Лекция № 4. Канондық ансамбль үшін Монте-Карло әдісі және оның ықтималдылық теориямен байланысы. Метрополис схемасы және периодты шекаралық шарттар

Физикада еркіндік дәреже саны үлкен жүйелер қызығушылық тудырады. Мұндай жүйелердің термодинамикалық сипаттамаларын анализдеуде көбіне көпеселі интегралдарды есептеуді талап етеді. Айталық, температурасы T және өзараәсерлесу потенциалдық энергиясы $U\left(\left|\vec{r_{ij}}\right|\right)$, N бөлшектен тұратын идеал емес газдың классикалық таралу функциясы $3N$-өлшемді интегралға пропорционал

$$Z = \int d^3 r_1 ... d^3 r_N e^{\frac{1}{k_Б T}\sum_{i=1}^{N} U\left(\left|r_{ij}\right|\right)} \quad . \tag{1}$$

N мәні өте аз болмаған жағдайда (1) интегралды тікелей есептеу өте қиын. Бұл көп еселі интегралдарды есептеуде өте эффектілі әдістерді құру қажеттілігіне әкелді, оның ішіне Монте-Карло әдісін жатқызуға болады. Әдістің негізгі идеясы - интеграл астындағы функцияны есептеуді кеңістік торының әр түйініндегі мәнмен алмастыру болып табылады және дәлдік жоғары болу үшін түйін саны үлкен болу керек. Монте-Карло әдісі статистикалық физика мен кванттық механиканың әр түрлі типтегі есептерін шешуде өте эффектілі әдіс болып табылады.

Бәрімізге мәлім классикалық жүйенің тепе-теңдік статистикалық механикасының негізгі есебі мына түрдегі конфигурациялық интегралды шешу болып табылады [1]:

$$Q_N = \int_V ....\int_V \exp\{-\beta \cdot U_N(\vec{q}_1,....,\vec{q}_N)\} d\vec{q}_1 ... d\vec{q}_N \tag{2}$$

мұндағы N, температурасы $\beta = \dfrac{1}{kT}$, T-ға тең болатын V-көлемдегі бөлшектер саны. $U_N(\vec{q}_1,....,\vec{q}_N) = \sum_{1 \le i < j \le N} \Phi_{ij}$ – бөлшектердің өзара әсерлесу энергиясы , q_i i – ші бөлшектің координатасы , Φ_{ij} – i және j бөлшектерінің өзараәсерлесу потенциалдық энергиясы.

Алайда, қарапайым әсерлесу моделдерін қолдану арқылы (2) интегралды есептеу математикалық қиындықтарды туғызады. Көп бөлшекті жүйенің Q_N конфигурациялық интегралын тура жолмен есептеу ең қолайлы әдіс болып табылады. Мұндай мүмкіндікті жылдам ЭЕМ береді. Бұл статистикалық физикада Монте-Карло әдісін қолданумен байланысты. Бұл әдістің негізгі мақсаты (2)-ші өрнектегі немесе тұрақты өту ықтималдықтарымен Марков тізбегін құрайтын кездейсоқ конфигурацияларды орташалау кезінде алынған координатаға байланысты функцияның орташа мәнін анықтайтын қатынастардағы тура интгралды алмастыру[1]:

$$\overline{F} = \int_V ....\int_V F(\vec{q}_1,....,\vec{q}_N)\exp\{-\frac{U(\vec{q}_1,....,\vec{q}_N)}{kT}\}d\vec{q}_1...d\vec{q}_N \quad (3)$$

(2) және (3) интегралды өрнектерді интегралды қосындылармен алмастырған кезде қосындылар санының көптігіне байланысты, тіпті соңғы шыққан ЭЕМ-дің көмегімен тура есептеу мүмкін емес екендігін ескере кеткен жөн. Бұл қиындықтар екі түрлі себепке байланысты. Біріншіден, $\Delta\vec{q}$ - элементар көлемнің аздығы, екіншіден керекті N мәнінің өте көп болуы. Бірінші қиындықты Марков тізбегінің көмегімен шешуге болады. Марков тізбегін қолдану кезінде интегралдық қосындыдағы барлық мүшелерді ескере бермейміз. Тек интегралдық қосындының мәнін анықтайтын негізгі мүшелер таңдап алынады. N мәніне келетін болсақ, ол $10^{23}моль^{-1}$(Авагадро саны) шамасына тең болуы міндетті емес. Көптеген зерттеулерде көрсетілгендей, бөлшектер алып тұратын көлем, олардың арасында корреляция байқалатындай көлемнен бірнеше есе көп болған жағдайдағы бөлшектер санын қарастырған жөн.

