

ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ ДИПОЛЬНЫХ СИСТЕМ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А.Ф.Пшеничников, В.В.Мехоношин

Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН
614013 Пермь, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2000 г.

Методом Монте-Карло проведено моделирование фазового перехода первого рода в трехмерной системе твердых дипольных сфер. Показано, что для расслоения системы на слабо- и сильно концентрированные фазы достаточно диполь-дипольных и стерических взаимодействий. Введение дополнительных потенциалов притяжения не обязательно. Построена фазовая диаграмма дипольной системы. Результаты моделирования находятся в качественном согласии с предсказаниями ряда аналитических моделей.

PACS: 64.70.Fx, 75.40.Mg, 75.50.Mm

Проблема фазовых переходов в системах взаимодействующих диполей активно обсуждается в течение уже нескольких десятков лет. В настоящее время существуют различные точки зрения на эту тему, в том числе и по фазовому переходу первого рода. Фазовый переход типа газ – жидкость многократно (например, [1–5]) наблюдался экспериментально в магнитных жидкостях (коллоидных растворах однодоменных частиц), являющихся типичными представителями дипольных систем. При понижении температуры или включении внешнего поля в магнитной жидкости обратимым образом возникают так называемые капельные агрегаты – капли “конденсированной” фазы с хорошо видимой границей раздела. Капли отличаются от окружающего их коллоидного раствора большей концентрацией коллоидных частиц и, как следствие, большей магнитной проницаемостью. На границе капельного агрегата существует поверхностное натяжение, поэтому в отсутствие внешнего поля он принимает сферическую форму. Наблюдаемая в экспериментах сильная зависимость температуры фазового перехода от напряженности магнитного поля означает, что магнитодипольные взаимодействия играют важную роль при таких переходах. Принципиальный вопрос состоит, однако, в том, достаточно ли диполь-дипольных взаимодействий для осуществления фазового перехода первого рода или они играют вспомогательную роль. Опыты с магнитными жидкостями не позволяют ответить на этот вопрос однозначно. За счет сил Ван-дер-Ваальса образование многочастичных агрегатов возможно и в немагнитных коллоидах.

Фазовый переход типа газ-жидкость в дипольных системах предсказывается рядом теоретических моделей [6–9]. В частности, согласно среднесферическому приближению [8] и теории возмущений [9] первоначально однородная система жестких магнитных диполей может расслоиться на две фазы при понижении температуры ниже критической. Образовавшиеся фазы имеют одинаковую суперпарамагнитную структуру, отличаясь только концентрацией частиц. Согласно этим моделям, магнитодипольные взаимодействия не приводят к спонтанному намагничиванию, хотя и существенно усиливают намагниченность, вызванную внешним полем. В отличие от [8, 9] в работах [6, 7] предсказывается еще и “ферромагнитное” упорядочение

моментов частиц в конденсированной фазе. Этот результат, однако, является естественным следствием модели Вейсса эффективного поля, заложенной авторами [6, 7] в основу своих работ. Как показано в [10, 11], модель Вейсса неприменима к концентрированным системам, каковой, безусловно, является “жидкая” фаза. Следует заметить также, что применимость всех упомянутых выше аналитических моделей ограничена областью небольших (по сравнению с единицей) значений параметра агрегирования λ — отношения энергии межчастичных взаимодействий к тепловой. Расслоение дипольных систем происходит при $\lambda \gtrsim 3$, поэтому к предсказаниям этих моделей, касающихся фазовых переходов, следует относиться с определенной осторожностью.

В другой группе аналитических работ [12–15] рассмотрена область высоких значений параметра агрегирования. Исследования проведены на основе цепочечных моделей: считается, что основными структурными элементами дипольных систем являются длинные, слабо взаимодействующие между собой цепочки частиц. Естественным результатом такого приближения является вывод об отсутствии в дипольных системах фазовых переходов первого рода.

