

伊辛模型和二元溶液相变的数值模拟

李梦源 李艳伟

(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

摘要 物理的启蒙与学习往往是从观察物质三态变化开始的,这其中蕴含着相变这一自然界的常见现象,同时相变也是热学相关课程的重点内容。为了让相变具象化,以辅助理解与对比理论结果,本文围绕相变,设计与开展了伊辛模型及水油二元溶液模型相变过程的蒙特卡罗模拟。以可视化的形式展示了相变过程中系统的演化,跟踪了体系能量、比热、磁化率等相关物理量在相变过程中随温度变化的依赖规律,并获得体系的相转变点进而绘制了相图。讨论了体系尺寸对相变过程及相关物理量的影响。本文提供了可供本科生和研究生形象、直观地理解相变的数值实验方法,有望激发学生学习、理解及深入挖掘相变物理的积极性。

关键词 相变;伊辛模型;水油二元溶液;蒙特卡罗模拟

NUMERICAL SIMULATION OF PHASE TRANSITIONS IN ISING MODEL AND BINARY SOLUTION MODEL

LI Mengyuan LI Yanwei

(School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The introduction and study of physics often begin with the observation of changes between the three states of matter, which encompass phase transitions, a common phenomenon in nature. Phase transitions also serve as a key topic in thermodynamics-related courses. To provide a concrete representation of phase transitions and support the comparison of theoretical results, this paper designs and conducts Monte Carlo simulations of the phase transition processes in both the Ising model and a binary water-oil solution model. The system's evolution during the phase transition is visualized, while the temperature dependence of relevant physical quantities such as energy, specific heat, and magnetic susceptibility is tracked. The phase transition points of the system are determined, and phase diagrams are constructed. Additionally, the effects of system size on the phase transition process and the corresponding physical quantities are discussed. This paper offers a numerical experimental method that allows undergraduate and graduate students to intuitively understand phase transitions, aiming to stimulate their enthusiasm for learning, understanding, and further exploring the physics of phase transitions.

Key words phase transition; the binary water-oil solution; Ising model; Monte-Carlo simulation

收稿日期: 2024-01-25

基金项目: 国家自然科学基金(12422501;12374204;12105012)资助。

通信作者: 李艳伟, yanweili@bit.edu.cn。

引文格式: 李梦源, 李艳伟. 伊辛模型和二元溶液相变的数值模拟[J]. 物理与工程, 2025, 35(6): 246-251.

Cite this article: LI M Y, LI Y W. Numerical simulation of phase transitions in Ising model and binary solution model[J]. Physics and Engineering, 2025, 35(6): 246-251. (in Chinese)

物质相态之间的转变是自然界中的常见现象,也是热学中的重要内容之一。

根据相变过程中两相化学势的一阶及二阶偏导在相变点是否连续,相变被划分为一级相变和二级相变^[1]。如在相变点,两相化学势相等,意味着两相可以平衡共存,而两相化学势的一阶偏导不相等,相变过程有潜热和体积突变,此类相变为一类相变。生活中见到的水的汽化和冰的熔化就是典型的一级相变过程,判断一级相变的依据之一便是存在热力学稳定的共存态。二级相变过程中,两相化学势及其一阶偏导均连续,而其二阶偏导存在突变,因此二级相变没有潜热及体积突变,但是其定压膨胀系数,等温压缩系数存在突变。铁磁-顺磁转变及液-气在临界点处的转变均属于二级相变。

相变本身极为有趣,涉及微观结构、缺陷、序、宏观性质等的变化,另外空间维度也是影响相变的重要因素^[2-7]。与相变相关的科学研究一直是热力学与统计物理、凝聚态物理、软物质物理、高分子物理等学科中的重要内容。然而,相变在本科教学中存在公式繁琐,物理图像抽象,同学难以充分理解等问题。例如虽然二维伊辛模型有解析严格解,但在实际实验中进行观察和测量是非常困难的,模拟提供了一个可以重复、精确控制的实验环境,以便观察相变现象。同时,通过数值模拟分析临界点附近的行为并与理论结果作比较,有助于深化对伊辛模型和临界现象的直观认识。本文利用蒙特卡罗模拟方法为伊辛模型和水油二元溶液模型设计数值实验,以观察并理解铁磁相变过程和温度变化引起的水油相分离。两种模型的相转变均为二级相变,相变过程可以从图示观察并对相应物理量做具体分析,帮助同学直观深入地理解相变。

