń nad rozpraszaniem promieni rentgena oraz neutronów w cieczech wynika istnienie w nich pewnego lokalnego uporządkowania /1,4/. Do opisu tego uporządkowania wykorzystuje się między innymi wielościany Woronoja-Dirichleta (W-D) /4-5,10-16/. W tym rozdziale stosuję metodę wielościanów W-D do zbadania lokalnej struktury przyjętego modelu cieczy.

W literaturze spotyka się różne sposoby budowania wielościanów Woronoja-Dirichleta /5/. W paragrafie (3.1) przedstawiam zasadę konstrukcji tych wielościanów. W paragrafie (3.2) opisuję własny algorytm, który dalej stosuję. W paragrafach (3.3)-(3.5) wprowadzam parametry charakterystyczne wielościanów W-D, definiuję dla nich histogramy oraz wyprowadzam reguły sum dla tych wielościanów. W paragrafie (3.6) definiuję model cieczy. W paragrafach (3.7)-(3.8) przedstawiam uzyskane wyniki dla przyjętego modelu cieczy oraz przeprowadzam ich dyskusję.

3.1. Zasada konstrukcji wielościanów Woronoja-Dirichleta

Wielościany W-D konstruuje się ze zbioru punktów w dwóch lub trzech wymiarach. Jeden z punktów biera się za centralny, np. A_1 i od niego prowadzi do pozostałych punktów A_j , odcinki l_{1j} . Każdy

taki odcinek dzieli się na połowy płaszczyzną C_j (linią w R^2) do niego prostopadłą. Płaszczyzny C_j przecinają się ze sobą w różnych punktach, ograniczając w ten sposób szereg obszarów przestrzeni K_i (pól w R^2). Najmniejszy obszar K_i wokół punktu A_i , którego nie przecina żadna płaszczyzna C_j , nazywa się wielościannem Woronoja-Dirichleta /26,27/. Płaszczyzny ograniczające ten obszar nazywane są ścianami wielościannu W-D, a punkty, w których się przecinają wierzchołkami tego wielościannu. Punkty A_j związane z płaszczyznami C_j tworzącymi ściany wielościannu W-D nazywa się geometrycznymi sąsiadami punktu A_i i dzieli się je na "prostych" (direct, fill) i "nieprostych" (indirect) sąsiadów /28/. "Prostymi" sąsiadami punktu A_i są te, dla których odcinki l_{ij} przecinają tę część płaszczyzny C_j , która ogranicza obszar K_i . "Nieprostymi" sąsiadami są te punkty A_j , dla których odcinki l_{ij} przecinają płaszczyznę C_k też ograniczającą obszar K_i ale różną od płaszczyzny C_j , związaną z linią l_{ij} /rys.3.1)-przykład wielościannu W-D w dwóch wymiarach/.



(RYS. 3.1)

Punkty 2-6 są geometrycznymi sąsiadami punktu 1, a punkt 7 nie jest, przy czym punkty 2-5 są "prostymi" sąsiadami, a punkt 6 jest

"nieprostym" sąsiadem. Odcinki C_2-C_8 tworzą ściany wielościanu W-D, a punkty S_2-S_8 są jego wierzchołkami.

Różnice w budowie wielościanów W-D związane są z niejednakowym definiowaniem pojęcia najbliższych sąsiadów. W pracach /13-16,29/ przez najbliższych (geometrycznych sąsiadów) rozumie się te punkty, w których odległość od wybranego punktu jest mniejsza niż zadana wartość r_n . Przy takiej definicji istnieje duża dowolność określenia zbioru najbliższych sąsiadów. Dlatego w innych pracach /22-24,30,31/ pojęcie najbliższych sąsiadów definiuje się w sposób metryczny. Związane jest to z podziałem przestrzeni (płaszczyzny w R^2) na tzw. simplicjalne grafy (simplicial graph) /33/. Z podziałem tym wiąże się transformacja Delunaya /34/, pozwalająca otrzymać regularną strukturę sieci przez małe perturbacje struktury prymitywnej, tzn. takiej, która powstała z podziału simplicjalnego przestrzeni /w trzech wymiarach dla takiej struktury nie może spotkać się w jednym punkcie więcej niż cztery jej brzegi, a w dwóch wymiarach trzy brzegi/. Na rys.(3.2) mamy przykład podziału płaszczyzny na simplicjalne grafy. Są to trójkąty (w trzech wymiarach-czworościany) oznaczone linią przerywaną. Linią ciągłą oznaczono wielościany W-D.

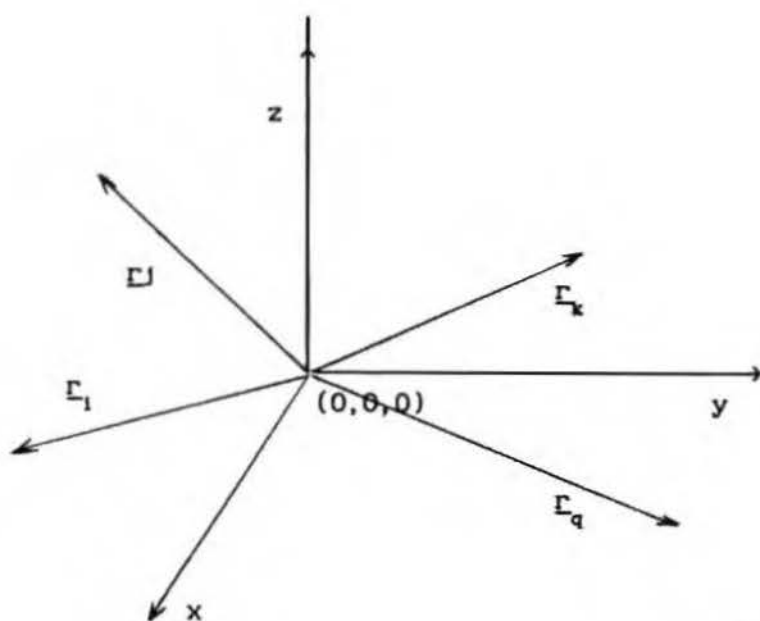
(RYS. 3.2)



3.2. Algorytm budowy wielościanu Woronoja-Dirichleta

W paragrafie tym opisuję stosowaną przeze mnie zasadę budowy wielościanu Woronoja-Dirichleta w trzech wymiarach.

Bierzemy zbiór n -wektorów niewspółliniowych $\{\Gamma_i\}_{i=1,n}$ zaczepionych w punkcie $(0,0,0)$: $\Gamma_i = (\alpha_i, \beta_i, \delta_i)$ - rys(3.3)



(RYS. 3.3)

Budując do każdego wektora Γ_i płaszczyznę ortogonalną przecinającą go w połowie jego długości: $|\Gamma_i| = (\alpha_i^2 + \beta_i^2 + \delta_i^2)^{1/2}$ otrzymamy zbiór n płaszczyzn o równaniach:

$$A_1 x + B_1 y + C_1 z + D_1 = 0 \quad (3.2.1)$$

gdzie

$$A_1 = \alpha_1 / 2, \quad B_1 = \beta_1 / 2, \quad C_1 = \delta_1 / 2 \quad (3.2.2)$$

$$D_1 = -(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2) \quad i=1, n$$

Wiadomo, że dowolne trzy nierównoległe do siebie płaszczyzny przecinają się w jednym punkcie. Zatem zbiór n płaszczyzn wyznacza w przestrzeni $n(n-1)(n-2)/6$ punktów przecięcia, których współrzędne $(\xi_1, \eta_1, \gamma_1)$ otrzymujemy rozwiązując układ równań metodą Cramera /35/

$$\begin{cases} A_1 x + B_1 y + C_1 z + D_1 = 0 \\ A_j x + B_j y + C_j z + D_j = 0 \\ A_k x + B_k y + C_k z + D_k = 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} (3.2.3) \\ i, j, k = 1, n \\ i \neq j \neq k \end{matrix}$$

$$\xi_1 = \frac{\det A}{\det U}, \quad \eta_1 = \frac{\det B}{\det U}, \quad \gamma_1 = \frac{\det C}{\det U} \quad (3.2.4)$$

dla $l=1, \dots, \frac{n(n-1)(n-2)}{6}$

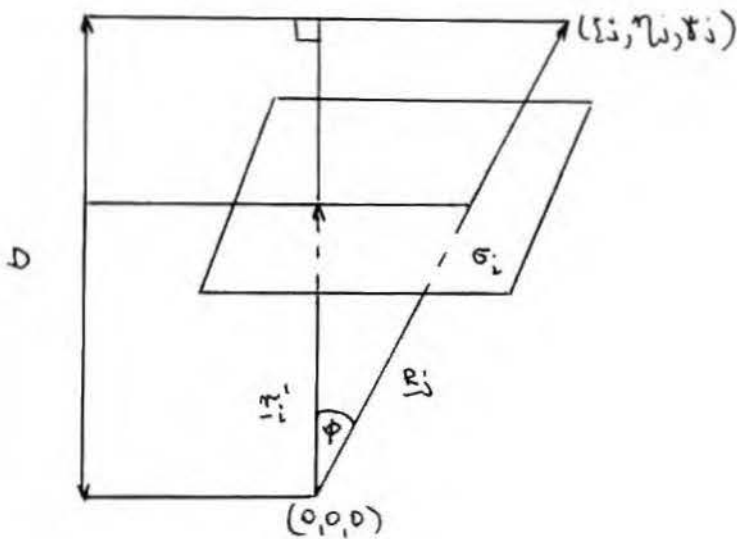
gdzie

$$\det U = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & C_1 \\ A_j & B_j & C_j \\ A_k & B_k & C_k \end{pmatrix} \quad \det A = \begin{pmatrix} -D_1 & B_1 & C_1 \\ -D_j & B_j & C_j \\ -D_k & B_k & C_k \end{pmatrix} \quad (3.2.5)$$

$$\det B = \begin{pmatrix} A_1 & -D_1 & C_1 \\ A_j & -D_j & C_j \\ A_k & -D_k & C_k \end{pmatrix} \quad \det C = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & -D_1 \\ A_j & B_j & -D_j \\ A_k & B_k & -D_k \end{pmatrix}$$

Warunkiem istnienia rozwiązania równania (3.2.3) (dla dowolnych i, j, k) jest aby $\det U \neq 0$. Geometrycznie warunek ten oznacza, że żadne dwie płaszczyzny nie mogą być do siebie równoległe. Oczywiście, niektóre punkty przecięcia mogą się powtarzać, gdyż punkt wyznaczają conajmniej trzy płaszczyzny przecinające się (np. ośmiościan foremny - cztery płaszczyzny dają jeden wierzchołek). Zagadnienie wielokrotnych wierzchołków w wielościanach zostanie rozwiązane dalej.

Z definicji wielościanu W-D wynika, że wyznaczają go te punkty powstałe z przecięcia się płaszczyzn, gdy pomiędzy nimi a punktem centralnym nie ma płaszczyzn przecinających ten obszar. Kryterium sprawdzalności czy tak jest można prosto przedstawić w języku wektorowym rys. (3.4)



(RYS. 3.4)

Prowadzimy wektor $\underline{R}_j = (\xi_j, \eta_j, \gamma_j)$ od punktu $(0,0,0)$ do j -tego punktu powstałego z przecięcia się płaszczyzn. Bierzymy płaszczyznę σ_1 należącą do naszego zbioru n -płaszczyzn, której odpowiada wektor \underline{r}_1' do niej ortogonalny i obliczamy wielkość

$$AX = D - |\underline{r}_1'| \quad (3.2.6)$$

Z rysunku (3.4) mamy

$$D = |\underline{R}_j| \cos \langle \underline{r}_1', \underline{R}_j \rangle \quad (3.2.7)$$

Z iloczynu skalarnego wektorów \underline{r}_1' i \underline{R}_j mamy

$$\underline{r}_1' \circ \underline{R}_j = |\underline{r}_1'| |\underline{R}_j| \cos \langle \underline{r}_1', \underline{R}_j \rangle \quad (3.2.8)$$

Łącząc wzory (3.2.6)-(3.2.8) otrzymujemy

$$AX = \frac{\underline{r}_1' \circ \underline{R}_j}{|\underline{r}_1'|} - |\underline{r}_1'| \quad (3.2.9)$$

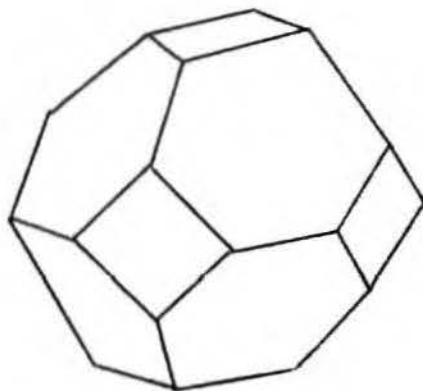
Jeśli $AX > 0$ to pomiędzy punktem $(\xi_1, \eta_1, \gamma_1)$ a punktem $(0,0,0)$

leży płaszczyzna σ_1 i punkt $(\xi_1, \eta_1, \gamma_1)$ nie współtworzy wielościanu W-D.

Jeśli $AX < 0$ dla każdej płaszczyzny σ_1 to punkt $(\xi_1, \eta_1, \gamma_1)$ nazywamy wierzchołkiem tego wielościanu.

Sytuacja $AX = 0$ nie występuje, gdyż nie bierzemy pod uwagę płaszczyzn, które utworzyły punkt $(\xi_1, \eta_1, \gamma_1)$ (a tylko dla tych punktów mogło by być $AX = 0$).

Badając tak cały zbiór n punktów: $\{\Gamma_1\}_{i=1,n}$, otrzymamy wszystkie wierzchołki wielościanu. Płaszczyzny, które tworzą te wierzchołki, nazywamy ścianami tego wielościanu. Na rysunku (3.5) mamy przykład wielościanu Woronoja-Dirichleta w przestrzeni (oczywiście wielościany W-D wcale nie muszą mieć takiej wysokiej symetrii, jak przedstawiony na rysunku).



(RYS. 3.5)

3.3. Parametry charakterystyczne wielościanów Woronoja-Dirichleta

Mając zbudowany wielościan W-D, możemy określić, ile ścian on posiada oraz jakiego typu są to ściany /tzn. jakie są to wielokąty/. W tym celu korzystamy z równania (3.2.9), gdzie R_j przebiega wierzchołki wielościanu, a wektor Γ'_1 płaszczyzny, które utworzyły jego ściany. Ustalaając ścianę oraz zmieniając R_j obliczamy wielkość AX , która powie nam, czy dane wierzchołki leżą na badanej ścianie i

ile ich jest-czyli rodzaju wielokąta, jakim jest ta ściana.

Gdy $AX=0$, to wierzchołek leży na danej ścianie, gdy $AX<0$, wierzchołek nie leży na niej (sytuacja $AX>0$ nie zachodzi, bo przy budowie wielościanu W-D odrzuciliśmy wierzchołki dla których ta nierówność zachodziła-patrz poprzedni paragraf). Postępując tak dla wszystkich ścian otrzymamy informację jakiego rodzaju wielokąty tworzą ściany wielościanu W-D.

Liczbę krawędzi w wielościanie obliczamy mnożąc liczbę ścian przez ilość krawędzi tej ściany i dzieląc przez dwa (bo każda krawędź należy do dwóch ścian). Można to zapisać wzorem /12/

$$K = \frac{1}{2} \sum_{j \geq 3} j f_j \quad (3.3.1)$$

K-całkowita liczba krawędzi, gdzie f_j -liczba ścian o j-krawędziach.

Dla ścian i wierzchołów mamy podobne zależności:

$$S = \sum_{j \geq 3} f_j \quad (3.3.2)$$

$$W = \sum_{j \geq 3} v_j \quad (3.3.3)$$

gdzie S-całkowita liczba ścian w wielościanie

W-całkowita liczba wierzchołków w wielościanie

v_j -liczba wierzchołków na ścianie o j-krawędziach.

Ściany, krawędzie oraz wierzchołki spełniają zależność Eulera /5/:

$$W + S = K + 2 \quad (3.3.4)$$

Korzystając z tego, że przestrzeń można podzielić na czworościany /5,33,34/, liczbę krawędzi i wierzchołków możemy obliczyć znając liczbę ścian:

$$W = 2S - 4 \quad (3.3.5)$$

$$K = 3S - 6 \quad (3.3.6)$$

Ze wzoru (3.3.5) wynika, że występują tylko wielościany o parzystej liczbie wierzchołków i $W \geq 4$, a ze wzoru (3.3.6) wynika, że liczba krawędzi jest parzysta bądź nie, gdy liczba ścian jest parzysta lub nieparzysta i $K \geq 6$; (wielościanem o najmniejszej liczbie ścian jest np. czworościan: $S=4$, $K=6$, $W=4$).

3.4. Histogramy dla wielościanów Woronoja-Dirichleta

Dla zbioru wielościanów W-D można skonstruować histogramy ścian, krawędzi i wierzchołków. Histogram ścian $N(S)$ oznacza liczbę wielościanów mających po S ścian. Tak samo określa się histogramy pozostałych wielkości: $N(K)$, $N(W)$. Można to zapisać wzorami:

$$N(S) = \sum_{i=1}^{NC} \delta(S_i - S) \quad (3.4.1)$$

$$N(K) = \sum_{i=1}^{NC} \delta(K_i - K) \quad (3.4.2)$$

$$N(W) = \sum_{i=1}^{NC} \delta(W_i - W) \quad (3.4.3)$$

gdzie δ -Kroneckera

$$\delta(X_i - X) = \begin{cases} 1 & \text{gdy } X_i = X \\ 0 & \text{gdy } X_i \neq X \end{cases}$$

NC oznacza liczbę ropatrywanych wielościanów. Ze względu na równania (3.3.5), (3.3.6) pozwalające jednoznacznie wyznaczyć liczby wierzchołków i krawędzi z liczby ścian, zachodzi relacja pomiędzy tymi histogramami:

$$N(S) = N(W) = N(K) \quad (3.4.4)$$

Można też zbudować histogram dwuzmienny $N(K,S)$, który oznacza liczbę ścian o K -krawędziach w wielościanach mających po S -ścian. Wykorzystując wzory (3.3.2) i (3.4.2) możemy napisać:

$$N(K,S) = \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i} \delta(S_1 - S) \quad (3.4.5)$$

$f_{k,i}$ - oznacza liczbę ścian o k krawędziach w i -tym wielościanie.

3.5. Reguły sum

Weźmy wielkość $f_{k,i}$ /wzór (3.4.5)/ i zsumujmy ją po zbiorze złożonym z NC wielościanów. Otrzymamy wtedy liczbę ścian o k -krawędziach w zbiorze tych wielościanów, oznaczoną przez LS_k :

$$LS_k = \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i} \quad (3.5.1)$$

Jeśli dodamy do siebie liczby ścian S_i (S_i -liczba ścian w i -tym wielościanie) w zbiorze NC wielościanów, to otrzymamy całkowitą ich liczbę, oznaczoną przez LSS :

$$LSS = \sum_{i=1}^{NC} S_i \quad (3.5.2)$$

ale z (3.3.2)

$$= \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k \geq 3} f_{k,i} = \sum_{k \geq 3} \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i}$$

i z (3.5.1)

$$= \sum_{k \geq 3} LS_k$$

Wykorzystując wzory (3.3.1)-(3.3.3) oraz (3.5.1)-(3.5.2), możemy policzyć następujące średnie w zbiorze NC wielościanów

$$\langle f_k \rangle = \frac{LS_k}{LSS} = \frac{\sum_{i=1}^{NC} f_{k,i}}{\sum_{k \geq 3} \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i}} \quad (3.5.3)$$

średnią liczbę ścian k-tego rodzaju w jednym wielościanie,

$$\langle N_k \rangle = \frac{f_{k,1}}{\sum_{k \geq 3} f_{k,1}} \quad i=1, NC \quad (3.5.4)$$

średnią liczbę wierzchołków w jednym wielościanie,

$$\langle W \rangle = \frac{1}{NC} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k \geq 3} v_{k,i} \quad (3.5.5)$$

$v_{k,i}$ - liczba wierzchołków na ścianie o k-krawędziach w i-tym wielościanie,

średnią liczbę krawędzi w jednym wielościanie,

$$\langle K \rangle = \frac{1}{NC} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k \geq 3} \frac{1}{2} k f_{k,i} \quad (3.5.6)$$

średnią liczbę ścian w jednym wielościanie,

$$\langle S \rangle = \frac{LSS}{NC} = \frac{1}{NC} \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k \geq 3} f_{k,i} \quad (3.5.7)$$

Mając powyższe zależności, wyprowadzimy reguły sum dla histogramu $N(K,S)$ /wzór (3.4.5): $N(K,S)$ - oznacza liczbę ścian o K-krawędziach w wielościanach mających po S-ścian/:

Sumując $N(K,S)$ po NC wielościanach otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{NC} N(K, S_j) &= \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i} \delta(S_i - S_j) \\ &= \sum_{j=1}^{NC} f_{k,j} \end{aligned} \quad (3.5.8)$$

ale wzór (3.5.1)

$$= LS_k$$

Otrzymaliśmy liczbę ścian k -tego rodzaju dla NC wielościanów.

Sumując teraz $N(K, S)$ po rodzajach ścian:

$$\sum_{k \geq 3} N(K, S_j) = \sum_{k \geq 3} \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i} \delta(S_i - S_j) \quad (3.5.9)$$

$$= \sum_{i=1}^{NC} \delta(S_i - S_j) \sum_{k \geq 3} f_{k,i}$$

i wykorzystując (3.3.2)
$$= \sum_{i=1}^{NC} S_i \delta(S_i - S_j)$$

oraz (3.4.1)
$$= S_j N(S_j)$$

otrzymujemy całkowitą liczbę ścian w zbiorze NC wielościanów mających po S_j ścian.

Sumując $N(K, S)$ i po rodzajach ścian i po zbiorze NC wielościanów (wynik nie zależy od kolejności sumowania) otrzymujemy:

$$\sum_{k \geq 3} \sum_{j=1}^{NC} N(K, S_j) = \sum_{k \geq 3} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{i=1}^{NC} f_{k,i} \delta(S_i - S_j) \quad (3.5.10)$$

$$= \sum_{k \geq 3} \sum_{j=1}^{NC} f_{k,j}$$

ze wzoru (3.5.1)
$$= \sum_{k \geq 3} LS_k$$

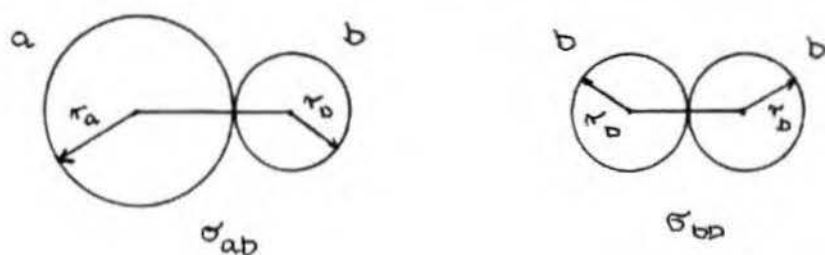
i ze wzoru (3.5.2)
$$= LSS$$

$$\left[\text{lub: } \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k \geq 3} N(K, S_i) = \sum_{i=1}^{NC} S_i N(S_i) = LSS, \text{ gdzie wykorzystaliśmy wzory } \right. \\ \left. (3.5.9) \text{ i } (3.5.1) \right]$$

3.6. Określenie modelu układu

Wielościany W-D wraz z wyprowadzonymi powyżej zależnościami wykorzystamy do opisu układu złożonego z N molekuł, w którym jedna

z molekuł ma większą średnicę niż molekuly ją otaczające tzn. $\sigma_{ab}/\sigma_{bb} \gg 1$ (czyli mamy mieszaninę dwuskładnikową nieskończenie rozcieńczoną).



(RYS. 3.6)

Molekuly oddziałują pomiędzy sobą potencjałem Lennarda-Jonesa /2,3,7/. Całkowita energia tego układu wynosi:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{i \neq j} u^*(r_{ij}^*) + \sum_{j \neq i} u^*(r_{ij}^*) \quad (3.6.1)$$

gdzie

$$u^*(r_{ij}^*) = 4\epsilon^* s_0^6 \left[s_0^6 \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (3.6.2)$$

Jest energia oddziaływania pomiędzy molekułą "a" i molekułą "b",

$$u^*(r_{ij}^*) = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}^*} \right)^6 \right] \quad (3.6.3)$$

Jest energia oddziaływania pomiędzy molekułami i, j typu "b".

$$u^* = u/\epsilon_{ab}, \quad r^* = r/\sigma_{ab}, \quad \epsilon^* = \epsilon_{ab}/\epsilon_{bb}, \quad s_0^* = \sigma_{ab}/\sigma_{bb}$$

$\epsilon_{ab}, \epsilon_{bb}$ parametry potencjału Lennarda-Jonesa.

Bezwymiarowymi parametrami rozważanego modelu są $s_0^*, \epsilon^*, T^* = k_B T/\epsilon_{bb}, \rho^* = \rho \sigma_{bb}^3$, gdzie T-temperatura, ρ -gęstość, k_B -stała Boltzmannna.

Dla tak określonego modelu cieczy prowadzone były symulacje komputerowe MC (symulacje opisane zostały w rozdziale 3), dla różnych wartości bezwymiarowych parametrów. Z symulacji tych otrzymaliśmy zbiory współrzędnych molekuł w układzie, które

posłużyły do budowania wielościanów W-D. Poprzez te wielościany opisaliśmy lokalną strukturę w cieczy wokół dużej molekuly. Wyniki obliczeń zostały opublikowane w pracy Fluid Phase Equilibrium, 48, 141, (1989).

3.7. Dyskusja wyników dla wyższej temperatury

Obliczenia przeprowadziliśmy dla $T^* = 1.2$, $\rho^* = 0.7$ oraz $s_0 = 1.0 + 1.6$. Na rysunkach od (3.7) do (3.13) pokazaliśmy wyniki tych symulacji.

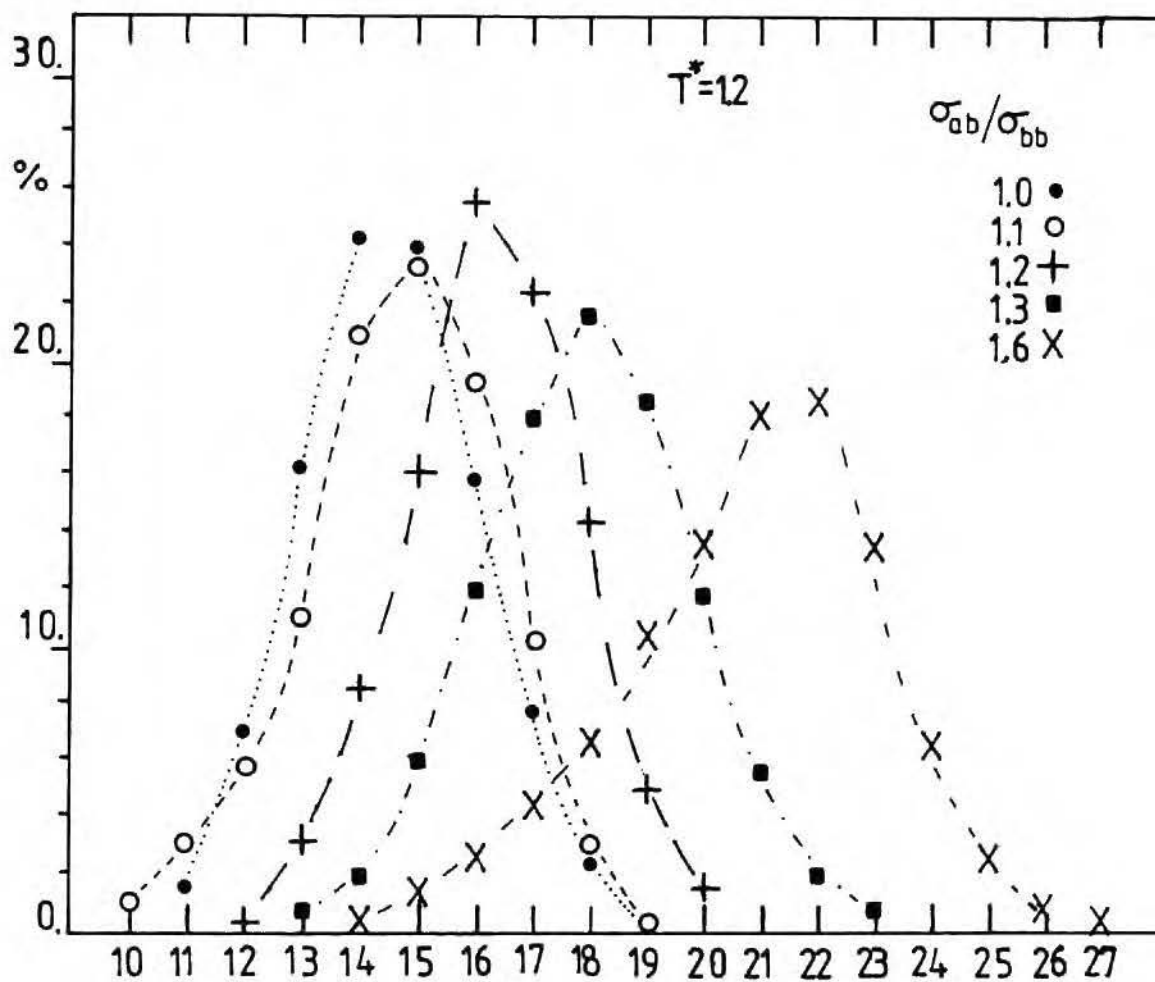
Z rysunku (3.7) przedstawiającego histogramy liczby ścian $N(S)$, widać, że dla jednakowych rozmiarów molekuł, procentowo najwięcej jest wielościanów o 14-15 ścianach. Potwierdza to wyniki uzyskane wcześniej /4,28,33,34/.

Wzrost s_0 powoduje, że maksima przesuwają się w stronę wielościanów o większej liczbie ścian, a największa ich wartość przypada dla $s_0 = 1.2 + 1.3$. Dalszy wzrost s_0 wpływa na rozmycie histogramów, tzn., że jest dużo wielościanów o różnych liczbach ścian.

Kształt histogramów $N(S)$ jest podobny do krzywej Gaussa, symetrycznej dla $S \approx 16$ przy $s_0 = 1.2$ oraz dla $S \approx 18$ dla $s_0 = 1.3$.

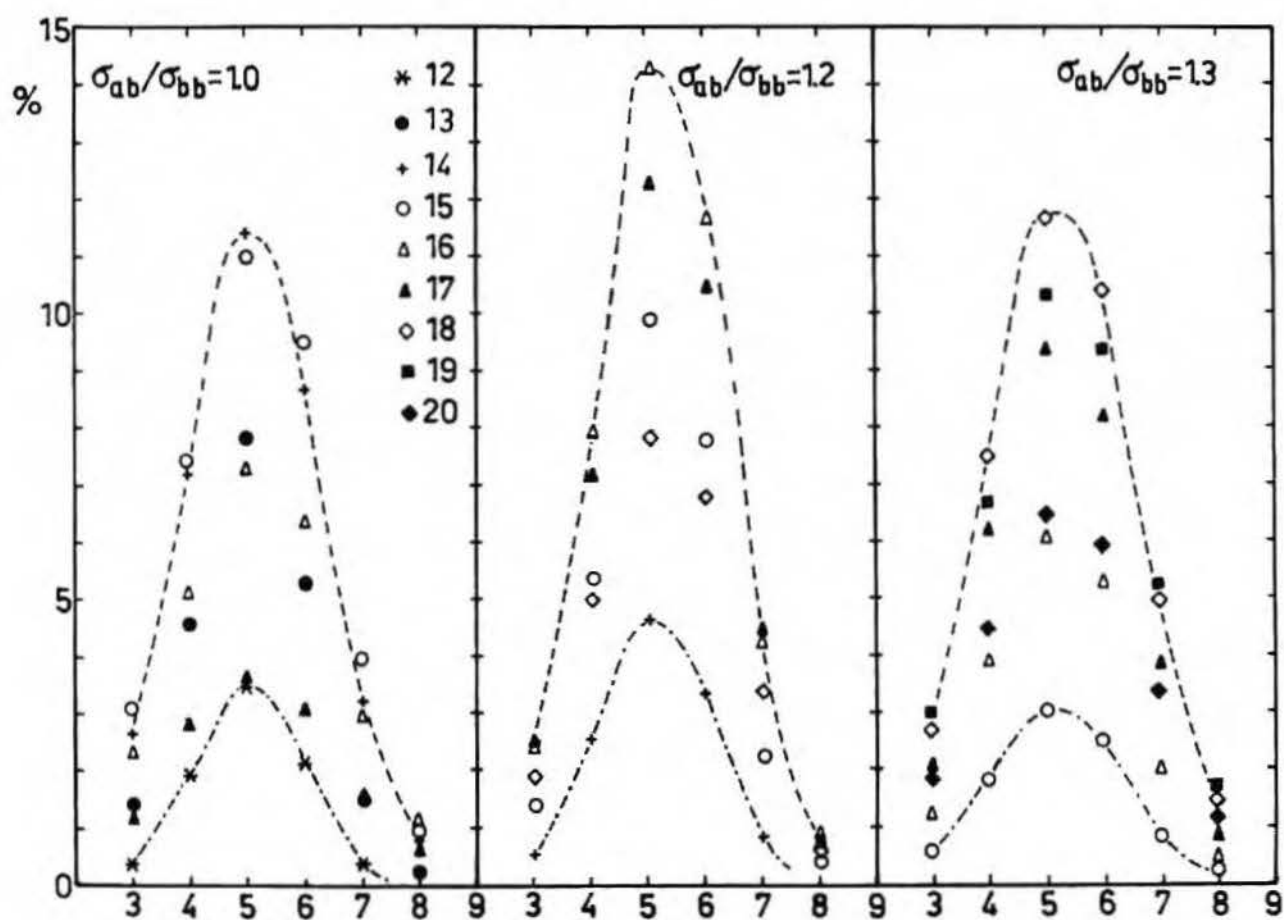
Z rysunków (3.8)-(3.10) widać, że niezależnie od s_0 , najczęściej występują pięciokąty oraz stale utrzymuje się ta sama sekwencja występowania ścian: 5,6,4,7,3,8.