В случае больших значений параметра агрегирования одним из наиболее подходящих способов исследования дипольных систем является метод Монте-Карло. Он использовался в целом ряде подобных работ, но в большинстве из них (например, [16–19]), авторы приходят к выводу о невозможности фазового перехода первого рода в чисто дипольных системах (то есть без дополнительного потенциала притяжения). Исключение составляют недавно опубликованные работы [20–22]. В первой из них получен переход первого рода в системе сфероцилиндров, очень слабо отличающихся от сфер. Это обстоятельство, по мнению авторов, порождает надежду на обнаружение такого же перехода и в системе сферических диполей. Во второй работе приводятся уже конкретные свидетельства в пользу фазового перехода. Авторы обнаружили три очень слабых минимума на зависимости свободной энергии от числовой плотности, поставив им в соответствие различные фазы. Главной особенностью этих фаз, по мнению авторов, является очень малая разность их энтропий. Наконец, кластерный анализ, проведенный в [22], показал, что при $\lambda > 3$ в системе твердых дипольных сфер появляются квазисферические кластеры, содержащие до нескольких сотен частиц и имеющие фрактальную размерность, близкую к трем. Эти агрегаты рассматриваются авторами [22] как зародыши новой, более плотной фазы. В данной работе получены прямые доказательства существования двухфазного состояния (границы раздела двух фаз с различной плотностью) в системах, содержащих, по крайней мере, порядка тысячи частиц. Внешнее поле отсутствует. Дополнительные потенциалы притяжения не вводились.

Одной из главных проблем, возникающих при использовании метода Монте-Карло, является ограниченность размеров модельной системы, связанная с ограниченностью ресурсов компьютера. Свойства малой системы зависят от ее размеров. Стандартным приемом, часто позволяющим устранить этот нежелательный эффект, является наложение периодических граничных условий. Этот прием в комбинации с суммированием по Эвальду используется обычно и в работах по дипольным системам [12–21]. Необходимо отметить, однако, что в последнем случае периодические граничные условия неэффективны и, более того, могут привести к ошибочным результатам вследствие бесконечного радиуса диполь-дипольных взаимодействий. В

частности, использование периодических граничных условий не снимает проблему учета размагничивающих полей при вычислении намагниченности системы суперпарамагнитных частиц [22]. Размагничивающие коэффициенты зависят от формы, но не от размеров системы. В задачах по фазовому расслоению дипольных систем объем каждой фазы заведомо меньше объема моделируемой ячейки, поэтому периодические граничные условия не приводят к изменению характерного масштаба неоднородности во всей системе, и проблема перехода к термодинамически большой системе остается нерешенной. В данной работе периодические граничные условия не используются. Моделируемая система представлена одной ячейкой, содержащей тысячу частиц (канонический ансамбль). Этот выбор обеспечивает однозначность интерпретации результатов. Хотя свойства такой системы могут отличаться от свойств термодинамически большой системы, есть основание считать, что эти отличия будут несущественными [23]. Так, согласно тестовым расчетам [22], при $\lambda < 10$ монотонные изменения свойств дипольной системы с ростом ее размеров становятся незаметными на фоне флуктуаций, если число частиц в ячейке достигает нескольких сотен. Задача решена для случая нулевого внешнего поля для двух различных конфигураций системы (сферической и цилиндрической) и с использованием различных алгоритмов, ускоряющих процесс установления равновесного состояния в двухфазных системах. То обстоятельство, что результаты оказались одинаковыми, существенно повышает их надежность.

В первом варианте моделируемая ячейка представляла собой длинный круговой цилиндр с жесткими непроницаемыми изотермическими стенками. Частицы аппроксимировались сферами диаметром d , имеющими одинаковые дипольные (магнитные) моменты \mathbf{m} . Вклад i -той частицы в энергию системы складывается из энергии диполь-дипольного взаимодействия этой частицы со всеми остальными частицами и в безразмерном виде (принимая диаметр частицы d за единицу расстояния) имеет вид

$$\frac{U_i}{kT} = -\lambda \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{R_{ij}^3} \left[\frac{3(\mathbf{e}_i \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{e}_j \mathbf{R}_{ij})}{R_{ij}^2} - \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j \right], \quad (1)$$