1 相变的数值模拟模型

1.1 二维伊辛模型

材料的磁性来源于原子核磁矩、电子自旋磁矩和电子运动产生的轨道磁矩。早在19世纪,物理学家就发现把磁铁加热到“临界温度”以上,磁铁会失去磁性^[8,9]。考虑一个单轴各向异性铁磁体,其内部粒子磁矩 s_i 只能平行或反平行于晶轴。在高温情况下,热运动占主要地位,两种取向的粒子无序排布,因此整个磁体的平均磁化强度为0;当温度降低到临界温度 T_c 以下,粒子磁矩

之间的相互作用占主导地位,磁体自发地出现向上或向下的宏观磁矩,这是一个二级相变过程。

1920年,楞次提出了可以解释铁磁相变的伊辛模型(Ising model),并由他的学生伊辛完成^[10]。伊辛模型是一个点阵模型,一个点阵系统中每个格点 i 被一个自旋 s_i 占据,格点自旋 s_i 可以取+1或-1,代表了可能的两个状态。一个点阵的微观状态 k 的微观分布为

$$S_k = \{s_1^k, s_2^k, \dots, s_N^k\} \quad (1)$$

假设自旋只和最近邻自旋发生相互作用且无外加磁场,系统能量为

$$E = -J \sum_{\langle i, j \rangle} s_i s_j \quad (2)$$

其中, J 是耦合参数,对于铁磁系统 $J > 0$, $\langle i, j \rangle$ 指相邻的两个格点。系统的磁化强度和平均磁化强度分别是

$$M = \sum_i s_i \quad m = \frac{M}{N} \quad (3)$$

其中, N 为系统的总格子数。

对于无限大的铁磁系统,系统不能在有限时间内自发通过局部自旋翻转波动到磁化强度相反的相。在模拟过程中用 $\langle |m| \rangle$ 代替 $\langle m \rangle$ 可以避免在低温时出现相反转。

根据式(2)和式(3)易知,所有自旋指向同一方向,系统的平均磁化强度绝对值最大,能量最小。此状态出现在体系温度低、热涨落小时,为热力学稳态。

在铁磁系统相变的过程中,跟踪比热和磁化率的变化可以有效表征相变。根据热力学统计中的相关知识,微观状态 S 的热力学函数 $A(S)$ 的期望值为 $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \sum_S A(S) e^{-\beta H(S)}$, 其中配分函数 $Z = \sum_S e^{-H(S)/\beta}$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, T 为系统温度。 $H(S) = E(S)$ 。根据热力学定义,比热为

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{N} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{N} \frac{d}{dT} \frac{1}{Z} \sum_S E(S) e^{-E(S)/\beta} \\ &= \frac{1}{NZ^2} \cdot \left[Z \sum_S \beta E^2(S) e^{-E(S)/\beta} / T - \beta \sum_S E(S) e^{-E(S)/\beta} \cdot \right. \\ &\quad \left. \sum_S E(S) e^{-E(S)/\beta} / T \right] \\ &= \frac{1}{k_B N T^2} \cdot \frac{1}{Z^2} \cdot \left[Z \sum_S E^2(S) e^{-E(S)/\beta} - \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \sum_S E(S) e^{-E(S)/\beta} \sum_S E(S) e^{-E(S)/\beta} \Big] \\ &= \frac{1}{N k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \end{aligned} \quad (4)$$

同理,我们可以用类似的方式推导磁化率,考虑自旋对称性破缺,磁化率为

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{N} \frac{d\langle M \rangle}{dh} \\ &= \frac{1}{N} \frac{d}{dh} \sum_S \frac{M e^{-\beta(E_0 - hM)}}{Z} \\ &= \frac{1}{N k_B T} (\langle M^2 \rangle - \langle |M| \rangle^2) \end{aligned} \quad (5)$$

为方便计算,在模拟中我们将玻耳兹曼常数 k_B 设为 1,因此比热和磁化率分别为

$$C = \frac{1}{N} \frac{1}{T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (6)$$

$$\chi = \frac{1}{N} \frac{1}{T} (\langle M^2 \rangle - \langle |M| \rangle^2) \quad (7)$$