Бізге алдағы уақытта біртекті Марков тізбегінің теориясынан кейбір мәліметтер керек болатындықтан, келесі теорияға тоқталайық. A_i күйі ретінде жүйені сипаттайтын микроскопиялық (координаттар және т.б) және макроскопиялық (V, N және т.б) айнымалыларының мәндерін қарастырамыз. Кездейсоқ мәндер ретінде U_i ықтималдықпен таралған A_i-дің барлық мүмкін болатын мәндерін қарастырамыз. P_{ij} өту ықтималдықтары $A_i \to A_j, P_{ij} > 0$ және келесі нормалау шартын қанағаттандыратын болсын:

$$\sum_{1\le j\le S} P_{ij} = 1 \quad (4)$$

мұндағы $i = 1,2,......,S$.

A_i күйден A_j күйге n қадамнан кейін өту әр-түрлі аралық күйлер арқылы орындалуы мүмкін. $P_{ij}^{(n)}$ деп $A_i \to A_j$ күйлеріне n қадамнан кейін өту жағдайының жалпы ықтималдығын белгілейміз($P_{ij}^{(1)} \equiv P_{ij}$). Егер барлық A_i бір эргодикалық класс құрайтын болса, яғни, белгілі бір ауысу санынан кейін кез-келген A_i күйден A_j күйге өтуге болатын болса, онда қандайда бір шекті ықтималдықтар бар деп есептейміз:

$$\lim_{n\to\infty} P_{ij}^{(n)} = u_j \quad (5)$$

барлық i үшін, мұндағы $j = 1,2,...,S$, сонымен қатар

$$u_j > 0, \sum_{1\le j\le S} u_j = 1 \quad (6)$$

осыған орай u_j A_j үшін қандайда бір ықтималдықтардың таралуын білдіреді. Марков тізбегінің теориясында u_j шамасы P_{ij} шамасымен сызықты теңдеулер жүйесі арқылы байланысқаны дәлелденген

$$u_j = \sum_{1\le i\le S} u_i P_{ij} \quad (7)$$

u_i шамасымен анықталатын таралу A_j оқиғаларының стационарлы таралу ықтималдықтары болып есептелінеді, яғни, егер бұл шама бастапқы таралу ретінде алынған болса, онда Марков процесін зерттеу барысында өзгеріске ұшырамауы тиіс. (5) өрнек жүйенің тепе-теңдік күйіне ұмтылатынын және ұмтылу кезінде оның бастапқы күйді таңдап алуына тәуелсіз екенін көрсетеді. Сондықтан, егер шексіз қадамды тізбекті қарастыратын болсақ, онда тізбек бойымен алынған қандайда бір F_i функциясының орташа мәні мынаған тең болады

$$\overline{F} = \sum_{1 \le i \le S} F u_i \tag{8}$$

мысалы, егер біз былай таңдап алсақ

$$u_i = Q_N^{-1} \exp\{-\beta \cdot U_i\}, \tag{9}$$

мұндағы $Q_N = \sum_{1 \le i \le S} \exp\{-\beta \cdot U_i\}$, онда F_i үшін Марков тізбегі бойымен алынған шекті орташа мән каноникалық ансамбль арқылы алынған орташа мәнмен сәйкес келеді:

$$\overline{F}_N = Q_N^{-1} \sum_{1 \le i \le S} F_i \exp\{-\beta \cdot U_i\} \tag{10}$$

Келесі кезекте P_{ij} өту ықтималдықтарын сәйкесінше дұрыс таңдап алуға тура келеді. (4) және (5) теңдеулерін P_{ij} айнымалыларына қатысты жүйе ретінде қарастыруға болады. Берілген жағдайда теңдеулер саны $2S$, ал P_{ij} саны S^2 шамасына тең. Осыған байланысты P_{ij}-ді әр-түрлі әдіспен таңдауға болады. Ал бұл біздің оқиғалар кеңістігінде (5) және (9) шектерін қанағаттандыратын көп санды Марков тізбектері бар екенін білдіреді. P_{ij} шамасының нақты таңдауын $\overline{F}$ мәнін Марков тізбегі қадамының аз мәнінде анықтай алатындай және қай жағдайда аз уақыт көлемінде өзінің стационар бөлігіне шыға алатындай етіп таңдаған жөн.