где R_{ij} – безразмерное расстояние между центрами двух частиц, $\mathbf{e}_i = \mathbf{m}_i/m$, $\lambda = m^2/d^3 kT$ – параметр агрегирования. Суммирование ведется по всем частицам системы, исключая пробную. Стерические взаимодействия (то есть непроницаемость частиц друг для друга) в данной работе учитываются путем прямого запрета на переходы, приводящие к взаимному перекрытию частиц. Таким образом, равновесное состояние системы определяется двумя безразмерными параметрами: параметром агрегирования λ и объемной долей частиц $\varphi = N/6R^2h$ (здесь R и h – безразмерные радиус и высота цилиндра). Микросостояние системы определяется декартовыми координатами центров частиц и ориентациями их магнитных моментов. Переход от одного микросостояния к другому совершался в соответствии со стандартным алгоритмом Метрополиса [23]. В результате большого ($\sim 10^3 - 10^5$) числа Монте-Карло-шагов (МК-шагов) в системе устанавливалось термодинамическое равновесие, что позволяло исследовать равновесное состояние системы без прямого вычисления конфигурационного интеграла и существенно ускоряло процедуру расчетов.

При использовании алгоритма Метрополиса начальное распределение частиц в ячейке не имеет принципиального значения, однако оказывает сильное влияние на

скорость установления равновесия. Обычно начальное микросостояние формируется путем хаотического заполнения ячейки частицами. Этот простой способ дает хорошие результаты для случая, когда система находится вдали от фазового расслоения. Однако при моделировании процесса конденсации в системе образуется большое количество слабо взаимодействующих кластеров с малой вероятностью взаимного обмена частицами. Время установления термодинамического равновесия (то есть число МК-шагов) при этом увеличивается настолько, что равновесие становится практически недостижимым. В данной работе для того, чтобы избежать больших затрат машинного времени, моделировался процесс "испарения" конденсированной фазы. В начальный момент времени все частицы помещались в средней части цилиндрической полости в виде конденсированной капли. Движение к термодинамическому равновесию сопровождалось "испарением" капли и формированием "газообразной" фазы. Одновременно изменялась плотность конденсированной фазы и положение ее границ. Этот прием позволил предотвратить разбиение системы на множество подсистем и получить квазиравновесное состояние при разумных затратах машинного времени. Примеры, иллюстрирующие установление термодинамического равновесия в системе, приведены на рис.1 в виде зависимостей концентрации плотной фазы

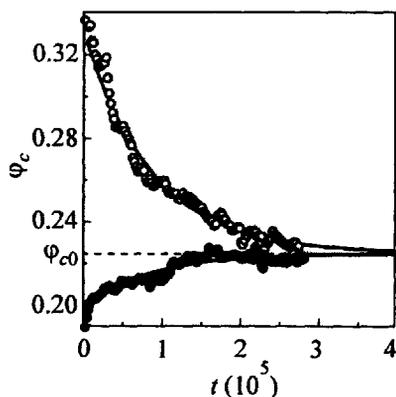


Рис.1. Концентрация плотной фазы в зависимости от номера микросостояния. \circ - $\varphi_c(0) = 0.34$; \bullet - $\varphi_c(0) = 0.18$. Сплошные линии - аппроксимация результатов расчета экспонентами

от номера t микросостояния. Верхняя кривая соответствует случаю, когда начальная концентрация частиц в конденсированной фазе выбрана больше равновесной концентрации ($\varphi_c(0) > \varphi_{c0}$), а нижняя кривая - случаю $\varphi_c(0) < \varphi_{c0}$. Как видно из рисунка, равновесное значение φ_{c0} не зависит от начальных условий. Для уменьшения влияния флуктуаций и повышения точности расчета равновесной концентрации φ_{c0} ее величина определялась из кривой $\varphi_c(t)$ путем аппроксимации расчетных данных экспоненциальной зависимостью.