二阶 Binder ratio 常被用于量化系统的高阶统计量和识别临界现象中的临界行为,它的表达式为

$$Q = \frac{\langle m^2 \rangle}{\langle |m| \rangle^2} \quad (8)$$

式(8)量化了平均磁化强度的涨落,在有序相,该值接近于 1,说明涨落较小;而在无序相,该值变大;在相变临界点, Binder ratio 收敛于一个与尺寸无关的特定值,这是系统的临界行为的一个特征。利用这一特性,我们可以确定相变点,具体方法是:测量了不同尺寸的系统的二阶 Binder ratio 随温度的变化并作图,由于 Binder ratio 在相变温度 T_c 处是一个与尺寸无关的常数,不同尺寸系统的 Binder ratio 曲线会在该点交汇,该点对应的温度即为 T_c 。

1.2 水油二元溶液模型

水油相分离是生活中容易见到的现象,我们通过建立二元水油溶液模型演示水油混合/分离过程,解释其中的相变行为:温度降低导致水油混合溶液从一个热力学均匀混合相态分离为两个独立相态。

此模型是和伊辛模型类似的点阵模型,二维空间被划分为 $N=n^2$ 个格子,每个格子可以由水(A)或油(B)占据。若占据格子 i 的为水,则 $p_i = 1$;若为油,则 $p_i = 0$ 。任意微观状态 k 表示为

$$x_k = \{p_1^k, p_2^k, \dots, p_N^k\} \quad (9)$$

且有

$$\begin{cases} N_A^k = \sum_i p_i^k \\ N_B^k = \sum_i (1 - p_i^k) \\ N = N_A^k + N_B^k \end{cases} \quad (10)$$

其中, x_k 是状态 k 的微观分布, N_A^k 和 N_B^k 分别表示该状态中水和油占据格点的数量。

仅考虑相邻格子 $\langle i, j \rangle$ 间的相互作用,邻位为油和油及水和水时它们之间的能量为 $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = 0$,水和油之间的能量为 $\epsilon_{AB} = 1$,因此在相邻位置出现相同物质时,能量低;而出现不同的物质时,能量高。这从能量上体现出水油混合体系相似相容的能量特点。体系总能量为

$$\begin{aligned} E_k &= \sum_{\langle i, j \rangle} p_i^k p_j^k \epsilon_{AA} + \sum_{\langle i, j \rangle} (1 - p_i^k)(1 - p_j^k) \epsilon_{BB} + \\ &\quad \sum_{\langle i, j \rangle} [(1 - p_i^k)p_j^k + p_i^k(1 - p_j^k)] \epsilon_{AB} \end{aligned} \quad (11)$$

若 i, j 两个格子均为水,则 $p_i^k = p_j^k = 1$,公式(11)中只有第一项为体系贡献能量 ϵ_{AA} ;若这两个格子均为油,则 $p_i^k = p_j^k = 0$,公式(11)中只有第二项为体系贡献能量 ϵ_{BB} ;若两个格子被不同类型的相占据,则公式(11)中只有第三项为体系贡献能量 ϵ_{AB} 。与伊辛模型类似,体系热容可由能量的方差计算

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (12)$$

Flory-Huggins 提出的高分子溶液的“似晶格”模型^[11]和二元溶液模型相似,因此上述模型可以扩展到高分子溶液的热力学性质研究,但需要注意高分子链需要占据连续的格子,且只能和近邻位置的溶剂分子发生交换。

2 模拟方法

模拟中采用 Metropolis-Hastings 算法及周期性边界条件,定义系统从状态 k 到 k' 的概率为 $P_{k \rightarrow k'}$ 。水油二元溶液模型中,在系统中随机选择两个格子交换二者的水/油占据状态;伊辛模型中随机选择一个格子并反转一个自旋。此过程系统能量变化为 $\Delta E = E_{k'} - E_k$,接受此状态变化的概率为

$$P_{k \rightarrow k'} = \begin{cases} 1 & \Delta E < 0 \\ \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{否则} \end{cases} \quad (13)$$

此式表明当状态改变导致系统的能量降低, 则接受此状态改变; 若状态改变导致系统能量升高, 则按照玻耳兹曼分布函数以一定概率接受状态改变。若接受状态改变, 则系统演化为新的构型, 否则保持原有构型。如图 1 流程图中的核心判断语句所示。水油二元溶液模型由于水/油格点为全同的, 同种格点交换不影响系统能量, 因此只计算不同格点之间的交换导致的能量差。