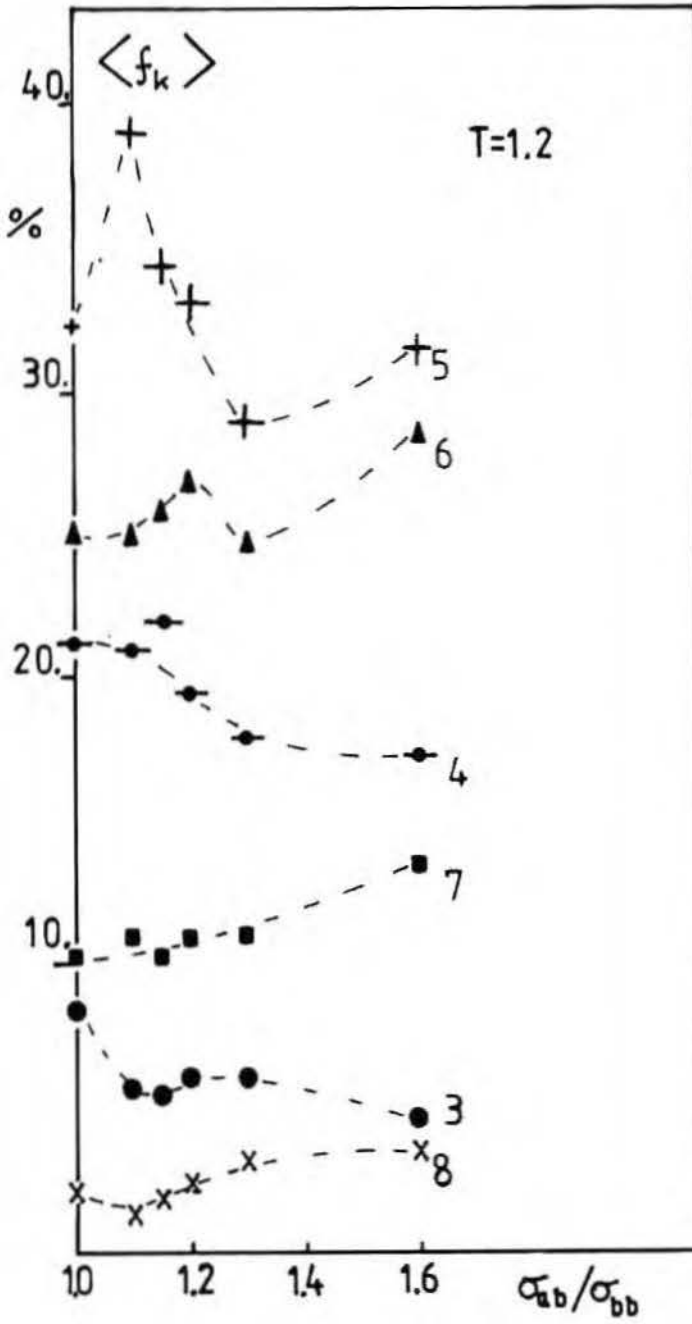
Rozkład $\langle f_k \rangle$ - średniej liczby ścian k -tego rodzaju rys.(3.9) pokazuje, że pomiędzy $s_0 = 1.1 + 1.3$, następuje reorganizacja w strukturze wielościanu. Mamy wzrost siedmiokątów i ośmiokątów, podczas gdy maleje liczba trójkątów. Liczba pięciokątów najpierw maleje, a potem rośnie, natomiast liczba sześciokątów najpierw



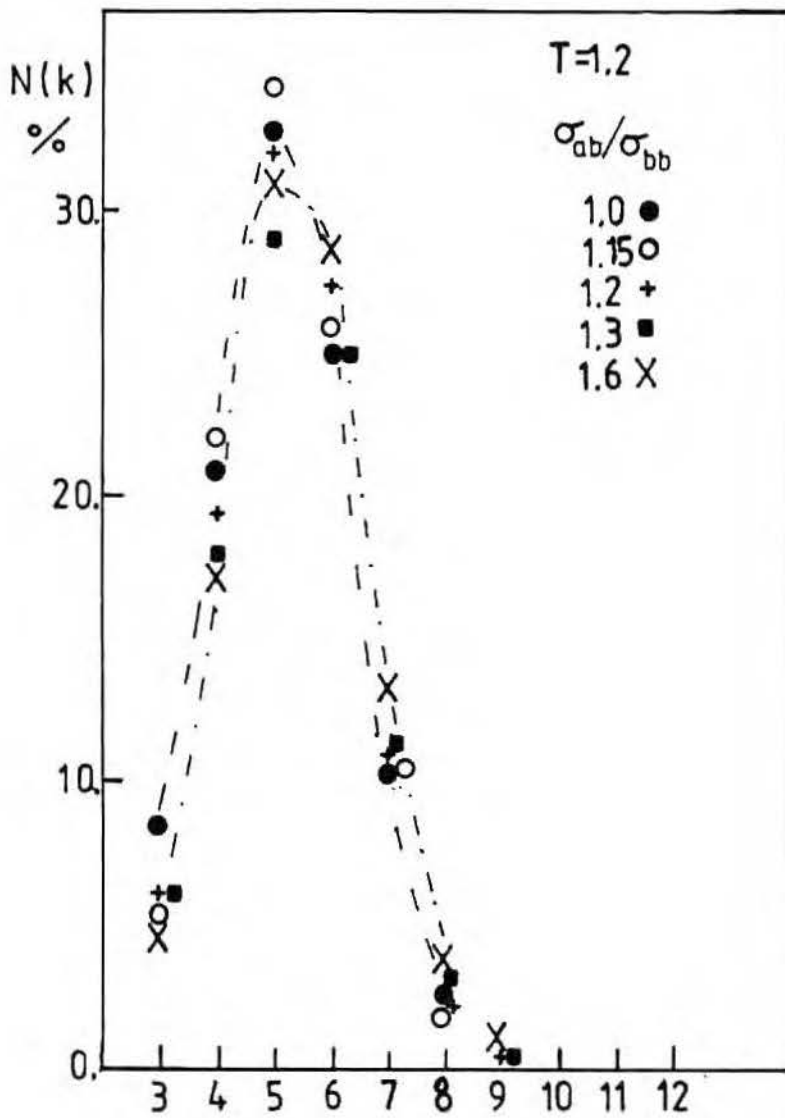
Histogramy $N(K,S)$ liczby ścian o K -krawędziach
 w wielościanach mających po S -ścian dla $T^* = 1.2$

(RYS. 3.8)





dla $T^* = 1.2$



rośnie, a potem maleje, by dalej znowu rosnać.

Z histogramu $N(K,S)$ rys.(3.8) wynika brak korelacji pomiędzy liczbą ścian o k -krawędziach a liczbą ścian w wielościanach mających S ścian.

Przedstawione histogramy dla $T^* = 1.2$ pokazują, że lokalna struktura w cieczy jest czuła na zmiany rozmiarów molekuly centralnej. Wzrost rozmiarów molekuly centralnej powoduje, że ma ona coraz więcej sąsiadów. W języku wielościanów W-D oznacza to przegrupowanie w kierunku wielościanów o większej liczbie ścian, jak również pojawienie się wielościanów o szerokim spektrum liczby ścian (np. dla $s_0 = 1.6$ mamy wielościany o $S=14+26$, podczas gdy dla $s_0 = 1.2$, $S=12+20$).

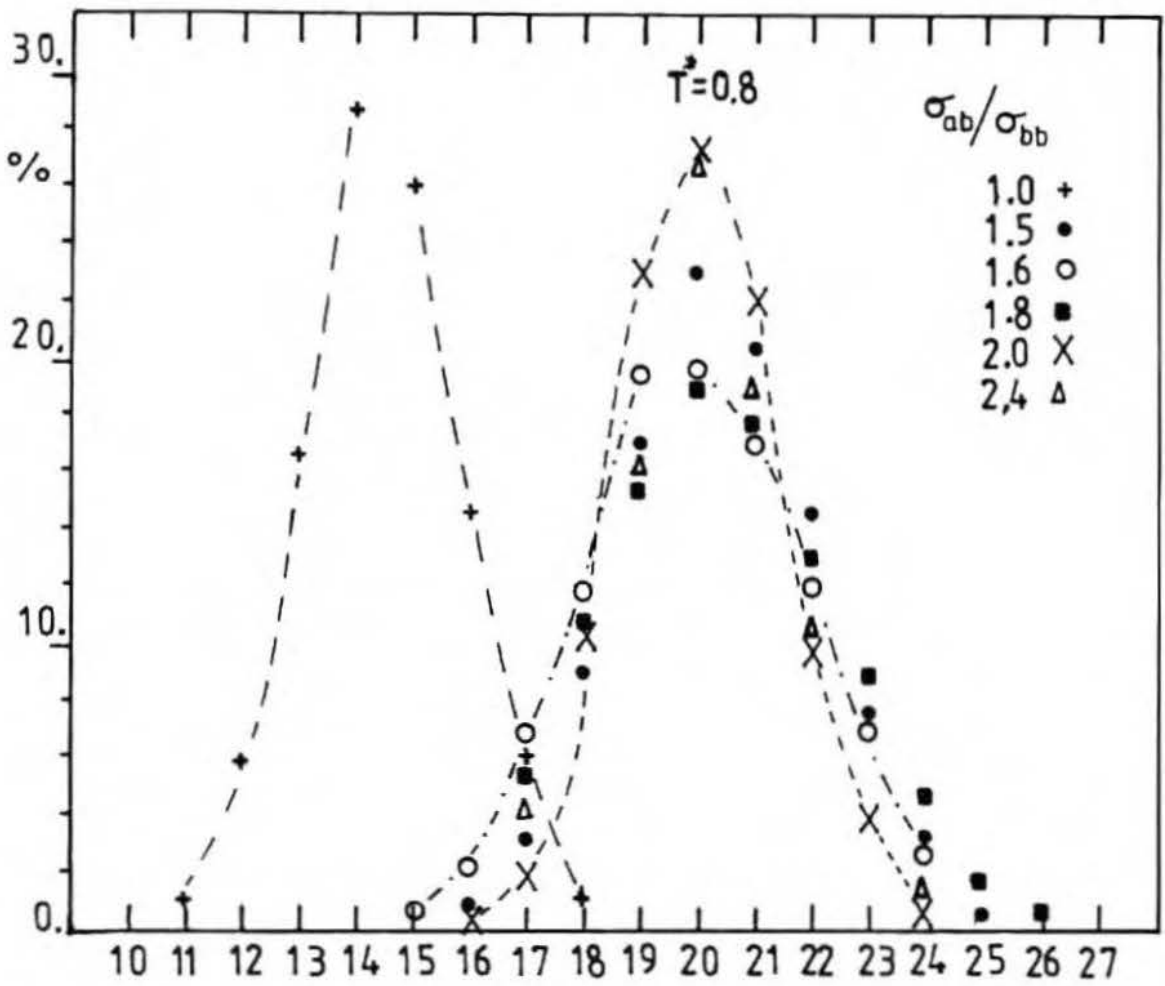
3.8. Dyskusja wyników dla niższej temperatury

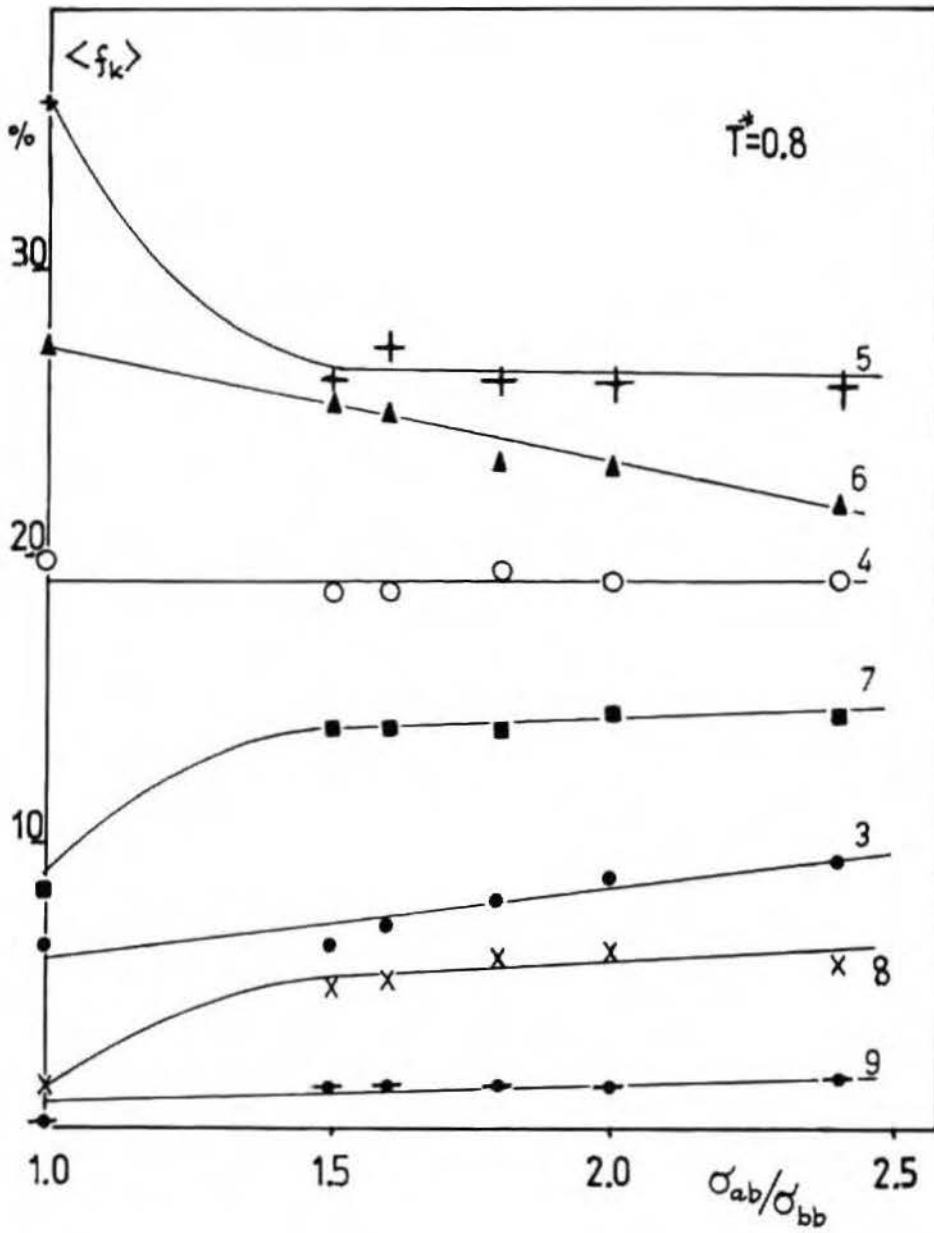
Obliczenia przeprowadzone były dla $T^* = 0.8$, $\rho^* = 0.85$ oraz $s_0 = 1.0+2.5$. Rysunki (3.11)-(3.13) przedstawiają wyniki tych symulacji.

Z rysunku (3.12) i (3.13) widać, że niezależnie od s_0 , nadal najczęściej występującymi ścianami w wielościanach są pięciokąty. Utrzymała się ta sama co poprzednio, sekwencja występowania rodzajów ścian: 5,6,4,7,3,9. Średnia ich liczba $\langle f_k \rangle$ jest prawie stała (poza $s_0 = 1.0+1.5$). Jedynie mamy spadek liczby sześciokątów a wzrost liczby trójkątów. Pojawiły się natomiast dziewięciokąty.

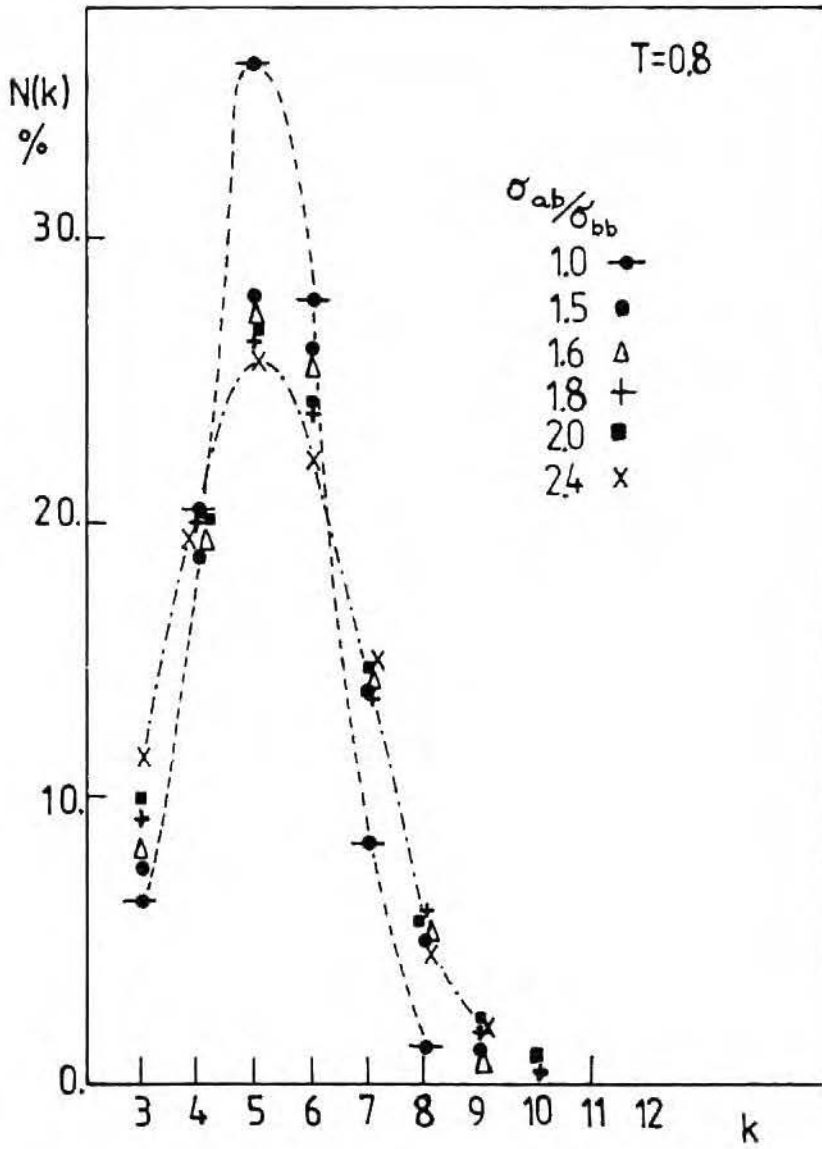
Z histogramów średniej liczby ścian $N(S)$ widać, że są one dobrze zlokalizowane (niezależnie od s_0), symetryczne dla $S \approx 20$, dla którego osiągają swoje maksimum, (dla $s_0 = 1.0$ mamy ten sam wynik co poprzednio). To oznacza, że liczba najbliższych sąsiadów molekuly centralnej jest prawie taka sama, niezależnie od jej rozmiarów.

Z porównania wyników uzyskanych dla obu układów, dla temperatur $T^{\bullet}=1.2$ oraz $T^{\bullet}=0.8$ możemy powiedzieć, że układ o temperaturze niższej ma lokalnie strukturę bardziej stabilną, ze względu na zmiany rozmiarów molekuly centralnej, niż układ o wyższej temperaturze.





dla $T^* = 0.8$



4. SYMULACJE MONTE CARLO W ROZTWORZE NIESKONCZENIE ROZCIENCZONYM

W rozdziale trzecim wykonaliśmy symulacje Monte-Carlo (MC), które posłużyły do opisu struktury rozpuszczalnika, poprzez wielościowy Woronoja-Dirichleta /5/. Równocześnie w czasie symulacji MC zbieraliśmy statystyki, pozwalające na wyznaczenie przyrostów potencjału chemicznego /2,3/ substancji rozpuszczonej. W niniejszym rozdziale opiszemy uzyskane wyniki z tych statystyk.

Potencjał chemiczny rozpuszczonych cząsteczek w cieczy obliczano wielokrotnie z równania Widoma /48/ metodą symulacji komputerowych /47,48,52-56,59-61/. Rozpatrywano układy, w których rozpuszczone molekuly były z grubsza takiej samej wielkości, co molekuly rozpuszczalnika, lub mniejsze /52-55/.

Układ przez nas badany był roztworem nieskończenie rozcieńczonym, w którym wybrana molekula była większa od molekul ją otaczających. Dla tego modelu /z symulacji MC/ wyznaczyliśmy przyrosty potencjału chemicznego w funkcji rozmiarów rozpuszczonej molekuly.

4.1. Opis symulacji Monte-Carlo

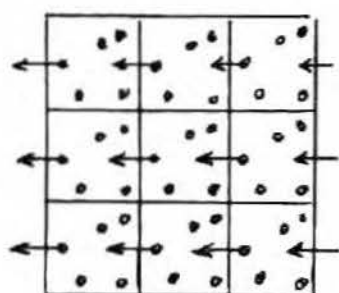
Symulacje komputerowe odgrywają coraz większą rolę w badaniu układów ciekłych. Z jednej strony wykorzystuje się je do testowania modeli teoretycznych cieczy, z drugiej zaś dostarczają informacji o

cieczach, których nie można by uzyskać innymi metodami /3,36/.

Istnieją dwie zasadnicze metody symulacji układów o dużej liczbie stopni swobody: Dynamika molekularna (MD) oraz metoda Monte-Carlo (MC) /3,36/.

W MD, dla układu N cząstek całkuje się równania ruchu Newtona. Znana musi być funkcja energii potencjalnej oddziaływania między cząsteczkami. Z wyznaczonych trajektorii ruchu oblicza się termodynamiczne własności układu, jako średnie po czasie z odpowiednich wielkości /3/.

W MC, dla układu N cząstek z zadaniem potencjałem oddziaływania między nimi, kolejne konfiguracje (łańcuch Markowa) w układzie są tworzone z przypadkowych przesunięć pojedynczej cząsteczki. Własności układu otrzymuje się tutaj średniując odpowiednie wielkości po otrzymanych konfiguracjach. Ze względu na ograniczenia numeryczne nie można symulować zbyt dużych układów (symuluje się $N < 10^3$). Aby jednak uzyskane wyniki oddawały własności makroskopowych układów (tzn. gdy $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$), gdy idzie o badanie jednorodnej fazy objętościowej, na układ nakłada się periodyczne warunki brzegowe /3,36-38/.



(RYS. 4.1)

To oznacza, że wybrany układ otoczony jest ze wszystkich stron takimi samymi układami. Opuszczenie tego układu (lub wejście do niego) - mocniej zarysowany na rys.4.1 - przez molekułę, jest równoważone przez wejście do niego (lub opuszczenie) innej molekuły ale z przeciwnej strony.

Układ z periodycznymi warunkami brzegowymi posiada silne korelacje ze względu na swoją okresowość (pokazano /43/, że w granicy termodynamicznej, własności układów z periodycznymi warunkami brzegowymi i z twardymi ścianami są takie same). W celu wyeliminowania wpływu rozmiarów układu, - gdy jest to możliwe prowadzi się ekstrapolację własności do $N \rightarrow \infty$ ($1/N \rightarrow 0$).

W symulacjach MC pojawia się też problem ergodyczności, tzn. czy dowolny stan układu może być osiągnięty z każdego innego stanu (aczkolwiek być może po długim czasie). Zagadnienie to nie zostało do końca rozwiązane /3,41/ (np. w układach o dużych gęstościach istnieją niedostępne obszary w przestrzeni fazowej), dlatego w czasie symulacji trzeba badać, jak fluktuują obliczane wielkości.

W układzie z periodycznymi warunkami brzegowymi, energię oddziaływania oblicza się jako sumę po wszystkich molekułach leżących w obszarze o pewnym promieniu r_c /37-40/. Do sumy tej wchodzi też molekuly będące obrazami cząsteczek z głównej komórki, o ile ich odległość od danej cząsteczki jest mniejsza niż r_c ($2r_c \leq L$, L -rozmiar układu). Oddziaływanie z molekułami położonymi dalej niż r_c , uwzględnia się w postaci poprawek /40-41/; (szerzej o tym w dalszej części tego rozdziału).

4.1.1. Symulacje Monte-Carlo w zespole kanonicznym (N, V, T)

W fizyce statystycznej, średnią po zespole kanonicznym /2,3/ z funkcji współrzędnych w układzie, definiuje się w postaci:

$$\langle f(\underline{r}^N) \rangle = \frac{\int_{\omega} d\underline{r}^N f(\underline{r}^N) e^{-\beta U(\underline{r}^N)}}{\int_{\omega} d\underline{r}^N e^{-\beta U(\underline{r}^N)}} \quad (4.1.1)$$

gdzie $\beta=1/kT$, k -stała Boltzmanna, T -Temperatura, $U(\underline{r}^N)$ -potencjał oddziaływania cząstek, ω -objętość układu, $\underline{r}^N = \underline{r}_1 \dots \underline{r}_N$, $d\underline{r}^N = d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N$

W obliczeniach MC, całkowanie we wzorze (4.1.1) można zastąpić w standardowy sposób sumą po punktach wybranych losowo z jednakowym prawdopodobieństwem. Taka metoda obliczania średnich nie byłaby jednak użyteczna, gdyż prawdopodobieństwo wystąpienia każdej konfiguracji jest takie samo, a przy liczeniu średniej $\langle f \rangle$, uwzględniane są konfiguracje mało prawdopodobne, tj. takie dla których wartość funkcji podcałkowej $f(\underline{r}) \exp[-\beta U(\underline{r})]$ jest znikomo mała [40,41]. Dlatego też zaproponowano metodę generującą kolejne konfiguracje łańcucha Markowa z częstotliwością ich występowania, proporcjonalną do funkcji Boltzmana $\exp[-\beta U(\underline{r})]$ [49].

Niech w łańcuchu MC konfiguracje będą dobierane z jakimś prawdopodobieństwem $p(j)$; wtedy poprawną średnią otrzymamy ze zmodyfikowanego wzoru:

$$\langle f(\underline{r}) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)] f(i) [p(i)]^{-1}}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)] [p(i)]^{-1}} \quad (4.1.2)$$

gdyby udało się uzyskać

$$p(j) = \frac{\exp[-\beta U(j)]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)]} \quad (4.1.3)$$

to średnia $\langle f \rangle$ sprowadzi się do średniej arytmetycznej po ilości prób M .

$$\langle f(\underline{r}^N) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(i) \quad (4.1.4)$$

Łańcuch Markowa jest to proces stochastyczny z dyskretnymi zmiennymi losowymi [50]. Prawdopodobieństwo przebywania w stanie k w chwili $t+1$, jest określone przez stan j -ty w chwili t , zaś prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy tymi stanami p_{jk} nie zależy

od t. Macierz prawdopodobieństw spełnia warunki:

$$p_{jk} \geq 0$$

$$\sum_{i=1}^M p_{jk} = 1 \quad (4.1.5)$$

Łańcuch Markowa jest określony przez macierz prawdopodobieństw przejść oraz przez stan początkowy. Prawdopodobieństwo przejścia n-krotnego $p_{jk}^{(n)}$ wynika więc z rekurencji:

$$p_{jk}^{(n)} = \sum_{i=1}^M p_{ik}^{(n-1)} p_{kj} \quad (4.1.6)$$

Jeśli stany łańcucha spełniają warunek ergodyczności, to istnieje granica /50/:

$$\pi_j = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{ij}^{(n)} \quad (4.1.7)$$

dla wszystkich j, niezależnie od i, spełniająca warunek

$$\pi_j > 0$$

$$\sum_{j=1}^n \pi_j = 1 \quad (4.1.8)$$

$$\pi_j = \sum_{i=1}^M \pi_i p_{ij}$$

ostatnia równość jest spełniona, gdy

$$\pi_j p_{ji} = \pi_i p_{ij} \quad (4.1.9)$$

(zasada mikroskopowej odpowiedniości). Dla celów symulacji układu w zespole kanonicznym chcemy mieć zgodnie ze wzorem (4.1.3):

$$\pi_j = \frac{\exp[-\beta U(j)]}{\sum_{i=1}^M \exp[-\beta U(i)]} \quad (4.1.10)$$

Schemat Metropolis'a

Zwykle przyjmuje się następującą macierz prawdopodobieństw

przejsć:

$$p_{ij} = \begin{cases} 1/M_1 & \text{dla } \pi_j \geq \pi_1 \\ \pi_j / M_1 \pi_1 & \text{dla } \pi_j < \pi_1 \end{cases} \quad (4.1.11)$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j \neq i}^M p_{ij} \geq \frac{1}{M_1} \geq 0 \quad (4.1.12)$$

M_1 - liczba związana z i -tym stanem, której konkretna wartość jest nieistotna.

Średnia liczona po takim łańcuchu Markowa zbiega do średniej kanonicznej (4.1.1) gdy $M \rightarrow \infty$ /3, 40, 41, 49, 50/.

Generowanie konfiguracji odbywa się w praktyce jak następuje /3, 40, 41, 49, 50/:

Startując ze stanu i układu, wybiera się (cyklicznie lub losowo) molekułę oraz losuje dla niej przypadkowo przesunięcie, dostając w ten sposób j -tą konfigurację. Jeżeli dla energii tych konfiguracji zachodzi:

$$U_j \leq U_i \quad (4.1.13)$$

a więc
$$\pi_j \geq \pi_i \quad (4.1.14)$$

to stan j -ty jest akceptowany jako nowa konfiguracja układu w chwili $t+1$. Natomiast jeśli

$$U_j > U_i \quad (4.1.15)$$

to stan j -ty akceptuje się z prawdopodobieństwem $e^{-\beta\Delta U}$, gdzie $\Delta U = U(j) - U(i)$. Aby to rozstrzygnąć, losuje się liczbę $R \in [0, 1]$ i porównuje z $e^{-\beta\Delta U}$. Gdy $R \leq e^{-\beta\Delta U}$ to stan j -ty jest akceptowany, jeśli zaś $R > e^{-\beta\Delta U}$, to konfiguracja j -ta jest odrzucona i jako nową konfigurację dla czasu $t+1$, przyjmuje się poprzednią konfigurację ze stanu i .

Losowe wyznaczanie przesunięcia dla kolejnej molekuły odbywa się zwykle tak, że losuje się przesunięcia Δx , Δy , Δz z sześcianu

l^3 o dowolnie przyjętym l . W praktyce dobiera się l tak, aby proporcja przyjętych konfiguracji wynosiła około 30%-50%.

Generując kolejne konfiguracje według schematu Metropolis'a, średnie wielkości oblicza się ze wzoru (4.1.4).

4.1.2. Symulacje Monte-Carlo w zespole stałego ciśnienia (N,P,T)

Oporając się na schemacie symulacji MC w zespole kanonicznym, można sformułować algorytm symulacji w zespole stałego ciśnienia /2,3/. W układzie N molekuł, w temperaturze T , oprócz ruchu molekuł, dopuszcza się zmiany objętości V układu /40/. Prawdopodobieństwo stanu i przyjmuje teraz postać

$$p(i) = \frac{e^{-\beta pV - \beta U(i)}}{\int dV \int d(i) e^{-\beta pV - \beta U(i)}} \quad (4.1.16)$$

p - ciśnienie, będące parametrem, $U(i)$ - energia potencjalna i -tego stanu, V - objętość (i -tego stanu).

W symulacji kolejne konfiguracje wyznacza się następująco: Wybiera się cząstkę (losowo lub deterministycznie), losowo wybiera się jej przesunięcie oraz losowo wybiera się zmianę objętości układu ΔV . Następnie oblicza się stosunek prawdopodobieństw poszczególnych konfiguracji : $W = e^{-\beta[p\Delta V + \Delta U]}$. Jeśli $W \geq 1$, to nowa konfiguracja jest akceptowana, jeśli zaś $W \in [0,1]$, to porównuje się W z przypadkową liczbą R , z przedziału $[0,1]$. Gdy $R \leq W$ to konfigurację akceptuje się, a gdy $R > W$ to jako nową konfigurację przyjmuje się poprzednią konfigurację.

Gdy łańcuch kolejnych konfiguracji jest dostatecznie długi (np. 10^6 - 10^7 razy dla $N=100$), można zawierzyć obliczonym wartościom średnim.

Zamiast zmiennej losowej ΔV przyjmuje się czasami w obliczeniach jako zmienną losową $\ln V$ /51/, gdyż $\Delta \ln V \approx \Delta V/V$ jest bezwymiarowe.

4.2. Obliczanie przyrostów potencjału chemicznego cząstki rozpuszczonej

Z symulacji MC nie można otrzymać wprost takich wielkości, jak entropia czy energia swobodna /3,37,40/, dlatego powstały metody pośredniego ich wyznaczania.

Energię swobodną można obliczyć poprzez całkowanie energii układu po temperaturze wzdłuż drogi od stanu, w którym jest ona znana (np. gaz idealny), do stanu nas interesującego /44,45/ (obliczenie takie wymaga znajomości energii układu w dużym zakresie temperatur).

Również energię swobodną można obliczyć /46/ z zależności

$$F - F_0 = -\ln \langle \exp[-\beta(U - U_0)] \rangle_0 \quad (4.2.1)$$

U, U_0 - całkowite energie układu nas interesującego, oraz układu odniesienia.

Średniowanie jest po układzie odniesienia. Tę metodę obliczania energii swobodnej testowano dla potencjału Lennarda-Jonesa /2,3/ z układem odniesienia o potencjale r^{-12} , uzyskując dobre wyniki.

Średnią z wielkości A , definiuje się następująco /2,3/:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Q} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N A e^{-\beta H} \quad (4.2.2)$$

gdzie $H=T+V$, jest hamiltonianem układu /2,3,78/, T , V -energie kinetyczna i potencjalna układu, Q_N -suma stanów w zespole kanonicznym /2,3/.

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{p}^N e^{-\beta H} \quad (4.2.3)$$

h - stała Plancka, (\mathbf{p}, \mathbf{r}) - pędy i położenia cząsteczek

Często stosowaną metodą jest obliczanie /47/ residualnego potencjału chemicznego μ^{res} /2,3/ z równania Widoma /48/

$$\mu^{\text{res}} = - \ln \langle \exp[-\beta\psi(\mathbf{r})] \rangle \quad (4.2.4)$$

kreska pozioma, oznacza średniowanie po wszystkich położeniach w danej konfiguracji, $\psi(\mathbf{r})$ -energia oddziaływania próbnej cząstki w położeniu \mathbf{r} , z resztą układu.

Metoda obliczania μ^{res} daje dobre wyniki w dość dużym zakresie gęstości /2,47/. Opierając się na tej metodzie, w tym rozdziale wyznaczyliśmy przyrosty potencjału chemicznego substancji rozpuszczonej.