Барлық i және j үшін жүйедегі тепе-теңдікті және микроскопиялық қайтымдылық принципін сипаттайтын келесі өрнекті

$$u_i P_{ij} = u_j P_{ij} \tag{11}$$

және (9)-шы өрнекті пайдалана отырып, (11)-ші өрнектен P_{ij}-ге арналған қатынас аламыз:

$$P_{ij} \exp\{-\beta \cdot U_i\} = P_{ij} \exp\{-\beta \cdot U_j\} \tag{12}$$

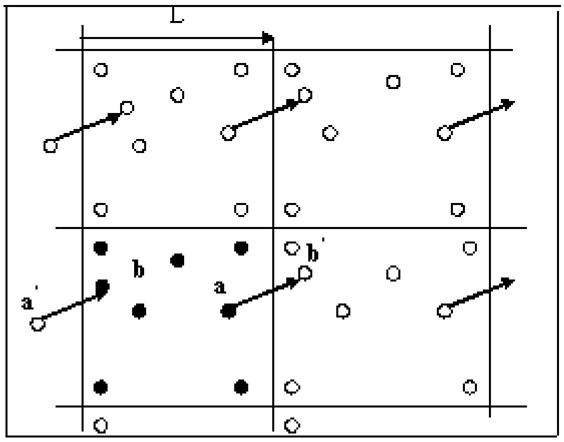
Осыған орай, барлық күйлері бір эргодикалық класс, (4) және (12) шарттарын қанағаттандыратын ауысу ықтималдығын құрайтын Марков тізбегі Гиббстің каноникалық таралуына өте ұзын тізбектер кезінде әр-түрлі күйлер Больцман факторына $\exp\{-\beta \cdot U_i\}$ пропорционал жиілікпен пайда болған жағдайда сәйкес келеді (жинақталады). Жинақтылық бастапқы күйді таңдаудан тәуелді емес және күй функциясының орташасы тізбек бойымен каноникалық ансамбль бойынша орташасына ұмтылады.

Метрополис схемасы және периодты шекаралық шарттар

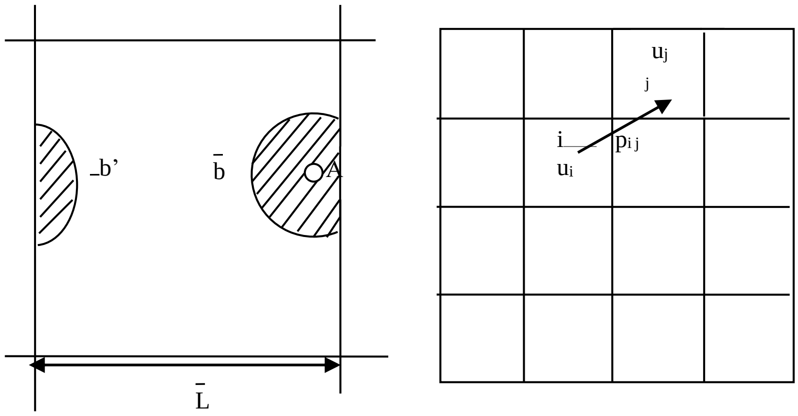
Біз бұл бөлімде Гиббстің каноникалық ансамбліне ($NVT-$ансамблі) қолданылатын Марков тізбегін алуға толығырақ тоқталамыз. Монте-Карло әдісін алғашқы рет осы ансамбльге қолдану ұсынылған болатын, себебі қазіргі уақытта Гиббс ансамбіліне арналған мәліметтер саны өте көп. Бұл бөлімде алғаш рет Метрополис ұсынған Монте-Карло әдісін қарастырамыз.

Температурасы T болатын, V көлемде орналасқан, $NVT-$ансамбілімен сипатталатын, саны N-ге тең бөлшектер жүйесін қарастырамыз. Барлық үшөлшемді кеңістік әрқайсысының ішінде N бөлшегі болатын, көлемі V-ға тең ұяшықтарға бөлінеді. Қарапайым болу үшін ұяшықтар куб ретінде таңдап алынады да, ұяшықтардың бірі негізгі ұяшық (Монте-Карлоның негізгі ұяшығы) деп саналады. Осы ұяшықтағы бөлшектер конфигурациясы және ауысулар кезінде олардың координаттары басқа барлық ұяшықтарда да қайталанады. Осыған байланысты, негізгі ұяшықтағы бөлшектер және басқа ұяшықтардағы (репликалардағы) олардың образдары туралы айтуға болады.