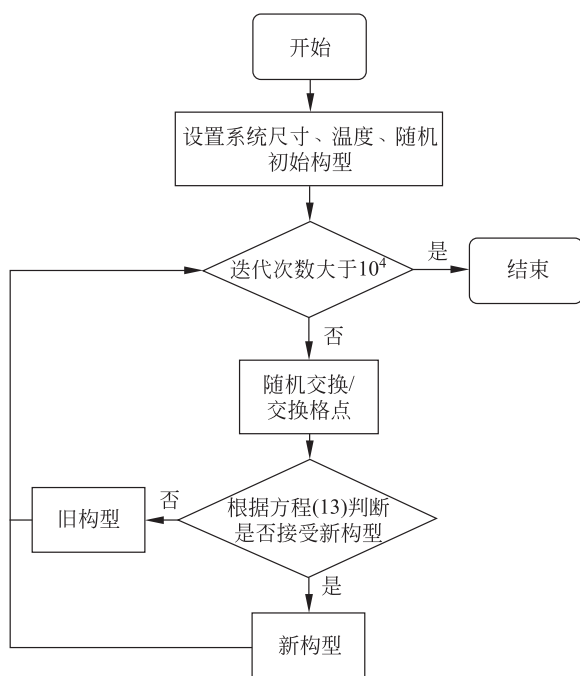


图 1 蒙特卡罗数值模拟流程图

3 模拟结果

3.1 伊辛模型

我们利用二维伊辛模型研究了铁磁-顺磁相变, 图 2 的可视化图像展示了温度降低过程中 36×36 的二维格子体系中自旋的变化, 其中浅色格子代表自旋向上, 深色格子代表自旋向下。温度降低, 体系自旋从两种自旋无序排布状态逐渐演化为单一自旋状态。为了研究体系尺寸对观测结果的影响, 我们关注了不同 n ($n=5, 8, 10, 16, 36$) 取值下的二维伊辛模型 $n \times n$ 点阵。

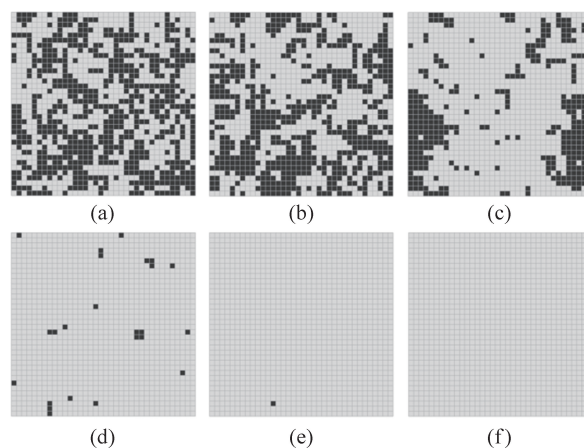


图 2 系统在温度(a) $T=4.0$; (b) $T=3.5$; (c) $T=2.3$; (d) $T=1.6$; (e) $T=1.2$; (f) $T=0.1$ 的演变情况

图 3(a)和图 3(b)展示了不同尺寸的体系, 系

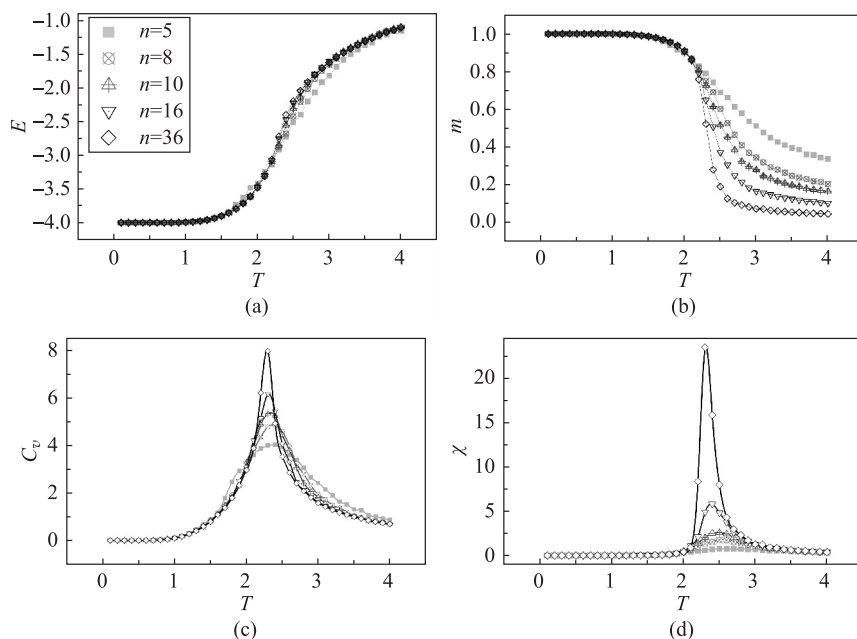


图 3 伊辛模型不同尺寸系统的(a) 平均能量; (b) 平均磁化强度; (c) 比热; (d) 磁化率随温度的演化

统能量和平均磁化强度随温度的变化。较高温度时,体系能量较高,自旋排列趋于无序,平均磁化强度 m 较低,对于较大体系($n=36$), m 趋近为 0。随着温度降低,体系能量减小,自旋趋向平行排列,磁化强度升高。不同尺寸的系统能量及磁化强度变化趋势相同,但更大的系统能量上升更快,由于小尺寸系统的涨落很大,平均磁化强度在高温时不能达到 0。