Rozważanym przez nas układem był roztwór nieskończenie rozcieńczony. Składał się on z molekuł b (rozpuszczalnik) oraz molekuł a (substancja rozpuszczona), przy czym ich ilości były takie, że $N_a / (N_a + N_b) \rightarrow 0$, (N_a, N_b -liczby molekuł a i b). Molekuły obu typów były sferycznie symetryczne i oddziaływały między sobą potencjałem Lennarda-Jonesa /2,3/:

$$U_{ab} = 4\epsilon_{ab} \sum_{i < j} \left\{ \left[\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_{ab}}{r_{ij}} \right]^6 \right\} \quad (4.2.5)$$

$$U_{bb} = 4\epsilon_{bb} \sum_{i < j} \left\{ \left[\frac{\sigma_{bb}}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_{bb}}{r_{ij}} \right]^6 \right\}$$

gdzie $\epsilon_{ab}, \epsilon_{bb}$ - parametry potencjału Lennarda-Jonesa,

σ_{ab}, σ_{bb} - odległości między środkami stykających się molekuł a - b , b - b

Potencjał chemiczny substancji rozpuszczonej a jest sumą części

idealnej $\mu_a^0(T)$, oraz pozostałości (części residualnej) /58/:

$$\mu_a = \mu_a^0(T) + kT \ln \rho_a + \mu_a^r \quad (4.2.6)$$

gdzie $\rho_a = N_a/V$ - gęstość, V - objętość układu

Wyrażenie na residualną część potencjału chemicznego otrzymuje się łatwo /48/:

$$\mu_a^r = \left[\frac{\partial F}{\partial N_a} \right]_{T, V, N_b} \approx F(N_a+1, N_b, T, V) - F(N_a, N_b, T, V) \quad (4.2.7)$$

F - energie swobodne układu, $N_a, N_b \rightarrow \infty$

Wtedy

$$e^{-\beta \mu_a^r} = \frac{Z(N_a+1, N_b, T, V)}{VZ(N_a, N_b, T, V)} \quad (4.2.8)$$

Z - całka konfiguracyjna

$$Z(N_a=1, N_b, T, V) = \int d\mathbf{r}^N \int d\mathbf{r}_\alpha \exp[-\beta(U_N + U_\alpha)] \quad (4.2.9)$$

U_N - energia oddziaływania między molekułami b-b

U_α - energia oddziaływania molekuly a (dodanej do rozpuszczalnika) z molekułami b

Podstawiając (4.2.7) do (4.2.6) otrzymuje się równanie Widoma na residualny potencjał chemiczny /48/:

$$e^{-\beta \mu_a^r} = \langle e^{-\beta U_\alpha} \rangle_N \quad (4.2.10)$$

Średnia jest wzięta po czystym rozpuszczalniku, a U_α jest energią oddziaływania jednej cząstki rozpuszczonej, dodanej przypadkowo.

Przyrost $\Delta \mu_a^r$ residualnego potencjału chemicznego substancji rozpuszczonej, wyznacza się tutaj poprzez stosowanie równania (4.2.10) i obliczenie zmian spowodowanych wkładaniem do tego samego rozpuszczalnika molekuly o różnych parametrach. Dla dwóch różnych

stanów I i II odpowiadających molekułom o różnych parametrach w tym samym rozpuszczalniku, zachodzi:

$$\mu_a^{r(II)} = \Delta\mu_a^r + \mu_a^{r(I)} \quad (4.2.11)$$

gdzie
$$\Delta\mu_a^r = \mu_a^{r(II)} - \mu_a^{r(I)} \quad (4.2.12)$$

Wykorzystując równanie Widoma (4.2.10) otrzymuje się:

$$e^{-\beta\Delta\mu_a^r} = \frac{\int dr_\alpha \int d\Gamma^N e^{-\beta(U_\alpha^{II} - U_\alpha^I)} e^{-\beta U_\alpha^I} e^{-\beta U_N}}{\int dr_\alpha \int d\Gamma^N e^{-\beta U_\alpha^I} e^{-\beta U_N}} \quad (4.2.13)$$

$$= \langle e^{-\beta\Delta U_\alpha} \rangle_{N+1, I}$$

gdzie U_α^I , U_α^{II} są energiami oddziaływań w I i II przypadku molekuł a-b, natomiast $\Delta U_\alpha = U_\alpha^{II} - U_\alpha^I$ jest różnicą energii a-b dwu przypadków I i II. Średniowanie jest po układzie N+1 cząstek w I stanie.

W naszych obliczeniach molekuły a w stanach I i II różniły się od siebie oraz od molekuł b rozmiarami. W punkcie startowym, molekuła a była taka sama, jak molekuły b, a w kolejnych krokach puchła w stosunku do molekuł b. Skończone zmiany $\Delta\mu_a^r$ pomiędzy stanami I i II związane są z W_{ab} - częścią wiriału, poprzez pochodne po σ_{ab} .

Ogólnie

$$W = - \sum_{i < j} r_{ij} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \quad (4.2.14)$$

$$W = W_{ab} + W_{bb} \quad (4.2.15)$$

W_{ab} , W_{bb} - części wiriału związane z oddziaływaniami a-b, b-b.

Wtedy

$$\sigma_{ab}^I \frac{\partial}{\partial \sigma_{ab}^I} (\beta \Delta \mu_a^I) = -\beta \langle W_{ab}(\sigma_{ab}^I) \rangle \quad (4.2.16)$$

$$\sigma_{ab}^I \frac{\partial}{\partial \sigma_{ab}^I} (\beta \Delta \mu_a^I) = \frac{\beta \langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} W_{ab}(\sigma_{ab}^{II}) \rangle}{\langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle}$$

Wówczas zmiana energii ΔU^* jest dana wzorem:

$$\Delta U^* = \langle U^{II} \rangle_{II} - \langle U^I \rangle_I = \frac{\langle U^{II} e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I - \langle U^I \rangle_I \langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I}{\langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I} \quad (4.2.17)$$

Jeśli wykonamy symulacje w zespole stałego ciśnienia, to mamy ΔV^* :

$$\Delta V^* = \langle V \rangle_{II} - \langle V \rangle_I = \frac{\langle V e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I - \langle V \rangle_I \langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I}{\langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle_I} \quad (4.2.18)$$

Wówczas przejściu od stanu I do II towarzyszy zmiana entalpii układu:

$$\Delta H^* = \Delta U^* + p \Delta V^* \quad (4.2.19)$$

p - ciśnienie układu ($p = \text{const.}$ w obliczeniach)

Z obliczeniem całkowitej energii oddziaływania U_α pomiędzy molekułą a oraz molekułami roztworu b , związana jest poprawka pochodząca od części długozasięgowej w potencjale oddziaływania (long-range correction "LR").

W symulacjach MC ustalamy pewien obszar o promieniu R_{cut} , po którym sumujemy wszystkie oddziaływania między molekułami. Poprawką do tych obliczeń jest wkład do energii, pochodzący od molekuł znajdujących się na zewnątrz obszaru o promieniu R_{cut} (patrz §3.1.1).

$$U_\alpha = \sum_{\substack{j \\ r_{\alpha j} < R_{\text{cut}}}} u_{\alpha j} + U_\alpha^{\text{LR}} \quad (4.2.20)$$

Wielkość U_{α}^{LR} zależy od konkretnej postaci długozasięgowej potencjału oddziaływania. Dla potencjału Lennarda-Jonesa

$$U_{\alpha}^{LR} = \int_{R_{cut}}^{\infty} 4\pi r^2 dr \frac{(-4\epsilon\sigma^6\rho)}{r^6} \quad (4.2.21)$$

$$= -\frac{16}{3}\rho\epsilon\sigma^6 R_{cut}^{-3}$$

gdzie ϵ, σ - parametry potencjału Lennarda-Jonesa,
 ρ - gęstość układu

4.3. Dyskusja wyników dla wyższej i niższej temperatury

Obliczenia residualnego potencjału chemicznego w roztworze nieskończenie rozcieńczonym z równania (4.2.13), przeprowadziliśmy metodą symulacji MC w zespołach kanonicznym (N,V,T) oraz stałego ciśnienia (N,p,T).

Obliczenia te wykonaliśmy dla temperatur $T^*=1.2$ ($T^*=kT/\epsilon_{bb}$, gęstości $\rho^*=N\sigma_{bb}^3/V=0.7$) oraz $T^*=0.8$ ($\rho^*=0.758+0.832$). W zespole stałego ciśnienia przyjmowaliśmy $p^*=p\sigma_{bb}^3/\epsilon_{bb}=1$.

Molekuły oddziaływały potencjałem Lennarda-Jonesa. Przyjmowaliśmy, że $\epsilon_{ab}=\epsilon_{bb}$, oraz zmienialiśmy $s_0=\sigma_{ab}/\sigma_{bb}$ w przedziale [1;1.65]. W symulacjach w zespole (N,p,T) jako zmienną losową przyjmowaliśmy $\ln V$ (/51/, §4.1. tej pracy), natomiast $\Delta V/V$ wybieraliśmy losowo z przedziału $[-\delta, \delta]$.

Symulacje MC stałego ciśnienia dawały lepszą równowagę struktury wokół dużej molekuly dla wyższych gęstości niż symulacje MC w zespole kanonicznym, ale za to powodowały wzrost fluktuacji.

Wszystkie wielkości wyrażone były w jednostkach pudełka, w którym zamknięty był układ $L=V^{1/3}$. Do symulacji braliśmy 107+1

cząstek, uwzględniając do 22×10^8 ruchów MC. Wyznaczyliśmy $\langle e^{-\beta \Delta U_\alpha} \rangle$, $\langle U \rangle$, $\langle V \rangle$, W_{ab} , W_{bb} oraz ΔV i ΔU a także część energii ΔU :

$$E_d = \langle \Delta U_\alpha \exp[-\beta \Delta U_\alpha] \rangle \quad (4.3.1)$$

Różnice w wynikach symulacji MC w zespołach (N, V, T) i (N, p, T) (dla skończonych rozmiarów układów) są rzędu N^{-1} /63/.

$$\langle e^{-\beta \mu_a^r} \rangle_{T, N, V} = \langle e^{-\beta \mu_a^r} \rangle_{T, N, p} - \frac{1}{2} \langle (\Delta V)^2 \rangle_{T, N, p} \frac{\partial^2 \langle e^{-\beta \mu_a^r} \rangle}{\partial V^2} \quad (4.3.2)$$

gdzie $\langle (\Delta V)^2 \rangle = -kT \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_T = V \chi_T$ (4.3.3)

$N = N_b + 1$, χ_T - ściśliwość izotermiczna /2,3/.

Na przykład dla $T^* = 0.8$, $\rho^* = 0.85$ i $N = 107 + 1$, zakładając $\chi_T \epsilon / \sigma^3 = 3.6$ oraz szacując $\partial \mu_a^r / \partial \rho^*$ oraz $\partial^2 \mu_a^r / \partial \rho^{*2}$ graficznie z jednoskładnikowego modelu płynu van der Waalsa ($[\partial \mu_a^r / \partial \rho^*] = 15$, $[\partial^2 \mu_a^r / \partial \rho^{*2}] = 275$), otrzymujemy poprawki rzędu 0.02. Oznacza to, że średnie liczone w zespole (N, V, T) były by wyższe o około 2% od średnich liczonych w zespole (N, p, T) .

W obliczeniach μ_a^r uwzględnialiśmy poprawkę długozasięgową (4.2.21) - U_α^{LR} dla $R_{cut} = L/2$, $V = L^3$:

$$U_\alpha^{LR} = - \frac{128}{3} \pi \epsilon_{ab} s_0^6 N \left[\frac{\sigma_{bb}^3}{V} \right]^2 \quad (4.3.4)$$

Dla symulacji w zespole (N, V, T) poprawka "LR" jest stała, natomiast w zespole (N, p, T) zmienia się wraz z fluktuacją objętości układu, ale mało, gdyż różnica pomiędzy $\langle V^{-2} \rangle$ i $\langle V \rangle^{-2}$ jest rzędu 0.01%. Poprawka U_α^{LR} w istotny sposób wpływa na wyniki, ze względu na swoją wielkość.

Wyniki obliczeń dla $T^* = 1.2$ przedstawiliśmy w tabeli I oraz na rysunku (4.2), natomiast dla $T^* = 0.8$ wyniki przedstawiliśmy w tabeli

II oraz na rysunkach (4.3)-(4.5). Obie grupy wyników zostały opublikowane w pracach: Fluid Phase Equilibria 48, 141, (1989),

Mol.Phys. 70(6), 985, (1990); /8,9/.

Dla $T^*=1.2$ ($\rho^*=0.7$) - tabela I - w pierwszej kolumnie mamy wartości s_0 , w drugiej zaś przyrosty $\beta\Delta\mu_a^r$ residualnego potencjału chemicznego. Przyrosty te liczone były dla $\Delta s_0 = s_0(II) - s_0(I) = \delta = 0.05$ i odpowiadały niższej wartości przedziału $[s_0, s_0 + \delta]$. Kolumna trzecia zawiera zakumulowane wartości $[\beta\mu_a^r(s_0) - \beta\mu_a^r(s_0=1)]$, czwarta kolumna pokazuje zmiany objętości układu, a piąta kolumna zawiera wartości E_d (wyniki w kolumnach od 2 do 5 są przedstawione w funkcji s_0).

Rysunek (4.2) przedstawia zmiany $\Delta\beta\mu_a^r$ spowodowane puchnięciem molekuly a (tzn. w funkcji s_0), dla $\Delta s_0 = \delta = 0.05$ (trójkąty). Pełnymi kółkami oznaczyliśmy zakumulowane wartości $[\beta\mu_a^r(s_0) - \beta\mu_a^r(s_0=1)]$. Kwadraty oznaczają $[\beta\mu_a^r(s_0) - \beta\mu_a^r(s_0=1)]_{LR}$ po uwzględnieniu poprawki długozasięgowej "LR". Oprócz tego wykreśliliśmy $\Delta V/\sigma_{bb}^3$ w funkcji s_0 (krzyżyki X).

Błąd obliczeń był mały np: dla $\Delta\beta\mu$ wynosił ± 0.01 i odpowiadał rozmiarami wartościom punktów rysunku.

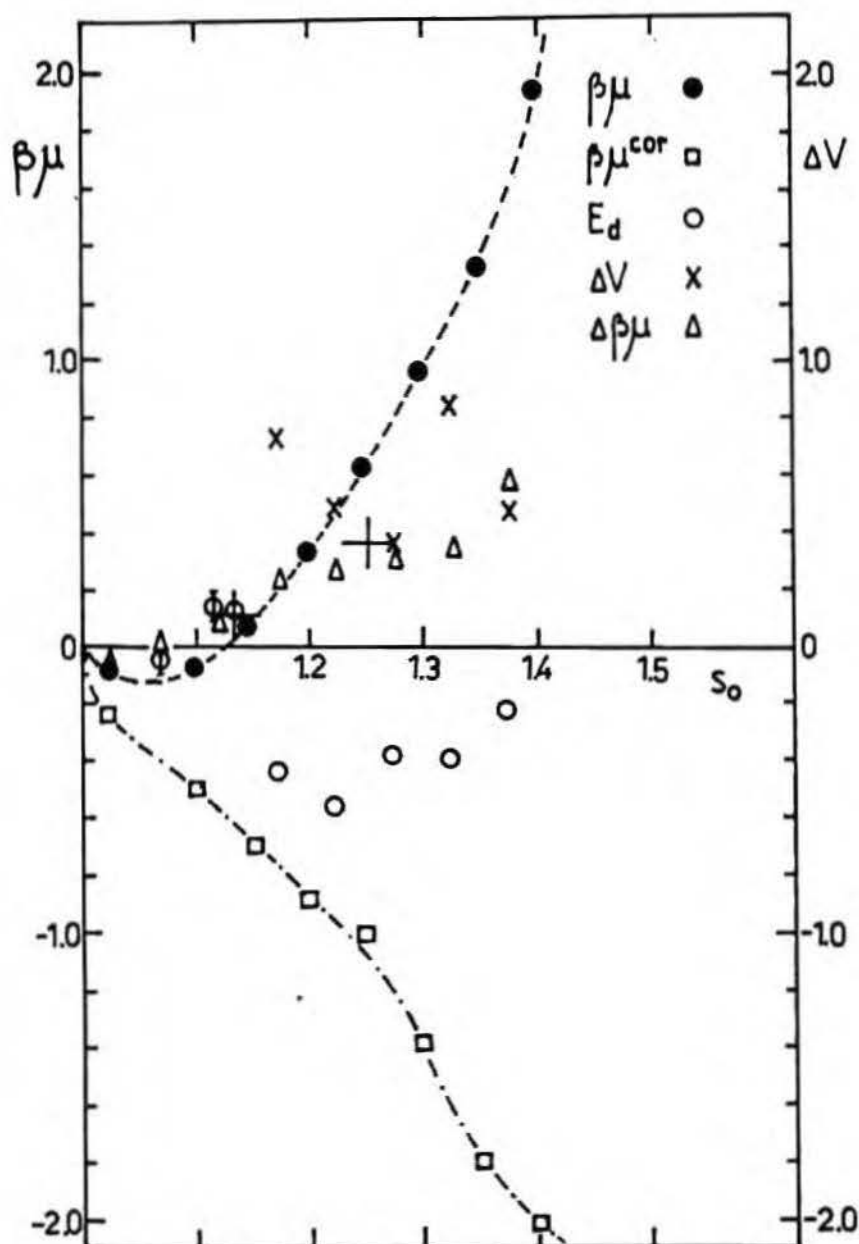
Dla porównania z innymi wynikami, zaznaczyliśmy dwie wartości $\beta\mu_a^r(s_0)$ z prac Shing-Gubbins /52-54/ dla $s_0 = 1.1447$ i $s_0 = 1.26$ (+), które wynosiły: +0.12 i +0.38. Wartości te niewiele różnią się od naszych wyników.

Z powyższego rysunku widać, że $\beta\mu_a^r$ jest funkcją rosnącą (względem s_0), posiadającą minimum dla $s_0 \approx 1.05$ (minimum to odpowiada pewnemu przegrupowaniu się molekuł rozpuszczalnika wokół większej molekuly patrz rozdz.3 tej pracy).

Z kolei uwzględnienie poprawki "LR" (4.3.4), wpływa zasadniczo na przebieg $\beta\mu_a^r$, które staje się malejącą funkcją s_0 o wartościach

$\beta\mu_a^r$ (pełne kółka) oraz $\beta\mu_a^{cor}$ (kwadraty)

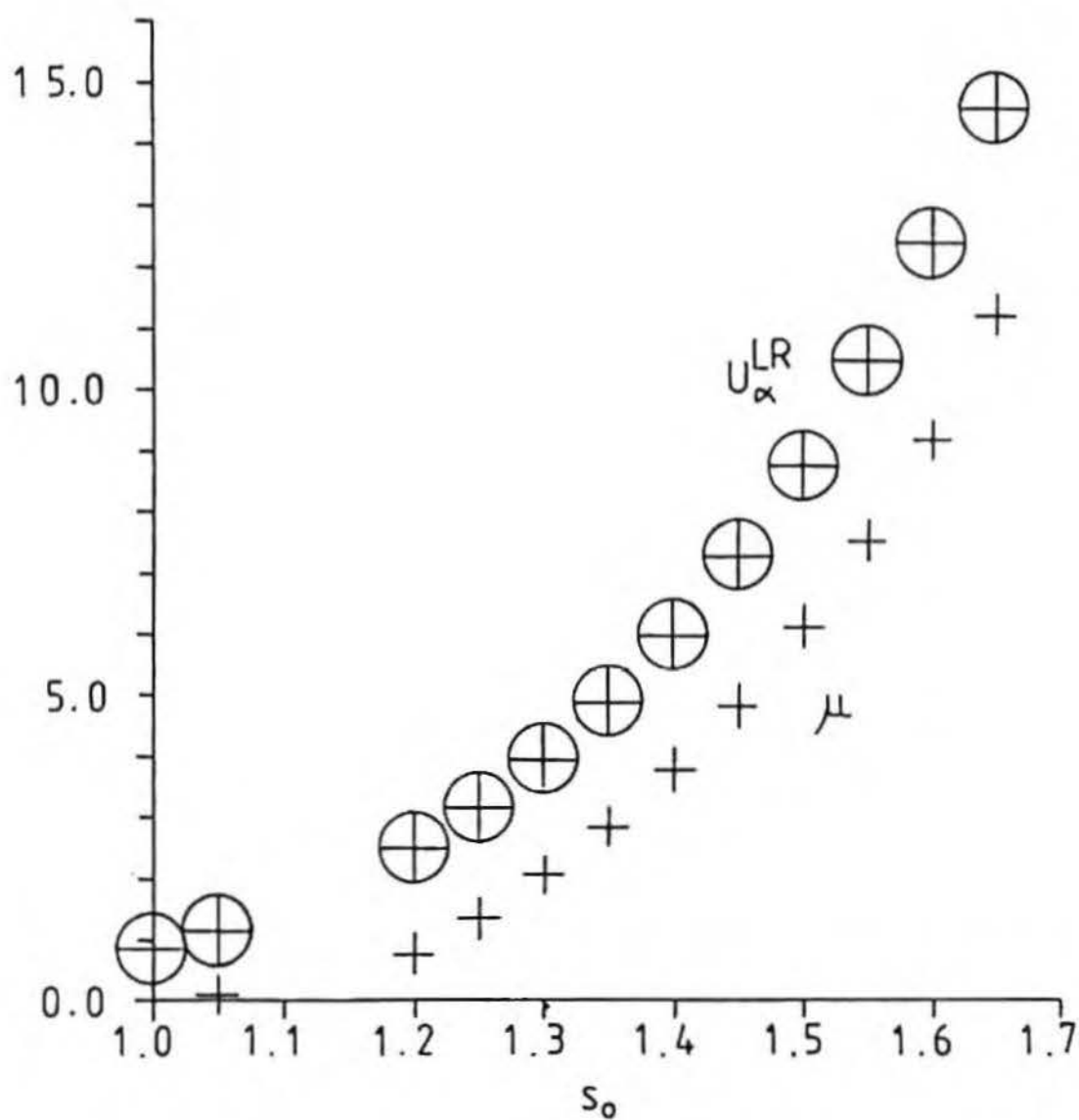
spowodowane puchnięciem molekuly a



$[[\beta\mu_a^r(s_0) - \beta\mu_a^r(s_0=1)]/\epsilon]$ (krzyżyki)

Zmiany poprawki długozasięgowej

$|U_\alpha^{LR}(s_0)/\epsilon|$ (krzyżyki w kółkach)

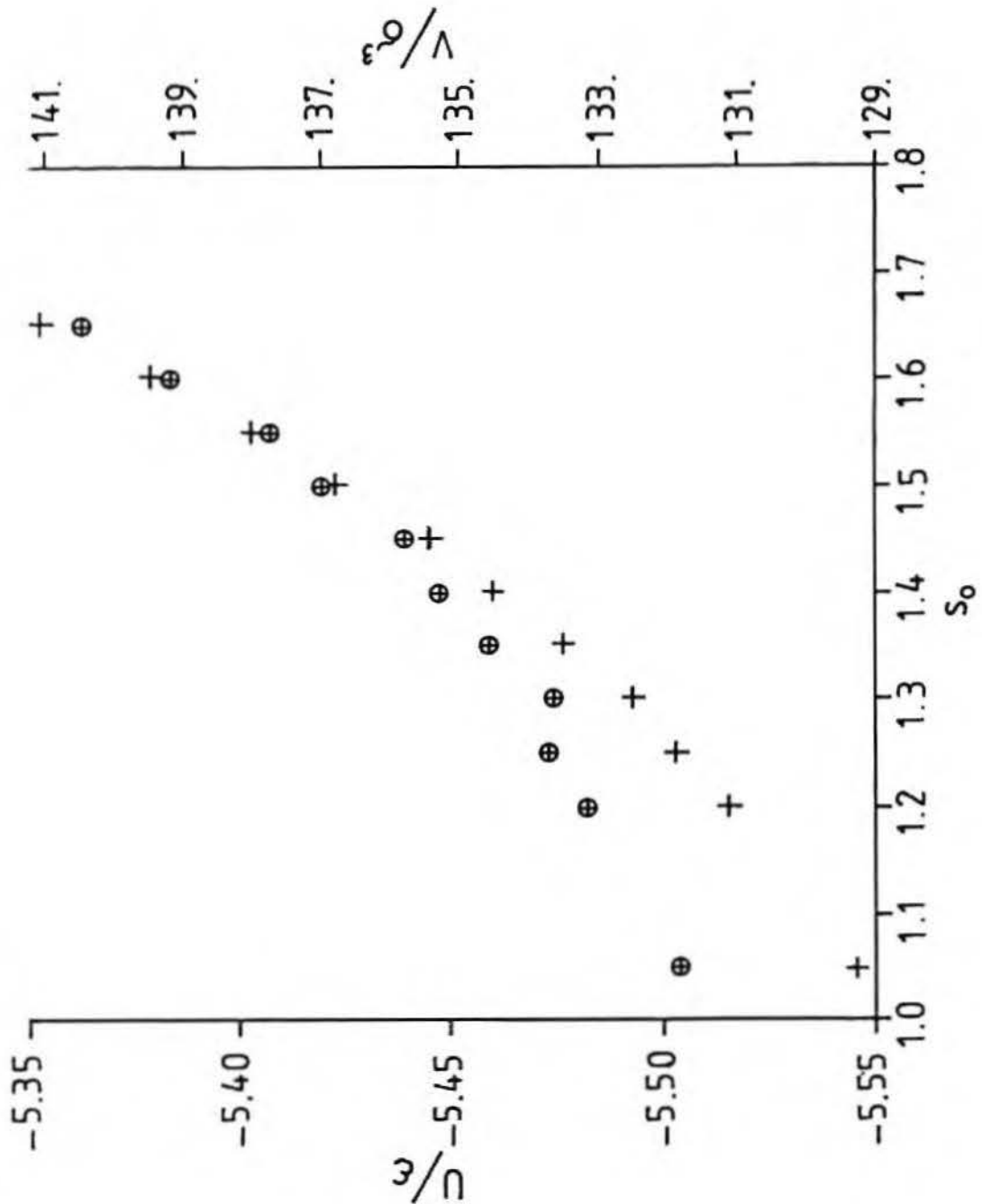


Zmiany całkowitej energii układu

(RYS. 4.4)

$U(s_0)/\epsilon$ (krzyżyki w kółku)

Zmiany objętości układu $V(s_0)/\sigma^3$ (krzyżyki)



Residualny potencjał chemiczny $\mu_a^{cor}(s_0)/\epsilon$
po uwzględnieniu poprawki długozasięgowej

(RYS. 4.5)

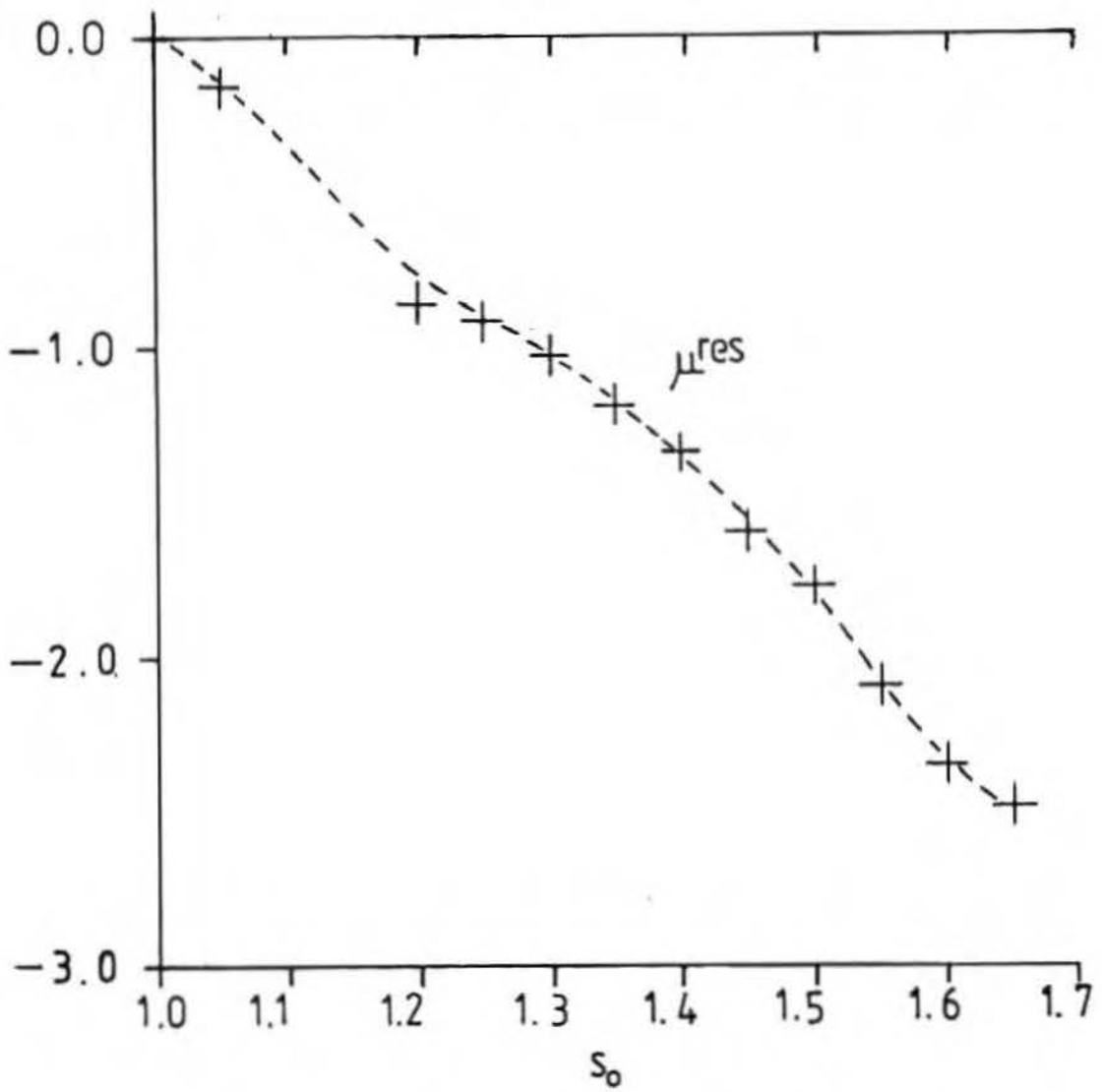


TABELA 1

dane symulacyjne dla $T^*=1.2$

$s_0 = \frac{\sigma_{ab}}{\sigma_{bb}}$	$\Delta\beta\mu_a^r(s_0)$	$\beta\mu_a^r(s_0) - \beta\mu_a^r(s_0)$	$\Delta V/\sigma_{bb}^3$	E_d
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.05	-0.03	-0.03	-	-
1.1	0.0	-0.03	-	-
1.15	0.123	0.093	0.743	-0.445
1.2	0.252	0.345	0.532	-0.565
1.25	0.292	0.637	0.350	-0.380
1.3	0.341	0.978	0.849	-0.398
1.35	0.362	1.340	0.499	-0.222
1.4	0.614	1.954	-	-
1.1447	-	+0.14 ^{*)}	-	-
1.26	-	+0.38 ^{*)}	-	-

*) dane z prac Gubbinea /52-54/

TABELA 2

dane z symulacji dla $T^*=0.8$

$s_0 = \frac{\sigma_{ab}}{\sigma_{bb}}$	$\frac{\Delta\mu}{\epsilon}$ ($\delta=0.025$)	$\frac{\mu_a^*(s_0) - \mu_a^*(s_0=1)}{\epsilon}$	$\frac{\mu_a^*(s_0) - \mu_a^*(s_0=1)}{\epsilon}$ po LR correction
1.0	0.121	0.0	0.0
1.05	0.108	0.121	-0.163
1.2	0.3	0.769	-0.856
1.25	0.343	1.369	-0.91
1.3	0.384	2.055	-1.022
1.35	0.475	2.823	-1.181
1.4	0.521	3.773	-1.33
1.45	0.643	4.815	-1.587
1.5	0.694	6.101	-1.761
1.55	0.833	7.489	-2.087
1.6	1.02	9.155	-2.346
1.65	1.08	11.195	-2.478

ujemnych. Dla małych s_0 , zmiany w $\beta\mu_{cor}$ są małe, gdyż poprawka "LR" jest też mała, natomiast ze wzrostem s_0 poprawka "LR" znacznie rośnie, co powoduje duże zmiany w $\beta\mu_a^r$.

Z wykresu można oszacować, że $\beta\mu_a^r$ rośnie z potęgą ≈ 9 , natomiast ze wzoru (4.2.1) wynika, że "LR" rośnie z potęgą 6. Zatem można by się spodziewać, że $\beta\mu_{cor}$ przejdzie w końcu przez minimum dla bardzo dużych s_0 . Jednak dla dużych s_0 nie można właściwie nic powiedzieć, gdyż potencjał Lennarda-Jonesa w postaci skalarnej $u(r/\sigma)$ jest wtedy nierealistyczny, ponieważ nie uwzględnia rozmiarów molekuly a.

Wzrost U_α^{LR} wraz ze wzrostem s_0 spowodowany jest tym, że molekula a zajmuje coraz większą część objętości ograniczonej przez R_{cut} . A zatem coraz mniej molekuł b jest w tej objętości, a więc coraz mniejsza jest $\sum_j u_{\alpha j}$ dla $r_{\alpha j} < R_{cut}$ (4.2.20). Natomiast więcej molekuł b jest na zewnątrz obszaru ograniczonego przez R_{cut} , co powoduje wzrost U_α^{LR} (4.3.4).

Dla dużych układów poprawka "LR" może nie mieć tak istotnego znaczenia, jeśli obszar, po którym sumujemy wkłady do energii U_α we wzorze (4.2.20), jest dostatecznie duży /55,56/.

Wyniki obliczeń dla $T^* = 0.8$ ($\rho^* = 0.758 - 0.832$; $p^* = 1.$) przedstawiliśmy w tabeli II oraz na rysunkach (4.3)-(4.5).

Kolumna pierwsza podaje zakres s_0 , druga kolumna zawiera przyrosty $\Delta\mu/\epsilon$ pomiędzy $\Delta s_0 = \delta = 0.025$, odpowiadające niższemu końcowi przedziału $[s_0, s_0 + \delta]$. W kolumnie trzeciej umieściliśmy akumulowane wartości $[\mu_a^r(s_0) - \mu_a^r(s_0 = 1)]/\epsilon$, liczone dla $\Delta s_0 = 2\delta = 0.05$ oraz poprzez rozwijanie w szereg Taylora $\beta\mu_a^r(s_0)$ wokół s_0 (dlatego obliczaliśmy I i II pochodne $\beta\mu_a^r$ po s_0). Kolumna czwarta zawiera wartości μ^{cor}/ϵ , tzn. μ_a^r/ϵ po uwzględnieniu poprawki "LR".

Na rysunku (4.3) przedstawiliśmy $[\mu_a^r(s_0) - \mu_a^r(s_0 = 1)]/\epsilon$ (krzyżyki)

oraz $|U_{\alpha}^{LR}/\epsilon|$ (krzyżyki w kółku) w funkcji s_0 . Rysunek (4.4) ukazuje zmiany całkowitej energii układu U/ϵ oraz zmiany objętości układu V/σ^3 też w funkcji s_0 . Natomiast rysunek (4.5) przedstawia μ^{cor}/ϵ w funkcji s_0 .

Z rysunku (4.3) widać, że μ_a^r/ϵ jest funkcją rosnącą (wraz z s_0), oraz, że $|U_{\alpha}^{LR}/\epsilon|$ jest też funkcją rosnącą z s_0 .

Z porównania wykresów (4.3) i (4.5) na μ_a^r/ϵ i μ^{cor}/ϵ wynika, że uwzględnienie poprawki "LR" zmienia zasadniczo wartości μ_a^r/ϵ oraz przebieg $\mu_a^r(s_0)/\epsilon$: μ^{cor}/ϵ staje się funkcją malejącą o wartościach ujemnych i jak widać z rysunku (4.5) ma tendencję do osiągnięcia minimum dla pewnego s_0 . Zależność ta zgadza się dość dobrze z teorią płynów /52-56/, przeciwnie niż "gołe" μ_a^r/ϵ , które odbiegało zasadniczo od tej teorii.