Цилиндрическая форма моделируемой области обеспечивает возможность получения плоской границы раздела между фазами. Плотность вещества зависит только от координаты вдоль оси цилиндра. Это снимает проблему, связанную с возможным влиянием кривизны границы на давление насыщенного пара. Равновесное распределение плотности приведено на рис.2 для двух значений параметра агрегирования. Кривые были получены путем усреднения данных для $3 \cdot 10^4$ равновесных микросостояний. Расчеты показали, что во всех случаях, когда параметр агрегирования был меньше критического значения $\lambda^* = 3.0 \pm 0.1$, капля, введенная в начальный момент времени в среднюю часть цилиндра, полностью испарялась. После достижения

термодинамического равновесия в системе наблюдались значительные флуктуации плотности, но в целом она становилась макроскопически однородной ($\lambda = 2.75$). Если же $\lambda > \lambda^*$, то испарялась лишь малая часть капли, хотя в процессе установления равновесия объем и плотность капли изменялись иногда в 1.5–2 раза. (Как уже отмечалось выше, плотность капли могла не только уменьшаться, но и возрастать.) Система расслаивалась на две фазы, в которых концентрации частиц отличались в несколько десятков раз. При $\lambda = 3.75$ хорошо видна граница раздела двух фаз. Если система находилась вдали от критической точки, то переходная область (“толщина границы”) составляла несколько единиц. Вблизи критической точки она становилась размытой, а при $\lambda < \lambda^*$ исчезала вообще.

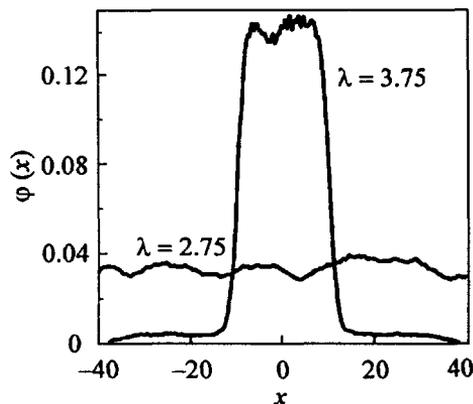


Рис.2. Зависимость объемной доли плотной фазы от координаты x вдоль оси цилиндра для системы со средней плотностью частиц $\varphi = 0.04$

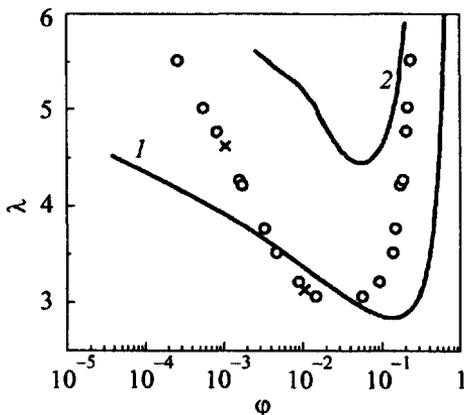


Рис.3. Фазовая диаграмма ферроколлоида. Кривая 1 – теория возмущений [9]; 2 – среднесферическая модель [8]; о – численное моделирование при средней концентрации частиц в системе $\varphi = 0.03$; × – концентрация насыщенного пара, определенная при моделировании конденсации частиц

Полученная в данной работе фазовая диаграмма приведена на рис.3 в координатах φ, λ . Как и следовало ожидать, кривая фазового равновесия имеет минимум, соответствующий критической точке $\lambda = \lambda^*, \varphi = \varphi^* \approx 0.034$. Область внутри кривой соответствует двухфазному состоянию, левая часть диаграммы – “газообразной” фазе, правая – конденсированной. Результаты численного моделирования качественно согласуются с предсказаниями теории возмущений (кривая 1) и среднесферического приближения (кривая 2). Хорошего количественного согласия ожидать не приходится, так как значения параметра агрегирования, соответствующие фазовой кривой, выходят за границы применимости аналитических моделей. Отметим только, что теория возмущений дает лучшее согласие с численным моделированием вблизи критической точки, а среднесферическая модель – при больших значениях λ .

Во втором варианте моделировался процесс конденсации дипольных частиц, заполняющих сферу с непроницаемыми границами. Для преодоления проблем, связанных с образованием большого числа подсистем, было организовано броуновское движение кластеров, рассматриваемых как отдельные кинетические единицы [22], и включалось слабое “гравитационное” поле, направленное к центру сферы. Потенциал последнего подбирался таким, чтобы он не оказывал заметного влияния на отдельные

частицы, но способствовал быстрому объединению капель "тумана" в одну конденсированную подсистему. В качестве параметра порядка был выбран эффективный объем V_{ef} , рассчитываемый через средний квадрат расстояния между частицами. Для системы, однородной на мезоуровне, $V_{ef} = 1$; при расслоении жидкости величина V_{ef} скачкообразно уменьшается. Положение и форма границы раздела специально не контролировались, но в среднем конфигурация системы сохраняла сферическую симметрию.