图 3(c)和图 3(d)分别是不同尺寸的系统比热和磁化率随温度变化,尺寸越大,峰值越高,发散点越明显,临界温度在 2.3 附近,在文献[12]给出的范围内;比热是系统能量对温度的导数,峰值的行为证明了对系统尺寸和能量增加速度之间的关系的判断。最后,这种能量和磁化强度随温度变化连续而比热和磁化率发生突变的行为,是典型的二级相变。

利用二阶 Binder ratio 确定相变点可以减小小尺寸效应的影响,图 4 显示临界温度结果为 $T_c = 2.268$,与 Kramer 等人给出的二维正方晶格临界温度的严格解 $J/k_B T_c = 0.4407^{[13]}$ 接近。

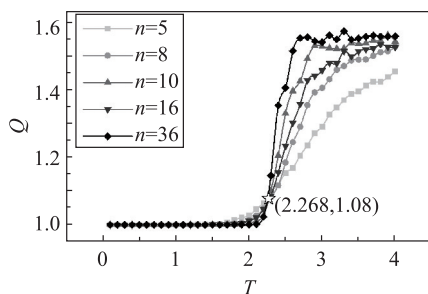


图 4 伊辛模型不同尺寸系统的二阶 Binder ratio 随温度的依赖规律

3.2 水油二元溶液模型

水油以 $K=1:1$ 的比例随机排布在二维格点上,随着温度的降低,体系发生相分离。图 5 的可视化图展示了整个相分离过程,其中黑色格点为被油相占据的格点,其余为水相占据的格点。高温时,水油均匀混合,系统能量高(图 6(a));随着相分离发生,水油分离并各自聚集,系统能量减少。系统热容随温度先增大后减小(图 6(b)),拐点对应温度为临界温度,系统处于相分离状态。我们调整了水油比例,图 6 展示了不同水油比例体系能量及热容随温度的变化,结果表明水油比例越悬殊,近邻格点为异相的比例越少,系统总能

量越低,临界温度越小。图 7 绘制了临界温度随水油比例的变化相图。

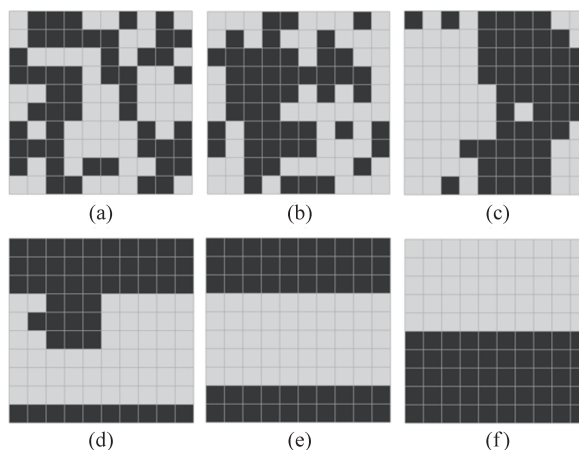


图 5 不同温度(a) $T=4.0$; (b) $T=3.5$; (c) $T=2.5$; (d) $T=1.5$; (e) $T=1.0$; (f) $T=0.5$ 系统的演化