W pracach Gubbinsa /52-54/, otrzymano μ_a^r/ϵ w funkcji s_0 . Przy obliczaniu całkowitej energii układu ograniczono się jednak tylko do sumowania po obszarze R_{cut} , nie uwzględniając członu związanego z oddziaływaniem długozasięgowym U^{LR} (4.2.20). To spowodowało, że uzyskane wyniki na μ_a^r/ϵ nie zgadzały się z teorią płynów. Poprawka "LR" choć stała (dla danego s_0) jest jednak numerycznie duża i nie może być pominięta (szczególnie dla niezbyt dużych układów $N \approx 100$).

Z przedstawionych obliczeń dla $T^* = 1.2$ i $T^* = 0.8$ wynika główny wniosek, że uwzględnienie poprawki związanej z przyciągającym oddziaływaniem r^{-8} istotnie wpływa na otrzymane wartości residualnego potencjału chemicznego μ_a^r/ϵ . Poprawki do μ_a^r/ϵ rosną wraz ze wzrostem rozmiarów molekuly a w rozpuszczalniku.

Obliczenia nasze wykonaliśmy pomijając rozmiary przestrzenne molekuly a . Lepsze wyniki można by otrzymać, gdyby przy obliczaniu poprawki U_{α}^{LR} , uwzględnić wpływ rozmiarów molekuł na obszary całkowania we wzorze (4.2.21).

4.4 Oddziaływanie długozasięgowe uwzględniające rozmiary cząstki centralnej

W tym paragrafie wyprowadzimy analityczne wyrażenia na poprawki U^{LR} , związane z oddziaływaniem długozasięgowym. Do wzorów tych, w istotny sposób wchodzić będą rozmiary molekuly a .

Całkowitą energię układu złożonego z molekuł b oraz z molekuly a można zapisać wzorem:

$$U_{tot} = U_a + U_b \quad (4.4.1)$$

gdzie

$$U_a = \sum_{i \neq a} u_{ia} \approx \sum_{r_{ia} < R_{cut}} u_{ia}(r_{ia}) + \int_{R_{cut}}^{\infty} 4\pi r^2 dr \rho_b(r) u_{ab}(r) \quad (4.4.2)$$

Jest całkowitą energią oddziaływania molekuly a z molekułami b . R_{cut} jest promieniem kuli, wewnątrz której wszystkie oddziaływania a - b przedstawione są w postaci sumy, a na zewnątrz której oddziaływania a - b przybliżone są przez całkę; $\rho_b(r)$ jest gęstością płynu molekuł b , $u_{ab}(r)$ jest energią oddziaływania pary a - b .

$$U_b = \sum_i u_{bi} \approx \sum_i u_{ia} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u^{bb}(r_{ij}) + U_{tot}^{LR} \quad (4.4.3)$$

$(r_{ij} < R_{cut})$

U_b jest całkowitą energią oddziaływania molekuł b z wszystkimi innymi molekułami, U_{bb} - energia oddziaływania pary b - b .

U_{tot}^{LR} jest całkowitą energią oddziaływania molekuł b z innymi molekułami pomiędzy którymi odległość jest większa niż R_{cut}

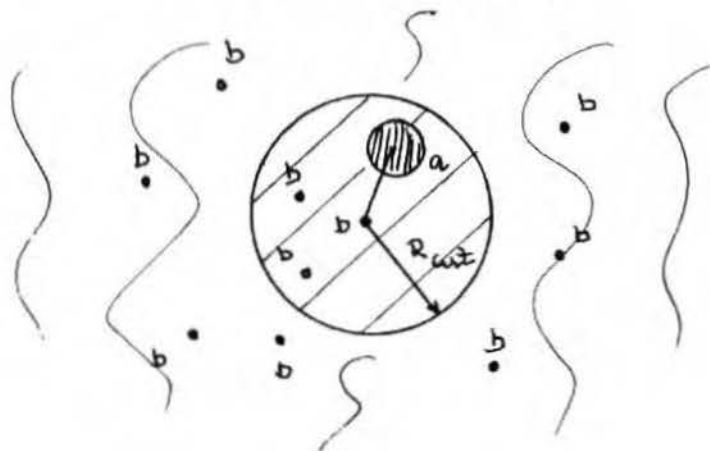
$$U_{tot}^{LR} \approx \frac{N_b}{2V} \int_{V-V_{\sigma_{ab}}} U^{LR}(\underline{r}) \quad (4.4.4)$$

gdzie V objętość układu, $V_{\sigma_{ab}}$ objętość zajęta przez molekułę a ,

$U^{LR}(\underline{r})$ energia oddziaływania molekuly b z innymi molekułami.

Postać członu U^{LR} zależy od tego czy molekula a jest wewnątrz kuli o promieniu R_{cut} , centrowanej na molekule b , czy przecina tę kulę, czy też jest na zewnątrz tej kuli. Mamy zatem trzy przypadki:

A: dla $\sigma_{ab} < r_{ab} < R_{cut} - \sigma_{ab}$



(RYS. 4.6)

$$U_A^{LR} = \int_{R_{cut}}^{\infty} 4\pi r^2 dr \rho_b(r) u_{bb}(r) \quad (4.4.5)$$

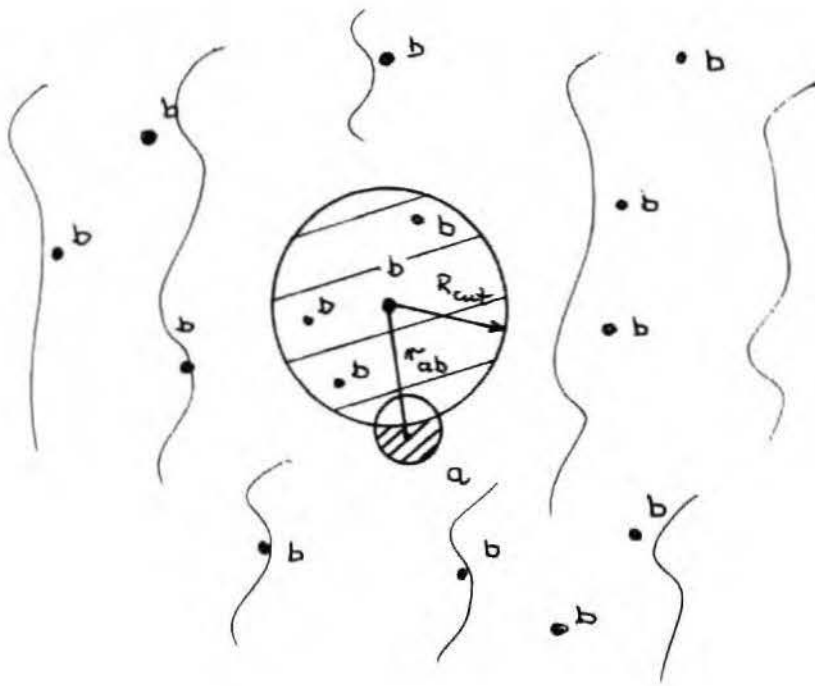
Człon ten jest taki sam jak poprzedni wzór (4.2.21). W drugim i trzecim przypadku, w całkowaniu na zewnątrz kuli o promieniu R_{cut} musimy uwzględnić, że część obszaru o gęstości płynu $\rho_b(r)$ zajęte jest przez molekułę a . Musimy więc odjąć od wyrażenia U_A^{LR} (4.4.5) wkład pochodzący od tego obszaru, gdyby nie było w nim molekuly a .

B: dla $R_{cut} - \sigma_{ab} < r_{ab} < R_{cut} + \sigma_{ab}$

$$U_B^{LR} = U_A^{LR} - I_B \quad (4.4.6)$$

gdzie
$$I_B = \int_{V_x} d\Gamma_{b1} \rho_b(\Gamma_{b1}) u_{bb}(\Gamma_{b1}) \quad (4.4.7)$$

V_x - objętość na zewnątrz kuli o promieniu R_{cut} , zajęta przez część molekuly a



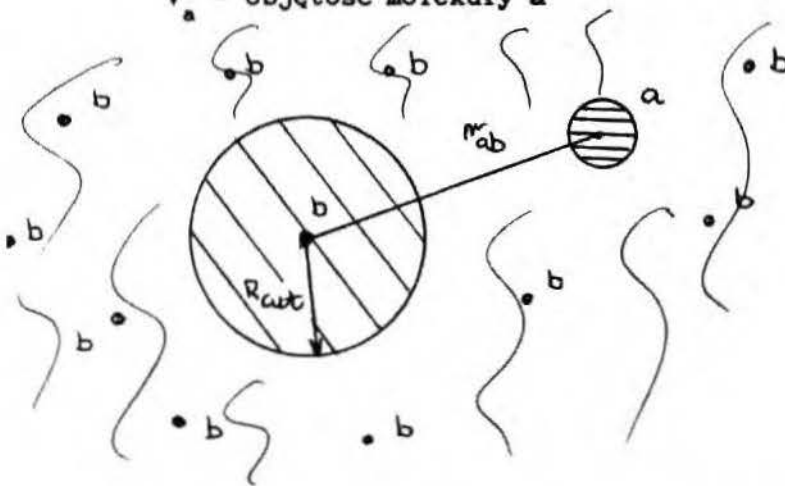
(RYS. 4.7)

C: dla $R_{cut} + \sigma_{ab} < r_{ab}$

$$U_C^{LR} = U_A^{LR} - I_C \quad (4.4.8)$$

gdzie
$$I_C = \int_{V_a} d\Gamma_{1b} \rho_b(\Gamma_{1b}) u_{bb}(\Gamma_{1b}) \quad (4.4.9)$$

V_a - objętość molekuly a



(RYS. 4.8)

Przypadek C jest granicznym dla B, gdy $V_x \rightarrow V_a$.

Przyjmując, że

$$\rho_b(\Gamma_{b1}) u_{bb}(\Gamma_{b1}) = - \frac{4\epsilon_{bb} \sigma_{bb}^8 \rho}{|\Gamma_{1b}|^8} \quad (4.4.10)$$

możemy obliczyć U_B^{LR} i U_C^{LR} : $\epsilon_{bb}, \sigma_{bb}$ - parametry potencjału Lennarda-Jonesa, $\rho = \frac{N_b - 1}{V}$. Przyjmujemy dalej, że $\sigma = \sigma_{bb}$, $\epsilon = \epsilon_{bb}$, $R = r_{b1}$.

Dla

$$U_A^{LR} = - \frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^6}{3R_{cut}^3} \quad (4.4.11)$$

/patrz wzór (4.2.21)/, obliczmy całkę I_B (4.4.7)

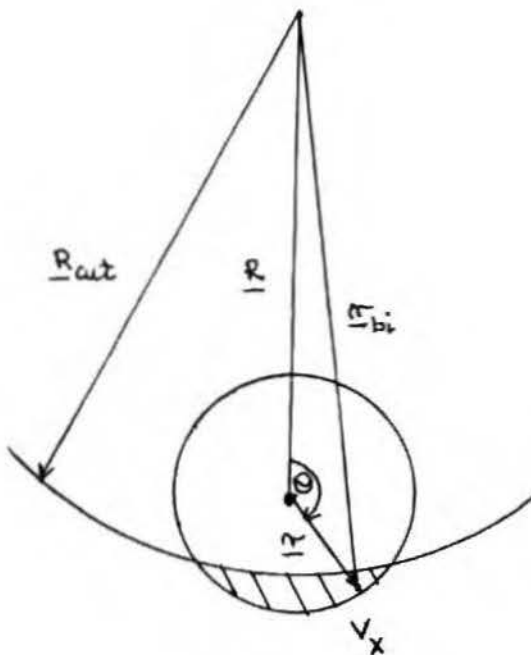
$$\begin{aligned} I_B &= -4\epsilon\sigma^6\rho \int_{V_x} d\Gamma_{1b} \frac{1}{|\Gamma_{1b}|^6} \\ &= -8\pi\epsilon\rho\sigma^6 \int_{(R_{cut}-R)}^R r^2 dr \int_{-1}^{x^*} \frac{dx}{(R^2+r^2-2Rrx)^3} \end{aligned} \quad (4.4.12)$$

gdzie

$$|\Gamma_{b1}| = |R-r| = (R^2+r^2-2Rr\cos\theta)^{1/2} \quad (4.4.13)$$

oraz

$$x^* = \cos\theta = \frac{R^2 + r^2 - R_{cut}^2}{2Rr} \quad (4.4.14)$$



(RYS. 4.9)

Wtedy po wycałkowaniu otrzymujemy

$$I_B = -\frac{2\pi\epsilon\rho\sigma^8}{r_{ab}} \left[\frac{\sigma_{ab}^2 - (R_{cut} - r_{ab})^2}{2R_{cut}^4} + \frac{r_{ab} + 3\sigma_{ab}}{6(r_{ab} + \sigma_{ab})^3} + \frac{2r_{ab} - 3R_{cut}}{6R_{cut}^3} \right] \quad (4.4.15)$$

Obliczmy teraz całkę I_C (4.4.9):

$$\begin{aligned} I_C &= \int_{V_a} d\Gamma_{b1} \rho_b(\Gamma_{b1}) u_{bb}(\Gamma_{b1}) \\ &= -4\epsilon\rho\sigma^8 \int_{V_a} d\Gamma_{b1} \frac{1}{|\Gamma_{b1}|^8} \\ &= -8\pi\epsilon\rho\sigma^8 \int_0^{\sigma_{ab}} r^2 dr \int_{-1}^1 \frac{dx}{(R^2 + r^2 - 2Rrx)^3} \end{aligned} \quad (4.4.16)$$

gdzie $|\Gamma_{b1}| = |R - \Gamma| = (R^2 + r^2 - 2Rr\cos\theta)^{1/2}$

Wykonując całkowanie otrzymujemy:

$$I_C = -\frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^8\sigma_{ab}^3}{3(r_{ab}^2 - \sigma_{ab}^2)^3} \quad (4.4.17)$$

Ostatecznie dla przypadków A, B, C otrzymujemy wyrażenia:

dla $\sigma_{ab} < r_{ab} < R_{cut} - \sigma_{ab}$ $U_A^{LR} = -\frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^8}{3R_{cut}^3}$ (4.4.18)

dla $R_{cut} - \sigma_{ab} < r_{ab} < R_{cut} + \sigma_{ab}$ (4.4.19)

$$U_B^{LR} = -\frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^8}{3R_{cut}^3} + \frac{2\pi\epsilon\rho\sigma^8}{r_{ab}} \left[\frac{\sigma_{ab}^2 - (R_{cut} - r_{ab})^2}{2R_{cut}^4} + \frac{r_{ab} + 3\sigma_{ab}}{6(r_{ab} + \sigma_{ab})^3} + \frac{2r_{ab} - 3R_{cut}}{6R_{cut}^3} \right]$$

dla $R_{cut} + \sigma_{ab} < r_{ab}$ $U_C^{LR} = -\frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^8}{3R_{cut}^3} + \frac{16\pi\epsilon\rho\sigma^8\sigma_{ab}^3}{3(r_{ab}^2 - \sigma_{ab}^2)^3}$ (4.4.20)

Podstawiając wzory (4.4.18)-(4.4.20) do zależności (4.4.4) otrzymujemy $U_{\text{tot}}^{\text{LR}}$:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{tot}}^{\text{LR}} &\approx \frac{4\pi N_b}{2V} \left[\int_{\sigma_{ab}}^{R_{\text{cut}} - \sigma_{ab}} r^2 dr U_A^{\text{LR}} + \int_{R_{\text{cut}} - \sigma_{ab}}^{R_{\text{cut}} + \sigma_{ab}} r^2 dr U_B^{\text{LR}} + \int_{R_{\text{cut}} + \sigma_{ab}}^{\infty} r^2 dr U_C^{\text{LR}} \right] \quad (4.4.21) \\
 &= - \frac{4\pi N_b (n_b - 1) c_{bb} \sigma_{bb}^6}{3V} \left\{ \frac{2}{R_{\text{cut}}^3} + \frac{\pi}{V} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ab}}{R_{\text{cut}}} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_{ab}}{R_{\text{cut}}} \right)^2 - \frac{18}{3} \left(\frac{\sigma_{ab}}{R_{\text{cut}}} \right)^3 \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{\sigma_{ab}}{2(R_{\text{cut}} + 3\sigma_{ab})} - \frac{\sigma_{ab}^3}{2(R_{\text{cut}} + 2\sigma_{ab})^2 (R_{\text{cut}} + 3\sigma_{ab})} - \frac{2\sigma_{ab}^3}{(R_{\text{cut}} + \sigma_{ab})(R_{\text{cut}} + 3\sigma_{ab})^2} \right] \right\}
 \end{aligned}$$

Jest to wyrażenie na całkowitą energię oddziaływania molekuł b-b, pomiędzy którymi odległość jest większa niż R_{cut} .

Wzory (4.4.18)-(4.4.20) przedstawiają poszczególne poprawki do energii oddziaływania b-b, gdy odległość między molekułami b-b jest większa niż R_{cut} . Poprawki te uwzględniają obecność "puchnącej" molekuly a.

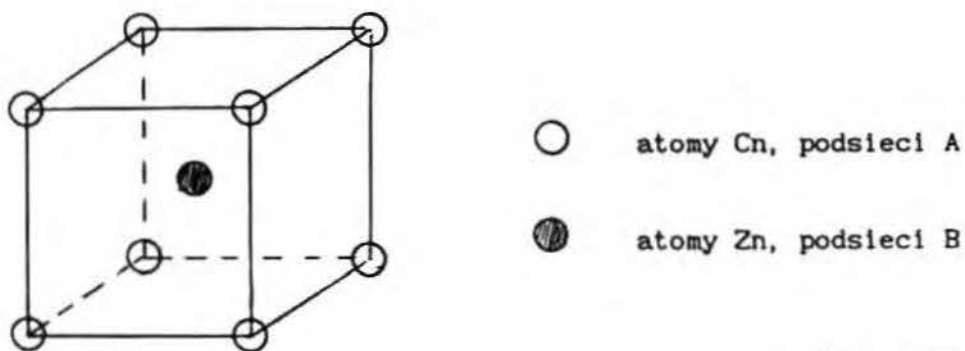
Patrząc na wzory (4.4.19) i (4.4.20) widzimy, że uwzględnienie rozmiarów molekuly a zmniejsza U_{α}^{LR} , które braliśmy poprzednio w obliczeniach (4.2.20), o człony zawierające informację o molekule a. Wobec tego wyniki dla residualnego potencjału chemicznego (po uwzględnieniu U_{α}^{LR}) są co do modułu zawyżone, choć a priori nie możemy powiedzieć, jak bardzo. Na pewno jednak nie znoszą one całkowitej U_{α}^{LR} dla danego r_{ab} . Dla dostatecznie dużych R_{cut} oraz r_{ab} , U_{α}^{LR} staje się wielkością małą rzędu r_{ab}^{-3} .

5. ZASTOSOWANIE TEORII BIFURKACJI DO PRZEJŚC FAZOWYCH

Rozdział ten poświęcony jest przejściom fazowym od fazy nieuporządkowanej do fazy uporządkowanej [2,3,74]. Do opisu tych faz wprowadza się parametr uporządkowania lub w ogólności zbiór $\{S_i\}$ ($S \equiv \{S_i\}$) parametrów uporządkowania [76,89,92].

Parametr uporządkowania jest to wielkość definiowana dla ilościowego określenia stopnia uporządkowania w danej fazie. Definicję w dodatku dobiera się tak, by fazie nieuporządkowanej odpowiadało $S=0$, a idealnemu uporządkowaniu $S=1$.

Na przykład w stopie CuZn o strukturze sieci przestrzennie centrowanej (bcc) (rys.5.1), w stanie uporządkowania, węzły jednej podsieci (A) są całkowicie obsadzone przez atomy Cu, a drugiej podsieci (B), przez atomy Zn.



(RYS. 5. 1)

W miarę wzrostu temperatury układu idealny porządek zostaje zakłócony i pewna ilość węzłów podsieci B zostaje obsadzona atomami

Cu i odwrotnie. Jeżeli spośród wszystkich N_A węzłów podsieci A, N_A^+ węzłów jest obsadzonych przez atomy Cu, to $Q_{Cu} = N_A^+ / N_A$ stanowi już dobrą definicję parametru uporządkowania. Podobnie dla podsieci B i atomów Zn; $Q_{Zn} = N_B^+ / N_B$, gdzie N_B^+ oznacza liczbę węzłów podsieci B obsadzonych przez atomy Zn. W fazie nieuporządkowanej obie podsieci A i B są obsadzone z jednakowym prawdopodobieństwem przez atomy bądź Cu bądź Zn: $Q_{Cu} = Q_{Zn} = 1/2$. Na ogół żąda się aby $S=0$ w fazie nieuporządkowanej i w tym celu wystarczy liniowa transformacja wielkości Q_{Cu} i Q_{Zn} .

Z reguły parametr uporządkowania S definiuje się jako średnią z pewnej funkcji o odpowiednio dobranej symetrii /89/. Przykładem może być ciecz izotropowa złożona z podłużnych cząsteczek, która w niższych temperaturach porządkuje się tak, że średnio cząsteczki obierają wspólny kierunek. Parametr uporządkowania S określamy jako

$$S = \int d\Omega f(\Omega) P_2^0(\cos\theta) \quad (5.0.1)$$

gdzie $f(\Omega)$ funkcja rozkładu kątów, $P_2^0(\cos\theta) = (1/2)(3\cos^2\theta - 1)$.

W postaci ogólniejszej

$$S = \int d(1) \rho(1) \hat{S}(1) \quad (5.0.2)$$

gdzie $d(1)$ oznacza wszystkie zmienne określające stan jednej cząstki, $\rho(1)$ jest jednocząsteczkową funkcją rozkładu (gęstość prawdopodobieństwa), a $\hat{S}(1)$ jest funkcją o odpowiednio dobranej symetrii, o której była mowa powyżej.

Stan równowagowy układu określa jego energia swobodna $F(T, V, N)$. Teoria funkcjonałów gęstości /88, 91/ wprowadza wielkość uogólnioną: funkcjonał energii swobodnej określony dla zadanej jednocząsteczkowej funkcji rozkładu $\zeta([\rho(1)], T, V)$ w danym układzie (t.j. w układzie z zadaniem hamiltonianem). Warunek konieczny

równowagi układu /88/ wyraża się wzorem:

$$\frac{\delta \tilde{\gamma}}{\delta \rho(1)} - \mu + V^{ext}(1) = 0 \quad (5.0.3)$$

T, V, μ - zadane

gdzie μ -potencjał chemiczny /2,3/, T -temperatura układu, V -objętość układu, $\delta \tilde{\gamma} / \delta \rho(1)$ oznacza pochodną funkcjonalną /3,87,88/ funkcjonału energii swobodnej po jednocząsteczkowej gęstości układu /3,87,88/, a $V^{ext}(1)$ jest jednocząsteczkowym potencjałem zewnętrznym.

Równanie (5.0.3) określa w ogólności równowagową funkcję rozkładu $\rho(1) = \rho_0(1)$ i dalej energię swobodną $F = \tilde{\gamma}[\rho_0(1)]$. Jeśli stosuje się ogólna reguła (5.0.2) dla parametru (parametrów) uporządkowania, to warunek (5.0.3) je również określa.

Z warunku (5.0.3) otrzymamy więc układ równań

$$f_i \left[\left\{ S_j \right\}; T, V, \mu \right] = 0 \quad (5.0.4)$$

$i=1, n$

na parametry uporządkowania S . Dla układu prawdziwie makroskopowego różne wybory zmiennych niezależnych są równoważne, a więc równie dobre.

$$f_i \left[\left\{ S_j \right\}; T, V, N \right] = 0 \quad (5.0.4a)$$

$i=1, n$

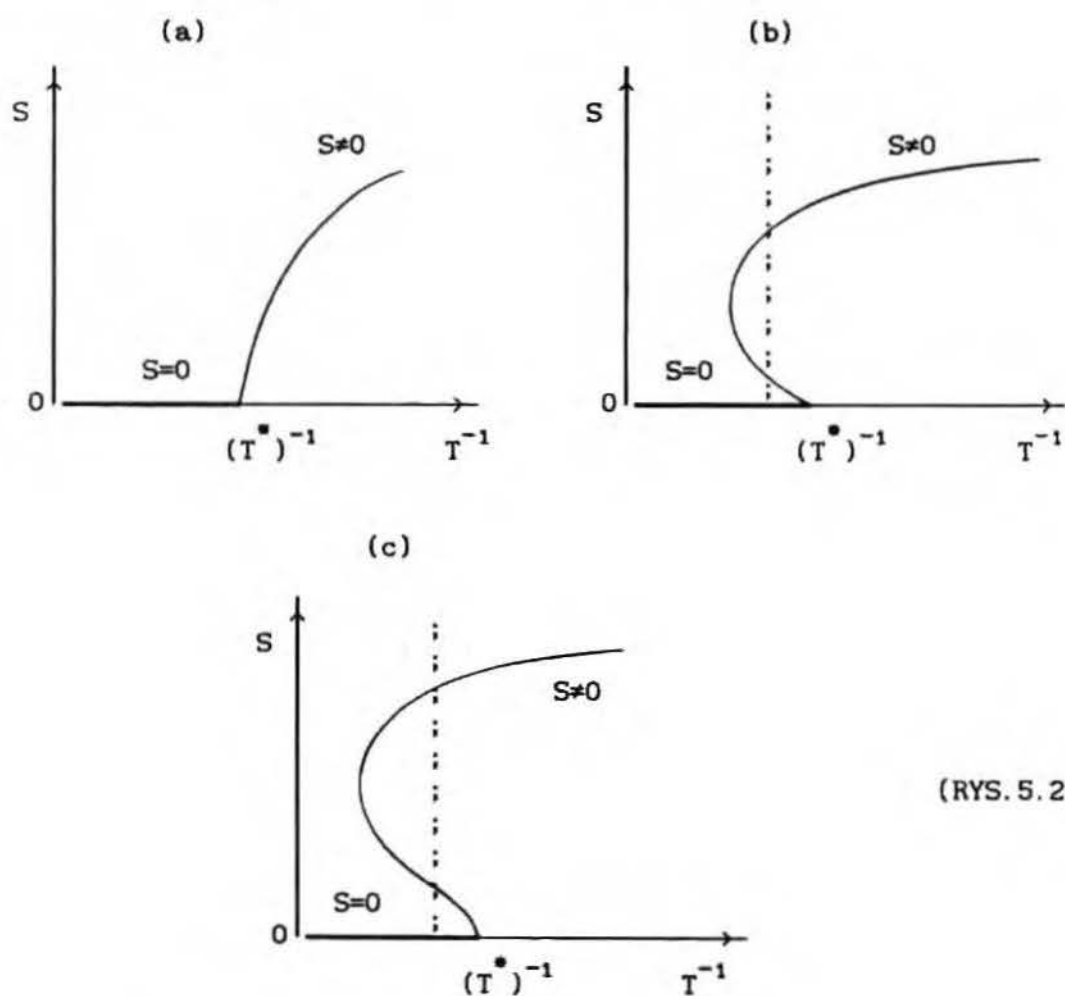
rozważmy przypadek pojedynczego parametru uporządkowania S .

Jeśli zachodzi przejście fazowe od $S=0$ dla $T > T_{pf}$ do $S \neq 0$ dla $T < T_{pf}$, to rozwiązania równania (5.0.4) zachowują się następująco. Dla pewnej wartości temperatury T (nazywanej dalej parametrem bifurkacyjnym), $T = T^*$, od rozwiązania $S=0$ odgałęzia się rozwiązanie $S \neq 0$, odpowiadające pojawieniu się fazy uporządkowanej. Punkt, w którym następuje odgałęzienie się rozwiązania $S \neq 0$, nazywamy punktem

bifurkacji /68,69,92/. Fizycznie punkt bifurkacji jest punktem, w którym faza nieuporządkowana przestaje być stabilna względem zaburzeń o symetrii właściwej dla fazy uporządkowanej.

Stabilne rozwiązanie $S=0$ dla $T^{-1} < (T^*)^{-1}$ staje się niestabilnym dla $T^{-1} \geq (T^*)^{-1}$. Wtedy $S=0$ odpowiada maksimum energii swobodnej, bądź punktowi siodłowemu /65-68,89,92/.

Najczęściej spotykamy się z trzema przypadkami, przedstawionymi na rysunku (5.2).



(RYS. 5.2)

Dla przypadku (a) mamy:

Dla $T^{-1} < (T^*)^{-1}$ rozwiązanie $S=0$ dla fazy nieuporządkowanej jest stabilne, natomiast w punkcie $(T^*)^{-1}$ odgałęzia się nowe rozwiązanie $S \neq 0$.

Dla $T^{-1} \geq (T^*)^{-1}$ mamy dwa rozwiązania: $S=0$ oraz $S \neq 0$, ale tylko

rozwiązanie $S \neq 0$ jest stabilne.

Punkt bifurkacji jest punktem utraty stabilności i jest punktem przejścia od fazy nieuporządkowanej do fazy uporządkowanej. Jest to przejście II rodzaju /65-69, 89, 92/.

W przypadku (b) i (c) dla pewnych wartości $T^{-1} < (T^*)$ istnieją równocześnie dwa rozwiązania $S=0$ i $S \neq 0$ i oba są stabilne, a jedno z nich odpowiada niższej wartości energii swobodnej układu $F(S)$. Przejście fazowe dla tych przypadków zachodzi wcześniej (dokładnie, tam gdzie mamy równość energii swobodnych obu faz /3/-linia przerywana) niż utrata stabilności fazy nieuporządkowanej. Jest to przejście fazowe I rodzaju.

Punkt bifurkacji wyznaczamy z zerowania jakobianu /65-69/ układu równań (5.0.4)

$$\left. \frac{\partial f_1 \left[\left\{ S_k \right\}, \lambda \right]}{\partial S_k} \right|_{S_k=0} = 0 \quad i=1, m \quad \lambda - \text{parametr bifurkacyjny.} \quad (5.0.5)$$

Zachowanie się rozwiązań $S \neq 0$ w okolicy punktu bifurkacji $\lambda = \lambda^*$ można zbadać parametryzując S oraz λ parametrem rzeczywistym t . (w punkcie bifurkacji $t=0$).

$$S(t) = S' t + \frac{1}{2} S'' t^2 + \dots \quad (5.0.6)$$

$$\lambda(t) = \lambda^* + \lambda' t + \frac{1}{2} \lambda'' t^2 + \dots$$

Współczynniki rozwinięcia do n -tego rzędu można obliczyć z równań

$$\left. \frac{df_1 \left[\left\{ S_1(t) \right\}, \lambda(t) \right]}{dt} \right|_{t=0} = 0 \quad (5.0.6a)$$

Jeśli w pewnym otoczeniu punktu bifurkacji jest $\lambda(t) < \lambda^*$ to

możemy oczekiwać przejścia I rodzaju rys.[5.1:(b),(c)], natomiast gdy będzie $\lambda(t) > \lambda^*$ to możemy oczekiwać przejścia fazowego II rodzaju rys.[5.1:(a)] /65-69,92/.

Dodajmy, że w ogólnym przypadku możemy mieć do czynienia z dwoma zmiennymi niezależnymi T, ρ (albo T, p) zamiast jednej zmiennej niezależnej T . Wtedy linie na rys.5.2 staną się powierzchniami w przestrzeni S, T, ρ .

Dodajmy także, że z momentem rozwiązania równania (5.0.3) i wyznaczenia jednoznacznego funkcji $\rho(1)$ jesteśmy już w obrębie teorii pola średniego, która prowadzi do dobrych wyników poza punktami krytycznymi: W punktach krytycznych i w bezpośrednim jego sąsiedztwie, gdy długość korelacji rośnie nieograniczenie, fluktuacje $\rho(1)$ nie mogą być zaniedbane.

5.1. ORIENTACYJNE PRZEJŚCIE FAZOWE TYPU "HERRINGBONE" LINIOWYCH CZĄSTECZEK NA DWUWYMIAROWEJ SIECI TRÓJKĄTNEJ

Z doświadczeń wiadomo /70,71/, że cząsteczki adsorbowane na powierzchni ciała stałego bywają czasem ułożone na płaskiej sieci, której strukturę wymusza sieć ciała stałego.

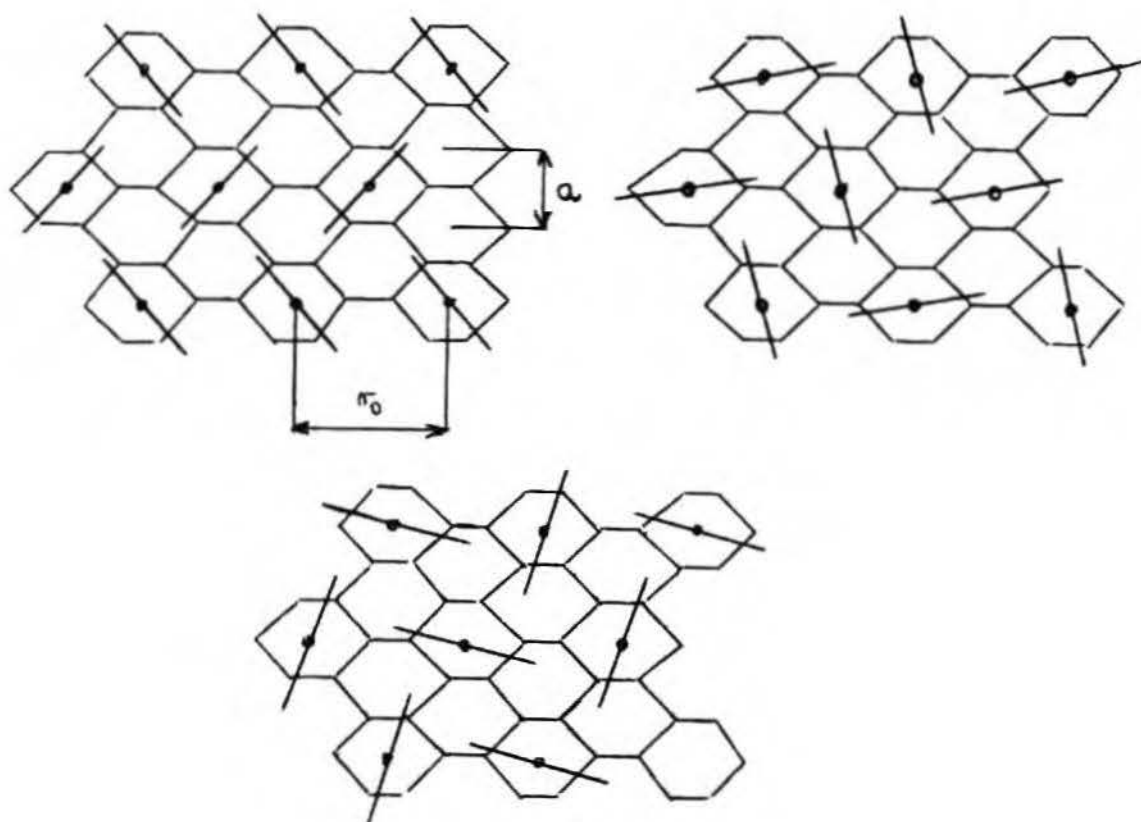
Rozważmy liniowe cząsteczki, które oddziałują wzajemnie ze sobą oraz z ciałem stałym i są rozłożone na dwuwymiarowej sieci trójkątnej, współmiernej z siecią ciała stałego. Mamy tu na myśli takie układy, jak H_2 i N_2 , zaadsorbowane na graficie /70,71,76/.