Так как второй вариант моделирования требовал намного больших затрат машинного времени, расчеты были проведены только для двух значений средней по объему концентрации частиц. Они показали, что при $\lambda < 3$ система пространственно однородна ($V_{ef} \approx 1$). С ростом параметра агрегирования наблюдается существенное (примерно на порядок) уменьшение эффективного объема: система переходит в двухфазное состояние. Значение λ , соответствующее фазовому переходу, определялось по участку с наибольшим наклоном на кривой $V_{ef} = f(\lambda)$. На фазовой диаграмме (рис.3) эти значения λ отмечены крестиками. Как видно из рисунка, наблюдается очень хорошее согласие между результатами, полученными с использованием двух различных алгоритмов. Это согласие означает также, что кривизна границы раздела оказалась несущественной вследствие чрезвычайно малого коэффициента поверхностного натяжения. Оценки, проведенные для капельных агрегатов, образующихся в магнитных жидкостях и содержащих, по крайней мере, несколько сотен частиц, хорошо подтверждают этот вывод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (грант # 99-04).

-
1. C.F.Hayes, J. Colloid and Interface Sci. **52**, 239 (1975).
 2. E.A.Peterson and D.A.Krueger, J. Colloid and Interface Sci. **62**, 24 (1977).
 3. J.C.Bacri and D.Salin, J. Physique Lett. **43**, L 649 (1982).
 4. В.В.Чеканов, В.И.Дроздова, П.В.Нуцубидзе и др., Магнитная гидродинамика № 1, 3 (1984).
 5. А.Ф.Пшеничников, И.Ю.Шурубор, Изв. АН СССР, сер. физическая **51**, 1081 (1987).
 6. А.О.Цеберс, Магнитная гидродинамика № 2, 42 (1982).
 7. K.Sano and M.Do, J. Phys. Soc. Japan. **52**, 2810 (1983).
 8. К.И.Морозов, Изв. АН СССР, сер. физическая **51**, 1073 (1987).
 9. A.Yu.Zubarev and A.O.Ivanov, Phys. Rev. **E55**, 7192 (1997).
 10. A.F.Pshenichnikov, J. Magn. Magn. Mater. **145**, 319 (1995).
 11. A.F.Pshenichnikov, V.V.Mekhonoshin, and A.V.Lebedev, J. Magn. Magn. Mater. **161**, 94 (1996).
 12. R.P.Sear, Phys. Rev. Lett. **76**, 2310 (1996).
 13. J.M.Tavares, M.M.Telo da Gama, and M.A.Osipov, Phys. Rev. **E56**, 6252 (1997).
 14. Y.Levin, Phys. Rev. Lett. **83**, 1159 (1999).
 15. J.M.Tavares, J.J.Weis, and M.M.Telo da Gama, Phys. Rev. **E59**, 4388 (1999).
 16. J.J.Weis and D.Levesque, Phys. Rev. Lett. **71**, 2729 (1993).
 17. D.Levesque and J.J.Weis, Phys. Rev. **E49**, 5131 (1994).
 18. M.J.Stevens and G.S.Grest, Phys. Rev. **E51**, 5962 (1995).
 19. M.J.Stevens and G.S.Grest, Phys. Rev. **E51**, 5976 (1995).
 20. J.C.Shelley, G.N.Patey, D.Levesque, and J.J.Weis, Phys. Rev. **E59**, 3065 (1999).
 21. P.J.Camp, J.C.Shelley, and G.N.Patey, Phys. Rev. Lett. **84**, 115 (2000).
 22. A.F.Pshenichnikov and V.V.Mekhonoshin, J. Magn. and Magn. Mater. **213**, 357 (2000).
 23. *Monte Carlo methods in statistical physics*, Ed. K.Binder, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1979.