Алайда қандай да бір бөлшектің орын ауыстыруы кезінде ол негізгі ұяшықтан шығып кетуі мүмкін, осының салдарынан негізгі ұяшықтағы бөлшектер саны сақталмайды. Бұл қиындықтан арылу үшін периодты шекаралық шарттарды пайдаланамыз. Егер кез-келген бір бөлшек (a) координатының өзгеруі салдарынан Монте-Карло ұяшығының шекарасынан қандай да бір қашықтыққа орын ауыстырып ($b^{'}$) нүктесіне көшсе, онда осы уақытта көрші ұяшықтағы оның образы ($a^{''}$) негізгі ұяшыққа орын ауыстырып, b нүктесіне орналасады: осыған сәйкес басқа ұяшықтарда да осындай орын ауыстырулар болады (1-сурет). Нәтижесінде Монте-Карло ұяшығында N бөлшектің саны сақталып отырады. Осыған орай шексіз жүйе туралы сөз етілгенімен, тек негізгі ұяшықтағы N бөлшектің қозғалысын ескерген жеткілікті, себебі басқа барлық ұяшықтардағы қозғалыс осы қозғалыс арқылы беріледі деп санау керек. Кез-келген бөлшектер конфигурациясының энергиясын есептеу барысында қорытынды энергия тек қана негізгі ұяшықтардағы бөлшектер арқылы табылған энергия ғана емес, сонымен қатар барлық ұяшықтар үшін алынған энергиялардың қосындысына тең. Осыған байланысты шекаралық эффектілердің есептеу дәлдігіне тигізетін әсері аз. Қарапайым болу үшін екі өлшемді жүйемен шектелейік. A бөлшегінің молекулааралық күш потенциалының әсер ету аймағы 2-суретте боялып көрсетілген. Әрине $bb^{'}$ әсерлесу туындамас үшін ұяшық өлшемі үлкен болу керек.



1- сурет. Периодты шекаралық шарттар.
Тұтас боялған дөңгелекшелер негізгі ұяшықтың бөлшектері.



а) б)

2- сурет. а)- периодты шекаралық шарттармен екіөлшемді ұяшықтың схемалық көрінісі; б)- i және j конфигурациялық күйлер арасындағы ауысулар.

Ендігі кезекте Марков тізбегін құрастырудың нақты жолдарына тоқталайық. Марков тізбегінде бірлік қадам ретінде бір бөлшектің координатасының өзгерісін аламыз, егер A_i A_j конфигурациялары екі немесе одан жоғары бөлшектер санының орналасуымен айрықшаланатын болса, онда

$$P_{ij} = 0 \tag{13}$$

$q_r^{\alpha}(i)$ – жүйедегі i-ші күйдегі r-ші бөлшектің α-ші декарттық координатасын білдіреді, мұндағы

$$\begin{aligned} &\alpha = 1,2,3; \\ &r = 1,2,....,N; \\ &i = 1,2,....,S; \end{aligned} \tag{14}$$

Ендігі алдағы мақсат ауысу матрицасын P_{ij} таңдау. P_{ij} ауысу матрицасының ең көп тараған түрі ассимметриялық ауысу матрицасы болып саналады:

$$
\begin{aligned}
&P_{ij} = const && U_j \le U_i; \\
&P_{ij} = const \cdot \exp\{-\frac{U_j - U_i}{kT}\} && U_j > U_i \quad j \ne i \\
&P_{ii} = 1 - \sum_{1 \le j \le S} P_{ij} && j = i
\end{aligned}
\tag{15}
$$

Келесі кезекте қандай да бір кез-келген (бірақ белгіленген) δ ұзындықты аламыз. Алайда практикада δ мәнін дұрыс таңдау маңызды. Өйткені δ-ның өте аз мәнінде қадам айтарлықтай аз болады да, аса ұзын тізбекті генерациялауға тура келеді, ал δ-ның үлкен мәндерінде кейбір күйлер ескерілмей кетуі мүмкін. Сондықтан алғашында δ-ның мәнін $\frac{L}{3N}$ шамасына тең етіп алады да, жүйе Марков тізбегіндегі квазистационар күйге жеткенде δ-ның сан мәнін азайтуға тура келеді.

Бөлшектер жүйесін үзілісті потенциалдарды қолдану арқылы модельдеу кезінде бөлшектердің арақашықтығы олардың диаметрінен кем болуы мүмкін, бұл эргодикалық шарттың бұзылуына әкеліп соқтырады. Алайда бұл күйлерді қарастырмауға болады, онда конфигурациялық кеңістіктің басқа бөлігі эргодикалық шартты қанағаттандырады.