Dopuszczamy orientacyjne i translacyjne stopnie swobody. Dla takich cząsteczek pokazano doświadczalnie i teoretycznie, że istnieje orientacyjne przejście fazowe /72-74/ od fazy nieuporządkowanej do fazy uporządkowanej. Symulacje komputerowe /74-76/ dały temperaturę tego przejścia dla cząsteczek H_2 i N_2 ,

zgodną z doświadczeniem [70,71] oraz określili jego rodzaj.

Rysunek (5.3) pokazuje przykłady struktury "herringbone". Słowo to oznacza "szkielet śledzia" a jego polski odpowiednik nie jest mi znany.

Zaadsorbowane cząsteczki liniowe rozłożone są na sieci trójkątnej, nad hexagonalną strukturą sieci powierzchni grafitu. Stała sieci trójkątnej r_0 jest $\sqrt{3}$ razy większa od stałej sieci grafitu a .



(RYS. 5.3)

Dla układu liniowych cząsteczek adsorbowanych na powierzchni ciała stałego znajdziemy temperaturę, w której zachodzi orientacyjne przejście fazowe od orientacji typu "herringbone" do orientacji przypadkowej.

Przyjmujemy pewien rodzaj oddziaływań w tym układzie, oraz narzucimy różnego rodzaju więzy na translacyjne i rotacyjne stopnie swobody, celem uzyskania przybliżeń, które umożliwią konkretne rachunki i rozwiązania.

W obliczeniach stosujemy teorię pola średniego (dlatego nie wyznaczamy nowych wykładników krytycznych) oraz analizę bifurkacyjną [77]. Używamy klasycznej fizyki statystycznej, gdyż temperatury przejść będą na tyle wysokie (np. dla $N_2 \sim 30K$), że efekty kwantowe są do pominięcia.

5.2. RÓWNANIA NA PARAMETRY UPORZĄDKOWANIA UKŁADU W PRZYBLIŻENIU POLA ŚREDNIEGO

Rozpatrujemy zbiór liniowych cząsteczek zaadsorbowanych przez ciało stałe, ułożonych na płaskiej trójkątnej sieci. Energią oddziaływania pary cząsteczek i, j jest $U(i, j)$, a $V^{ext}(z)$ jest potencjałem pochodzącym od ciała stałego, w polu którego znajdują się cząsteczki (zakładamy, że potencjał ten nie zależy od węzła sieci, ani od orientacji cząsteczki, oraz, że cząsteczki mogą się poruszać w kierunku ortogonalnym do powierzchni ciała stałego); z jest odległością molekuli od powierzchni ciała stałego.

Konstruujemy funkcjonal energii swobodnej $F[\rho]$ [3,87]:

$$F = F_{id} + F_{ex} \quad (5.2.1)$$

gdzie F_{id} - część idealna energii swobodnej (pochodząca od nieoddziałujących pomiędzy sobą molekuł)

$$\beta F_{id} = \int d(1) \rho(1) [\ln \rho(1) - 1] + \int d(1) \beta V^{ext}(1) \rho(1) \quad (5.2.2)$$

oraz F_{ex} - część nadmiarowa energii swobodnej (pochodząca od

odziaływań między molekułami), zgodnie z często stosowanym przybliżeniem /87,88,91/

$$F_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \int d(1) \int d(2) U(1,2) \rho(1) \rho(2) \quad (5.2.3)$$

$\beta = 1/k_B T$, k_B - stała Boltzmana, T - Temperatura.

Wielkość $\rho(1)$ jest jednocząsteczkową funkcją rozkładu

$$\rho(1) \equiv \rho(\underline{r}_1, \Omega_1) \quad (5.2.4)$$

gdzie $\Omega = (\theta, \phi)$ katowe zmienne cząsteczki /2,3/.

$$\underline{r}_1 = (R_1^0, z) \quad , \quad R_1^0 = (x_1^0, y_1^0) \quad (5.2.4a)$$

Zmienne Ω oraz z są zmiennymi ciągłymi. Zbiór $\{R_1^0\}_{i=1}^M$ jest dyskretny i wyznacza węzły trójkątnej sieci, w których leżą cząsteczki.

Przy wykorzystaniu pola średniego /77/, równowagową funkcję rozkładu dla układu cząsteczek otrzymamy minimalizując /zobacz (5.0.4)/ względem $\rho(1)$ funkcjonal energii swobodnej /88/ $F[\rho]$ z równań (5.2.1-5.2.3)

$$\rho(R_1^0, z, \Omega) = C e^{-\beta V^{\text{ext}}(z)} \exp \left[-\beta \int d\Omega' \int dz' \sum_{j \neq 1} \rho(R_j^0, z', \Omega) U(1, j) \right] \quad (5.2.5)$$

Wykorzystaliśmy założenie, że $V^{\text{ext}}(1) = V^{\text{ext}}(z)$. C jest stałą normalizacyjną dla ρ :

$$C^{-1} = \int dz \int d\Omega \rho(R_1^0, z, \Omega) \quad (5.2.6)$$

Rozwijając funkcję $\rho(R_1^0, z, \Omega)$ na harmoniki sferyczne $Y_{LM}(\Omega)$ /78/ otrzymamy

$$\rho(R_1^0, z, \Omega) = \sum_{LM} S_{LM}(R_1^0, z) Y_{LM}(\Omega) \quad (5.2.7)$$

dla $|M| < L$

Współczynnikami tego rozwinięcia są $S_{LM}(R_1^0, z) \equiv S_{LM}^{(1)}(z)$, i traktujemy je jako parametry uporządkowania (patrz wstęp do tego rozdziału).

Mianowicie, całkując obie strony wzoru (5.2.7) z $Y_{LM}^*(\Omega)$

$$\int d\Omega \rho(\mathbb{R}_1^0, z, \Omega) Y_{L', M'}^*(\Omega) = \sum_{LM} S_{LM}(\mathbb{R}_1^0, z) \int d\Omega Y_{L', M'}^*(\Omega) Y_{LM}(\Omega) \quad (5.2.8)$$

i wykorzystując warunek ortogonalności [78] funkcji $Y_{LM}(\Omega)$

$$\int d\Omega Y_{LM}(\Omega) Y_{L', M'}^* = \delta_{LL'} \delta_{MM'} \quad (5.4.9)$$

$\delta_{LL'}, \delta_{MM'}$ - delty Kroneckera

otrzymamy

$$\int d\Omega \rho(\mathbb{R}_1^0, z, \Omega) Y_{L', M'}^*(\Omega) = S_{L', M'}(\mathbb{R}_1^0, z) \quad (5.4.10)$$

lub

$$S_{L', M'}(\mathbb{R}_1^0, z) = \langle Y_{L', M'}(\Omega) \rangle \quad (5.2.11)$$

Parametry uporządkowania $S_{LM}^{(1)}(z)$ są to średnie z odpowiednich harmonik sferycznych Y_{LM} .

Podstawiając (5.2.7) do (5.2.5) oraz całkując obie strony wzoru (5.2.5) z czynnikiem $Y_{L', M'}^*(\Omega)$

$$\int d\Omega \sum_{LM} S_{LM}(\mathbb{R}_1^0, z) Y_{LM}(\Omega) Y_{L', M'}^*(\Omega) = \quad (5.2.12)$$

$$Ce^{-\beta V^{\text{ext}}(z)} \int d\Omega Y_{L', M'}^*(\Omega) \exp \left[-\beta \int d\Omega' \int dz' \sum_{j \neq 1} \sum_{LM} S_{LM}(\mathbb{R}_j^0, z') Y_{LM}(\Omega') U(1, j) \right]$$

otrzymujemy układ nieliniowych równań na parametry porządku S_{LM} :

$$S_{L', M'}(\mathbb{R}_1^0, z) = \quad (5.2.13)$$

$$Ce^{-\beta V^{\text{ext}}(z)} \int d\Omega Y_{L', M'}^*(\Omega) \exp \left[-\beta \sum_{LM} \sum_{j \neq 1} \int dz' S_{LM}(\mathbb{R}_j^0, z') \int d\Omega' Y_{LM}(\Omega') U(1, j) \right]$$

5.3. PUNKTY BIFURKACJI JAKO ZAGADNIENIE WŁASNE

Układ równań nieliniowych (5.2.13) określa parametry porządku S_{LM} . Stosujemy do niego teorię bifurkacji [69,77], poszukując punktu, w którym od rozwiązania zerowego $S_{LM}=0$ (patrz wstęp do tego rozdziału), odpowiadającego fazy nieuporządkowanej, odgałęzia się rozwiązanie niezerowe $S_{LM} \neq 0$. Pojawienie się tego rozwiązania sygnalizować będzie pojawienie się fazy uporządkowanej. Punkt bifurkacji może być utożsamiany z punktem przejścia, jeżeli przejście do fazy uporządkowanej nie jest I rodzaju.

Zachowanie się rozwiązania niezerowego $S_{LM} \neq 0$ w pobliżu punktu bifurkacji badamy linearyzując równanie (5.2.13) wokół tego punktu. Otrzymujemy wtedy liniowy układ równań na parametry uporządkowania S_{LM} [77].

$$S_{LM}(R_1^0, z) = \quad (5.3.1)$$

$$C e^{-\beta V^{\text{ext}}(z)} \left[\delta_{10} \delta_{N0} - \beta \int dz' \sum_{L'M', J \neq 1} S_{L'M'}(R_J^0, z') \langle L'M' | U(1, J) | LM \rangle \right]$$

$$\text{gdzie } \langle L'M' | (\dots) | LM \rangle = \int d\Omega \int d\Omega' Y_{L'M'}^*(\Omega) Y_{LM}(\Omega') (\dots) \quad (5.3.2)$$

Korzystając z translacyjnej niezmienniczości sieci tworzymy sumę Fouriera [77,78]

$$S_{LM}(\underline{k}) = \sum_1 S_{LM}(R_1^0) e^{i \underline{k} R_1^0} \quad (5.3.3)$$

Wektory \underline{k} należą do pierwszej strefy Brillouina sieci.

Dokonując transformaty Fouriera obu stron równania (5.3.1) otrzymujemy liniowy układ równań całkowych na parametry uporządkowania S_{LM} w przestrzeni \underline{k} :

(5.3.4)

$$S_{LM}(k, z) = Ce^{-\beta V^{ext}(z)} \left[\delta_{10} \delta_{M0} - \beta \right] dz' \sum_{L'M'} \tilde{C}_{LM, L'M'}(k, z, z') S_{L'M'}(k, z')$$

$$\tilde{C}_{LM, L'M'}(k, z, z') = \sum_j e^{ik(R_j^0 - R_1^0)} \langle LM | U(1, j) | L'M' \rangle \quad (5.3.5)$$

Jest to układ liniowy, ale jeszcze nie skończony. Jeśli ograniczymy się do $L \leq L_{max}$, można układ ten rozwiązać.

Do rozwiązania tego układu wybraliśmy mało znaną, lecz bardzo skuteczną metodę, zaczerpniętą z monografii/81,82/.

Niech całkowanie będzie wykonane numerycznie przy pomocy procedury Gaussa. Wówczas

$$\int_a^b dz f(z) = \sum_{\nu=1}^{N_p} W_{\nu}(a, b, N_p) f(z_{\nu}) \quad (5.3.6)$$

z_{ν} - zadane punkty w procedurze całkującej

W_{ν} - wagi w procedurze całkującej, $a \leq z \leq b$.

Podstawiając wzór (5.3.6) do każdego z równań układu (5.3.4) otrzymujemy przy ustalonym wektorze k , zadanych a i b oraz N_p

$$(-\beta C)^{-1} S_{LM\nu} = \sum_{L'M'} \sum_{\nu'=1}^{N_p} \tilde{G}(LM\nu | L'M'\nu') S_{L'M'\nu'} \quad (5.3.7)$$

gdzie

$$S_{LM\nu} \equiv S_{LM}(z_{\nu}) \quad (5.3.8)$$

oraz

$$\tilde{G}(LM\nu | L'M'\nu') = e^{-\beta V^{ext}(z)} \tilde{C}_{LM, L'M'}(z_{\nu}, z_{\nu'}) W_{\nu'} \quad (5.3.9)$$

Sumowanie po L', M' musi być ograniczone do $L, L' \leq L_{max}$.

Równanie (5.3.7) można interpretować jako zagadnienie własne: $\tilde{G}\lambda = \lambda S$. Znajdując λ (przy zadanych parametrach problemu) otrzymamy temperaturę w punkcie bifurkacji.

5.4. MODEL LINIOWYCH KWADRUPOLI NA TRÓJKĄTNEJ SIECI
ZAADSORBOWANYCH NA GRAFICIE

Przejście fazowe "herringbone" badamy dla układu modelowanego przez liniowe kwadrupole umieszczone na dwuwymiarowej trójkątnej sieci w polu grafitu. Przyjęcie takiego modelu zasugerowała praca O'Shea i Kleina /75/, w której z symulacji MC otrzymano, że oddziaływanie kwadrupolowe jest głównie odpowiedzialne za powstanie struktury "herringbone".

Energia oddziaływania pary kwadrupoli wyraża się wzorem

$$U(1,2) = \frac{Q^2}{r_{12}^5} \sum_{M, N} \hat{C}^{NM}(\hat{r}_{12}) T_M(\Omega_1) T_N(\Omega_2) \quad (5.4.1)$$

Q-moment kwadrupolowy, \hat{r}_{12} -wersor: $\hat{r}_{12} = \frac{\underline{r}_{12}}{|\underline{r}_{12}|}$,

wektor: $\underline{r}_{12} = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$, łączy środki 1-szej oraz 2-giej molekuly.

$T_M(\Omega)$ -funkcje symetryczne przystosowane-symmetry adapted functions, /77,83/ będące liniowymi kombinacjami harmonik sferycznych $Y(\Omega)$ i tworzącymi zbiór ortonormalny /78/

$$\int d\Omega T_M(\Omega) T_N(\Omega) = \delta_{MN} \quad (5.4.2)$$

$$\begin{aligned} T_1(\Omega) &= \frac{1}{2} [Y_2^1(\Omega) - Y_2^{-1}(\Omega)] & T_4(\Omega) &= \frac{1}{2} [Y_2^2(\Omega) + Y_2^{-2}(\Omega)] \\ T_2(\Omega) &= \frac{-1}{2} [Y_2^1(\Omega) + Y_2^{-1}(\Omega)] & T_5(\Omega) &= \frac{1}{2} [Y_2^2(\Omega) - Y_2^{-2}(\Omega)] \\ T_3(\Omega) &= Y_2^0(\Omega) \end{aligned} \quad (5.4.3)$$

Macierz \hat{C}^{NM} o wymiarach 5x5 jest symetryczna ($\hat{C}^{NM} = \hat{C}^{MN}$) i zależy od wersora \hat{r}_{ij} : $\underline{r}_{ij} = \underline{r}_{ij} / |\underline{r}_{ij}|$.

Dla potencjału zewnętrznego $V^{ext}(z)$ w równaniu (5.3.4) rozpatrywać będziemy dwa przypadki. W pierwszym zakładamy, że

$V^{ext}(z)$ ma silne minimum, w którym tkwią centra kwadrupoli. W drugim przypadku przyjmujemy na $V^{ext}(z)$ model potencjału grafitu zaproponowany przez W.A.Steele /7,76,84/.

Podstawiając równanie (5.4.1) do wzoru (5.3.5) otrzymamy

$$\tilde{C}_{LM, L' M'}(\underline{k}, z, z') = \quad (5.4.4)$$

$$Q^2 \sum_J \sum_{KN} \frac{\hat{C}^{NK}(\hat{r}_{1J})}{r_{1J}^S} \int d\Omega Y_{LN}^*(\Omega) T_N(\Omega) \int d\Omega' Y_{L'M'}(\Omega') T_{K'}(\Omega') e^{i\underline{k}(\underline{R}_J^0 - \underline{R}_1^0)}$$

Wykorzystując wzory (5.3.5) oraz korzystając z tego, że Y_{LN} tworzy zbiór ortonormalnych funkcji /78/ otrzymujemy, że we wzorze (5.3.4) istnieją tylko wyrazy z $L_{\max} = L = L' = 2$ oraz, że $M, M' = \pm 2, \pm 1, 0$. Równanie (5.3.7) redukuje się wtedy do postaci:

$$(-\beta C)^{-1} S_{2M\nu} = \sum_{M'=-2}^{+2} \sum_{\nu=1}^{N_P} \tilde{G}(2M\nu | 2M'\nu') S_{2M'\nu'} \quad (5.4.5)$$

gdzie z równania (5.3.3) mamy

$$\tilde{G}(2M\nu | 2M'\nu') = e^{-\beta V^{ext}(z_\nu)} \tilde{C}_{2M, 2M'}(z_\nu, z_{\nu'}) W_{\nu'} \quad (5.4.6)$$

Macierz $\tilde{C}_{2M, 2M'}$ obliczana jest ze wzoru (5.4.4).

Układ równań (5.4.5) był rozwiązywany procedurą EISPACK dla $N_P = 8$ i $N_P = 12$ (N_P - oznacza liczbę punktów Gaussowskich w procedurze całkowania).

Macierz \tilde{G} była odpowiednio 40X40 i 60X60. Jej elementy otrzymano sumując po wszystkich węzłach sieci we wzorze (5.4.4), dla każdego wektora \underline{k} . Wektory \underline{k} przebiegały całą komórkę Brillouina (około 30), a w okolicach ekstremum wartości własnych problemu, zwiększano ich liczbę.

Wszystkie otrzymane wartości własne były rzeczywiste, a obliczono je z dokładnością 10^{-4} .

Dla każdego zbioru parametrów wejściowych znaleziona była wartość λ_{\min} ($\lambda_{\min} < 0$), która wyznaczała wartość bezwymiarowego parametru $\beta Q^2 / 5r_0^5$ wzorem

$$C \frac{\beta Q^2}{5r_0^5} = |\lambda_{\min}|^{-1} \quad (5.4.7)$$

otrzymanym po podstawieniu do siebie równań (5.4.4)-(5.4.6), r_0 -stała sieci trójkątnej, Q-moment kwadrupolowy.

Stała normalizacyjna C obliczana była numerycznie ze wzoru (5.2.6) i przyjmowała różne wartości w zależności od przyjętych wartości na parametry wejściowe. Wartości stałej C będą podane w kolejnych podpunktach tego paragrafu.

Oprócz parametru bezwymiarowego $\beta Q^2 / 5r_0^5$ mamy dwa inne bezwymiarowe parametry problemu: $p^{-1} = (kT/c_{xc})(d/\sigma_{xc})^6$ związane z potencjałem zewnętrznym βV^{ext} oraz a_s/d , związane ze stałymi materiałowymi ciała stałego. W obliczeniach parametry te były wielkościami startowymi. Dla grafitu $a_s/d = 1.25$. Zadając p^{-1} otrzymywaliśmy z równania (5.4.5) λ_{\min} , które z kolei wyznaczało $\beta Q^2 / 5r_0^5$ ze wzoru (5.4.7).

Wyniki obliczeń, które przedstawiamy dalej, dla układu kwadrupoli z różnymi warunkami nałożonymi na więzy, zostały opublikowane w: Langmuir 4, (1988), Langmuir 5, (1989) /79,80/.

5.4.1. Kwadrupole w dwóch wymiarach

bez translacyjnych stopni swobody

Badamy temperaturę przejścia fazowego "herringbone" w układzie liniowych kwadrupoli zaadsorbowanych na powierzchni grafitu, tworzących dwuwymiarową trójkątną sieć, współmierną z siecią

grafitu. Zakładamy, że środki kwadrupoli tkwią w minimum potencjału $V(z)$ grafitu leżąc w płaszczyźnie sieci, równoległej do jego powierzchni, tzn., że we wzorze (5.4.1) $\hat{r}_{1j} = (\theta_{1j} = \pi/2, \phi_{1j})$. Tak przyjęte założenia upraszczają wzór (5.4.5), gdyż $V^{ext}(z) = \text{const.}$ we wzorze (5.4.6) oraz energia oddziaływania pary kwadrupoli (5.4.1) przyjmuje prostszą postać, ponieważ macierz \hat{C}^{NM} ulega redukcji (dodatek 5), oraz ze wzoru (5.4.2) mamy

$$\begin{aligned}
 T_1(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi) &= T_2(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi) = 0 \\
 T_3(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi) &= -\sqrt{\frac{5}{16\pi}} \\
 T_4(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi) &= \left[\frac{5}{16\pi}\right] \cos 2\phi \\
 T_5(\theta = \frac{\pi}{2}, \phi) &= \left[\frac{5}{16\pi}\right] \sin 2\phi
 \end{aligned}
 \tag{5.4.8}$$

co rzutuje na postać macierzy $\tilde{C}_{2N, 2N}$, we wzorze (5.4.6).

Dla tak określonego układu rozwiązaliśmy zagadnienie własne (5.4.5) w sposób opisany w paragrafie (5.4).

Dla $\beta Q^2 / r_0^5 = 5 / |\lambda_{\min}|$ /wzór (5.4.7)/ otrzymaliśmy z obliczeń wartość 0.139, przy czym stała $C = (4\pi)^{-1}$.

Przyjmując teraz różne wartości na moment kwadrupolowy, można obliczać temperaturę przejścia (przykłady są podane w ostatnim paragrafie tego rozdziału).

Interesujące jest pytanie, jak uwalnianie kolejnych stopni swobody układu wpłynie na zmianę tej temperatury. Dlatego dalej będziemy to zagadnienie, badać zwiększając liczbę stopni swobody układu.

5.4.2. Kwadrupole w trzech wymiarach bez translacyjnych stopni swobody

Nadal rozpatrujemy liniowe kwadrupole, które tworzą dwuwymiarową trójkątną sieć nad powierzchnią grafitu.

Utrzymujemy założenie, że środki kwadrupoli leżą w płaszczyźnie tej sieci - która jest równoległa do powierzchni grafitu - i tkwią w minimum potencjału $V^{ext}(z)$ grafitu. tzn., $\hat{r}_{1j} = (\theta_{1j} = \pi/2, \phi_{1j})$ we wzorze (5.4.1) i macierz \hat{C}^{NM} nadal przyjmuje postać zredukowaną dodatek 5.

Dopuszczamy teraz obroty kwadrupoli w trzech wymiarach, tzn., że $\Omega_1 = (\theta_1 = \pi/2, \phi_1)$. Zatem wzory (5.4.2) nie ulgają już uproszczeniu tak jak to było w poprzednim przypadku /patrz wzory (5.4.8)/.

Dla układu kwadrupoli z powyższymi ograniczeniami rozwiązaliśmy zagadnienie własne określone układem równań (5.4.5) w sposób opisany w paragrafie 5.4..

Dla $\beta Q^2 / r_0^5 = 5 / |\lambda_{min}|$ /wzór (5.4.7)/ otrzymaliśmy wartość 0.26, gdzie stała $C = (4\pi)^{-1}$.

Przyjmując różne wartości na moment kwadrupolowy można obliczyć temperaturę przejścia, oraz jak się ona zmienia w porównaniu do poprzedniej sytuacji w paragrafie (5.4.1), gdy uwolniliśmy jeden stopień swobody. /Przykłady, porównania i dyskusja są w następnym paragrafie (5.4.3)/.

Dotychczas uwolniliśmy więzy związane z rotacyjnymi stopniami swobody. Chcemy zobaczyć teraz, jak wprowadzenie translacyjnych stopni swobody wpłynie na temperaturę przejścia w układzie. Aby utrzymać nadal strukturę sieci trójkątnej dla kwadrupoli, dozwalamy aby poruszały się one w kierunku prostopadłym do powierzchni grafitu.

5.4.3. Kwadrupole w trzech wymiarach

z jednym translacyjnym stopniem swobody

Tak jak poprzednio układ złożony jest z liniowych kwadrupoli tworzących dwuwymiarową trójkątną sieć. Utrzymujemy założenie o swobodzie rotacji w trzech wymiarach.

Wprowadzamy natomiast jeden translacyjny stopień swobody, tzn. pozwalamy na ruch kwadrupoli w kierunku prostopadłym do powierzchni grafitu. Ruch ten odbywać się będzie w potencjale zewnętrznym $V^{ext}(z)$ grafitu. Zakładamy przy tym, że nie zależy on od węzła sieci, w którym tkwią kwadrupole, oraz od ich orientacji.

W obliczeniach we wzorze (5.4.6) przyjmujemy realistyczny potencjał grafitu /7,66,87/-rys.(5.4), który powstał z sumowania oddziaływań typu Lennarda-Jonesa (6-12) /2,3/ pomiędzy adsorbowaną molekułą a wszystkimi atomami węgla w graficie:

(5.4.9)

$$V^{ext}(z) = \frac{4\pi c \sigma^6}{a_s} \left\{ \frac{2\sigma^6}{5} \left[\frac{1}{z^{10}} + \frac{1}{8d(z + 0.72d)^8} \right] - \left[\frac{1}{z^4} + \frac{2z^2 + 7zd + 7d^2}{8d(z + d)^5} \right] \right\}$$

gdzie a_s -objętość komórki elementarnej dla grafitu,

d-odległość pomiędzy płaszczyznami sieci w graficie $(a_s/d^2)=0.453/$

c, σ -parametry oddziaływania Lennarda-Jonesa.

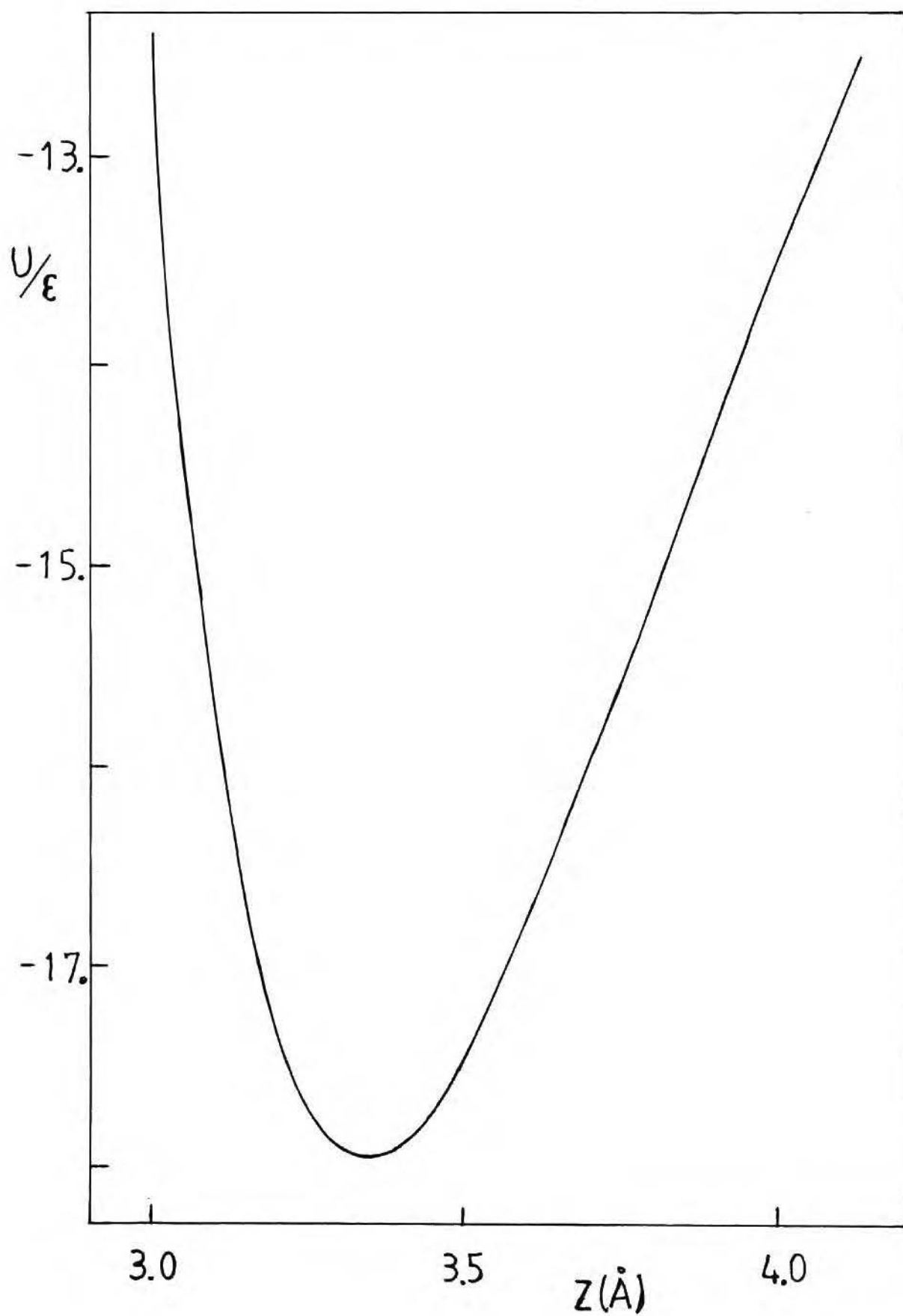
Wyrażenie (5.4.9) można przedstawić w formie bezwymiarowej

$$\beta V^{ext}(z) = 4\pi p (a_s/d^2) f(z/d) \quad (5.4.10)$$

gdzie

$$p = \beta c \left[\frac{\sigma}{d} \right]^6 \quad (5.4.11)$$

Potencjał grafitu $V^{ext}(z)$ ma głębokie minimum dla $(z/d) \approx 1$.



Ze względu na dopuszczenie translacyjnego stopnia swobody, macierz C^{NM} we wzorze (5.4.1) na energię oddziaływania pary kwadrupoli nie ulega redukcji. tak jak poprzednio i przyjmuje pełną postać /dodatek-5, nadal wykorzystujemy pełną postać na $T_N(\Omega)$ -(5.4.2)/.

Dla tak określonego modelu kwadrupoli rozwiązaliśmy zagadnienie własne, określone równaniem (5.4.5). W obliczeniach startowaliśmy zadając wartości parametru p^{-1} wzór (5.4.11). Całkowanie we wzorze (5.3.6) było wykonane dla $a=3.0$ i $b=4.4$ (dlatego, że w tym przedziale potencjał grafitu $V^{ext}(z)$ (rys.5.4) ma głębokie minimum).

Z rozwiązania zagadnienia własnego (5.4.5) otrzymywaliśmy jego wartości własne λ_{min} , które wyznaczały ze wzoru (5.4.7) $\beta Q^2/r_0^5$ (wartości stałej normalizacyjnej C zmieniały się w przedziale $[0.42 \times 10^{47} + 0.11 \times 10^{10}]$, w zależności od wartości parametru początkowego p^{-1}).

Na rysunku (5.5) mamy wykreślone linią ciągłą $\beta Q^2/r_0^5$ w funkcji parametru p^{-1} . Dla porównania wyników, linią przerywaną zaznaczyliśmy obliczenia z poprzedniego modelu (paragraf 5.4.2) dla $\beta Q^2/r_0^5 = 0.26$, gdy zamrożone były translacyjne stopnie swobody.

W tym modelu, kwadrupole poruszały się w polu grafitu, w kierunku z-prostopadłym do jego powierzchni. Dlatego obliczyliśmy również średnie położenie kwadrupoli nad powierzchnią grafitu,

$$\langle z \rangle = \frac{\int dz z \exp[-\beta V^{ext}(z)]}{\int dz \exp[-\beta V^{ext}(z)]} \quad (5.4.12)$$

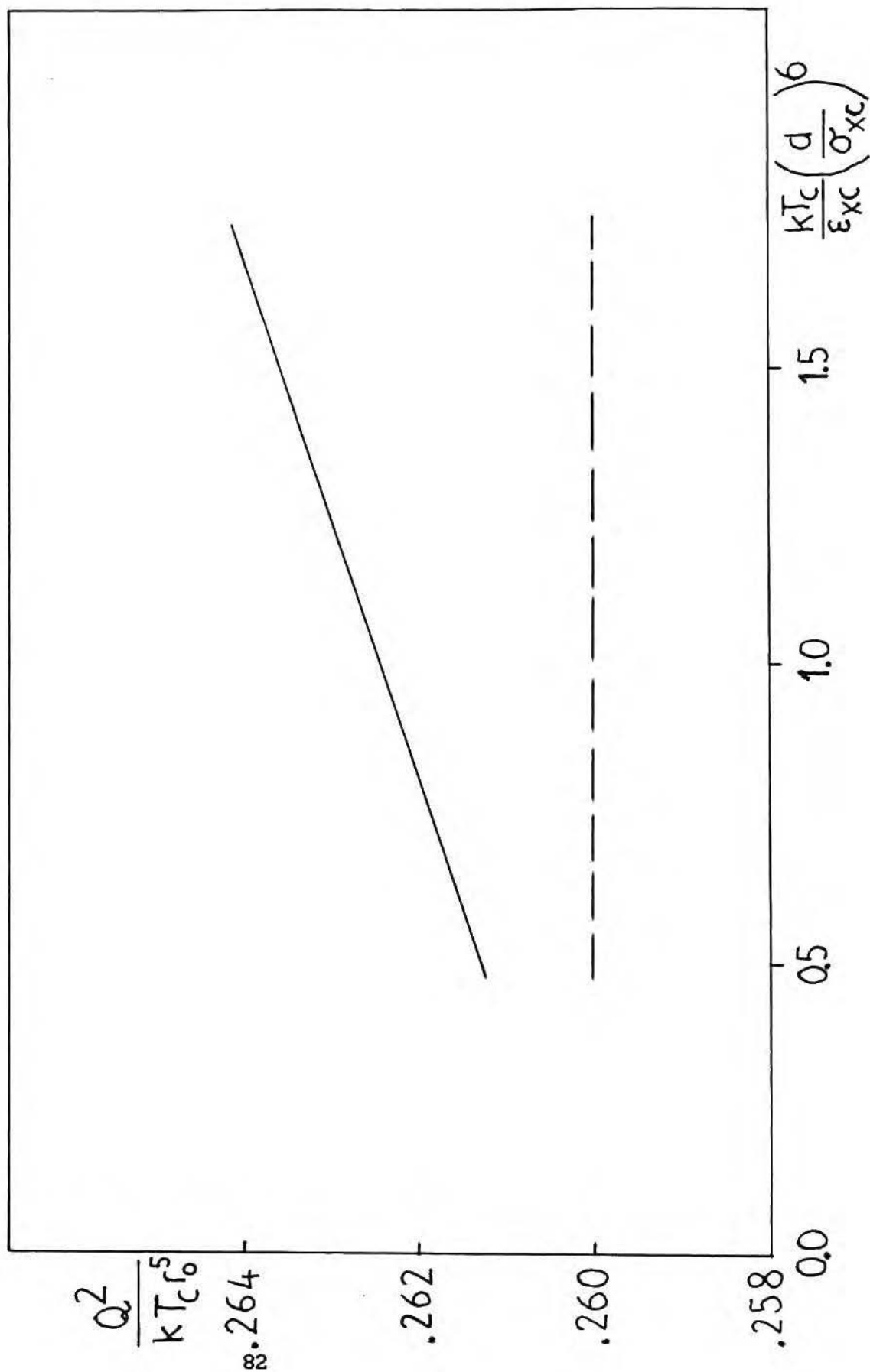
które wynosiło $\langle z \rangle \approx 3.4 \text{ \AA}$ i bardzo mało zmieniało się wraz z temperaturą. Obliczyliśmy zmianę dyspersji σ_z wraz z temperaturą.

$$\sigma_z = \left[\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 \right]^{1/2} \quad (5.4.13)$$

Zależność $\beta Q^2/r_0^5$ w funkcji $p^{-1}=(kT_c/\epsilon_{xc})/(d/\sigma_{xc})^6$ (RYS. 5.5)

(linia ciągła) - przy uwzględnieniu pola grafitu $V^{ext}(z)$

(linia przerywana) - gdy nie uwzględniono translacyjnych stopni swobody



Dyspersja σ_z wzrosła niewiele od 0.09 do 0.12, gdy temperatura $(kT/\epsilon_{xc})(d/\sigma_{xc})^6$ wzrosła od 0.91 do 1.33.