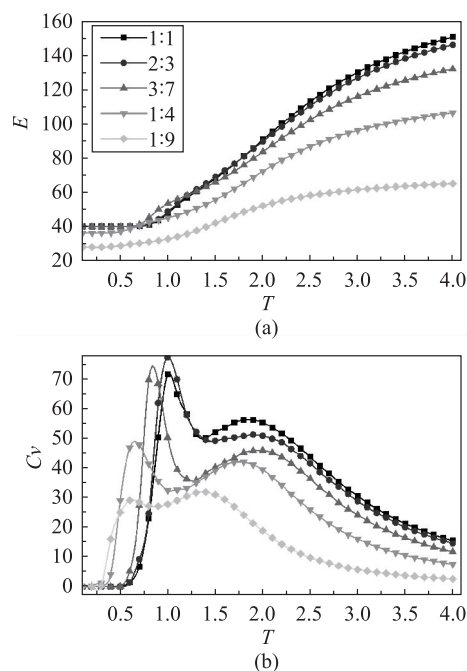


图 6 不同水油比例的二元溶液系统的(a) 总能量; (b) 热容

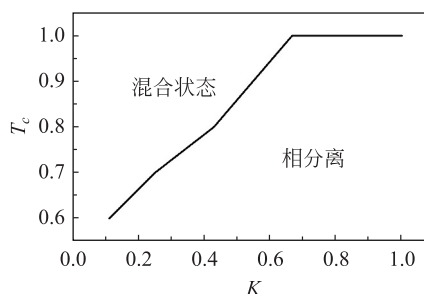


图 7 水油二元溶液相图。不同水油比例 K 对应的临界温度

4 结语

我们基于伊辛模型及水油二元溶液模型开展了相变的蒙特卡罗模拟。从数值实验的角度在伊辛模型中跟踪了自旋方向在二维格点上的分布；水油二元溶液模型中跟踪了相变过程中水油在二维格点分布的演化。计算了包括能量、比热、磁化率等物理量在相变过程中的演化，基于这些物理量获得体系的相变点绘制了相图。此外，还讨论了体系尺寸大小对相变的影响。

本文研究的两种相变模型均为二级相变，相变过程能量及可视化图像的演化过程均连续渐进。另外，基于玻耳兹曼分布判断能量上是否接受新构型的蒙特卡罗模拟，理论清晰，方法简单，适合本科生及研究生学习与理解相变。基于本文思想研究相变不限于文中提及的水油二元溶液模型和伊辛模型，读者可自行设计拓展到如高分子溶液模型验证 Flory-Huggins 理论，具有范德瓦尔斯相互作用的粒子模型验证一级相变与二级相变对温度的依赖等。

参 考 文 献

- [1] 柳福提, 张声遥. 热力学相变理论的发展[J]. 物理与工程, 2020, 30(2): 54-58.
LIU F T, ZHANG S Y. The development of thermodynamic phase transition theory[J]. Physics and Engineering, 2020, 30(2): 54-58. (in Chinese)
- [2] KOSTERLITZ J, THOULESS D. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1973, 6: 1181.
- [3] HALPERIN B I, NELSON David R. Theory of two-dimensional melting[J]. Physical Review Letters, 1978, 41(2): 121-124.
- [4] YOUNG A P. Melting and the vector coulomb gas in two dimensions[J]. Physical Review B, 1979, 19(4): 1855-1866.
- [5] LI Y W, CIAMARRA M P. Attraction tames two-dimensional melting: from continuous to discontinuous transitions[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(21): 218002.
- [6] LI Y W, YAO Y G, CIAMARRA M P. Two-dimensional melting of two- and three-component mixtures[J]. Physical Review Letters, 2023, 130(25): 258202.
- [7] LI Y W, CIAMARRA M P. Phase behavior of Lennard-Jones particles in two dimensions[J]. Physical Review E, 2020, 102(6): 062101.
- [8] 梁希侠, 班士良. 统计热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
LIANG X X, BAN S L. Statistical thermodynamics[M]. Beijing: Science Press, 2008. (in Chinese)
- [9] 李政道. 李政道讲义: 统计力学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006.
LEE T D. Lectures by Tsung-Dao Lee: Statistical mechanics[M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 2006. (in Chinese)
- [10] 于渌, 郝柏林, 陈晓松. 边缘奇迹: 相变和临界现象[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
YU L, HAO B L, CHEN X S. Edge miracles: Phase transitions and critical phenomena[M]. Beijing: Science Press, 2016. (in Chinese)
- [11] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
HE M J, ZHANG H D, CHEN W X, et al. Polymer physics[M]. 3rd ed. Shanghai: Fudan University Press, 2007. (in Chinese)
- [12] 林旭升. 二维伊辛模型相变临界点温度的模拟计算[J]. 大学物理, 2000, (5): 13-15.
LIN X S. A simulation calculation of the critical temperature of 2D Ising model[J]. College Physics, 2000, (5): 13-15. (in Chinese)
- [13] KRAMERS H A, WANNIER G H. Statistics of the two-dimensional ferromagnet. part I [J]. Physical Review, 1941, 60(3): 252-262.