Z rysunku (5.4) widać, że $\beta Q^2/r_0^5$ (zredukowany moment kwadrupolowy) wzrasta powoli i praktycznie liniowo z temperaturą bifurkacji. Ta słaba zależność jest rezultatem względnie słabego oddziaływania kwadrupol-kwadrupol w porównaniu z silnym oddziaływaniem kwadrupol-grafit ($V_{\min}=550K$).

Możemy teraz porównać, jak uwalnianie kolejnych stopni swobody wpływa na otrzymane wyniki. Rozpatrywaliśmy trzy przypadki:

Pierwszy, gdy kwadrupole miały swobodę obrotów w dwóch wymiarach, a ich środki tkwiły na płaskiej sieci w minimum potencjału grafitu: $r_1 = \{R_1^0, z^0\}$.

W drugim przypadku wprowadziliśmy pełną swobodę rotacji w trzech wymiarach utrzymując ograniczenie na położenie środków kwadrupoli.

Trzeci przypadek utrzymywał swobodę rotacji w trzech wymiarach oraz wprowadzał jeden translacyjny stopień swobody w kierunku ortogonalnym do płaszczyzny grafitu, $r_1 = \{R_1^0, z^0\}$ $a \leq z_1 \leq b$.

Z wartości uzyskanych na $\beta Q^2/r_0^5$ dla tych modeli (w pierwszym 0.139, w drugim 0.26, dla trzeciego mamy wykres (5.4)) wynika, że przy ustalonym momencie kwadrupolowym Q , temperatura przejścia "herringbone" obniża się, gdy zwiększamy liczbę stopni swobody w układzie.

Możemy dokonać porównania ilościowego z wynikami eksperymentu /70,71/ oraz symulacji /75,76/ na przykładzie azotu N_2 (porównanie to będzie miało charakter przybliżony, gdyż rzeczywista cząsteczka N_2 oddziałuje dwoma centrami z grafitem, a nie jak w naszym modelu, jednym). Dla $Q=1.4B$ / $B=10^{-26}$ esu/ w pierwszym modelu $T_c=72.9K$, w drugim modelu $T_c=38.9K$ a w trzecim $T_c=38.0K$ /dla $\epsilon_{xc}=62./$. Dla

$Q=1.17B$ (model X1 /85/) mamy odpowiednio dla naszych modeli $T_c^{(1)}=51.K$, $T_c^{(2)}=27.2K$, $T_c^{(3)}=26.K$. Z symulacji /75,76/ otrzymano dla $Q=1.4B$, $T_c=33.K$, a dla $Q=1.17B$, otrzymano $T_c=25.K$. Eksperyment /70,71/ dał temperatury $T_c=22.-29.K$.

Z porównania naszych obliczeń z wynikami symulacji komputerowych oraz eksperymentu wynika, że uwalnianie kolejnych stopni swobody (a więc przybliżanie naszego modelu do warunków bardziej realistycznych) zmienia w modelu temperaturę przejścia w dobrym kierunku. Można również stwierdzić, że dobrym przybliżeniem było zakładać, że za orientacyjne uporządkowanie odpowiedzialne jest głównie oddziaływanie kwadrupolowe.

Obniżenie temperatury przejścia w naszym modelu można by, spowodować gdyby dopuścić przesuwanie się kwadrupoli w płaszczyźnie grafitu. Mielibyśmy wtedy sprzężenie translacyjno-rotacyjne i możliwość powstania wspólnych modów fononowych i libronowych (choć dla N_2 na graficie otrzymano $S(\underline{k},\omega)$ z symulacji /86/ oraz badano wspólne mody fononowe i libronowe, nie stwierdzono modów odpowiednich dla przejścia orientacyjnego /86/).

Z kolei dołączenie dwucentrowego oddziaływania Lennarda-Jonesa (6-12) cząsteczek ze sobą oraz z grafitem spowoduje powstanie pomiędzy nimi orientacyjnego sprzężenia. Ten efekt pogorszy zgodność z eksperymentem temperatury przejścia (wzrost), gdyż oddziaływanie Lennarda-Jonesa narzucając swoje uporządkowanie utrudni uzyskanie struktury "herringbone".

W ramach stosowanej tutaj teorii nie otrzymano pełnej zgodności z eksperymentem, gdyż jest to teoria pola średniego, która lepiej pracuje dla sieci trójwymiarowej, gdzie każdy punkt sieci ma więcej otaczających go sąsiadów. Teoria ta zaniedbuje fluktuacje, mające

duże znaczenie w samym punkcie przejścia. Wreszcie, można przypuszczać, że przejście np. dla N_2 /72-74/ może być przejściem I rodzaju.

DODATEK 5.

Macierz $\hat{C}^{NM}(\hat{r}_{1j})$ jest symetryczna, $\hat{C}^{NM} = \hat{C}^{MN}$ zależy od kierunku wektora \underline{r}_{1j} łączącego środki molekuł 1 oraz j.

$$\hat{r}_{1j} = \left[\theta_{1j} = \arccos \frac{z_1 - z_j}{r_{1j}}, \phi_{1j} \right]$$

Wprowadzając

$$S_n = \sin(n\phi_{1j}) \quad n=1.2.3.4$$

$$C_n = \cos(n\phi_{1j})$$

Macierz $\hat{C}^{NM}(\hat{r}_{1j})$ zawiera następujące elementy:

$$C_{11} = 3P_{42}C_2 - 36P_{40}$$

$$C_{25} = \frac{3}{4}P_{43}C_3 + \frac{9}{2}P_{41}C_1$$

$$C_{12} = 3P_{42}S_2$$

$$C_{33} = 54P_{40}$$

$$C_{13} = -9\sqrt{3}P_{41}C_1$$

$$C_{34} = \frac{3\sqrt{3}}{2}P_{42}C_2$$

$$C_{14} = -\frac{3}{4}P_{43}C_3 + \frac{9}{2}P_{41}C_1$$

$$C_{35} = \frac{3\sqrt{3}}{2}P_{42}S_2$$

$$C_{15} = \frac{9}{2}P_{41}S_1 - \frac{3}{4}P_{43}S_3$$

$$C_{44} = \frac{3}{8}P_{44}C_4 + 9P_{40}$$

$$C_{22} = -3P_{42}C_2 - 36P_{40}$$

$$C_{45} = \frac{3}{8}P_{44}S_4$$

$$C_{23} = -9\sqrt{3}P_{41}S_1$$

$$C_{55} = 9P_{40} - \frac{3}{8}P_{44}C_4$$

$$C_{24} = -\frac{3}{4}P_{43}S_3 - \frac{9}{2}P_{41}S_1$$

dla $\theta_{1j} = \pi/2$ mamy uproszczoną postać macierzy \hat{C}^{NM} :

$$C_{11} = -\frac{45}{2} C_2 - \frac{27}{2}$$

$$C_{44} = \frac{315}{8} C_4 + \frac{27}{8}$$

$$C_{12} = -\frac{45}{2} S_2$$

$$C_{45} = \frac{315}{8} S_4$$

$$C_{22} = \frac{45}{2} C_2 - \frac{27}{2}$$

$$C_{55} = -\frac{315}{8} C_4 + \frac{27}{8}$$

$$C_{33} = \frac{81}{4}$$

$$C_{13} = C_{14} = C_{15} = 0$$

$$C_{34} = -\frac{45\sqrt{3}}{4} C_2$$

$$C_{23} = C_{24} = C_{25} = 0$$

$$C_{35} = -\frac{45\sqrt{3}}{4} S_2$$

P_{1m} są stowarzyszonymi wielomianami Legendre'a [78].

6. TEORIA KRYSZALIZACJI TWARDYCH KUL Z MIEKKIM POTENCJALEM YUKAWY

Krystalizacja jest przejściem fazowym pierwszego rodzaju od fazy ciekłej (nieuporządkowanej, o niższej symetrii) do ciała stałego (fazy uporządkowanej, o wyższej symetrii) /3/. Znaczącą rolę w stworzeniu scenariusza tego przejścia odegrały symulacje komputerowe /123-125/. Wyniki symulacji posłużyły jako testy dla istniejących i nowo powstających teorii krystalizacji.

Opis teoretyczny zjawiska krystalizacji w cieczech stał się przedmiotem wielu prac /2,95-100/ od czasu ukazania się pionierskiej teorii opartej na hierarchii Born-Bogoliubov-Kirkwood-Yvon /3/.

W ciągu ostatnich dziesięciu lat zaczęto stosować funkcjonalną teorię gęstości /27/. W teorii tej rozważa się potencjały termodynamiczne układu jako funkcjonały jednocząsteczkowej funkcji rozkładu gęstości $\rho(\underline{r})$ /2,3,27/. Na bazie tej teorii Ramakrishnan i Yussouff zbudowali teorię krystalizacji, która fazę ciekłą traktuje jako układ wyjściowy do perturbacyjnego opisu krystalizującego układu i powstającej fazy stałej /3,101-103/.

Teoria ta została rozwinięta przez Haymeta i Oxtoby'ego /110/. Wykorzystano ją do zbadania krystalizacji układu twardych kul /111/, układu twardych kul z potencjałem odpychającym /114/, (układy te krystalizują w strukturze fcc /150/), układu twardych kul z potencjałem dipolowym /115/, do jednoskładnikowej plazmy

/113/ (krystalizuje w strukturze bcc /150/) oraz do płynu Lennarda-Jonesa /122/.

W innym rozwinięciu teorii Ramakrishnana i Yussouffa (zobacz /104-109/) jednocząsteczkową funkcję rozkładu fazy stałej $\rho(\underline{r})$, przedstawia się nie w postaci szeregu Fouriera wektorów sieci odwrotnej /150/ fazy stałej - tak jak to było u Haymeta i Oxtoby'ego /110/, lecz jako sumę funkcji Gaussa /106/ centrowanych na węzłach sieci:

$$\rho(\underline{r}) = \sum_i \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \exp \left[-\alpha (\underline{r} - \underline{r}_i)^2 \right] \quad (6.0.1)$$

i - numeruje węzły sieci.

Rozwinięcie w wektorach sieci odwrotnej fazy stałej jest wolno zbieżne i wymaga wzięcia do obliczeń wielu wyrazów, natomiast aproksymacja funkcjami Gaussa wymaga założenia, że czynnik Debye-Wallera /150/ jest niezależny od wektora falowego /101, 106, 127/.

Formalizm funkcjonalnej teorii gęstości w zastosowaniu do krystalizacji został również rozwinięty w innych pracach /134, 137, 141/ i wykorzystany do obliczeń modelowych.

Równoległe do opisu krystalizacji opartego na pracach Ramakrishnana i Yussouffa rozwijane było ujęcie zaproponowane przez Ryzkova i Tarayeva wykorzystujące teorię bifurkacji /116, rozdz. 5 tej pracy/. W teorii tej punkt, w którym zachodzi przejście fazowe od fazy ciekłej do ciała stałego utożsamiany jest z gęstością cieczy, dla której faza ciekła zaczyna tracić lokalną stabilność. Metodę tę rozwiniętą w pracy /117/, zastosowano w obliczeniach dla układu jednoskładnikowej plazmy /118, 119/ oraz do płynu Lennarda-Jonesa /126/.

Omówione teorie krystalizacji opierają się na jedno- i

dwucząsteczkowych funkcjach rozkładu. Do pełnego opisu krystalizacji uwzględniającego różne struktury sieci krystalicznej, należałoby brać pod uwagę również funkcje rozkładu wyższego rzędu, aż do czwartego /11/. (Pokazano w mikroskopowej teorii szkieł /138-140/, że przy pomocy czterocząsteczkowej funkcji rozkładu $\rho_4(\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4)$ można uzyskać pewne informacje o przejściu szklistym /glass transition/). Dotychczas jednak nie powstały takie teorie, ze względu na znikomy zasób wiedzy o tych funkcjach.

Oprócz teorii krystalizacji bazujących na funkcjonalnej teorii gęstości, do opisu przejścia ciecz-ciało stałe wykorzystano metodę wielościanów Woronoja-Dirichleta /5,13, rozdz.3 tej pracy/ oraz metodę niezmienników orientacyjnych /10/. Metoda ta daje obraz geometrycznych zmian zachodzących lokalnie w strukturze cieczy, w pobliżu przejścia. Geometryczne ujęcie krystalizacji doprowadziło do powstania teorii krystalizacji orientacyjnego uporządkowania bazujących na teorii elastyczności /143-145/.

W pracach na temat krystalizacji opierających się na funkcjonalnej teorii gęstości nie rozważano krystalizacji twardych kul z dodatkowym potencjałem przyciągającym. Dlatego też zajęliśmy się takim modelem, rozważając układ twardych kul z dołączonym potencjałem oddziaływania typu Yukawy /128-133/.

Jest to ważny fizycznie przykład, pokazujący jak dodanie potencjału przyciągającego wpływa na zmianę gęstości krystalizacji układu w porównaniu z układem samych twardych kul. Wprowadzona tu zostaje temperatura, która dla układu twardych kul zjawia się jedynie w sposób trywialny /2,94/.

Obliczenia moje przeprowadziłem stosując teorię Ramakrishnana i Yusouffa /101-103/ rozwiniętą przez Haymeta i Oxtobyego /110/.

W paragrafie (6.1) przedstawiam teorię Ramakrishnana-Yusouffa-

Haymeta-Oxtobye'go (RYHO).

W paragrafie (6.2) definiuję model układu wziętego do obliczeń, oraz opisuję średnie przybliżenie sferyczne (MSA - mean spherical approximation /2,3/) zastosowane do obliczeń w tym modelu.

W paragrafach (6.3-6.5) przedstawiam wyniki obliczeń, ich dyskusję oraz podsumowanie.

Wyniki tutaj przedstawione, zostały opublikowane w pracy J.Chem.Phys. 88(9), 5834, (1988) /148/.

6.1. Teoria krystalizacji

Ramakrishnana-Yussouffa-Haymeta-Oxtobye'ego

Dla układu N cząstek zgromadzonych w objętości V, hamiltonian H_N jest sumą energii kinetycznej, energii potencjalnej oraz pola zewnętrznego $U(\underline{r})$ /2,3/:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) + \int d\underline{r} \rho(\underline{r})U(\underline{r}) \quad (6.1.1)$$

gdzie \underline{r}_i, p_i , są położeniem i pędem i-tej cząstki, m jest masą każdej z cząstek, a $\rho(\underline{r})$ jest mikroskopową gęstością:

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\underline{r} - \underline{r}_i) \quad (6.1.2)$$

$\delta(\underline{r} - \underline{r}_i)$ jest funkcją Diraca /2,3/.

Wtedy wielki potencjał termodynamiczny Ω dla układu wyraża się poprzez wielką sumę stanu Ξ wzorem:

$$-\beta\Omega = \ln\Xi \quad (6.1.3)$$

gdzie $\beta=1/k_B T$, k_B - stała Boltzmana, T - temperatura układu

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\underline{r}^N d\underline{p}^N \exp\left[-\beta (H_N - \mu N)\right] \quad (6.1.4)$$

h - stała Planca, μ - potencjał chemiczny /2,3/ oraz

$$\int d\underline{r}^N d\underline{p}^N (\dots) = \int d\underline{r}_1 \dots d\underline{r}_N d\underline{p}_1 \dots d\underline{p}_N (\dots) \quad (6.1.5)$$

Związek wielkiego potencjału termodynamicznego Ω z termodynamiką jest następujący /2,3/:

$$\Omega = -pV \quad (6.1.6)$$

gdzie $p=p(T, V, \mu)$ oznacza ciśnienie w układzie.

Teoria Ramakrishnana-Yussouffa /101/ rozwinięta przez Haymeta i Oxtoby'ego /110/ sformułowana jest w języku funkcjonalnej teorii gęstości /27/. Dla fazy ciekłej i stałej konstruuje się funkcjonal wielkiego potencjału termodynamicznego Ω /110/, który zależy od jednocząsteczkowej funkcji gęstości $\rho(\underline{r})$ /27/ oraz od objętości V , temperatury T i potencjału chemicznego μ układu. Funkcjonał Ω daje się wyrazić (dokonując transformaty Legendre'a) poprzez funkcjonal energii swobodnej F /27/:

$$\beta\Omega = \beta \left[F^{id} + F^{ext} + F^{ex} - \mu N \right] \quad (6.1.6)$$

gdzie

$$F^{id} = \int d\underline{r} \rho(\underline{r}) \left\{ \ln \left[\rho(\underline{r}) \Lambda^3 \right] - 1 \right\} \quad (6.1.7)$$

nazywane jest częścią idealną energii swobodnej (pochodzącą od nieoddziałujących pomiędzy sobą cząstek), $\Lambda = (h^2 \beta / 2\pi m)^{1/2}$ jest długością fali Broglie, oraz

$$F^{\text{ext}} = \int d\Gamma \rho(\Gamma) V^{\text{ext}}(\Gamma) \quad (6.1.8)$$

część zewnętrzna energii swobodnej (związana z polem zewnętrznym $V^{\text{ext}}(\Gamma)$ działającym na układ), a F^{ex} nazywane jest nadmiarową częścią energii swobodnej i pochodzi od oddziaływań między cząstkami. Z warunku równowagi /27/

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho]}{\delta \rho(\Gamma)} \right|_{\rho_0} = 0 \quad (6.1.9)$$

($\delta/\delta\rho(\Gamma)$ oznacza różniczkowanie funkcjonalne /3,27/) otrzymuje się równowagową jednocząsteczkową funkcję rozkładu /3,27/.

$$\rho^{\text{eq}}(\Gamma) = \Lambda^{-3} \exp \left[\beta \mu - \beta V^{\text{ext}}(\Gamma) + C^{(1)}(\Gamma) \right] \quad (6.1.10)$$

$C^{(1)}(\Gamma)$ jest jednocząsteczkową funkcją korelacji wprost /3,27,30/, która wiąże się z nadmiarową częścią energii swobodnej F^{ex} poprzez różniczkowanie funkcjonalne po gęstości /3,27,30/:

$$C^{(1)}(\Gamma) = \frac{\delta(-\beta F^{\text{ex}})}{\delta \rho(\Gamma)} \quad (6.1.11)$$

Ogólnie n -cząsteczkową funkcję korelacji wprost definiuje się poprzez n -krotne różniczkowanie funkcjonalne:

$$C^{(n)}(\Gamma_1, \dots, \Gamma_n) = \frac{\delta^{(n-1)} C^{(1)}(\Gamma_1)}{\delta \rho(\Gamma_1) \dots \delta \rho(\Gamma_n)} = \frac{\delta^{(n)}(-\beta F^{\text{ex}})}{\delta \rho(\Gamma_1) \dots \delta \rho(\Gamma_n)} \quad (6.1.12)$$

Dla równowagowej jednocząsteczkowej funkcji rozkładu $\rho^{\text{eq}}(\Gamma)$, funkcjonal $\Omega[\rho]$ staje się wielkim potencjałem termodynamicznym (6.1.3). Fazy ciekła i stała określone są jednocząsteczkową funkcją gęstości, $\rho(\Gamma)$ która w ogólności zależy od (μ, T, V) . Dalej przyjmuje

się, że objętość układu jest stała. Wtedy $\rho = \rho(\Gamma, \mu, T)$.

Dla cieczy w temperaturze T_L oraz o potencjale chemicznym μ_L

$$\rho_L(\mu_L, T_L) = \Lambda^{-3} \exp \left[\beta \mu_L + C_L^{(1)}(\mu_L, T_L) \right] \quad (6.1.13)$$

Rozpartuje się tutaj ciecz jednorodną, dlatego ρ_L oraz C_L nie zależą od położenia; $\rho_L = \langle N \rangle / V$, $\langle N \rangle$ - oznacza średnią liczbę cząstek w układzie.

Dla fazy stałej

$$\rho(\Gamma, \mu_S, T_S) = \Lambda^{-3} \exp \left[\beta \mu_S + C_S^{(1)}(\Gamma, \mu_S, T_S) \right] \quad (6.1.14)$$

gdzie T_S - temperatura fazy stałej, μ_S - potencjał chemiczny fazy stałej.

Dzieląc oba równania (6.1.13) i (6.1.14) otrzymuje się

$$(6.1.15)$$

$$\ln \left[\rho(\Gamma_1, \mu_S, T_S) / \rho_L(\mu_L, T_L) \right] = \beta(\mu_S - \mu_L) + C^{(1)}(\Gamma_1, \mu_S, T_S) - C_L^{(1)}(\mu_L, T_L)$$

Krystalizacja zajdzie wtedy, gdy dla obu faz - ciekłej i stałej będzie zachodzić równość potencjałów chemicznych, temperatur oraz ciśnień. Z równania (6.1.15) otrzymuje się wtedy, że

$$\ln \left[\rho(r) / \rho_L \right] = C^{(1)}(\Gamma) - C_L^{(1)} \quad (6.1.16)$$

W teorii RYHO fazę ciekłą traktuje się jako układ odniesienia do perturbacyjnego rozwinięcia obejmującego fazę stałą.

Prawą stroną równania (6.1.16) rozwija się w funkcjonalny szereg Taylora [3, 110], w potęgach różnicy gęstości faz ciekłej i stałej:

$$\begin{aligned} C^{(1)}(\Gamma_1) - C_L^{(1)} &= \int d\Gamma_2 C_L^{(2)}(\Gamma_1, \Gamma_2) \left[\rho(\Gamma_2) - \rho_L \right] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \int d\Gamma_3 C_L^{(3)}(\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3) \left[\rho(\Gamma_2) - \rho_L \right] \left[\rho(\Gamma_3) - \rho_L \right] + \dots \end{aligned} \quad (6.1.17)$$

A priori nic nie wiadomo o zbieżności tego szeregu. Między innymi Haymet i Oxtoby /110-115/ stwierdzili, że wzięcie pierwszych kilku a nawet tylko pierwszego wyrazu rozwinięcia, prowadzi do wyników zgodnych z wynikami experimentalnymi /110-115/. Dlatego też w obliczeniach zwykle ogranicza się do $C_L^{(n)}(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_2)$ dla $n=2$; poza tym dla $n>2$ praktycznie współczynniki $C_L^{(n)}$ nie są znane.

Współczynniki $C_L^{(n)}$ we wzorze (6.1.17) zależą od struktury cieczy. Ze względu na izotropowość cieczy

$$C_L^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = c(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) \quad (6.1.18)$$

$c(|\underline{r}_1, \underline{r}_2|)$ - jest funkcją korelacji wprost (korelacji bezpośredniej) Ornsteina-Zernike /3/. Transformata Fouriera $c(|\underline{r}_1, \underline{r}_2|)$ /2,3/ związana jest z czynnikiem struktury cieczy $S(\underline{k})$ /3,110-114,150/ wzorem:

$$c(\underline{k}) = c_n = \rho_L \int d\underline{r} c(r) e^{i\underline{k}\underline{r}} = 1 - S^{-1}(\underline{k}) \quad (6.1.19)$$

$$\text{dla } \underline{k}_n = 0 \quad c_0 = 1 - (\rho k_B T \kappa_T)^{-1} \quad (6.1.20)$$

gdzie $\kappa_T = \rho^{-1} \left[\frac{\partial \rho}{\partial p} \right]_T$ jest ściśliwością izotermiczną /2,15/.

Wprowadzając transformatę Fouriera funkcji $C^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3)$

$$(6.1.21)$$

$$c^{(3)}(\underline{k}_n, \underline{k}_m) = c_{n,m}^{(3)} = \rho_L^2 \int d\underline{r}_{12} \int d\underline{r}_{13} C_L^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) \exp \left[i(\underline{k}_n \underline{r}_{12} + \underline{k}_m \underline{r}_{13}) \right]$$

można w szczególnym przypadku obliczyć $c^{(3)}(\underline{k}_n, \underline{k}_m)$ znając $c(\underline{k})$.

Dla $\underline{k}=0$ otrzymano /111/

$$c^{(3)}(\underline{k}, 0) = -c(\underline{k}) + \rho_L \frac{\partial c(\underline{k})}{\partial \rho_L} \quad (6.1.22)$$

Korzystając z rozwinięcia (6.1.17) można wyrazić formalnie

różnicę wielkich potencjałów termodynamicznych faz ciekłej i stałej w postaci szeregu potęg $[\rho(\underline{r}) - \rho_L]$ /111,112/:

$$\Delta\beta\Omega(T, \mu, V) = \beta\Omega_S - \beta\Omega_L = \quad (6.1.23)$$

$$- \int d\underline{r}_1 [\rho(\underline{r}_1) - \rho_L] + \frac{1}{2} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 c_L^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) [\rho(\underline{r}_2) - \rho_L] [\rho(\underline{r}_1) - \rho_L]$$

$$+ \frac{1}{6} \int d\underline{r}_1 \int d\underline{r}_2 \int d\underline{r}_3 c_L^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) [\rho(\underline{r}_2) - \rho_L] [\rho(\underline{r}_3) - \rho_L] [2\rho(\underline{r}_1) + \rho_L] + \dots$$

Punkt, w którym zachodzi przejście ciec-z ciało stałe określony jest przez warunek

$$\Delta\beta\Omega = 0 \quad (6.1.24)$$

Znalezienie gęstości, dla której zachodzi krystalizacja wymaga rozwiązania równania (6.1.16). Wstawiając (6.1.17) do (6.1.16), otrzymuje się /wykorzystując (6.1.18) i ograniczając się do pierwszych dwóch wyrazów rozwinięcia/ równanie

$$\ln[\rho(\underline{r})/\rho_L] = \int d\underline{r}_2 c_L^{(2)}(|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|) [\rho(\underline{r}_2) - \rho_L] \quad (6.1.25)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\underline{r}_2 \int d\underline{r}_3 c_L^{(3)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3) [\rho(\underline{r}_2) - \rho_L] [\rho(\underline{r}_3) - \rho_L]$$

Postacie funkcji $c_L^{(2)}$ i $c_L^{(3)}$ zależą od przyjętego modelu cieczy.

Do rozwiązania równania (6.1.25) potrzebna jest zależność na $\rho(\underline{r})$ dla fazy stałej. W teorii RYHO funkcję rozkładu fazy stałej rozwija się w szereg Fouriera wektorów sieci odwrotnej /150/ (założonej sieci, w której ciecz będzie krystalizować):

$$\rho(\underline{r}) = \rho_L \left[1 + \eta + \sum_n \mu_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_n} \right] \quad (6.1.26)$$

$\eta = \mu_0 = (\rho_S - \rho_L)/\rho$ oznacza względną zmianę gęstości przy krystalizacji

μ_n -współczynniki mające sens parametrów uporządkowania (patrz rozdział 5 tej pracy), mierzących stopień translacyjnego uporządkowania. Współczynniki te związane są z czynnikiem Debye-Wallera /110,150/. Suma jest wzięta po zbiorze $\{k_n\}$ wektorów sieci odwrotnej. Dla każdej translacyjnie uporządkowanej struktury sieci rozwinięcie (6.1.26) jest dokładne, gdy bierze się sumę po wszystkich wektorach sieci odwrotnej.

Podstawiając (6.1.26) do (6.1.25), otrzymuje się zbiór równań całkowych na zmianę gęstości dla krystalizacji η oraz na parametry uporządkowania μ_n .

$$1+\eta = \frac{\exp(x_0)}{V} \int d\Gamma \exp \left[\sum_n x_n \exp(i k_n \Gamma) \right] \quad (6.1.27)$$

$$\mu_j = \frac{\exp(x_0)}{V} \int d\Gamma \exp(i k_j \Gamma) \exp \left[\sum_n x_n \exp(i k_n \Gamma) \right] \quad (6.1.28)$$

$$\text{gdzie } x_0 = c_0 \eta + \frac{1}{2} c_{00}^{(3)} \eta^2 + \frac{1}{2} \sum_n c_{n0}^{(3)} \mu_n^2 \quad (6.1.29)$$

$$x_n = \left[c_n + c_{n0}^{(3)} \eta \right] \mu_n \quad (6.1.30)$$

Podstawiając natomiast (6.1.26) do (6.1.23) otrzymuje się

$$(6.1.31)$$

$$\frac{\Delta\beta\Omega}{N} = (c_0 - 1)\eta + \frac{1}{2} (c_0 + c_{00}^{(3)})\eta^2 + \frac{1}{3} c_{00}^{(3)} \eta^3 + \frac{1}{2} \sum_n \left[c_n + (2\eta + 1)c_{n0}^{(3)} \right] \mu_n^2$$

Rozwiązując równania (6.1.27)-(6.1.28) z warunkiem (6.1.24) wyrażonym wzorem (6.1.31) otrzymuje się punkt, w którym - przy zadanych parametrach układu - zachodzi przejście fazowe od fazy ciekłej do fazy stałej.

Choć rozwiązanie przyjęte na funkcję gęstości (6.1.26) jest wolno zbieżne, to jak pokazał Haymet /127/ wzięcie do sumowania

dużego zbioru wektorów sieci odwrotnej (Haymet uwzględnił w sumowaniu 258 wektorów) daje dobry profil gęstości. Sumy $\sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$ w równaniach (6.1.27)-(6.1.28) są natomiast szybko zbieżne, ponieważ transformata Fouriera funkcji korelacji $c(k_n)$ maleje szybko ze wzrostem k_n .

Mając równania (6.1.27)-(6.1.28) można rozwiązać je dla konkretnego modelu cieczy i zbadać dla niego zjawisko krystalizacji.

6.2. Przybliżenie średnie sferyczne

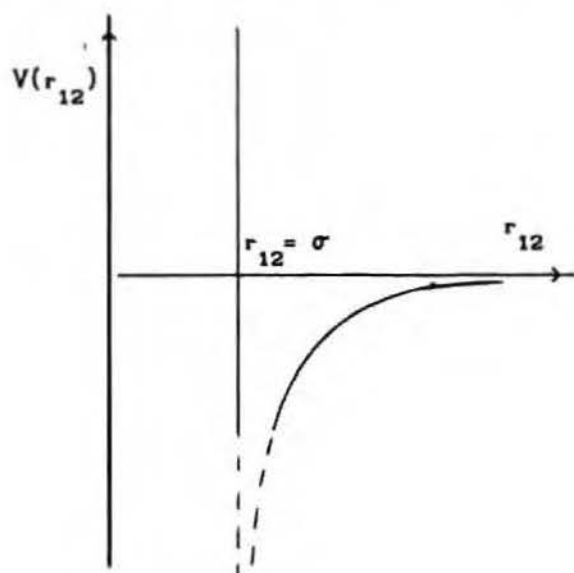
(MSA-mean spherical approximation) w modelu twardych kul
z potencjałem Yukawy

Przejście fazowe ciec-ciało stałe badamy dla układu cieczy modelowanego przez twarde kule z dołączonym potencjałem Yukawy.

Potencjał oddziaływania pomiędzy molekułami jest postaci /129-133/:

$$V(r_{12}) = \begin{cases} \infty & \text{dla } r_{12} < \sigma \\ -A \frac{\exp[-z(r_{12} - \sigma)]}{r_{12}} & \text{dla } r_{12} > \sigma \end{cases} \quad (6.2.1)$$

gdzie $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, σ - średnica molekuly, Z - zasięg potencjału



(RYS. 6.1)

Kluczowym problemem w policzeniu parametrów krystalizacji układu jest znajomość funkcji korelacji wprost $c(r)$ dla cieczy jednorodnej.

W naszym przykładzie wykorzystaliśmy funkcję korelacji wprost $c(r)$ policzoną metodą przybliżenia średniego sferycznego (MSA) /2,3/.

Dla płynu twardych kul z potencjałem Yukawy jest

$$\begin{aligned} h(r_{12}) &= g(r_{12}) - 1 = -1 && \text{dla } r_{12} < \sigma \\ c(r_{12}) &= -\beta V(r_{12}) && \text{dla } r_{12} > \sigma \end{aligned} \quad (6.2.2)$$

$g(r_{12})$ jest dwucząsteczkową funkcją korelacji /2,3/.

Pierwsze z równań oznacza, że na małych odległościach molekuly zachowują się jak twarde kule, a drugie, że korelacje są proporcjonalne do potencjału oddziaływania.

Funkcje $h(r)$ oraz $c(r)$ spełniają równanie Ornsteina-Zernike /2,3/:

$$h(r_{12}) - c(r_{12}) = \rho \int d\mathbf{r}_3 h(r_{13}) c(r_{32}) \quad (6.2.3)$$

(Jest to szczególna postać dla układu translacyjnie niezmienniczego i izotropowego).

W pracach /126-133/ rozwiązano w przybliżeniu MSA równanie Ornsteina-Zernike (6.2.3) techniką transformacji Fouriera wprowadzoną przez Baxtera /146/ i otrzymano funkcję $c(r)$ dla $r_{12} < \sigma$:

$$\begin{aligned} -r_{12} c(r_{12}) &= a_0 r_{12} + b_0 r_{12}^2 + \frac{1}{2} \xi a_0 r_{12}^4 + \frac{v}{z} \left[1 - e^{-zr_{12}} \right] \\ &+ \frac{v^2}{2Kz^2 e^z} \left[\text{cth}(zr_{12}) - 1 \right] \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

gdzie $\xi = \pi \rho \sigma^3 / 6$, $K = \beta A$. Parametry a_0 , b_0 i v zależą od ξ . Wielkość $v = 24 \xi \int d\mathbf{r} r g(r) e^{-zr}$ jest proporcjonalna do energii wewnętrznej układu

(równania na a_0 , b_0 i v są zamieszczone w dodatku).

Obliczono również transformatę Fouriera funkcji $c(r)$ /130/ dla $r_{12} < \sigma$ i $r_{12} > \sigma$:

$$c_n = c(k) = -\frac{24\xi}{k} \left\{ a_0 I_1(k) + b_0 I_2(k) + \frac{a_0 \xi}{2} I_4(k) \right. \quad (6.2.5)$$

$$+ \left[\frac{v}{z} - \frac{v^2}{2Kz^2 e^z} \right] I_0(k) + \left[-\frac{v}{z} + \frac{v^2}{2Kz^2 e^z} \right] \frac{k}{z^2 + k^2}$$

$$\left. + \left[\frac{v^2}{4Kz^2 e^z} + \frac{v}{z} - Ke^z \right] J(-z, k) - \frac{v^2}{4Kz^2 e^z} J(z, k) \right\}$$

gdzie
$$I_n(k) = \int_0^1 dr r^n \text{sinkr} \quad (6.2.6)$$

oraz
$$J(z, k) = \frac{e^z (k \cos k - z \text{sink})}{z^2 + k^2} \quad (6.2.7)$$

Korzystając z równań (6.2.4) oraz (6.2.5)+(6.2.7) będziemy mogli rozwiązać równania całkowe (6.1.27) i (6.1.28) z warunkiem (5.1.24) i otrzymać gęstości ρ_L krystalizującej cieczy-przy zadanych wartościach parametrów potencjału: $K \sim T^{-1}$ oraz zasięgu z .

6.3. Wybór sieci, w której krystalizuje układ twardych kul z potencjałem Yukawy

Krystalizujący układ twardych kul z potencjałem Yukawy tworzy strukturę przestrzenną. W teorii krystalizacji RYHO do obliczeń zadaje się konkretną postać sieci. Obliczenia należałoby wykonać dla wielu typów sieci i wybrać tę, która daje stabilną fazę krystaliczną. W praktyce jednak pod uwagę bierze się kilka typów sieci, z których jedna spełnia powyższy warunek.

W naszym modelu twardych kul z potencjałem Yukawy rozpatrywaliśmy dwie sieci: centrowaną powierzchniowo (fcc) i objętościowo centrowaną (bcc). /150/. Ich wybór podyktowany był tym, że układ twardych kul krystalizował w strukturze fcc /111/, a jednoskładnikowa plazma w strukturze bcc /113/. Dla określenia, w której ze struktur (fcc czy bcc) będzie krystalizować układ, porównaliśmy ze sobą energie swobodne obu sieci utworzonych z twardych kul oddziałujących pomiędzy sobą potencjałem Yukawy. Sieć minimalizująca energię swobodną jest tą, w której wykrył się nasz układ.

Energia swobodna kryształu jest sumą energii swobodnej drgań F_D oraz energii wewnętrznej kryształu U_0

$$F_{kr} = F_D(V, T) + U_0(V) \quad (6.3.1)$$

Drgania sieci pomijaliśmy dalej, gdyż rozważaliśmy układ w pobliżu zera stopni Kelvina (To założenie implikuje znikanie entropii kryształu $S_{kr} = 0$, gdyż

$$S_{kr} = - \frac{\partial}{\partial T} [F_D(V, T) + U_0(V)]_V \quad (6.3.2)$$

i dla $T \rightarrow 0$ $F_D(V, T) \rightarrow 0$, a U_0 nie zależy od temperatury).

Wobec tego $F_{kr} \approx U_0(V)$ dla $T \rightarrow 0$.

Energję wewnętrzną sieci $U_0(V)$ obliczaliśmy ze wzoru /2/:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N u(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_i n_i \phi(r_{ij}) \quad (6.3.3)$$

gdzie $r_{ij} = |\underline{r}_i - \underline{r}_j|$, N -liczba molekuł, n_i -liczba molekuł leżących w i -tej strefie tzn. w odległości r_i od molekuly położonej w centrum układu współrzędnych. $\phi(r_i)$ -energia oddziaływania pomiędzy molekułą położoną w odległości r_i od centrum a molekułą w centrum układu.

Na $\phi(r_i)$ przyjmujemy zależność określoną wzorem (6.2.1). Sumowanie we wzorze (6.3.3) odbywa się po strefach odległych o r_i

od centrum układu współrzędnych. Wobec tego dla $T \rightarrow 0$ energia swobodna kryształu utworzonego z N twardych kul z potencjałem Yukawy wynosi:

$$\beta F_{kr} = - \frac{N}{2} K \sum_1 n_1 \frac{e^{-z(r_1 - \sigma)}}{r_1} \quad (6.3.4)$$

gdzie $K = \beta \epsilon$, a r_1 zależy od rodzaju sieci, dla której obliczamy energię swobodną.

Wyrażamy teraz energię swobodną kryształu w funkcji jego gęstości dla obu sieci fcc i bcc i badamy, która z nich (przy różnych gęstościach) minimalizuje tę energię.

Dla sieci fcc i bcc ich gęstości wynoszą /150/:

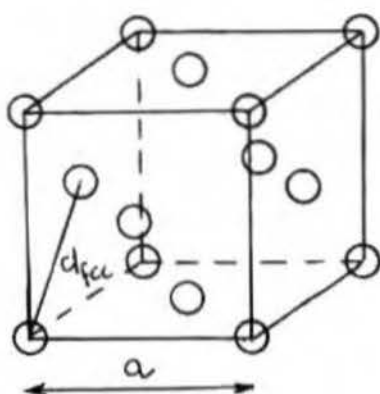
$$\rho_{fcc} = \frac{4}{a^3} \quad \rho_{bcc} = \frac{2}{a^3} \quad (6.3.6)$$

a - stała sieci, natomiast r_1 zmienia się następująco /65/:

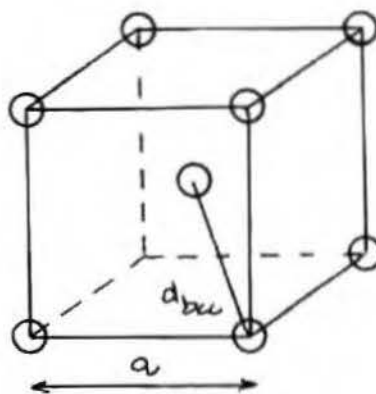
$$r_1^{fcc} = d_{fcc} c_1^{fcc} \quad r_1^{bcc} = d_{bcc} c_1^{bcc} \quad (6.3.7)$$

gdzie współczynniki c_1^{fcc} i c_1^{bcc} są ściśle określone, a d_{fcc} i d_{bcc} są odległościami między najbliższymi sąsiadami w obu sieciach:

$$d_{fcc} = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad d_{bcc} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (6.3.8)$$



sieć FCC



sieć BCC

(RYS. 6.2)

Korzystając ze wzorów (6.3.6)+(6.6.8) otrzymujemy, że

$$\begin{aligned} r_1^{fcc} &= \sqrt{\frac{1}{2} C_1^{fcc} \left(\frac{4}{\rho}\right)^{1/3}} \\ r_1^{bcc} &= \frac{\sqrt{3C_1^{bcc}}}{2} \left(\frac{2}{\rho}\right)^{1/3} \end{aligned} \quad (6.3.9)$$

Podstawiając zależność (6.3.9) do (6.3.4) otrzymujemy wyrażenie na energie swobodne kryształu w naszym modelu

$$\beta F_{kr}^{fcc} = -\frac{N}{2} K \sum_i n_i \frac{\exp \left\{ -z \left[\sqrt{\frac{1}{2} C_1^{fcc} \left(\frac{4}{\rho}\right)^{1/3}} - \sigma \right] \right\}}{\sqrt{\frac{1}{2} C_1^{fcc} \left(\frac{4}{\rho}\right)^{1/3}}} \quad (6.3.10)$$

$$\beta F_{kr}^{bcc} = -\frac{N}{2} K \sum_i n_i \frac{\exp \left\{ -z \left[\frac{\sqrt{3C_1^{bcc}}}{2} \left(\frac{2}{\rho}\right)^{1/3} - \sigma \right] \right\}}{\frac{\sqrt{3C_1^{bcc}}}{2} \left(\frac{2}{\rho}\right)^{1/3}} \quad (6.3.11)$$

Obliczenia energii swobodnych przeprowadziliśmy dla 12 stref sieci fcc i bcc, dla kilku zasięgów z, oraz kilku wartości parametru $K > 0$.

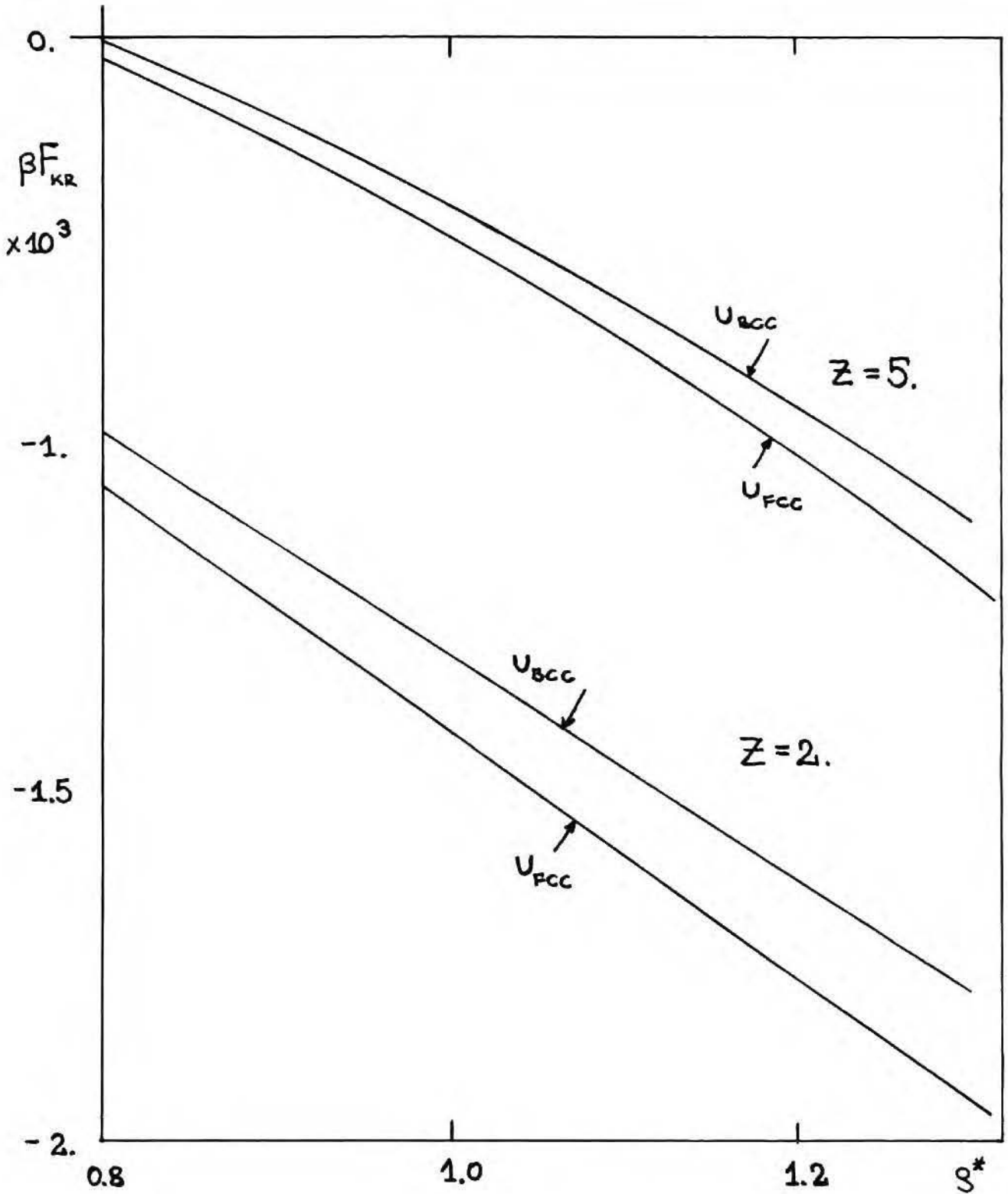
Na wykresie (6.3) przedstawiliśmy wyniki przykładowo dla $K=1$, $z=1$ (duży zasięg), i $z=5$ (mały zasięg). Gęstość zmienialiśmy aż do gęstości maksymalnego upakowania, która wynosi dla sieci fcc $\rho_{max}^* = \sqrt{2}$ a dla bcc $\rho_{max}^* = (3\sqrt{3})/4$ (gdzie $\rho^* = \rho\sigma^3$).

Z otrzymanych wykresów widać, że dla $z=5$, krzywa uzyskana dla sieci fcc leży poniżej krzywej uzyskanej dla sieci bcc. Oznacza to, że energia układu twardych kul z potencjałem Yukawy tworzącego sieć fcc jest niższa niż energia tego samego układu ale tworzącego sieć bcc. Nierówność ta zostanie utrzymana również dla energii

Energie swobodne kryształu dla dwóch sieci:

(rys.6.3)

FCC i BCC dla $z=2$, $z=5$ oraz $K=1$ w funkcji ρ^*



swobodnych. Zatem, układ nasz krystalizując, utworzy strukturę powierzchniowo centrowaną fcc.

Powyższy wynik nie zależy od zasięgu potencjału. Wzrost zasięgu powoduje jednak, że energie obu sieci obniżają się, jak również względna różnica pomiędzy nimi rośnie dla obu sieci. Również wzrost zasięgu powoduje, że zależność energii od gęstości staje się w przybliżeniu liniowa.

Zatem, przy badaniu krystalizacji układu twardych kul z potencjałem Yukawy teorią RYHO do obliczeń przyjmujemy strukturę sieci fcc, jako tę, która daje stabilną fazę krystaliczną, korzystniejszą energetycznie od struktury bcc.

6.4. Krystalizacja płynu twardych kul z dołączonym potencjałem Yukawy (obliczenia dla potencjału przyciągającego i odpychającego o dużym i małym zasięgu)

W paragrafie tym przedstawione są obliczenia własne parametrów krystalizacji układu twardych kul z dołączonym potencjałem Yukawy (5.2.1) opublikowane w pracy "Freezing of hard core Yukawa fluid"-J.Chem.Phys. 88(9),5834,(1988).

W obliczeniach braliśmy dwie wartości parametru z (zasięg potencjału): $z=1$ (duży zasięg), $z=5$ (mały zasięg), oraz wiele wartości na parametr $K(\sim T^{-1})$. $K>0$ odpowiadało potencjałowi przyciągającemu, a $K<0$ potencjałowi odpychającemu.

Wybór gęstości ρ_L oraz K do rachunków nie był całkiem dowolny (dla ustalonego z). Związany był on z istnieniem rozwiązań rzeczywistych równania algebraicznego czwartego stopnia na v /dodatek 6/ oraz z warunkiem mechanicznej stabilności układu /2,3/:

$$\beta \left[\frac{\partial p}{\partial \rho} \right]_{\tau} = 1 - \rho_L \int drc(\underline{r}) > 0 \quad (6.4.1)$$

Dla pewnych wartości ρ_L, K (przy ustalonym z) równanie na v nie ma rzeczywistych rozwiązań /odpowiada to zerowaniu się wyznacznika tego równania/ oraz nie jest spełniony warunek (6.4.1) mechanicznej stabilności.

Na rys 6.4 wykreślone są krzywe odpowiadające znikaniu rzeczywistych rozwiązań na v (linia ciągła) oraz krzywe wyznaczające granicę mechanicznej stabilności układu (linia przerywana) dla dwóch wartości z : $z=1$, $z=5$.

Dla ustalonego z pole pod krzywą przerywaną wyznacza obszar rozwiązań rzeczywistych dla v oraz obszar mechanicznej stabilności układu. Pole pomiędzy krzywą przerywaną a ciągłą wyznacza obszar niestabilny układu, a pole powyżej krzywej ciągłej związane jest z dwufazowym obszarem o nierzeczywistych rozwiązaniach.

Minima krzywych definiują punkty krytyczne /132,133/ modelu. Dla ustalonego K powyżej K_c (krytycznego) mamy dwa obszary gęstości, gdzie istnieją fizyczne rozwiązania.

Obszar $\rho < \rho_c$ odpowiada fazie gazowej, a obszar o gęstościach $\rho_c < \rho$ odpowiada fazie ciekłej (ρ_c -gęstość krytyczna). W dalszych obliczeniach parametrów krystalizacji układu wybieraliśmy takie ρ_L, K (przy ustalonym z), które odpowiadały fizycznym rozwiązaniom.

Do obliczenia parametrów krystalizacji układu z równań (6.1.27) i (6.1.28):

$$1 + \eta = \frac{\exp(x_0)}{V} \int d\underline{r} \exp \left[\sum_n x_n \exp(1k_n \underline{r}) \right]$$

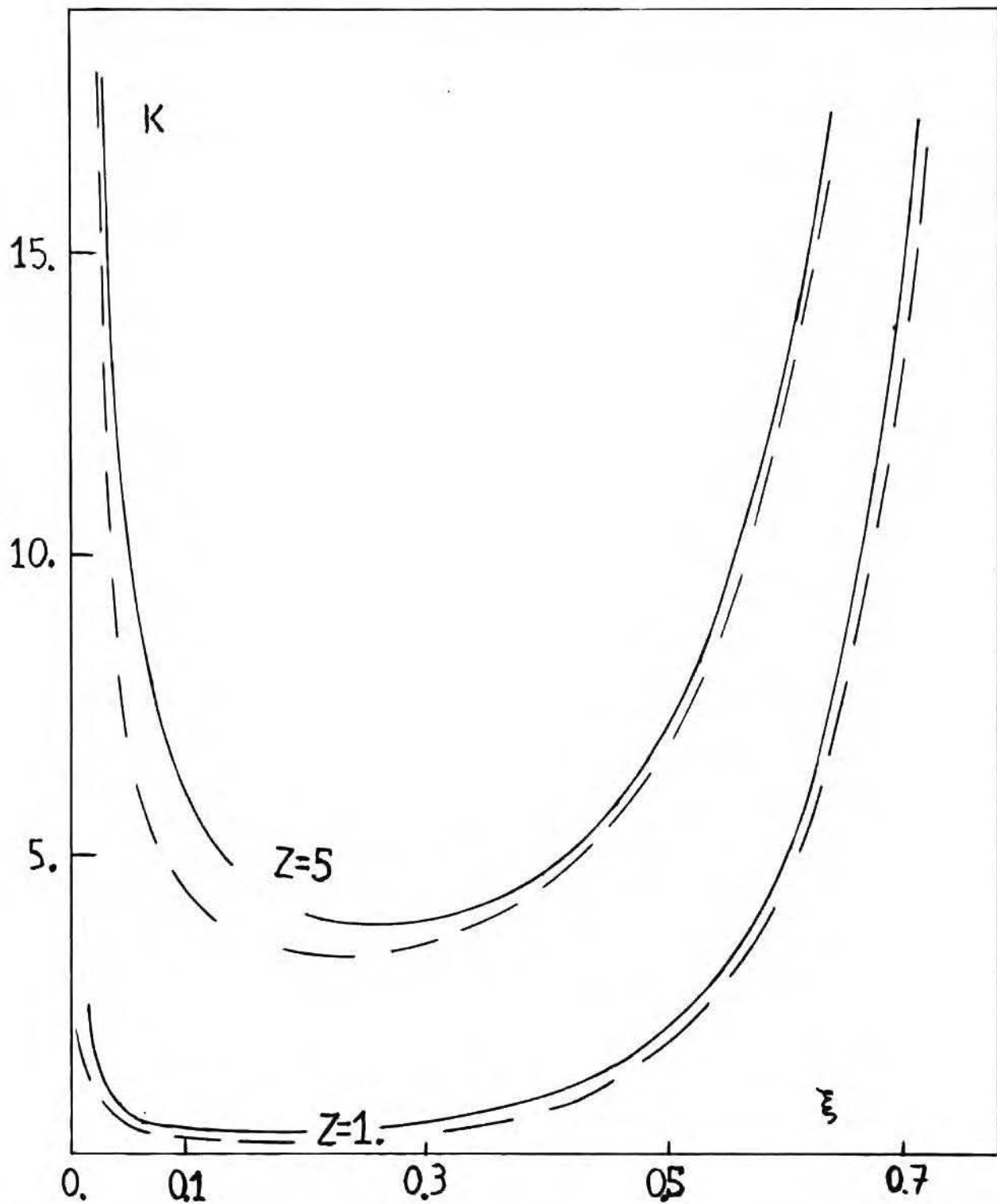
$$\mu_j = \frac{\exp(x_0)}{V} \int d\underline{r} \exp(1k_j \underline{r}) \exp \left[\sum_n x_n \exp(1k_n \underline{r}) \right]$$

Linia ciągła oznacza znikanie rzeczywistych rozwiązań (RYS. 6.4)

na v (równanie A.1 w dodatku 6)

Linia przerywana wyznacza granicę mechanicznej

stabilności układu



$$\text{gdzie } x_0 = c_0 \eta + \frac{1}{2} c_{00}^{(3)} \eta^2 + \frac{1}{2} \sum_n c_{n0}^{(3)} \mu_n^2$$

$$x_n = \left[c_n + c_{n0}^{(3)} \eta \right] \mu_n$$

/są to powtórzone wzory (6.1.27)+(6.1.30)/ wybraliśmy strukturę fcc /patrz §6.3. tego rozdziału/. Równania te dały się rozwiązać analitycznie dla szczególnego przypadku, gdy wzięliśmy tylko jeden wektor sieci dla fcc (siecią odwrotną dla fcc jest sieć bcc /150/): $\underline{k}=(2\pi/a)(1,1,1)$, a -stała sieci. Otrzymaliśmy wtedy:

$$1 + \eta = \exp(x_0) {}_3F_4 \left[\begin{matrix} \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \\ 1, 1, 1, 1 \end{matrix} \middle| 16x_1^2 \right] \quad (6.4.2)$$

$$= \frac{\exp(x_0)}{\pi} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\left[\Gamma(s + \frac{1}{2}) \right]^2}{\left[\Gamma(s + 1) \right]^3} \frac{(16x_1^2)^s}{s!}$$

$$\mu_1 = \frac{x_1 \exp(x_0)}{2} {}_3F_4 \left[\begin{matrix} 1, \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \\ 2, 1, 2, 2 \end{matrix} \middle| 16x_1^2 \right] \quad (6.4.3)$$

$$= \frac{2x_1 \exp(x_0)}{\pi} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\left[\Gamma(s + \frac{3}{2}) \right]^2}{\left[\Gamma(s + 2) \right]^3} \frac{(16x_1^2)^s}{s!}$$

gdzie ${}_3F_4(\dots)$ - uogólniona funkcja hipergeometryczna /147/, $\Gamma(s)$ - funkcja gamma /147/.

Uwzględnienie jednak tylko jednego wektora sieci odwrotnej jest nie wystarczające do policzenia parametrów krystalizacji układu, ze względu na słabą zbieżność $\rho(\underline{r})$ (/127/, § 6.1 tego rozdziału). Dlatego przy rozwiązywaniu układu równań na zmianę gęstości układu dla krystalizacji η (6.1.27) oraz na parametry uporządkowania μ_n (6.1.28) (równania są powtórzone powyżej)

braliśmy 15 pierwszych komórek sieci odwrotnej (patrz dodatek), co oznaczało w rachunkach uwzględnienie 258 wektorów. Podstawienie tych wektorów do równań (6.1.27) i (6.1.28) na η i μ_n dawało nam do rozwiązania układ 16 równań. Ich rozwiązywanie odbywało się według następującego schematu:

Ustalaliśmy parametry z, K oraz wybieraliśmy ρ_L . Dla nich rozwiązywaliśmy równanie 4-stopnia na v /dodatek 6: (A.1)/
/numerycznie-program PROOT-CYBER/:

$$\frac{Ke^z}{z} \left[\frac{v^2}{4Kze^{2z}} D_2 + \frac{v}{2Kze^z} (D_1' + D_1'') + D_0 \right]^2 = \left[\frac{v}{2Kze^z} X_1 + X_0 \right] \left[X_0 \left[\frac{v}{2Kze^z} D_2 + D_1' \right] - X_1 \left[\frac{v}{2Kze^z} D_1'' + D_0 \right] \right]$$

/Współczynniki $D_0, D_1, D_1', D_1'', D_2, X_0, X_1$ są podane w dodatku 6: (A.3)+(A.16)/.

Jeśli dla ustalonych z, K, ρ_L istniały rzeczywiste i stabilne rozwiązania (patrz komentarz wcześniej w tym paragrafie), to dalej obliczaliśmy transformaty Fouriera c_n (6.2.5) oraz $c_0, c_{n0}^{(3)}, c_{00}^{(3)}$ wzory (A.17)+(A.19) w dodatku. Policzenie transformat $c_{n0}^{(3)}, c_{00}^{(3)}$ wymagało rozwiązania numerycznego /program PROOT-CYBER/ równania 4-stopnia na $\partial v / \partial \xi$ /dodatek 6: (A.20)+(A.33)/.

Mając policzone c_0, c_n, c_{00}, c_{n0} , podstawialiśmy je do układu równań na η : (6.1.27) oraz $\{\mu_j\}$: (6.1.28) (gdzie $1 \leq j \leq 15$). Układ 16 równań na η i $\{\mu_j\}$ rozwiązywaliśmy numerycznie (program NEWT-CYBER). Trójwymiarowe całki występujące w tych równaniach obliczaliśmy Gaussem 12 i 24 punktowym (oba obliczenia były zgodne ze sobą z dokładnością 10^{-3}).

Obliczone c_0, c_n, c_{n0}, c_{00} , oraz η i $\{\mu_j\}$ podstawialiśmy do równania (6.1.31), z którego obliczaliśmy $\Delta\beta\Omega = \beta(\Omega_S - \Omega_L)$ Jeśli nie

był spełniony warunek (6.1.24), że $\Delta\beta\Omega=0$, to dla tych samych K, z , zmienialiśmy ρ_L i przechodziliśmy całą powyższą drogę otrzymując znowu $\Delta\beta\Omega$.

Proces zmieniania ρ_L prowadziliśmy tak długo aż znaleźliśmy taką wartość ρ_L , dla której przy ustalonych K, z zachodził warunek (6.1.24): $\Delta\beta\Omega=0$. Punkt, w którym to zachodziło był punktem krystalizacji, a wartość $\eta(=[\rho-\rho_L]/\rho_L)$ odpowiadająca jemu była względną zmianą gęstości układu przy krystalizacji

Następnie - przy ustalonym z wybieraliśmy nowe K i szukaliśmy takiego ρ_L (tak jak poprzednio), dla którego zachodziła krystalizacja. K przybierało wartości dodatnie jak i ujemne oraz zero.

Kolejnym krokiem była zmiana zasięgu z i tak jak wyżej obliczanie - dla różnych K , gęstości ρ_L krystalizacji układu oraz zmiany tej gęstości η .

Postępując w ten sposób, otrzymaliśmy zależność na $K=K(\rho_L, z)$ oraz $\eta=\eta(K, z)$ w punktach krystalizacji układu.

6.5. Wyniki i dyskusja

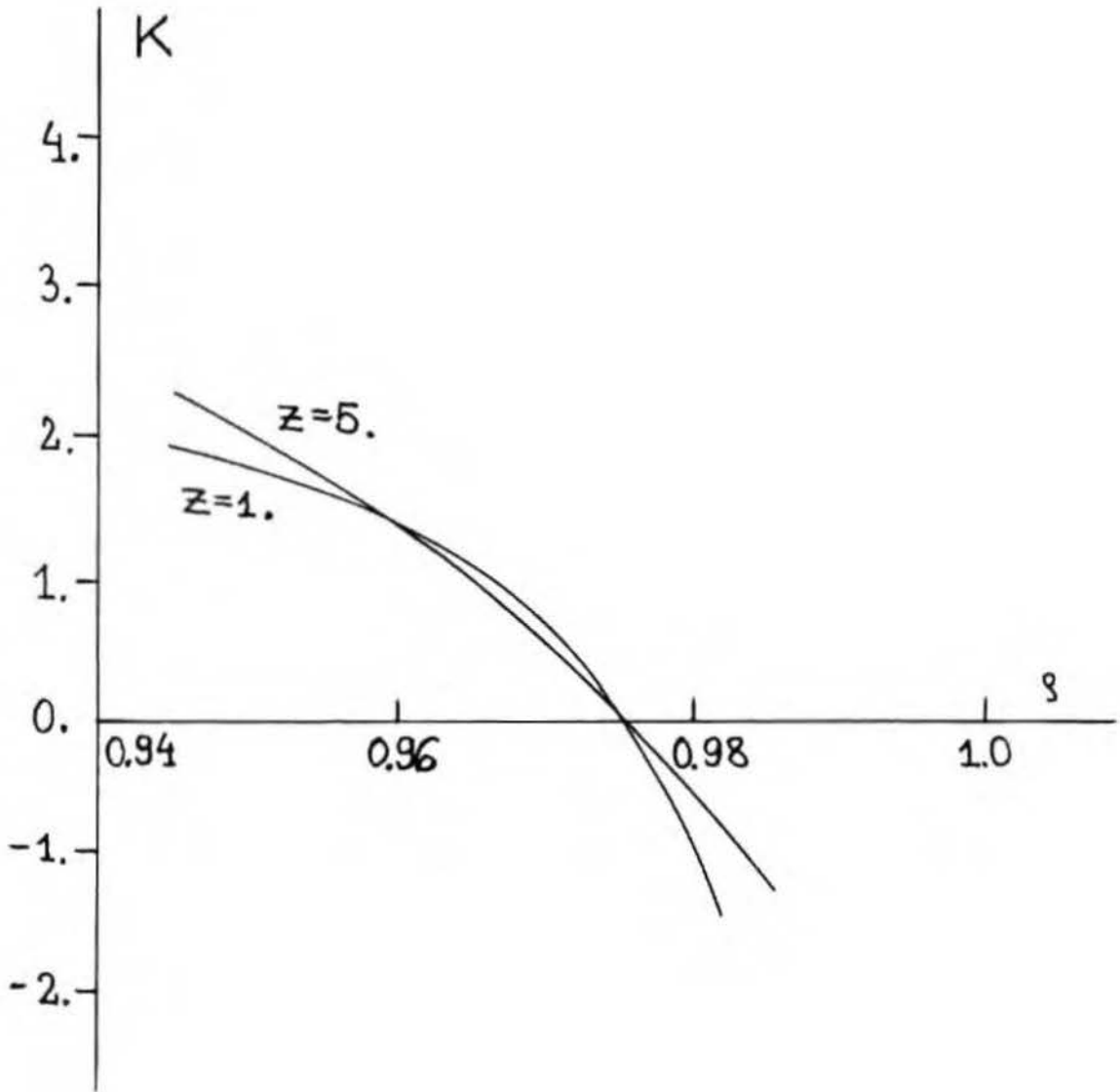
Obliczanie parametrów krystalizacji $\rho_L, \eta, \{\mu_j\}$ układu twardych kul z dołączonym potencjałem Yukawy wykonaliśmy dla różnych wartości $K(\sim T^{-1})$ oraz z -zasięgu.

Parametr K zmieniany był od wartości $K>0$ (przypadek potencjału przyciągającego) do wartości $K<0$ (przypadek potencjału odpychającego).

Zasięg potencjału z przyjmował dwie wartości: $z=1$ (odpowiadało potencjałowi o dużym zasięgu) oraz $z=5$ (odpowiadało potencjałowi o małym zasięgu).

Zmiana gęstości krystalizacji ρ_L wraz z temperaturą
($K \sim T^{-1}$) oraz z zasięgiem potencjału: $K(\rho_L, z)$

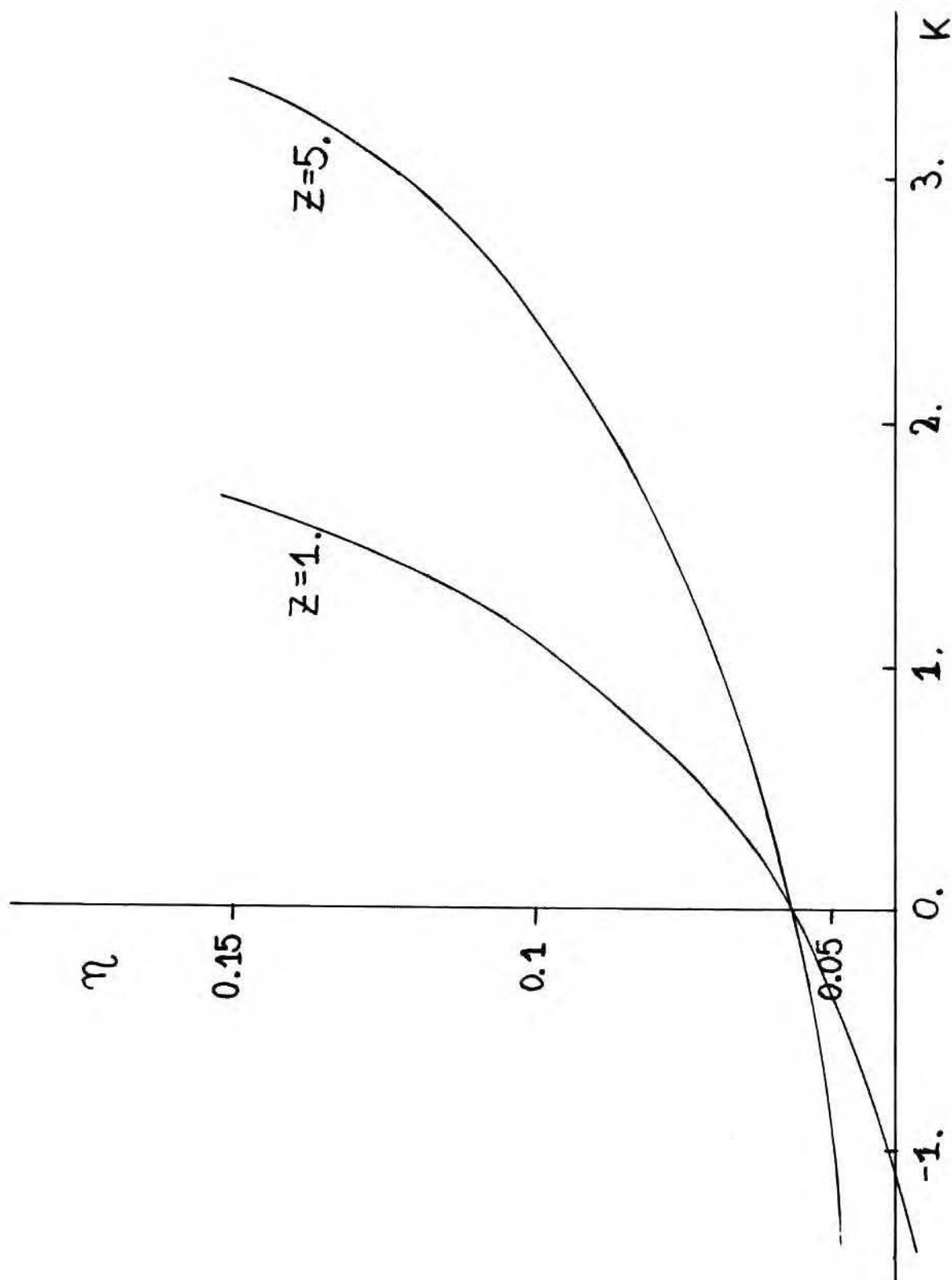
(RYS.6.5)



Względna zmiana gęstości krystalizacji $\eta = (\rho_s - \rho_L) / \rho_L$

(RYS. 6.6)

w funkcji K ($\sim T^{-1}$) dla $z=1$, $z=5$.



Wyniki obliczeń przedstawiliśmy na dwóch rysunkach:

Pierwszy rysunek pokazuje, jak gęstość krystalizacji γ_L zmienia się wraz z temperaturą układu, oraz z zasięgiem potencjału: $K(\rho_L, z)$ rys.(6.5).

Drugi zaś przedstawia zmiany gęstości układu η dla krystalizacji, w zależności od temperatury układu oraz zasięgu potencjału: $\eta(K, z)$ rys(6.6).

Z wykresu (6.5) wynika, że dla potencjału przyciągającego, coraz wyższej wartości $K(\sim T^{-1})$ odpowiada coraz niższa gęstość ρ_L fazy ciekłej, dla której zachodzi krystalizacja. Dzieje się tak niezależnie od tego czy zasięg potencjału jest mały, czy duży.

Z kolei dla układów o tym samym K (ta sama temperatura), gęstość krystalizacji jest niższa dla potencjału o dużym zasięgu ($z=1$) niż o małym zasięgu ($z=5$). Dla wysokich temperatur (małe K), mamy zachowanie odwrotne. Dla $K \rightarrow 0$ dostajemy gęstości krystalizacji płynu twardych kul bez dołączonego potencjału ($\rho_{HS}=0.976$), co jest zgodne z wynikami Haymeta [111].

Dla potencjału odpychającego ($K < 0$) mamy inne zachowanie. Wzrost K (co do modułu) powoduje, że krystalizacja układu zachodzi dla coraz wyższych gęstości ρ_L i to niezależnie od zasięgu. Natomiast dla ustalonego K (ustalonej temperatury) układ z potencjałem o większym zasięgu ($z=1$) krystalizuje w niższej gęstości ρ_L niż układ z potencjałem o mniejszym zasięgu ($z=5$). Mamy tak niezależnie od tego czy K jest duże, czy małe.

Z przedstawionego wykresu wynika, że dołączenie potencjału Yukawy do płynu twardych kul wpływa na zmianę gęstości krystalizacji tego układu. Potencjał przyciągający Yukawy obniża tę gęstość, natomiast potencjał odpychający podwyższa ją, w porównaniu z twardymi kulami. Wielkość tych zmian zależy od zasięgu potencjału

oraz od $K(\sim T^{-1})$.

Na wykresie (6.6) mamy względną zmianę gęstości η krystalizacji w funkcji K , dla różnych zasięgów z . W przypadku potencjału przyciągającego ($K > 0$) zmiany η są większe dla potencjału o dużym zasięgu ($z=1$) niż dla potencjałów krótkozasięgowych ($z=5$).

Dla przypadku odpychających się twardych kul ($K < 0$) zmiany gęstości przy krystalizacji η są z kolei większe dla potencjałów krótkozasięgowych niż długozasięgowych. Natomiast szybkość zmian η w funkcji K (dla obu przypadków—przyciągającego i odpychającego) rośnie wraz ze wzrostem zasięgu potencjału Yukawy. Z wykresu tego widać, że niezależnie od zasięgu z potencjału, krzywe $\eta(K, z)$ przecinają się tylko w jednym punkcie, gdy $K \rightarrow 0$. Punkt ten odpowiada skokowi gęstości η przy krystalizacji układu twardych kul (dla tego punktu $\eta_{HS}^{K=0} \approx 0.058$ (~6%), co jest zgodne z obliczeniami Haymeta /111, 112/).

Otrzymane zależności gęstości fazy ciekłej dla krystalizacji oraz zmiany tych gęstości dla krystalizacji od zasięgu potencjału, są jakościowo zgodne z rezultatami uzyskanymi z symulacji dla "miękkich kul" z potencjałem typu $1/r^n$ /3/. Natomiast ze względu na brak symulacji dla płynu Yukawy nie mogliśmy dokonać porównań ilościowych.

DODATEK 6.

Równania (A.1) - (A.33) otrzymano /130/ z rozwiązania równania Ornsteina-Zernike dla płynu twardych kul z potencjałem Yukawy, metodą Baxtera /146/.

$$v = 2Kze^z \gamma \quad (\text{A.1})$$

gdzie γ jest rozwiązaniem równania 4 stopnia:

$$\begin{aligned} & K \frac{e^z}{z} \left[\gamma^2 D_2 + \gamma (D_1' + D_1'') + D_0 \right]^2 \\ & = \left[\gamma X_1 + X_0 \right] \left[X_0 (\gamma D_2 + D_1') - X_1 (\gamma D_1'' + D_0) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

gdzie

$$B_1 = (12\xi/z)(-z^2 e^{-z}) \left[\phi_1(-z)(a_0 + b_0) + \phi_2(-z)a_0 \right] \quad (\text{A.3})$$

$$C_1 e^{-z} = -B_1 + (12\xi/z) \left[a_0 + b_0 - (1/z)a_0 \right] \quad (\text{A.4})$$

$$B_2 = (12\xi/z)(-z^2 e^{-z}) \left[\phi_1(-z)a_0 - 4\phi_2(-z)b_0 \right] \quad (\text{A.5})$$

$$C_2 e^{-z} = -B_2 + (12\xi/z) \left[a_0 + (4/z)b_0 \right] \quad (\text{A.6})$$

$$D_2 = 12\xi \left[\phi_2(z)B_2 + \phi_1(z)B_1 - (1/2z)(1-e^{-z})^2 \right] \quad (\text{A.7})$$

$$D_1' = 12\xi e^{-z} \left[\phi_2(z)C_2 + \phi_1(z)C_1 - (1/2z)(2-e^{-z}) \right] \quad (\text{A.8})$$

$$D_1'' = D_1' + (12\xi/z)e^{-z} \quad (\text{A.9})$$

$$D_0 = 12\xi e^{-2z} \left[(1/z^3)(C_2 + zC_1) - (1/2z) \right] \quad (\text{A.10})$$

$$X_1 = 1 - 12\xi \left[\phi_2(z)a_0 + \phi_1(z)(a_0 + b_0) \right] \quad (\text{A.11})$$

$$X_0 = -12\xi(e^{-z}/z^3) [a_0 + z(a_0 + b_0)] \quad (\text{A. 12})$$

$$a_0 = (1+2\xi)/(1-\xi)^2 \quad (\text{A. 13})$$

$$a_0 + b_0 = (1+1/2\xi)/(1-\xi)^2 \quad (\text{A. 14})$$

$$\phi_1(z) = (1/z^2)(1-z-e^{-z}) \quad (\text{A. 15})$$

$$\phi_2(z) = (1/z^3) [1-z+(1/2z^2)e^{-z}] \quad (\text{A. 16})$$

$$c_0 = \lim_{k \rightarrow 0} c(k) = 24\xi \left[\frac{K(z+1)}{z^2} - \frac{b_0}{4} - \frac{a_0(4+\xi)}{12} - \frac{v}{2z^3} [z^2 - 2(1-e^{-z}(z+1))] \right. \\ \left. + \frac{v^2}{4Kz^4 e^z} [z^2 + 2(\text{ch}z - z\text{sh}z - 1)] \right] \quad (\text{A. 17})$$

$$c^{(3)}(k, 0) = c_{n,0}^{(3)} \quad (\text{A. 18})$$

$$= \frac{4\pi\xi}{k} \left\{ \frac{\partial a_0}{\partial \xi} \left[\frac{k \cos k - \text{sink}}{k^2} + \frac{\xi}{2k^5} \left\{ (k^4 - 12k^2 + 24) \cos k - 4(k^3 - 6k) \text{sink} - 24 \right\} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{k^3} [2 - 2k \text{sink} - (2 - k^2) \cos k] \frac{\partial b_0}{\partial \xi} \right. \\ \left. + \frac{a_0}{2k^5} [(k^4 - 12k^2 + 24) \cos k - 4(k^3 - 6k) \text{sink} - 24] \right. \\ \left. + \frac{\partial v}{\partial \xi} \left[\frac{\cos k - 1}{zk} + \frac{k e^{-z} (z \text{sink} + k \cos k)}{z(z^2 + k^2)} \right] \right. \\ \left. + \frac{v}{Kz^2 e^z} \left[\frac{k \text{ch}z \cos k - z \text{sh}z \text{sink} - k}{z^2 + k^2} + \frac{1 - \cos k}{k} \right] \right\}$$

$$c_{00}^{(3)} = \lim_{k \rightarrow 0} c^{(3)}(k, 0) \quad (\text{A. 19})$$

$$= 24\xi^2 \left\{ -\frac{4+\xi}{12} \frac{\partial a_0}{\partial \xi} - \frac{1}{4} \frac{\partial b_0}{\partial \xi} - \frac{a_0}{12} + \frac{\partial v}{\partial \xi} \left[\frac{v}{2Kz^4 e^z} \left[z^2 + 2(\text{ch}z - z \text{sh}z - 1) \right] \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2z^3} \left\{ z^2 - 2 \left[1 - e^{-z}(z+1) \right] \right\} \right] \right\}$$

$$\frac{\partial v}{\partial \xi} = 2Kze^z \frac{\partial \gamma}{\partial \xi} \quad (\text{A. 20})$$

Równanie na $\partial v / \partial \xi$ otrzymuje się ze zróźniczkowania równania (A.2)

(A. 21)

$$2K(e^z/z) \left[\gamma^2 D_2 + \gamma(D_1' + D_1'') + D_0 \right] \left[2\gamma D_2 (\partial \gamma / \partial \xi) + \gamma^2 (\partial D_2 / \partial \xi) + (D_1' + D_1'') (\partial \gamma / \partial \xi) \right. \\ \left. + \gamma \left\{ (\partial D_1' / \partial \xi) + (\partial D_1'' / \partial \xi) \right\} + (\partial D_0 / \partial \xi) \right] \\ = \left[X_1 (\partial \gamma / \partial \xi) + \gamma (\partial X_1 / \partial \xi) + (\partial X_0 / \partial \xi) \right] \left[X_0 (\gamma D_2 + D_1') - X_1 (\gamma D_1'' + D_0) \right] \\ + (\gamma X_1 + X_0) \left\{ (\gamma D_2 + D_1') (\partial X_0 / \partial \xi) + X_0 \left[D_2 (\partial \gamma / \partial \xi) + \gamma (\partial D_2 / \partial \xi) + (\partial D_1' / \partial \xi) \right] \right. \\ \left. - (\gamma D_1'' + D_0) (\partial X_1 / \partial \xi) - X_1 \left[D_1'' (\partial \gamma / \partial \xi) + \gamma (\partial D_1'' / \partial \xi) + (\partial D_0 / \partial \xi) \right] \right\}$$

gdzie

$$\frac{\partial a_0}{\partial \xi} = \frac{4 - 2\xi}{(1-\xi)^3} \quad (\text{A. 22})$$

$$\frac{\partial b_0}{\partial \xi} = \frac{3(1 + \xi)}{2(1-\xi)^3} \quad (\text{A. 23})$$

$$\partial D_2 / \partial \xi = D_2 / \xi + 12\xi \left[\phi_2(z) (\partial B_2 / \partial \xi) + \phi_1(z) (\partial B_1 / \partial \xi) \right] \quad (\text{A. 24})$$

$$\partial D_1' / \partial \xi = D_1' / \xi + 12\xi e^{-z} \left[\phi_2(z) (\partial C_2 / \partial \xi) + \phi_1(z) (\partial C_1 / \partial \xi) \right] \quad (\text{A. 25})$$

$$\partial D_1''/\partial \xi = \partial D_1'/\partial \xi + 12e^{-z}/z \quad (\text{A. 26})$$

$$\partial D_0/\partial \xi = D_0/\xi + (12\xi e^{-2z})(1/z^3) \left[(\partial C_2/\partial \xi) + z(\partial C_1/\partial \xi) \right] \quad (\text{A. 27})$$

$$\partial X_1/\partial \xi = -12 \left[\phi_2(z)a_0 + \phi_1(z)(a_0 + b_0) \right] \quad (\text{A. 28})$$

$$- 12\xi \left\{ \phi_2(z)(\partial a_0/\partial \xi) + \phi_1(z) \left[(\partial a_0/\partial \xi) + (\partial b_0/\partial \xi) \right] \right\} \quad (\text{A. 29})$$

$$\partial X_0/\partial \xi = X_0/\xi - 12\xi(e^{-z}/z^3) \left\{ (\partial a_0/\partial \xi) + z \left[(\partial a_0/\partial \xi) + (\partial b_0/\partial \xi) \right] \right\} \quad (\text{A. 30})$$

$$\begin{aligned} \partial B_1/\partial \xi &= B_1/\xi \\ &+ (12\xi/z)(-e^{-z}z^2) \left\{ \phi_1(-z) \left[(\partial a_0/\partial \xi) + (\partial b_0/\partial \xi) \right] + \phi_2(-z)(\partial a_0/\partial \xi) \right\} \end{aligned}$$

$$\partial(C_1 e^{-z})/\partial \xi = -\partial B_1/\partial \xi + (12/z) \left[a_0 + b_0 - (a_0/z) \right] \quad (\text{A. 31})$$

$$+ (12\xi/z) \left[(1-1/z)(\partial a_0/\partial \xi) + \partial b_0/\partial \xi \right] \quad (\text{A. 32})$$

$$\partial B_2/\partial \xi = B_2/\xi + (12\xi/z)(-e^{-z}z^2) \left[\phi_1(-z)(\partial a_0/\partial \xi) - 4\phi_2(-z)(\partial b_0/\partial \xi) \right]$$

$$\partial(C_2 e^{-z})/\partial \xi = -\partial B_2/\partial \xi + (12/z) \left[a_0 + (4/z)b_0 \right] \quad (\text{A. 33})$$

$$+ (12\xi/z) \left[\partial a_0/\partial \xi + (4/z)(\partial b_0/\partial \xi) \right]$$

Pierwsze 15 komórek wektorów sieci odwrotnej dla sieci fcc użyte do obliczeń $k_n = (2\pi/a)(n_x, n_y, n_z)$, N_n -degeneracja wektorów. Każdej komórce odpowiada zbiór wektorów powstałych z perturbacji znaków w wektorach przedstawionych w tabelce:

N_p	n_x	n_y	n_z	N_n	$k_n^2 / (2\pi/a)^2$
1.	1	1	1	8	3
2.	2	0	0	6	4
3.	2	2	0	12	8
4.	3	1	1	24	11
5.	2	2	2	8	12
6.	4	0	0	6	16
7.	3	3	1	24	19
8.	4	2	0	24	20
9.	4	2	1	24	24
10.	3	3	3	8	27
11.	5	1	1	24	27
12.	4	4	0	12	32
13.	5	3	1	48	35
14.	4	4	2	24	36
15.	6	0	0	6	36

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW PRACY ORAZ DISKUSJA

7.1. Zestawienie najważniejszych wyników pracy

1. Metodą wielościanów Woronoja-Dirichleta zbadano geometryczną strukturę cieczy, w której jedna z molekuł ma inne rozmiary:
 - a) Zbudowano własny algorytm do konstruowania numerycznego wielościanów W-D w $d=3$.
 - b) Otrzymano histogramy liczby ścian, krawędzi, wierzchołków i liczby ścian o K-krawędziach w wielościanach o S-ścianach; obliczono wielkości średnie (rys.3.8-3.13).
 - c) Stwierdzono brak korelacji między całkowitą liczbą ścian w wielościanie a liczbą ścian o K-krawędziach (rys.3.8)
 - d) Wyprowadzono reguły sum dla powyższych histogramów.
2. Symulacje Monte-Carlo zastosowano również do policzenia przyrostów residualnego potencjału chemicznego μ^{res} obcej molekuly (ob. punkt 1)
 - a) Obliczono dla różnych stosunków średnic s_0 średnie: energię, objętość i entalpię układu oraz ich zmiany przy zmianie s_0 , a także części wiriału związane z oddziaływaniami a-b, b-b (rys.4.2, 4.4).
 - b) Otrzymano μ^{res} oraz $\mu_{\text{corr}}^{\text{res}}$ i wykazano, że uwzględnienie poprawki na część długozasięgową energii oddziaływania zmienia wyniki w sposób jakościowy. Poprawiono w ten sposób

- wcześniejsze i nieuzasadnione wnioski grupy K.Gubbinsa z Cornell University opublikowane w Mol.Phys. /52-54/.
- c) Wyprowadzono nowe analityczne wyrażenia na część długi-zasięgową energii, uwzględniającą obecność obcej molekuly w cieczy.
3. Opracowano teorię orientacyjnego przejścia fazowego w układzie liniowych kwadrupoli zaadsorbowanych na dwuwymiarowej trójkątnej sieci w polu grafitu.
- a) Wyprowadzono równania parametry uporządkowania w przybliżeniu pola średniego.
- b) Zastosowano teorię bifurkacji do znalezienia punktów pojawienia się struktury "herringbone".
- c) Zbadano wpływ dopuszczenia translacyjnych stopni swobody zaadsorbowanej cząsteczki w kierunku z prostopadłym do płaszczyzny grafitu; rozdział 5 §5.4.3. Opracowana teoria i metoda otrzymywania rozwiązań stanowi pewną nowość.
4. Rozszerzono teorię Ramakrishnana-Yussouffa-Haymeta-Oxtoby'ego krystalizacji płynu twardych kul poprzez dołączenie potencjału przyciągającego (lub odpychającego) modelowanego potencjałem Yukawy.
- a) Stwierdzono, że układ ten nadal krystalizuje w strukturze fcc (rys.6.3).
- b) Wyznaczono obszary wartości parametrów: zasięgu potencjału, temperatury oraz gęstości płynu dla których zachodzi bifurkacja (rys.6.4).
- c) Rozwiązano numerycznie nieliniowy układ równań całkowych, otrzymując parametry krystalizacji układu dla przypadków potencjału: przyciągającego i odpychającego oraz różnych jego zasięgów i temperatur.

d) Stwierdzono, że człon przyciągający Yukawy obniża, a człon odpychający podwyższa gęstość krystalizacji w stosunku do twardych kul (rys. 6.5, 6.6).

7.2. Dyskusja

Szczegółowa dyskusja dotycząca rozdziału trzeciego znajduje się na stronach 24-33.

Szczegółowa dyskusja dotycząca rozdziału czwartego znajduje się na stronach 46-55 oraz 61.

Szczegółowa dyskusja dotycząca rozdziału piątego znajduje się na stronach 82-85.

Szczegółowa dyskusja dotycząca rozdziału szóstego znajduje się na stronach 110-119.

LITERATURA

- (1) H.Temperley w "Physics of Simple Liquids", North-Holland Publishing Company-Amsterdam (1968).
- (2) J.Steckl "Termodynamika statystyczna" - PWN (1971).
- (3) J.P.Hansen, I.R.McDonald - "Theory of Simple Liquids", Academic Press (1976).
- (4) J.D.Bernal, S.V.King - "Experimental studies of a simple liquid model" w "Physics of Simple Liquids", North-Holland Publishing Company-Amsterdam (1968).
- (5) R.Collins - "Melting and Statistical Geometry of Simple Liquids" w "Phase Transition and Critical Phenomena" wyd. C.Domb, M.S.Green, Academic Press (1972).
- (6) H.C.Anderson w "Statistical Mechanics część A", Plenum Press, New York (1977).
- (7) W.A.Steele - "The interaction of gases with solid surface", Pergamon Press (1974).
- (8) J.Steckl, A.Samborski - Fluid Phase Equilibria, 48, 141, (1989).
- (9) J.Steckl, A.Samborski, S.Toxvaerd - Mol.Phys. 70 (6), 985, (1990).
- (10) P.J.Steinhard, D.R.Nelson, M.Ronchetti - Phys. Rev.A. 28, 784, (1983).
- (11) Ł.A.Turski - Physica Scripta, vol.T13, 259, (1986).
- (12) M.Tanaka - J.Phys.Soc.Japan 55, 3108, (1986).

- (13) J.D. Bernal Proc. Roy. Inst. Gret. Bryt. 37, 355, (1959).
J.D. Bernal - Nature, 183, 141, (1958).
- (14) J.D. Bernal - Nature, 185, 68, (1960).
J.D. Bernal - Sci. American 203, 125, (1960).
- (15) J.D. Bernal - Proc. Roy. Soc. A, 280, 299, (1964).
J.D. Bernal - "Struktura and Properties of Liquids" wyd.
T. J. Hugel, Elsevier Londyn (1965).
- (16) J.D. Bernal, J.L. Finney - Disc. Farad. Soc. 43, 60, (1967).
J.D. Bernal, S.V. King - Disc. Farad. Soc. 43, 62, (1967).
- (17) J.G. Kirkwood - J. Chem. Phys. 7, 919, (1939).
- (18) J.G. Kirkwood, E. Monroe J. Chem. Phys. 10, 394, (1942).
- (19) J.K. Percus, G.J. Yevick - Phys. Rev. 110, 1, (1958).
- (20) M. Born, M.S. Green Pros. Roy. Soc. ser. A., 188, 10, (1946).
N. Bogoliubov - J. Phys. (USSR), 10, 257, (1946).
- (21) S. Nose, F. Yozenava - J. Chem. Phys. 84, 1803, (1986).
- (22) A. Rahman - J. Chem. Phys. 45, 2585, (1966).
- (23) J.L. Finney - Proc. Roy. Soc. A319, 479, (1970).
- (24) J.L. Finney - Proc. Roy. Soc. A319, 495, (1970).
- (25) I.R. McDonald, K. Singer - Disc. Farad. Soc. 43, 40, (1967).
- (26) C.A. Rogers - "Packing and Covering", Cambridge University Press (1964).
- (27) C.S. Smith - Acta Metalurgica 1, 295, (1953).
- (28) J.L. Meijering Philips Res. Rep. 8, 270, (1953).
- (29) G.D. Scott - Nature 194, 956, (1962).
- (30) R. Collins - Proc. Phys. Soc. 83, 553, (1964).
- (31) R. Collins - Proc. Phys. Soc. 86, 199, (1965).
- (32) R. Collins w "Phase Stability of Metals and Alloys", wyd.
P.S. Rudman, J. Stlinger, R. I. Jaffee, McGraw-Hill, New York
(1967).

- (33) F.W.Smith - Can. J. Phys. 42, 304, (1964).
- (34) F.W.Smith - Can. J. Phys. 43, 2052, (1965).
- (35) A. Mostowski, M. Stark - "Elementy algebry wyższej" PWN (1965).
- (36) "Simulation of Liquids and Solids" - wyd. G. Ciccotti, D. Frenkel, I.R. McDonald, North-Holland (1987).
- (37) "Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics" wyd. K. Binder, Springer-Verlag (1987).
- (38) D. Nicholson, N.G. Parsonage - "Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption" - wyd. Academic Press (1982).
- (39) W.G. Hoover, M. Ross - Comput. Phys. 12, 339, (1971).
- (40) J.P. Valleau, S.G. Whittington - "Equilibrium Techniques" w Statistical Mechanics cz. A. wyd. B.J. Berne Plenum Press New York (1977).
- (41) W.W. Wood rozdz. 5. w "Physics of Simple Liquids" wyd. H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke, North-Holland, Amsterdam, (1968).
- (42) M.N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth, J. Chem. Phys. 22, 881, (1954).
- (43) M.E. Fisher, J.L. Lebowitz - Commun. Math. Phys. 19, 251, (1970).
- (44) J.P. Hansen, L. Verlet - Phys. Rev. 184, 151, (1969).
- (45) J.P. Hansen, E.L. Polloch - J. Chem. Phys. 62, 4581, (1975).
- (46) G.M. Torria, J.P. Valleau - Chem. Phys. Lett. 28, 578, (1974).
- (47) B.R.J. Adams - Mol. Phys. 28, 1241, (1974).
- (48) B. Widom - J. Chem. Phys. 39, 2808, (1963).
- (49) N. Metropolis, A.W. Metropolis, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller - J. Chem. Phys. 21, 1087, (1953).
- (50) W.W. Wood, F.R. Barker - J. Chem. Phys. 27, 720, (1957).
- (51) R. Eppenga, D. Frenkel - Mol. Phys. 52, 1303, (1984).

- (52) K. Shing, K. Gubbins - Mol. Phys. 43, 717, (1981).
- (53) K. Shing, K. Gubbins - Mol. Phys. 46, 1109, (1982).
- (54) K. Shing, K. Gubbins - Mol. Phys. 49, 1121, (1983).
- (55) A. Loftl, J. Fisher - Mol. Phys. 66, 199, (1989).
- (56) K. Shing, K. Gubbins, K. Lucas - Mol. Phys. 65, 1235, (1988).
- (57) J. S. Rowlinson, B. Widom - "Molecular Theory of Capillarity" Oxford (1982).
- (58) J. Steckl - J. Chem. Phys. 94, 3145, (1990).
- (59) G. L. Detrich, L. E. Scriven, H. T. Davis - J. Chem. Phys. 90, 2370, (1989).
- (60) Y. Guissani, B. Guillot - Mol. Phys. 54, 455, (1985).
- (61) K. Mon, R. B. Griffiths - Phys. Rev. A, 31, 956, (1985).
- (62) K. Mon, R. B. Griffiths - Phys. Rev. A, 31, 2725, (1985).
- (63) J. L. Lebowitz, J. K. Percus, L. Verlet - Phys. Rev. 153, 200, (1967).
- (64) J. S. Rowlinson, R. Swinton - "Liquids and Liquid mixtures" Oxford (1983).
- (65) M. G. Crandall - "An Introduction to Constructive Aspects of Bifurcation and Implicit Function Theorem in Applications of Bifurcation Theory" wyd. P. H. Rabinowitz, Academic Press New York (1977).
- (66) J. B. Keller - "Bifurcation Theory and Nonlinear Eigenvalue Problem", Benjamin New York (1969).
- (67) D. H. Sattinger - "Topics in Stability and Bifurcation Theory" Lecture Notes in Mathematics No. 303, Springer Verlag (1973).
- (68) B. J. Matkowsky, E. L. Reiss - J. Appl. Math. 33, (1977).
- (69) K. Lipszyc, A. Kloczkowski - Acta Physica Polonica A63 (1983).
- (70) J. K. Kjems, L. Passel, D. Taub, T. G. Dash, A. D. Novaco - Phys. Rev. B, 13, (1976).

- (71) J.Eckert, W.D. Ellenson, J.B.Hastings, L.Passel -
Phys.Rev.Lett. 43, (1979).
- (72) A.B.Harris, A.J.Berlinsky - Can.J.Phys. 57, (1979).
- (73) O.G.Mouritsen, A.J.Berlinsky Phys.Rev.Lett. 48, (1984).
- (74) O.G.Mouritsen - "Computer Studies of Phase Transition and
Critical Phenomena" Springer-Verlag (1984).
- (75) S.F.O'Shea, M.L.Klein Chem.Phys.Lett. 66, (1979).
- (76) J.Talbot, D.J.Tildesley, W.A.Steele - Mol.Phys. 51, (1984).
- (77) J.Bruno, M.R.Giri - Phys.Rev.B, 25, (1982).
- (78) A.Messiah - "Quantum Mechanics" Nort-Holland, Amsterdam
(1963).
- (79) A.Kloczkowski, A.Samborski - Langmuir 4, (1988).
- (80) A.Samborski, A.Kloczkowski - Langmuir 5, (1989).
- (81) C.T.H.Barker - "The Numerical Treatment of Integral
Equations" Clarendon Press, Oxford (1978).
- (82) M.Abramowitz, I.A.Stegun - "Handbook of Mathematical
Functions", N.B.S. (1964).
- (83) H.M.James - Phys.Rev. 167, (1968).
- (84) W.A.Steele - Surf.Sci. 36, (1973).
- (85) C.S.Murthy, K.Singer, M.L.Klein, I.R.McDonald - Mol.Phys.
41, (1980).
- (86) R.M.Lyndel-Bell, J.Talbot, D.J.Tildesley, W.A.Steele -
Mol.Phys. 54, (1985).
D.J.Tildesley, R.M.Lynden-Bell - J.Chem.Soc.Faraday.Trans.2
82, (1986).
- (87) G.Stell - "Cluster Expansion for classical systems in
Equilibrium" w "The equilibrium theory of classical fluids"
wyd. H.Frish, L.Lebowitz, W.A.Benjamin, Inc. New York (1964).
- (88) R.Evans - Adv.Phys. 28, 143, (1979).

- (89) H.E.Stanley - "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford (1971).
- (90) J.Percus - "The Pair Distribution Function in Classical Statistical Mechanics" w "The Equilibrium Theory of Classical Fluids" wyd. H.Frish, J.Lebowitz, W.A.Benjamin, (1964).
- (91) R.Evans - "Microscopic theories of simple fluids and their interfaces" wykład ze szkoły w Les Houches (1988).
- (92) J.J.Kozak - "Nonlinear problems in the theory of phase transitions" w Advances in Chemical Physics vol XL, wyd. J.Wiley and Sons New York (1979).
- (93) H.S.Callen - "Theormodynamics" wyd. J.Wiley & Sons New York (1960).
- (94) J.G.Kirkwood, E.Monroe J.Chem.Phys. 8, 845, (1940).
- (95) J.G.Kirkwood, E.Monroe J.Chem.Phys. 9, 514, (1941).
- (96) J.G.Kirkwood - w "Phase Transitions in Solids (wyd. R.Smoluchowski, J.E.Mayer, W.A.Weyl, 67-76, Wiley, N.Y.1951).
- (97) A.A.Vlasov - "Many Particle Theory and Its Applications to Plasma" wyd. Gordon & Breach, New York (1961).
- (98) R.Brout - Physica 29, 1041 (1963).
- (99) R.Brout - "Phase Transitions" wyd. Benjamin N.Y.(1965).
- (100) L.Onsager - Ann.N.Y.Acad.Sci. 51, 627, (1949).
- (101) T.V.Ramakrishnan, M.Yussouff - Phys.Rev.B, 19, 2775, (1979).
- (102) M.Yussouff - Phys.Rev.B, 23, 5871, (1981).
- (103) T.V.Ramakrishnan - Phys.Rev.Lett. 48, 541, (1982).
- (104) G.L.Jones, U.Mohanty - Mol.Phys. 54, 1241, (1985).
- (105) P.Tarazona - Mol.Phys. 52, 81, (1984).
- (106) M.Baus, J.L.Colot - Mol.Phys. 55, 653, (1985).
- (107) M.Baus, J.L.Colot - J.Phys.C. 18, 1365, (1985).
- (108) J.L.Colot, M.Baus, H.Xu - Mol.Phys. 57, 809, (1986).

- (109) J. L. Colot, M. Baus - Phys. Lett. 119, 135, (1986).
- (110) A. D. J. Haymet, D. W. Oxtoby - J. Chem. Phys. 74, 2559, (1981).
- (111) A. D. J. Haymet - J. Chem. Phys. 78, 4641, (1983).
- (112) A. D. J. Haymet - Ann. Rev. Phys. Chem. 38, 89, (1987).
- (113) A. D. J. Haymet - Phys. Rev. Lett. 52, 1013 (1984).
- (114) S. J. Smithline, A. D. J. Haymet - J. Chem. Phys. 83, 4103, (1985).
- (115) W. E. McMullen, D. W. Oxtoby - J. Chem. Phys. 86, 4146, (1987).
- (116) V. N. Ryzkov, E. E. Tareyeva - Phys. Lett. A, 75, 88, (1979).
- (117) B. Bagchi, C. Cerjan, S. A. Rice - J. Chem. Phys. 79, 5595, (1983).
- (118) P. L. Radloff, B. Bagchi, C. Cerjan, S. A. Rice - J. Chem. Phys. 81, 1406, (1984).
- (119) B. Bagchi, C. Cerjan, U. Mohanty, S. A. Rice - Phys. Rev. B, 29, 2857, (1984).
- (120) S. A. Rice, C. Cerjan, B. Bagchi - J. Chem. Phys. 82, 3350, (1985).
- (121) B. Bagchi, C. Cerjan, S. A. Rice - Phys. Rev. B, 28, 6411, (1983).
- (122) C. Marshall, B. B. Laird, A. D. J. Haymet - Chem. Phys. Lett. 122, 321, (1985).
- (123) D. Frenkel, J. P. McTague - Ann. Rev. Phys. Chem. 31, 491, (1980).
- (124) M. L. Klein - Ann. Rev. Phys. Chem. 36, 525, (1985).
- (125) B. J. Alder, T. E. Wainwright - J. Chem. Phys. 31, 459, (1959).
- (126) B. Bagchi, C. Cerjan, S. A. Rice - J. Chem. Phys. 79, 6222, (1983).
- (127) P. R. Harrowell, D. W. Oxtoby, A. D. J. Haymet - J. Chem. Phys. 83, 2376, (1985).
- (128) E. Waismann - Mol. Phys. 25, 45, (1973).
- (129) J. S. Hoye, L. Blum - J. Stat. Phys. 16, 399, (1977).
- (130) J. S. Hoye, G. Stell - Mol. Phys. 32, 195, (1976).
- (131) J. S. Hoye, G. Stell - Mol. Phys. 52, 1071, (1984).
- (132) P. T. Cummings, E. R. Smith - Mol. Phys. 38, 997, (1977).
- (133) P. T. Cummings, E. R. Smith - Chem. Phys. 42, 241, (1979).

- (134) M. Rovere, M.P. Tossi, - J. Phys. C 18, 3445, (1985).
- (135) P. Ballone, G. Pastore, M. Rovere, M.P. Tossi - J. Phys. C. 18, 4011, (1986).
- (136) J. M. Bernasconi, N. H. March, - Phys. Chem. Liq. 15, 169, (1986).
- (137) W. A. Curtin, N. W. Ashcroft - Phys. Rev. Lett. 56, 2775, (1986).
- (138) A. Sjölander, Ł. A. Turski - J. Phys. C 11, 1973, (1978).
- (139) U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander - J. Phys. C. 17, 5915, (1984).
- (140) U. Bengtzelius, A. Sjölander - J. Chem. Phys. 84, 1504 (1986).
- (141) Th. Klupsch - Phys. Status. Solidi B95 (1979).
- (142) C. G. Gubbins, K. E. Gray - "Theory of Molecular Fluids" (vol. 1. Fundamentals) Clarendon Press, Oxford (1984).
- (143) S. Hess - Z. Naturf. 35a, 69, (1979).
- (144) H. Kleinert - Phys. Lett. 891, 294, (1982).
- (145) S. Dattagupta, Ł. A. Turski - Phys. Rev. Lett. 54, 2359, (1985).
- (146) R. J. Baxter - J. Chem. Phys. 49, 2770, (1968).
- (147) Y. L. Luke - "Integrals of Bessel Functions" McGraw-Hill (1962).
- (148) A. Kloczkowski, A. Samborski - J. Chem. Phys. 88(9), 5834, (1988).
- (149) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird - "Molecular Theory of Gases and Liquids", wyd. J. Wiley New York (1954).
- (150) C. Kittel - "Wstęp do Fizyki Ciała Stałego", PWN (1976).



B 285/91

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.285/91



600000028779